

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

**CRAQUEAMENTO DE HIDROCARBONETOS NAFTÊNICOS SOBRE ZEÓLITAS
HZSM-12 MODIFICADAS – RENDIMENTO E SELETIVIDADE A OLEFINAS
LEVES**

José Roberto da Silva Júnior

**São Carlos – SP
2015**

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

José Roberto da Silva Júnior

**CRAQUEAMENTO DE HIDROCARBONETOS NAFTÊNICOS SOBRE ZEÓLITAS
HZSM-12 MODIFICADAS – RENDIMENTO E SELETIVIDADE A OLEFINAS
LEVES**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientação: Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González

**São Carlos – SP
2015**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586ch Silva Júnior, José Roberto da
Craqueamento de hidrocarbonetos naftênicos sobre
zeólitas HZSM-12 modificadas - rendimento e
seletividade a olefinas leves / José Roberto da
Silva Júnior. -- São Carlos : UFSCar, 2016.
169 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2015.

1. Zeólita ZSM-12. 2. Dessilicalização. 3.
Craqueamento. 4. Hidrocarbonetos naftênicos. 5.
Olefinas leves. I. Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE TESE DE JO'SE ROBERTO DA SILVA JÚNIOR APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 30 DE SETEMBRO DE 2015.

BANCA EXAMINADORA:



Ernesto Antonio Urquieta-González
Orientador, UFSCar



Sérgio Luiz Jahn
UFSM



Wagner Alves Carvalho
UFABC



Kele Tatiane Gomes Carvalho
EMBRAPA



Adriana Paula Ferreira
UFSCar



Patricia Moreira Lima
UFSCar

Agradecimentos

- A Deus, por esta vitória alcançada, pois sei que jamais seria possível sem ajuda divina;
- A meus pais, José Roberto e Maria Saude, pela educação, pelo carinho e pela força para não desistir;
- Aos meus avós, tios, primos e irmão, que nossa harmonia nunca acabe;
- Ao professor Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González, pela orientação e atenção oferecida durante o doutorado;
- Aos membros da banca: Dr. Sérgio Jahn (UFMS), Dra. Patrícia Moreira (UFSCar), Dr. Wagner Carvalho (UFABC), Dra. Kele Tatiane (Embrapa/Instrumentação) e Dra. Adriana Paula (UFSCar), pelas excelentes contribuições a essa tese de doutorado;
- Aos ex-professores: Dr. Antonio Osimar, Dra. Maritza Montoya, Dra. Selêude Wanderley e Dra. Karla Barcellos, seus ensinamentos ficarão para sempre guardados;
- Aos técnicos, Alexandra e Rômulo, pelo auxílio nas análises de ICP-OES e fisissorção de nitrogênio;
- Aos amigos, aqueles que estiveram ao meu lado nas horas de lamentação e de alegria. Enfim, um agradecimento sincero a Alexandre Amormino, Aurélia Retiella, Alano Neto, Ana Flávia Pinheiro, Cristiane Sierra, Diego Silva, Edilene Deise, Gil César, Hélio Darim, Ivana Cruz, Isabel Freitas, Janete Cavalcante, Jailson de Araújo, Laís Reis, Laura Lorena, Letícia Marciniuk, Lenivaldo Júnior, Marcos Vinícius, Monique Peixoto, Patrícia Brígida, Paula Caldas, Pedro Paulo, Sandra Rodrigues, Tatiana de Freitas, Thiago de Melo, Thiago Faheina, Tiago Pereira, William Nova;
- Não poderia deixar de agradecer também, aos meus amigos Amanda Nash, Celso Bezerra, Cíntia Rafaele, Darislânia Rocha, Emerson Sgobbi, Japson Gonçalves, Joelma Sena, Leandro Bernardino, Manoel Bernardino e Nikael Rocha;
- Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos;
- A Capes, pela bolsa concedida.

Obrigado por fazer parte da minha vida!

Há pessoas que choram por saber que as rosas têm espinhos. Há outras que sorriem por saber
que os espinhos têm rosas!

Machado de Assis

BREVE CURRÍCULO DO AUTOR

José Roberto da Silva Júnior nasceu na cidade de Palmeira dos Índios, estado de Alagoas em 14 de abril de 1983.

Em 2001 ingressou no curso de Engenharia Química na Universidade Federal de Alagoas (UFAL). Durante o terceiro ano do curso, exerceu atividades de monitoria na disciplina Fenômenos de Transporte 1, sob orientação da Profa. Dra. Karla Barcellos. Posteriormente, realizou um trabalho de iniciação científica com bolsa PIBIC/CNPq intitulado: “*Tratamento de chorume em reatores biológicos, operando sob o regime de batelada alimentada, associado à adsorção em carvão ativado*”, sob a orientação da Profa. Dra. Selêude Wanderley da Nóbrega. Em fevereiro de 2007 concluiu o curso de graduação obtendo o título de Engenheiro Químico.

Em março de 2008, iniciou o curso de mestrado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Alagoas, área de concentração: Desenvolvimento e Pesquisa de Processos Regionais. Em outubro de 2010 defendeu a dissertação intitulada: “*Desenvolvimento de uma nova metodologia de síntese da ZSM-12 com baixa concentração de direcionador orgânico*” sob orientação do Prof. Dr. Antônio Osimar e co-orientação da Profa. Dra. Maritza Montoya.

Em agosto de 2011 ingressou no curso de doutorado no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. Em setembro de 2015 defendeu a tese de doutorado com o título de “*Craqueamento de hidrocarbonetos naftênicos sobre zeólitas HZSM-12 modificadas – Rendimento e seletividade a olefinas leves*” sob orientação do Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-González.

RESUMO

Estudou-se o desempenho de zeólitas ZSM-12 modificadas por dessilicalização no craqueamento de hidrocarbonetos naftênicos. Zeólitas ZSM-12 com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 80 foram sintetizadas em 96 ou 144 h sob condições hidrotérmicas. As zeólitas ZSM-12 obtidas foram modificadas sob diferentes condições de tratamento alcalino com soluções de NaOH e posteriormente caracterizadas por termogravimetria, difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura, fisissorção de nitrogênio, dessorção de amônia à temperatura programada, ressonância magnética nuclear do ^{27}Al , espectroscopia de energia dispersiva de raios X e espectroscopia na região do infravermelho com adsorção de piridina. O tratamento alcalino, sob condições mais brandas, foi mais efetivo para a zeólita ZSM-12 sintetizada em menor tempo de cristalização (96 h). Para a zeólita HZ12-96-0,2, obtida por tratamento com solução de NaOH $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min, verificou-se um aumento na área superficial externa e distribuição de tamanho de mesoporos entre 2 e 14 nm. Nessa zeólita, ocorreu um maior rendimento a olefinas leves no craqueamento de cicloexano a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ e, também, no craqueamento de metil- e etil-cicloexano realizado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$. Esse resultado foi relacionado, principalmente, com a maior concentração de sítios ácidos na zeólita HZ12-96-0,2, em relação à zeólita HZSM-12 precursora, como consequência do tratamento alcalino. Verificou-se, também, que as zeólitas ZSM-12 modificadas por tratamento alcalino, sob condições mais severas (solução de NaOH $0,5$ ou $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min), apresentaram aumento significativo de área superficial externa e volume de mesoporos. O craqueamento de cicloexano, metil- e etil-cicloexano realizado a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, assim como as características físicas e químicas da zeólita MZ12-96-0,5, favoreceram a formação de olefinas leves. O maior rendimento a olefinas leves ocorreu durante o craqueamento do etil-cicloexano sobre essa zeólita, com aumento desse rendimento em torno de 9% quando comparado ao rendimento obtido sobre a zeólita HZSM-12 não modificada. A seletividade a olefinas leves sobre as zeólitas HZSM-12 preparadas neste estudo sofreu forte influência da presença da cadeia lateral no anel naftênico (metil ou etil), assim como também das condições operacionais de craqueamento empregadas.

Palavras-chaves: ZSM-12; dessilicalização; craqueamento; hidrocarbonetos naftênicos; olefinas leves.

ABSTRACT

It was studied the catalytic performance of ZSM-12 zeolites modified by desilication in the cracking of naphthenic hydrocarbons. ZSM-12 zeolites with nominal a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio were synthesized during 96 or 144 h under hydrothermal conditions and the obtained zeolites were treated with NaOH solutions under different conditions. The samples were characterized by thermogravimetric analysis (TA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), N_2 physisorption, temperature programmed desorption of ammonia (NH_3 -TPD), ^{27}Al MAS NMR spectroscopy, energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and infrared spectroscopy (Py-FTIR). The treatment with NaOH solutions under mild conditions was more effective for the ZSM-12 zeolite synthesized during 96 h. For the HZ12-96-0,2 sample, obtained by treatment at 35 °C with 0.2 mol.L^{-1} NaOH solution during 15 min, it was verified an increase in the external surface area and the formation of mesopores in the range of 2 to 14 nm. On that zeolite occurred a higher yields to light olefins during the cracking of cyclohexane at 400 °C and also in the cracking of methyl and ethylcyclohexane at 450 °C. This result was mainly related to the higher density of acid sites exhibited by the HZ12-96-0,2 zeolite compared with the parent ZSM-12 one, as consequence of the applied alkaline treatment. It was also verified that the ZSM-12 zeolites modified by more severe alkaline treatment (0.5 or 1.0 mol.L^{-1} NaOH solution at 80 °C for 30 min) presented significant increase of the external surface area and mesopores volume. The catalytic cracking of cyclohexane, methylcyclohexane and ethylcyclohexane at 500 °C, as well as the physico-chemical characteristics of the HZ12-96-0,5 zeolite enhanced the formation of light olefins. The highest yield to light olefins was obtained on that zeolite during the cracking of ethylcyclohexane, which increased 9% when compared with the yield obtained on the not modified HZSM-12 zeolite. The selectivity to light olefins on the studied HZSM-12 zeolites was strongly influenced by presence of a side chain in the naphthenic ring (methyl or ethyl), as well as by the employed cracking operating conditions.

Keywords: ZSM-12; desilication; cracking, naphthenic hydrocarbons; light olefins.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Produção anual de nafta no Brasil em barris equivalentes de petróleo.....	29
Figura 2.2	Diagrama de uma unidade típica de FCC.....	30
Figura 2.3	Sítios ácidos em zeólitas: (a) sítio de Lewis e (b) sítio de Bronsted.....	33
Figura 2.4	Tipos de seletividade em zeólitas.....	35
Figura 2.5	Esquema da síntese hidrotérmica de zeólitas.....	36
Figura 2.6	Estabilidade dos carbocátions.....	38
Figura 2.7	Esquema de reação simplificado para o craqueamento do cicloexano.....	40
Figura 2.8	Mecanismo de reação de craqueamento do cicloexano.....	41
Figura 2.9	Modelo de conversão catalítica proposto para o metil-cicloexano. Reações: (a) unimoleculares e (b) bimoleculares de espécies adsorvidas.....	42
Figura 2.10	Cela unitária da zeólita ZSM-12 na direção cristalográfica [010].....	44
Figura 2.11	Esquema do crescimento de cristais zeolíticos ao redor das partículas de carbono.....	45
Figura 2.12	Espectros de infravermelho dos catalisadores ZSM-5 com piridina adsorvida.....	47
Figura 2.13	Representação da extração de silício da rede zeolítica.....	48
Figura 2.14	Distribuição de tamanho de mesoporos da série de zeólitas ZSM-12 com razão Si/Al igual a 58 sob diferentes condições de tratamento alcalino por 30 min.....	50
Figura 2.15	Espectros de ^{27}Al RMN-MAS da ZSM-12: (a) precursora, dessilicalizadas com solução de NaOH: (b) $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$; (c) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e (d) $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$	51
Figura 2.16	Imagens de MEV das amostras: (a) Z12-45-0,8; (b) Z12-65-0,8 e (c) Z12-85-0,8.....	52
Figura 4.1	Curva termogravimétrica e derivada da massa da zeólita HZ12-96 não-calcinada, mostrando a remoção do cátion MTEA^+ da estrutura da zeólita ZSM-12.....	66
Figura 4.2	Curva termogravimétrica e derivada da massa da zeólita HZ12-144 não-calcinada, mostrando a remoção do cátion MTEA^+ da estrutura da	

	zeólita ZSM-12.....	66
Figura 4.3	Difratogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da zeólita HZ12-96.....	67
Figura 4.4	Difratogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da zeólita HZ12-144.....	68
Figura 4.5	Difratogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld das zeólitas: (a) HZ12-96 e (b) HZ12-144, com adição de óxido de ítrio.....	70
Figura 4.6	Imagens MEV da zeólita HZ12-96. Ampliação: (a) 5000; (b) 20000.....	71
Figura 4.7	Imagens MEV da zeólita HZ12-144. Ampliação: (a) 5000; (b) 20000....	71
Figura 4.8	Espectro de infravermelho da zeólita HZ12-96 após adsorção de piridina.....	72
Figura 4.9	Espectro de infravermelho da zeólita HZ12-144 após adsorção de piridina.....	73
Figura 4.10	Difratogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld das zeólitas HZ12-96: (a) precursora e submetidas ao tratamento com solução de NaOH em: (b) 0,2 mol.L ⁻¹ e (c) 0,4 mol.L ⁻¹ a 35 °C por 15 min.....	74
Figura 4.11	Difratogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld das zeólitas HZ12-144: (a) precursora e submetidas ao tratamento com solução de NaOH em: (b) 0,2 mol.L ⁻¹ e (c) 0,4 mol.L ⁻¹ a 35 °C por 15 min.....	76
Figura 4.12	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das zeólitas HZ12-96: (a) precursora e submetidas a tratamento com solução de NaOH em: (b) 0,2 mol.L ⁻¹ e (c) 0,4 mol.L ⁻¹ a 35 °C por 15 min.....	80
Figura 4.13	Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ das zeólitas HZ12-144: (a) precursora e submetidas a tratamento com solução de NaOH: (b) 0,2 mol.L ⁻¹ e (c) 0,4 mol.L ⁻¹ a 35 °C por 15 min.....	82
Figura 4.14	Distribuição de tamanho de poro da zeólita HZ12-96: (a) precursora e submetidas a tratamento com solução de NaOH: (b) 0,2 mol.L ⁻¹ e (c) 0,4 mol.L ⁻¹ a 35 °C por 15 min.....	84
Figura 4.15	Distribuição de tamanho de poro da zeólita HZ12-144: (a) precursora e submetidas a tratamento com solução de NaOH: (b) 0,2 mol.L ⁻¹ e (c)	

	0,4 mol.L ⁻¹ a 35 °C por 15 min.....	85
Figura 4.16	Imagens MEV da zeólita precursora HZ12-96. Ampliação: (a) 20000; (b) 50000 vezes.....	87
Figura 4.17	Imagens MEV da zeólita HZ12-96, submetida a tratamento com solução de NaOH em 0,2 mol.L ⁻¹ . Ampliação: (a) 20000; (b) 50000 vezes.....	88
Figura 4.18	Imagens MEV da zeólita HZ12-96, submetida a tratamento com solução de NaOH em 0,4 mol.L ⁻¹ . Ampliação: (a) 20000; (b) 50000 vezes.....	88
Figura 4.19	Imagens MEV da zeólita precursora HZ12-144. Ampliação: (a) 20000; (b) 50000 vezes.....	88
Figura 4.20	Imagens MEV da zeólita HZ12-144, submetida a tratamento com solução de NaOH em 0,2 mol.L ⁻¹ . Ampliação: (a) 20000; (b) 50000 vezes.....	89
Figura 4.21	Imagens MEV da zeólita HZ12-144, submetida a tratamento com solução de NaOH em 0,4 mol.L ⁻¹ . Ampliação: (a) 20000; (b) 50000 vezes.....	89
Figura 4.22	Espectros de ²⁷ Al RMN-MAS das séries: (a) HZ12-96 e (b) HZ12-144.....	90
Figura 4.23	Curvas de DTP-NH ₃ das zeólitas HZ12-96: (a) precursora e submetidas a tratamento com solução de NaOH: (b) 0,2 mol.L ⁻¹ e (c) 0,4 mol.L ⁻¹ a 35 °C por 15 min.....	92
Figura 4.24	Curvas de DTP-NH ₃ das zeólitas HZ12-144: (a) precursora e submetidas a tratamento com solução de NaOH: (b) 0,2 mol.L ⁻¹ e (c) 0,4 mol.L ⁻¹ a 35 °C por 15 min.....	93
Figura 4.25	Conversão do cicloexano, a 400 °C, sobre os catalisadores da série HZ12-96.....	96
Figura 4.26	Conversão do cicloexano, a 400 °C, sobre os catalisadores da série HZ12-144.....	96
Figura 4.27	Conversão do cicloexano em função da área superficial externa dos catalisadores ZSM-12 do estudo.....	97
Figura 4.28	Esquema das reações envolvidas no craqueamento do cicloexano sobre as zeólitas ZSM-12.....	101

Figura 4.29	Rendimento a olefinas leves na reação de craqueamento do cicloexano sobre catalisadores da série HZ12-96.....	102
Figura 4.30	Seletividade a olefinas leves na reação de craqueamento do cicloexano sobre catalisadores da série HZ12-96.....	102
Figura 4.31	Rendimento a olefinas leves na reação de craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores da série HZ12-144.....	103
Figura 4.32	Seletividade a olefinas leves na reação de craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores da série HZ12-144.....	103
Figura 4.33	Influência da temperatura de reação na conversão do cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.....	104
Figura 4.34	Influência da temperatura de reação no rendimento: (a) eteno e (b) propeno no craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.....	105
Figura 4.35	Conversão do metil-cicloexano, a 450 °, sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.....	106
Figura 4.36	Isomerização do íon metil-cicloexanil formando íon dimetil-ciclopentanil.....	109
Figura 4.37	Rendimento a olefinas leves na reação de craqueamento do metil-cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.....	110
Figura 4.38	Seletividade a olefinas leves na reação de craqueamento do metil-cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.....	110
Figura 4.39	Variação do rendimento: (a) a eteno; (b) a propeno, ao longo do tempo no craqueamento do metil-cicloexano a T = 450 °C e WSHW= 1,54 h ⁻¹	111
Figura 4.40	Conversão do etil-cicloexano, a 450 °C, sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.....	112
Figura 4.41	Rendimento a olefinas leves na reação de craqueamento do etil-cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.....	114
Figura 4.42	Seletividade a olefinas leves na reação de craqueamento do etil-cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.....	114
Figura 4.43	Variação do rendimento: (a) a eteno; (b) a propeno, ao longo do tempo no craqueamento do etil-cicloexano a T = 450 °C e WSHW = 1,576 h ⁻¹	115
Figura 4.44	Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio da série de zeólitas MZ12-96.....	119

Figura 4.45	Distribuição do tamanho de poro da série de zeólitas MZ12-96.....	120
Figura 4.46	Difratogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld das zeólitas MZ12-96: (a) precursora e submetidas a tratamento com solução de NaOH: (b) 0,5 mol.L ⁻¹ e (c) 1,0 mol.L ⁻¹ a 80 °C por 30 min.....	121
Figura 4.47	Imagens MEV das zeólitas MZ12-96: (a) precursora e submetidas ao tratamento com solução de NaOH em: (b) 0,5 mol.L ⁻¹ e (c) 1,0 mol.L ⁻¹ a 80 °C por 30 min.....	124
Figura 4.48	Espectros de ²⁷ Al RMN-MAS das zeólitas MZ12-96: (a) precursora e submetidas a tratamento em solução de NaOH: (b) 0,5 mol.L ⁻¹ e (c) 1,0 mol.L ⁻¹ a 80 °C por 30 min.....	125
Figura 4.49	Curvas de DTP-NH ₃ das zeólitas MZ12-96: (a) precursora e submetidas a tratamento com solução de NaOH: (b) 0,5 mol.L ⁻¹ e (c) 1,0 mol.L ⁻¹ a 80 °C por 30 min.....	126
Figura 4.50	Espectros de infravermelho com piridina adsorvida nas zeólitas MZ12-96: (a) precursora e submetidas ao tratamento com solução de NaOH: (b) 0,5 mol.L ⁻¹ e (c) 1,0 mol.L ⁻¹ a 80 °C por 30 min.....	128
Figura 4.51	Conversão do cicloexano, a 500 °C, sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.....	130
Figura 4.52	Rendimento a olefinas leves no craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.....	133
Figura 4.53	Seletividade a olefinas leves no craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.....	134
Figura 4.54	Variação do rendimento: (a) a eteno; (b) a propeno, ao longo do tempo no craqueamento do cicloexano a T = 500 °C e WSHW = 1,558 h ⁻¹	134
Figura 4.55	Conversão do metil-cicloexano, a 500 °C, sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.....	135
Figura 4.56	Rendimento a olefinas leves para os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.....	138
Figura 4.57	Seletividade a olefinas leves para os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.....	138
Figura 4.58	Variação do rendimento: (a) a eteno; (b) a propeno, ao longo do tempo no craqueamento do metil-cicloexano a T= 500 °C e WSHW=1,540 h ⁻¹	139

Figura 4.59	Conversão do etil-cicloexano, a 500 °C, sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.....	140
Figura 4.60	Rendimento a olefinas leves no craqueamento do etil-cicloexano sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.....	143
Figura 4.61	Seletividade a olefinas leves no craqueamento do etil-cicloexano sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.....	143
Figura 4.62	Variação do rendimento: (a) a eteno; (b) a propeno, ao longo do tempo no craqueamento do etil-cicloexano a T = 500 °C e WSHW = 1,576 h ⁻¹	144

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Classificação das zeólitas quanto ao tamanho de poros.....	32
Tabela 2.2	Principais reações envolvidas no processo de craqueamento catalítico...	39
Tabela 2.3	Grau de cristalinidade, volume de cela unitária, razões Si/Al.....	49
Tabela 3.1	Tempos utilizados na síntese da zeólita ZSM-12.....	54
Tabela 3.2	Parâmetros estudados e nomenclatura das amostras modificadas por tratamento alcalino a 35 °C durante 15 min.....	55
Tabela 3.3	Parâmetros estudados e nomenclatura das amostras dessilicalizadas a 80 °C durante 30 min sob condições mais severas de tratamento alcalino.....	56
Tabela 3.4	Condições de análise cromatográfica.....	62
Tabela 3.5	Programação da temperatura da coluna cromatográfica.....	63
Tabela 4.1	Principais parâmetros de síntese das zeólitas HZ12-96 e HZ12-144.....	69
Tabela 4.2	Quantificação das fases das amostras pelo método de Rietveld, com adição de óxido de ítrio.....	70
Tabela 4.3	Parâmetros envolvidos na síntese das zeólitas ZSM-12 antes e após o tratamento alcalino.....	78
Tabela 4.4	Parâmetros cristalográficos obtidos por meio do refinamento de Rietveld.....	79
Tabela 4.5	Variações nas propriedades texturais das zeólitas ZSM-12 desse estudo	86
Tabela 4.6	Razão Si/Al e características ácidas das séries de zeólitas HZ12-96 e HZ12-144.....	94
Tabela 4.7	Conversão do cicloexano e percentual de desativação apresentados pelos catalisadores do estudo.....	98
Tabela 4.8	Rendimento e seletividade a produtos no craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores da série HZ12-96 aos 5 min de reação. Condições: WHSV: 1,558 h ⁻¹ ; T:400 °C, vazão de N ₂ : 40 mL.min ⁻¹	99
Tabela 4.9	Rendimento e seletividade a produtos no craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores da série HZ12-144 aos 5 min de reação. Condições: WHSV: 1,558 h ⁻¹ ; T:400 °C, vazão de N ₂ : 40 mL.min ⁻¹	100

Tabela 4.10	Conversão do metil-cicloexano, percentual de desativação e concentração de sítios ácidos apresentados pelos catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.....	107
Tabela 4.11	Rendimento e seletividade a produtos no craqueamento do metil-cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2 aos 5 min de reação. Condições: WHSV: 1,540 h ⁻¹ ; T:450 °C, vazão de N ₂ : 40 mL.min ⁻¹	108
Tabela 4.12	Conversão do etil-cicloexano, percentual de desativação e concentração de sítios ácidos dos catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.....	112
Tabela 4.13	Rendimento e seletividade aos produtos na reação de craqueamento do etil-cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2 aos 5 min de reação. Condições: WHSV: 1,576 h ⁻¹ ; T:450 °C, vazão de N ₂ : 40 mL.min ⁻¹	113
Tabela 4.14	Comparação do rendimento a olefinas leves na reação de craqueamento do cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano a 450 °C sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2 aos 5 min de reação.....	116
Tabela 4.15	Comparação da seletividade a olefinas leves na reação de craqueamento do cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano a 450 °C sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2 aos 5 min de reação.	116
Tabela 4.16	Variação nas propriedades texturais das zeólitas ZSM-12, com razão Si/Al = 40, sintetizadas em 96 h e submetidas a diferentes condições de tratamento alcalino.....	117
Tabela 4.17	Propriedades texturais das zeólitas ZSM-12 com razão Si/Al = 40, antes e após o tratamento em diferentes concentrações de NaOH a 80 °C por 30 min.....	118
Tabela 4.18	Parâmetros relacionados às zeólitas ZSM-12 após o tratamento alcalino em condições mais severas.....	123
Tabela 4.19	Parâmetros cristalográficos obtidos por meio do refinamento de Rietveld para as zeólitas ZSM-12 após o tratamento alcalino em condições mais severas.....	123
Tabela 4.20	Razão Si/Al e características ácidas das séries de zeólitas ZSM-12, antes e após o tratamento em diferentes concentrações de NaOH a 80	

	°C por 30 min.....	128
Tabela 4.21	Conversão do cicloexano e percentual de desativação dos catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.....	130
Tabela 4.22	Rendimento e seletividade aos produtos na reação de craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5 aos 5 min de reação. Condições: WHSV: 1,558 h ⁻¹ ; T:500 °C, vazão de N ₂ : 40 mL.min ⁻¹	132
Tabela 4.23	Conversão do metil-cicloexano e percentual de desativação dos catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.....	136
Tabela 4.24	Rendimento e seletividade no craqueamento do metil-cicloexano sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5 aos 5 min de reação. Condições: WHSV: 1,540 h ⁻¹ ; T:500 °C, vazão de N ₂ : 40 mL.min ⁻¹	137
Tabela 4.25	Conversão do etil-cicloexano, percentual de desativação e concentração de sítios ácidos dos catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.....	140
Tabela 4.26	Rendimento e seletividade aos produtos na reação de craqueamento do etil-cicloexano sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5 aos 5 min de reação. Condições: WHSV: 1,576 h ⁻¹ ; T:500 °C, vazão de N ₂ : 40 mL.min ⁻¹	141
Tabela 4.27	Comparação do rendimento a olefinas leves na reação de craqueamento do cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano a 500 °C sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5 aos 5 min de reação.....	144
Tabela 4.28	Comparação da seletividade a olefinas leves na reação de craqueamento do cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano a 500 °C sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5 aos 5 min de reação.....	145

LISTA DE SÍMBOLOS

ASTM	American Society for Testing and Materials
BEA	Tipo de estrutura zeolítica (Beta)
BJH	Barret, Joiner, Halenda
BTMA ⁺	Cátion Benzil-trimetilamônio
CHA	Tipo de estrutura zeolítica (Chabazita)
CIF	Crystallographic Information File
DRX	Difratometria de raios X
DTP-NH ₃	Dessorção à temperatura programada de amônia
EDX	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FER	Tipo de estrutura zeolítica (Ferrierita)
FID	Detector de ionização de chama – do inglês: Flame Ionization Detector
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
MCM-22	Zeólita com estrutura MWW (Mobil Twenty Two) – Mobil Composition Matter, n° 22
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MOR	Tipo de estrutura zeolítica (Mordenita)
MTEA ⁺	Cátion Metiltrietilamônio
MTEABr	Brometo de metiltrietilamônio
MTEACl	Cloreto de metiltrietilamônio
pH	Potencial Hidrogeniônico
ppm	Partes por milhão
PyrH ⁺	Íon piridinium
R _{Bragg}	Índice R de qualidade de refinamento pelo método de Rietveld
R _p	Índice R de qualidade de refinamento pelo método de Rietveld – R – pattern
R _{wp}	Índice R de qualidade de refinamento pelo método de Rietveld – R – weighted
SDA	Structure Directing Agent
SRO	Selective ring opening
TEA ⁺	Cátion Tetraetilamônio

TEABr	Brometo de tetraetilamônio
TEAOH	Hidróxido de tetraetilamônio
TG	Termogravimetria
TPAOC	Surfactante anfifílico organossilano cloreto de 3 – (trimetoxi-silil) propil – octadecildimetil amônio
USY	Ultra Stable Y zeolite
WHSV	Weight Hourly Space Velocity
ZSM-11	Zeólita com estrutura MEL (Mobil Eleven) – Zeolite Socony Mobil, nº 11
ZSM-12	Zeólita com estrutura MTW (Mobil Twelven) – Zeolite Socony Mobil, nº 12
ZSM-22	Zeólita com estrutura TON (Theta-1) - Zeolite Socony Mobil, nº 22
ZSM-5	Zeólita com estrutura MFI (Mobil Five) – Zeolite Socony Mobil, nº 5
χ^2	Coefficiente chi-quadrado

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	24
CAPÍTULO 2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
2.1	Produção de petroquímicos básicos.....	28
2.2	O processo de FCC.....	29
2.3	Zeólitas.....	31
2.3.1	Classificação das zeólitas.....	32
2.3.2	Propriedades físico-químicas das zeólitas.....	33
2.3.3	Síntese hidrotérmica das zeólitas.....	35
2.3.4	Mecanismo de reação na conversão de hidrocarbonetos sobre zeólitas.....	37
2.3.5	Conversão de hidrocarbonetos naftênicos sobre zeólitas.....	40
2.4	Zeólita ZSM-12.....	44
2.5	Zeólitas mesoporosas.....	45
2.5.1	Formação de mesoporos, utilizando um molde durante a síntese.....	45
2.5.2	Tratamento pós-síntese, através de processos de lixiviação.....	46
CAPÍTULO 3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	53
3.1	Síntese da zeólita ZSM-12, por cristalização hidrotérmica.....	53
3.1.2	Rendimento de síntese.....	54
3.2	Zeólitas ZSM-12 modificadas por dessilicalização via tratamento alcalino.....	55
3.2.1	Rendimento do sólido após a dessilicalização.....	56
3.3	Caracterização da zeólita ZSM-12.....	56
3.3.1	Análises Termogravimétricas (ATG/DTG).....	56
3.3.2	Difratometria de raios X (DRX).....	57
3.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	58
3.3.4	Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX).....	58
3.3.5	Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES).....	59
3.3.6	Espectroscopia na região do infravermelho com adsorção de piridina.....	59
3.3.7	Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH ₃).....	60

3.3.8	Ressonância magnética nuclear no estado sólido do núcleo ^{27}Al com rotação no ângulo mágico (^{27}Al RMN-MAS).....	60
3.3.9	Fisissorção de nitrogênio.....	61
3.4	Avaliação catalítica.....	61
3.4.1	Unidade experimental.....	62
CAPÍTULO 4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
4.1	Zeólitas ZSM-12 obtidas por tratamento hidrotérmico.....	65
4.1.1	Análises termogravimétricas (TG/DTG).....	65
4.1.2	Difratometria de raios X (DRX).....	67
4.1.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	71
4.1.4	Espectroscopia na região do infravermelho.....	72
4.2	Modificação pós-síntese da zeólita ZSM-12 por dessilicalização.....	74
4.2.1	Difratometria de raios X (DRX).....	74
4.2.2	Fisissorção de nitrogênio.....	80
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	87
4.2.4	Ressonância magnética nuclear no estado sólido do núcleo ^{27}Al com rotação no ângulo mágico (^{27}Al RMN-MAS).....	90
4.2.5	Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH ₃).....	92
4.2.6	Avaliação catalítica.....	95
4.2.6.1	Craqueamento do cicloexano.....	95
4.2.6.2	Craqueamento do metil-cicloexano.....	105
4.2.6.3	Craqueamento do etil-cicloexano.....	111
4.3	Análise de condições de tratamento alcalino mais severas para obtenção de zeólitas ZSM-12 micro-mesoporosas.....	117
4.3.1	Fisissorção de nitrogênio.....	117
4.3.2	Difratometria de raios X (DRX).....	120
4.3.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	124
4.3.4	Ressonância magnética nuclear no estado sólido do núcleo ^{27}Al com rotação no ângulo mágico (^{27}Al RMN-MAS).....	125
4.3.5	Propriedades ácidas das zeólitas ZSM-12.....	126
4.3.6	Avaliação catalítica.....	129
4.3.6.1	Craqueamento do cicloexano.....	129
4.3.6.2	Craqueamento do metil-cicloexano.....	135

4.3.6.3	Craqueamento do etil-cicloexano.....	139
CAPÍTULO 5	CONCLUSÕES.....	146
CAPÍTULO 6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	147
CAPÍTULO 7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148
APÊNDICE A	– Preparação de pseudoboehmita.....	160
APÊNDICE B	– Método de Rietveld.....	161
APÊNDICE C	– Curva de calibração por padrão externo dos valores de intensidade de emissão em função da concentração de (a) silício e (b) alumínio das substâncias conhecidas.....	164
APÊNDICE D	– Rendimento e seletividade aos produtos na reação de craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2 aos 5 min de reação.....	165
APÊNDICE E	– Ajuste das curvas de conversão do cicloexano em função do tempo de reação como estimativa de conversão inicial.....	166
APÊNDICE F	- Ajuste das curvas de conversão do metil-cicloexano em função do tempo de reação como estimativa de conversão inicial.....	168
APÊNDICE G	- Ajuste das curvas de conversão do etil-cicloexano em função do tempo de reação como estimativa de conversão inicial.....	169

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

As refinarias de petróleo vêm passando por fortes mudanças, tendo como um dos objetivos produzir petroquímicos básicos a partir de frações mais pesadas de petróleo. Diante disto, somado ao elevado custo e à baixa disponibilidade de matéria-prima petroquímica convencional, fazem-se necessários estudos de novas tecnologias e de novas fontes de matéria-prima.

As olefinas leves, matérias-primas essenciais na produção de polímeros, são principalmente produzidas através do craqueamento térmico da nafta. Entretanto, nesse processo, uma conversão significativa de olefinas leves é obtida somente a elevadas temperaturas (acima de 800 °C). Além disso, o craqueamento térmico da nafta é estritamente limitado no que se refere à seletividade aos produtos leves (MOCHIZUKI et al., 2012).

O craqueamento catalítico fluido tem sido considerado a forma mais eficaz para produzir olefinas leves (NAKASAKA et al., 2013). Neste processo, a conversão de hidrocarbonetos de alto peso molecular se dá tanto pelo efeito térmico, quanto pela presença de um catalisador, que atua diminuindo a energia de ativação e também melhorando a seletividade a produtos mais leves.

As zeólitas são bastante usadas no refino do petróleo e em diversos processos petroquímicos como catalisadores ácidos heterogêneos. A estrutura das zeólitas confere propriedades de grande importância para os catalisadores dos processos industriais, tais como: acidez, estabilidade térmica e hidrotérmica, seletividade de forma e capacidade de troca iônica (SCHMIDT et al., 2013; KOO et al., 2010; PAIXÃO et al., 2010). Dentre outras zeólitas já consagradas (USY, ZSM-5, MOR), a forma protônica da zeólita ZSM-12 é um potencial catalisador ácido para ser aplicado a diversos processos da indústria do refino do petróleo, tais como no craqueamento de hidrocarbonetos, na isomerização de n-parafinas e naftênicos, em reações de alquilação de tolueno com metanol para formar os isômeros do xileno, entre outros (ROSINSKI E RUBIN, 1974).

Algumas publicações relacionadas à conversão de hidrocarbonetos naftênicos sobre catalisadores metálicos, ácidos e bifuncionais têm sido reportadas na literatura. Várias reações estão envolvidas nesse processo, tais como: isomerização (incluindo contração do anel), abertura do anel, desidrogenação e craqueamento, dependendo principalmente das condições

reacionais, da carga de alimentação e dos catalisadores utilizados no processo (SANTIKUNAPORN et al., 2007).

A maior dificuldade das reações envolvendo hidrocarbonetos naftênicos está relacionada ao acesso ou à difusividade destes compostos para o interior dos microporos das zeólitas. Assim, com o intuito de contornar esta limitação difusional, a otimização dos parâmetros de síntese de zeólitas tem sido alvo de muitas pesquisas.

Atualmente, vários pesquisadores têm estudado a geração de mesoporos em cristais zeolíticos, combinando, desta forma, as vantagens dos microporos e dos mesoporos em um único material. Esses novos materiais, denominados “zeólitas micro-mesoporosas” ou simplesmente “zeólitas mesoporosas” ou ainda “zeólitas hierarquicamente estruturadas”, podem diminuir as restrições de difusão de moléculas volumosas até os sítios ativos do catalisador, favorecendo o rendimento e seletividade a produtos nos variados processos de refino (KUBU et al., 2015; SCHMIDT et al., 2013; CARVALHO E URQUIETA-GONZÁLEZ, 2015, YOO et al., 2012).

Várias estratégias abordam a preparação de materiais zeolíticos contendo mesoporos gerados pela aplicação de tratamento pós-síntese. A técnica de desaluminização consiste em submeter as amostras a um tratamento severo com ácidos inorgânicos. Durante o processo ocorre a hidrólise das ligações Al-O-Si e, conseqüentemente, a remoção do alumínio da rede cristalina, causando uma vacância ou amorfização parcial do cristal. Assim, parte dos vazios cresce para formar mesoporos. Mas estudos relatam que esta estratégia de síntese de zeólitas mesoporosas altera substancialmente as propriedades ácidas das zeólitas (DONK et al., 2003). Em contraste à desaluminização, a extração seletiva de silício de rede por tratamento com solução alcalina, comumente chamada de dessilicalização, tem se destacado nas pesquisas científicas por preservar as propriedades ácidas das zeólitas (KUBU et al., 2015). Alguns estudos abordam a preparação de materiais zeolíticos contendo mesoporos por esta técnica pós-síntese em diferentes topologias, tais como: MOR, FER, TON, MFI, CHA (GROEN et al., 2007; BONILLA et al., 2009; VERBOEKEND et al., 2011; ZHAO et al., 2011; SOMMER et al., 2010).

Nos últimos anos, nosso grupo de pesquisa vem se dedicando ao estudo da geração de mesoporosidade por meio da dessilicalização em zeólitas ZSM-12. Em sua forma protônica, a ZSM-12 é um material adequado para ser aplicado em reações de craqueamento de hidrocarbonetos, por apresentar tamanho de poro (0,56 nm x 0,60 nm), ligeiramente maior que o tamanho de poro da zeólita ZSM-5 (0,53 nm x 0,56 nm) (GIL et al., 2010). Entretanto,

devido à estrutura de poros unidimensional da zeólita ZSM-12, a transferência de massa intracristalina é limitada, afetando a sua atividade catalítica (WEI E SMIRNIOTIS, 2006).

Trabalhos realizados no Laboratório de Reatores (DEQ/UFSCar) estudando a geração de mesoporosidade em cristais da zeólita ZSM-12 por dessilicalização mostraram que as zeólitas ZSM-12 mesoporosas apresentaram melhor atividade catalítica na reação de craqueamento do cicloexano quando comparadas com a zeólita ZSM-12 precursora (CARVALHO, 2013). No que se refere aos rendimentos aos produtos de reação, observaram-se perfis semelhantes de distribuição de produtos tanto para a zeólita precursora quanto para as dessilicalizadas, com a predominância de rendimentos a produtos C₆, provenientes, principalmente, da contração do cicloexano ao isômero metil-ciclopentano e, em menor quantidade, pela abertura do ciclo formando hexano e metil-pentano. Porém, a maior obtenção de olefinas leves, eteno e propeno, foram observadas pela zeólita ZSM-12 precursora.

Na literatura, os hidrocarbonetos naftênicos frequentemente empregados como moléculas-modelo de reações são o cicloexano, a decalina e a tetralina, os quais são estruturas sem ramificações, diferindo muito em termos da reatividade das moléculas naftênicas com ramificações. Existem poucas publicações sobre reações de craqueamento utilizando hidrocarbonetos naftênicos substituídos sobre zeólitas (RAICHLE et al., 2001; McVICKER et al., 2002; ABBOT E WOJCIECHOWSKI, 1987; AL-SABAWI E DE LASA, 2012; CHON E PARK, 1988).

Diante destas informações, entende-se como fundamental e estratégica a necessidade de se estudar a influência do tamanho da molécula-modelo no craqueamento de hidrocarbonetos naftênicos sobre zeólitas, visando à maximização de olefinas leves.

Neste contexto, o objetivo geral do presente trabalho foi avaliar o desempenho de zeólitas ZSM-12 modificadas no craqueamento dos hidrocarbonetos naftênicos – cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano – no que se refere à atividade e seletividade a olefinas leves.

A partir deste objetivo, foram desenvolvidos os seguintes procedimentos experimentais:

- Preparação de zeólitas ZSM-12 pelo método de cristalização do gel de síntese sob condições hidrotérmicas, utilizando cloreto de metiltriethylamônio como direcionador de estrutura;
- Modificação das zeólitas ZSM-12 por dessilicalização sob diferentes condições de tratamento alcalino;

- Identificação das propriedades das zeólitas ZSM-12 obtidas no estudo, por meio de análise termogravimétrica, difratometria de raios X com aplicação do refinamento de Rietveld, energia dispersiva de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia na região do infravermelho com adsorção de piridina, espectroscopia de emissão óptica, ressonância magnética nuclear no estado sólido do núcleo ^{27}Al com rotação no ângulo mágico, dessorção de amônia à temperatura programada e fisissorção de nitrogênio;
- Avaliação dos catalisadores: HZSM-12 precursor e modificado por dessilicalização na reação de craqueamento dos hidrocarbonetos naftênicos: cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano, em um reator de leito fixo com fluxo contínuo acoplado a um cromatógrafo a gás.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Produção de petroquímicos básicos

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos, que são moléculas formadas por átomos de hidrogênio e carbono e, em menor parte, por átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, combinados de forma variável, conferindo características diferenciadas aos diversos tipos de crus encontrados na natureza (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2015).

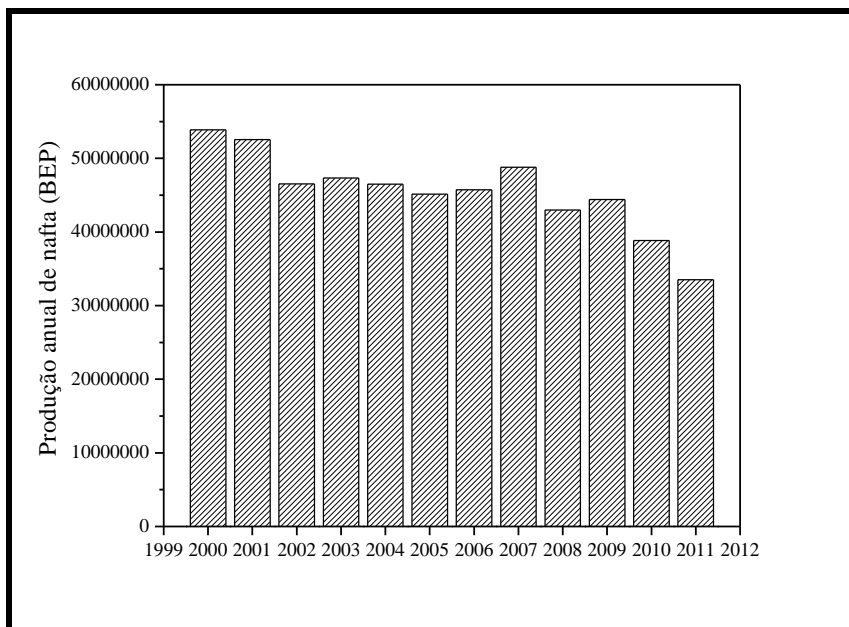
Atualmente, o parque de refino brasileiro conta com 13 refinarias distribuídas por todo território nacional. Além disso, tem-se investido na construção de novas refinarias, com o objetivo de processar ao máximo o petróleo extraído dentro do país e atender a demanda de derivados, como, por exemplo, da nafta (PETROBRAS, 2015). O craqueamento térmico da nafta é o principal método de obtenção de olefinas leves, principalmente eteno e propeno (LEE et al., 2011). Esses petroquímicos básicos são transportados para as chamadas empresas de 2ª geração, nas quais são utilizados como matéria-prima para a obtenção de petroquímicos intermediários, tais como polietileno, poliestireno e cloreto de polivinila (produzidos a partir de eteno), assim como: polipropileno e acritonitrila (produzidos a partir do propeno). Posteriormente, esses produtos são encaminhados para as empresas de 3ª geração e transformados numa variedade de bens industriais e de consumo, incluindo vasilhames e materiais de embalagens, como sacolas, filmes e garrafas.

Salienta-se que o processo de craqueamento térmico da nafta apresenta elevado consumo energético e baixo rendimento a olefinas leves (LEE et al., 2011; REN et al., 2008). Além disso, no Brasil tem-se também uma disponibilidade limitada de nafta a preços competitivos para a indústria petroquímica, ocasionando a participação crescente da matéria-prima importada. Tem-se, ainda, um agravante decorrente das características do petróleo nacional devido a sua natureza naftênico-aromática, cujo processamento gera não só menor rendimento de nafta, como ainda produz nafta de qualidade inferior (BASTOS et al., 2009).

Com base no banco de dados disponível pela ANP (*Agência Nacional do Petróleo*) sobre a produção anual de nafta no Brasil, apresenta-se a Figura 2.1. Esses números refletem a importância da Petrobrás, através do CENPES (*Centro de Pesquisas*), em buscar constantemente alternativas tecnológicas que propiciem um aumento da oferta de eteno e

propeno a partir do processamento de gasóleos e condensados petroquímicos em substituição da nafta.

Figura 2.1 – Produção anual de nafta no Brasil em barris equivalentes de petróleo.



Fonte: ANP, 2015.

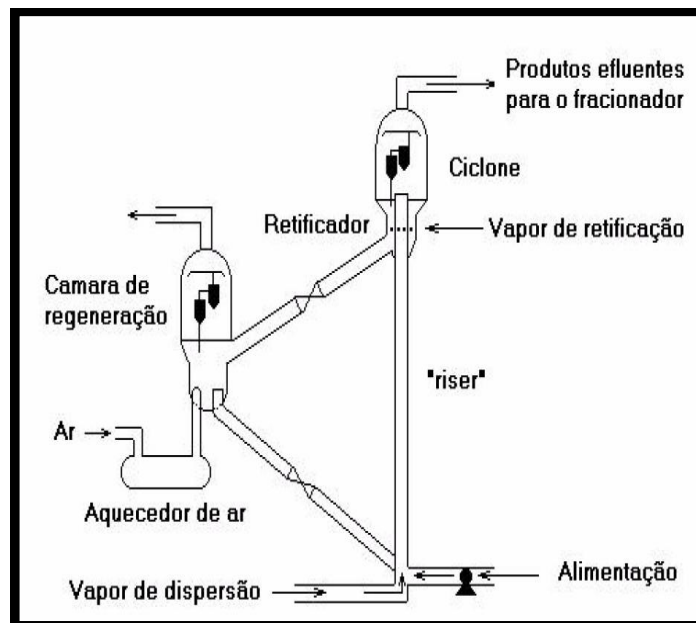
Diante deste cenário, o craqueamento térmico da nafta para a produção de olefinas leves tem sido paulatinamente substituído pelo craqueamento catalítico fluido (*Fluid Catalytic Cracking, FCC*). As unidades de FCC – através da adequação do sistema catalítico – possuem um grande potencial de contribuição, capaz de suplementar a diferença entre a quantidade obtida desses produtos pela destilação direta do petróleo e aquela requerida pelo mercado crescente.

2.2 O processo de FCC

O craqueamento catalítico fluido é o processo mais importante na indústria de refino do petróleo para a produção de combustíveis líquidos (gasolinas e óleos leves de reciclo) e pequenas cadeias olefínicas que são usadas como matérias-primas na indústria petroquímica. As cargas de alimentação para o processo FCC podem ser 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; MARTÍNEZ E CORMA, 2011).

O craqueamento catalítico fluido é um processo contínuo e regenerativo do catalisador. A carga de alimentação, pré-aquecida a temperaturas entre 200 e 300 °C, é injetada na base do reator (riser) e misturada com o catalisador aquecido (650-750 °C) proveniente do regenerador. A razão da mistura catalisador/óleo é de 5 a 6 em massa, resultando numa temperatura de mistura de 560 a 600 °C. O tempo de residência no reator é de aproximadamente 3 s, no qual o catalisador fica completamente desativado pela deposição de coque. Na saída do reator instalam-se ciclones, que são os principais responsáveis pela separação da mistura dos gases provenientes da reação ocorrida no riser com o catalisador (GUISNET et al., 2004). A Figura 2.2 ilustra uma unidade típica de FCC.

Figura 2.2 – Diagrama de uma unidade típica de FCC.



Fonte: GUISNET et al., 2004.

Na sequência, o catalisador é transportado para o regenerador, no qual o coque é queimado para a produção de energia, na forma de calor. As condições típicas de funcionamento de um regenerador são: temperatura compreendida entre 680-760 °C e tempo de residência do catalisador de 5 a 10 min.

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

O catalisador exerce um papel fundamental na unidade de craqueamento, pois governa a distribuição de produtos e a conversão. O catalisador de craqueamento consiste basicamente de duas partes principais: uma zeólita e a matriz (BRAGA E MORGON, 2007).

Em 1962, as zeólitas sintéticas X e Y foram introduzidas em escala industrial para catalisar o craqueamento do óleo cru. Além das zeólitas serem mais ativas cataliticamente que os processos que usavam sílica-alumina amorfa, estas proporcionavam a obtenção de gasolina em larga escala e de boa qualidade (BRAGA E MORGON, 2007).

Atualmente, a zeólita Y ultra-estável (USY) é utilizada como componente ativo do catalisador de FCC, por apresentar elevada atividade, estabilidade hidrotérmica e seletividade à gasolina. Já a matriz é um material amorfo, responsável por facilitar o contato com grandes moléculas, controlando metais contaminantes e contribuindo para a quebra de hidrocarbonetos volumosos. Em adição ao catalisador de craqueamento, USY, tem-se introduzido a zeólita HZSM-5 com o objetivo de aumentar o rendimento a propeno e butenos. A abertura dos poros dessa zeólita facilita a difusão de alcenos lineares e mono ramificados, assim como alcanos presentes na faixa de destilação da gasolina, os quais reagem nos sítios ativos e se transformam em olefinas leves. Como consequência do aumento do rendimento de olefinas leves, há a diminuição do rendimento de gasolina. Por esse motivo, a utilização da zeólita HZSM-5 como aditivo ao catalisador de FCC depende da avaliação das características da matéria-prima e dos produtos desejados na unidade de FCC (MARTÍNEZ E CORMA, 2011).

2.3 Zeólitas

As pesquisas de aplicação de zeólitas em processos petroquímicos vêm crescendo em todo mundo. Na área petroquímica existem processos industriais implantados utilizando zeólitas, como por exemplo: na isomerização de xilenos, no desproporcionamento de tolueno e na síntese de etilbenzeno, entre outros (MOTA, 1995).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos com uma estrutura baseada em uma extensa rede tridimensional de tetraedros TO_4 , sendo que T representa átomos de silício ou alumínio unidos entre si por átomos de oxigênio. Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros AlO_4 geram carga negativa na estrutura, a qual é neutralizada por cátions de compensação (GIANNETO, 1990). A Equação 1 mostra uma fórmula empírica geral representativa para uma zeólita.



M representa um cátion de compensação, geralmente do grupo I ou II, embora outros metais, não-metais e cátions orgânicos possam também ser usados para balancear a carga da estrutura, enquanto n representa a valência do cátion. Esses cátions são inseridos na estrutura durante a síntese ou através de troca iônica após o processo de síntese. O valor de x deve ser maior ou igual a 2, devido ao Al^{3+} não ocupar sítios tetraédricos adjacentes. O grau de hidratação é representado por y (SZOSTAK, 1998). A estrutura cristalina contém espaços vazios (canais e cavidades de tamanhos uniformes), os quais são preenchidos pelas moléculas de água, assim como pelo cátion de compensação.

2.3.1 Classificação das zeólitas

As zeólitas apresentam poros com dimensões uniformes, que podem variar na faixa de 0,2 a 1,2 nm, conforme o tipo de estrutura cristalina. A abertura dos poros está relacionada ao número de tetraedros TO_4 ($T = Si$ ou Al). A Tabela 2.1 apresenta a classificação de algumas zeólitas de acordo com o tamanho de poros.

Tabela 2.1 – Classificação das zeólitas quanto ao tamanho de poros.

Classificação	Diâmetro de poro (nm)	Exemplos
Poros extragrandes	$\phi > 0,9$	VPI-5, MCM-9
Poros grandes	$0,6 < \phi < 0,9$	Y, β
Poros médios	$0,5 < \phi < 0,6$	ZSM-5, ZSM-12
Poros pequenos	$0,3 < \phi < 0,5$	A, ERI

Fonte: Adaptado de GIANNETO, 1990.

O sistema poroso de uma zeólita permite a difusão de moléculas de forma uni-, bi- ou tridimensional. A dimensionalidade do sistema de canais pode determinar a susceptibilidade de uma zeólita à desativação. A mobilidade das moléculas reagentes no interior de uma zeólita contendo canais em todas as três direções é maior do que em um sistema unidimensional e, portanto, menor a possibilidade do bloqueio dos canais (LUNA E SCHUCHARDT et al., 2001).

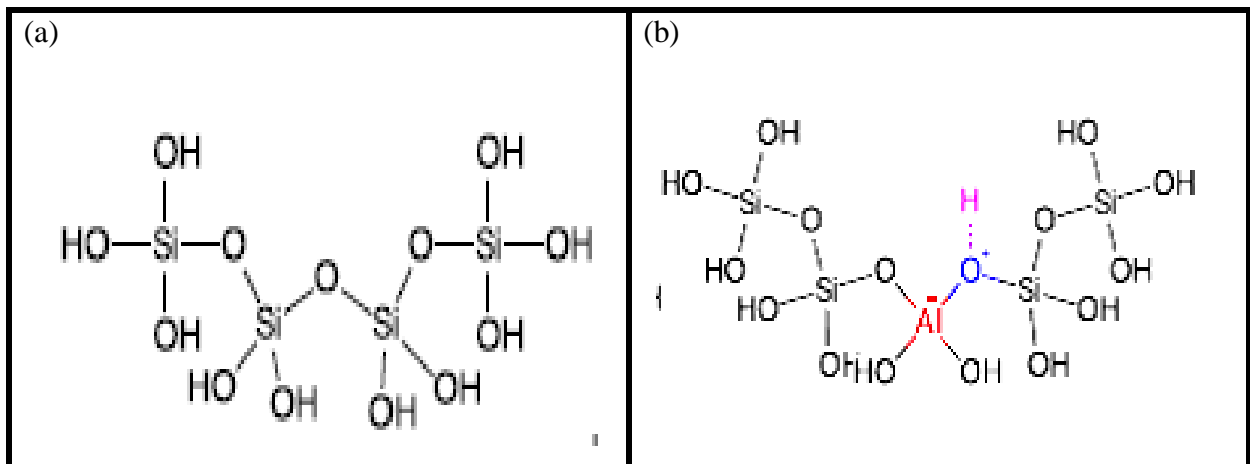
2.3.2 Propriedades físico-químicas das zeólitas

A estrutura das zeólitas confere propriedades de grande importância para os catalisadores dos processos industriais, tais como:

-Acidez:

A atividade catalítica apresentada por uma zeólita depende da sua estrutura (topologia e forma de poros), assim como da concentração e força de sítios ácidos. As zeólitas possuem uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, de natureza protônica (sítios ácidos de Bronsted) e não-protônica (sítios ácidos de Lewis) (SANDOVAL-DÍAZ et al., 2015). Thomas (1949) propôs que a acidez das zeólitas é originada do alumínio em coordenação tetraédrica na estrutura. A introdução de átomos de alumínio trivalente gera carga negativa na estrutura tetraédrica, a qual pode ser compensada por prótons, gerando os sítios ácidos de Bronsted. A Figura 2.3 apresenta uma representação dos sítios ácidos em zeólitas.

Figura 2.3 –Sítios ácidos em zeólitas: (a) Sítio de Lewis e (b) Sítio de Bronsted.



Fonte: SANDOVAL-DÍAZ et al., 2015.

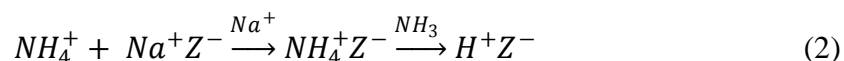
-Estabilidade térmica:

As zeólitas possuem elevada estabilidade térmica que varia em uma ampla faixa de temperatura em função da composição química. As zeólitas com baixo teor de sílica podem

ser aquecidas até cerca de 700 °C, enquanto as zeólitas com alto teor de sílica mantém sua estrutura em temperaturas mais elevadas (PAYRA E DUTTA, 2003).

-Capacidade de troca iônica:

As estruturas dos aluminossilicatos possuem carga negativa por causa do desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos T (T representa Si ou Al). Como as cargas negativas remanescentes são compensáveis por cátions trocáveis, é possível introduzir espécies catiônicas de metais redox por um simples processo de troca iônica (LUNA E SCHUCHARDT et al., 2001). Um procedimento comumente utilizado é promover a troca iônica entre a zeólita, em sua forma sódica ou potássica, com uma solução de um sal de amônio. Posteriormente, um tratamento térmico gera a forma protônica por decomposição do NH_4^+ (WEITKAMP, 2000). Essa metodologia é esquematizada na Equação 2, na qual Z⁻ representa a estrutura da zeólita.

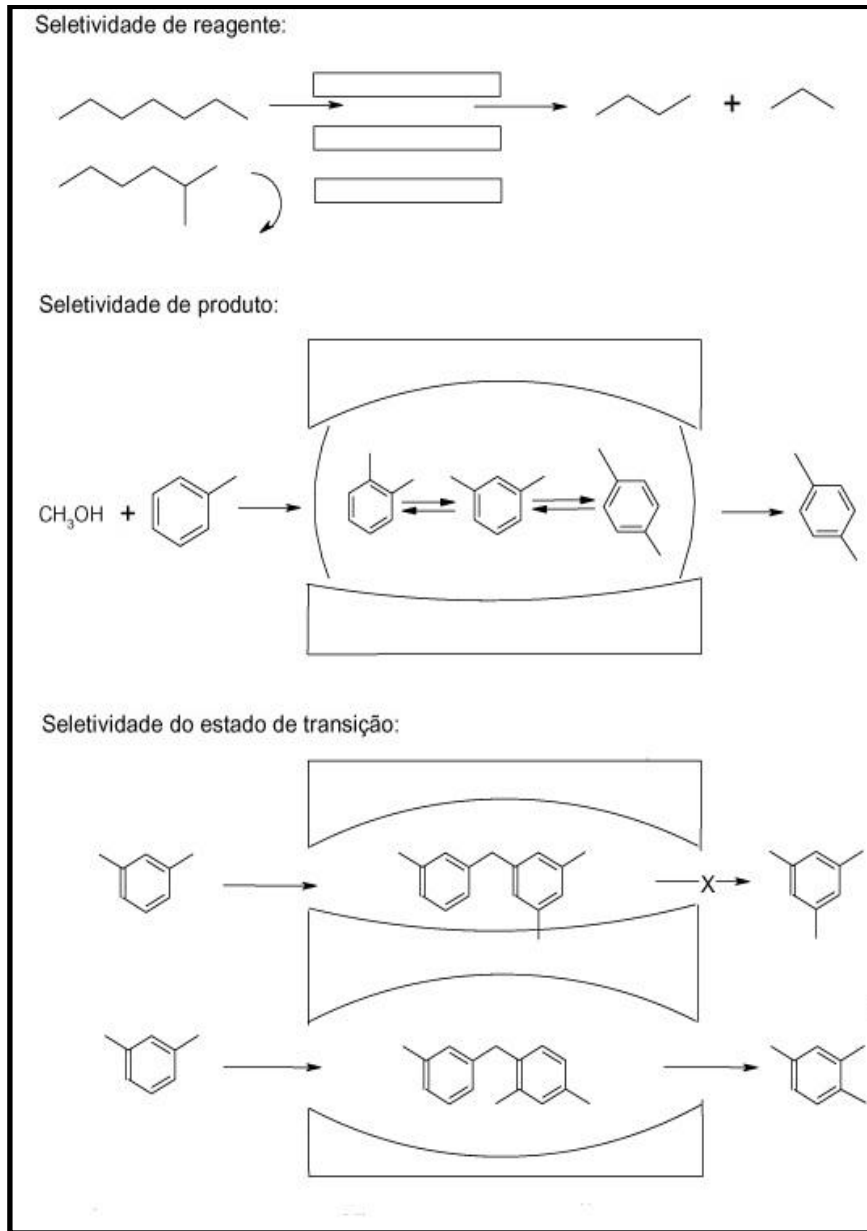


-Seletividade de forma:

A seletividade pode ser usada para conduzir uma reação na direção do produto desejado, evitando reações paralelas. As zeólitas possuem uma complexa rede de canais que lhes conferem diferentes tipos de seletividade de forma, como esquematizados na Figura 2.4:

- a) Seletividade de reagente: ocorre quando algumas moléculas reagentes, por apresentarem menores tamanhos que a abertura dos poros, difundem-se para o interior dos poros do catalisador;
- b) Seletividade de produto: ocorre quando alguns dos produtos formados no interior dos poros do catalisador, por serem volumosos, não são difundidos para fora dos poros do catalisador;
- c) Seletividade de estado de transição: ocorre quando certas reações são impedidas devido ao estado de transição correspondente requerer maior espaço do que o disponível nas cavidades.

Figura 2.4 – Tipos de seletividade em zeólitas.



Fonte: MAXWELL E STORK, 2001.

2.3.3 Síntese hidrotérmica de zeólitas

O método mais utilizado para a síntese de zeólitas é a cristalização hidrotérmica. Um procedimento típico de síntese de zeólitas está ilustrado na Figura 2.5 e é descrito abaixo:

- i. Reagentes amorfos, contendo silício e alumínio, são misturados com uma fonte catiônica, normalmente em meio básico ($\text{pH} > 11$);

- ii. A mistura reacional é aquecida, normalmente a temperaturas acima de 100 °C numa autoclave selada;
- iii. Por algum tempo, após o aumento da temperatura de síntese, os reagentes continuam amorfos;
- iv. Após o período de indução citado em (iii), ocorre a nucleação (processo no qual pequenos agregados do precursor dão origem ao núcleo inicial), o produto zeolítico cristalino pode ser detectado;
- v. Geralmente, todo material amorfo é substituído por uma massa aproximadamente igual de cristais zeolíticos, que são posteriormente recuperados por filtração, lavagem e secagem.

Devido ao caráter covalente, as ligações Si-O e Al-O presentes nos materiais precursores são rompidas e transformadas em ligações do tipo Si-O-Al, por meio de um agente mineralizante. Esses agentes, geralmente um hidróxido de metal alcalino (em alguns casos, são empregados fluoretos), facilitam a cristalização dos materiais amorfos, originando a estrutura cristalina da zeólita (CUNDY E COX, 2005).

Figura 2.5 – Esquema da síntese hidrotérmica de zeólitas.



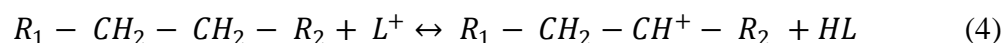
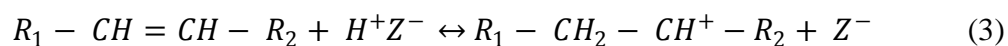
Fonte: CUNDY E COX, 2005.

2.3.4 Mecanismo de reação na conversão de hidrocarbonetos sobre zeólitas

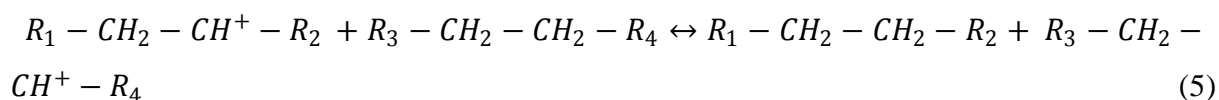
É geralmente aceito que o mecanismo de reação na conversão de hidrocarbonetos sobre catalisadores zeolíticos envolve a formação de carbocátions, os quais atuam como intermediários nas reações de craqueamento. Dentre os carbocátions, distinguem-se: íons alquilcarbênios (CH_3^+) e alquilcarbônios (CH_5^+). Os íons alquilcarbênios contêm um átomo de carbono tri-coordenado, apresentando carga positiva. Já os íons alquilcarbônios contêm um átomo de carbono penta-coordenado com carga positiva. Dessa forma, dois mecanismos são propostos (MARTENS et al., 2001):

- Mecanismo 1:

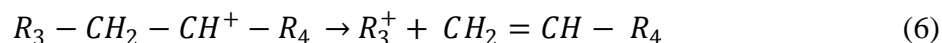
Envolve a formação de íons alquilcarbênios. Há duas hipóteses sobre a formação inicial de íons alquilcarbênios durante o craqueamento de hidrocarbonetos sobre catalisadores zeolíticos. Na primeira delas, íons alquilcarbênios são provenientes da protonação de olefinas leves sobre sítios ácidos de Bronsted, conforme apresentado na Equação 3. A segunda hipótese se baseia na remoção de um íon hidreto de uma molécula saturada e eletronicamente neutra sobre sítios ácidos de Lewis, como representado na Equação 4.



Uma vez formados, os íons alquilcarbênios são capazes de remover um íon hidreto de outra molécula saturada e eletronicamente neutra e, com isso, propagar as reações de craqueamento catalítico, como demonstrado na Equação 5.

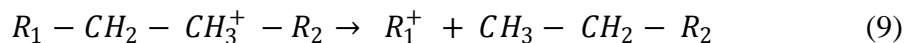
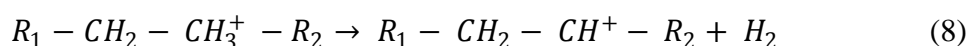
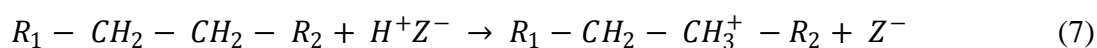


A última etapa ocorre quando o íon alquilcarbênio gerado anteriormente é craqueado, formando uma olefina e um novo alquilcarbênio. A reação em cadeia é finalizada quando o íon alquilcarbênio perde um próton para um sítio básico e se converte em olefina ou quando recebe um íon hidreto de uma molécula precursora de coque, transformando em uma molécula saturada e eletronicamente neutra.



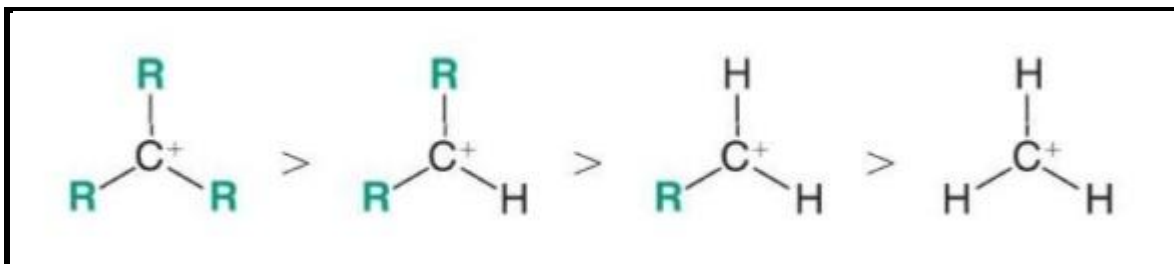
- Mecanismo 2:

Envolve a formação de íons alquilcarbônios. O mecanismo proposto por Haag e Dessau (1984), também conhecido como craqueamento protolítico, consiste na protonação direta de uma molécula saturada sobre os sítios ácidos de Bronsted (Equação 7). Os sítios ácidos de Bronsted são necessários para a protonação e craqueamento de moléculas saturadas. O íon alquilcarbônio pentacoordenado é termodinamicamente favorecido a elevadas temperaturas (acima de 500 °C) e sofre cissão β , convertendo-se em um alquilcarbênio e hidrogênio molecular, como demonstrado na Equação 8. Outra possibilidade é a formação de uma molécula saturada de menor peso molecular e um novo íon alquilcarbênio (Equação 9).



As reações que ocorrem durante o craqueamento da nafta sobre catalisadores zeolíticos são complexas, alguns produtos primários da reação são conduzidos a reações secundárias. Isso acontece devido à estabilidade dos carbocátions, que diminui na seguinte ordem: terciário > secundário > primário > metil (Figura 2.6). É por essa razão que alguns íons alquilcarbênios primários são isomerizados a íons alquilcarbênios secundários ou terciários (LEE et al., 2011).

Figura 2.6–Estabilidade dos carbocátions.



Fonte: Adaptado de VOLLHARDT E SCHORE, 2004.

As principais reações envolvidas na conversão de hidrocarbonetos sobre catalisadores zeolíticos estão apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Principais reações envolvidas no processo de craqueamento catalítico.

Hidrocarbonetos	Reações primárias e secundárias	Produto formado	Reações primárias	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	Naftênicos com diferentes tamanhos de anéis		
Aromáticos	Craqueamento da cadeia lateral	Aromáticos não substituídos + Olefinas		
	Transalquilação	Alquilaromáticos diferentes		
	Desidrogenação e condensação	Poliaromáticos	Alquilação, condensação e desidrogenação	Coque

Fonte: SCHERZER, 1989.

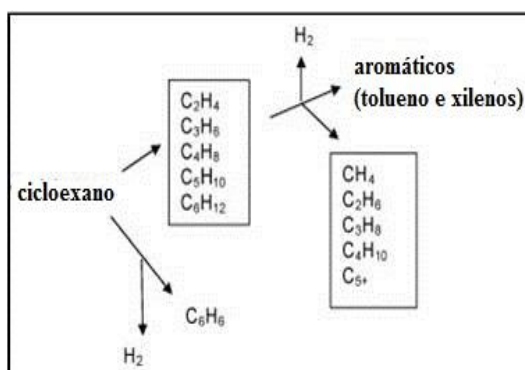
2.3.5 Conversão de hidrocarbonetos naftênicos sobre zeólitas

Existe um grande número de publicações envolvendo hidrocarbonetos parafínicos para o estudo de craqueamento catalítico. Como exemplo das n-parafinas relatadas na literatura pode-se citar: n-hexano, n-butano, n-heptano, n-octano (MOCHIZUKI et al., 2012; ROOHOLLAHI et al., 2011; NAKAO et al., 2003; KOMATSU, 2010). Como exemplo das parafinas ramificadas utilizadas como moléculas modelo, pode-se citar: i-butano, 2 metil pentano e 3 metil pentano (FĂRCASIU E LEE, 2003; ROOHOLLAHI et al. , 2011).

Santos et al. (2007) caracterizaram uma carga típica de FCC petroquímico com a finalidade de selecionar um composto representativo para essa carga. Desse estudo, os autores concluíram que a carga contém principalmente moléculas mono e di-naftênicas, com uma cadeia alquílica lateral longa. Essa seleção do composto modelo é importante para analisar reações que ocorrem durante o processo de craqueamento catalítico, e reações competitivas, como, por exemplo, reações de transferência de hidrogênio, ciclização, isomerização, em função das condições do processo e da estrutura dos catalisadores.

Slagtern et al. (2010) avaliaram o craqueamento do cicloexano sobre zeólitas HZSM-5 com razões Si/Al iguais a 28, 85 e 200, na faixa de temperaturas entre 400-650 °C e pressão parcial de cicloexano superior a 2 bar. Os resultados do teste catalítico realizado a 550 °C, utilizando 1 g de catalisador e vazão de cicloexano igual a 0,1 mL.min⁻¹, indicaram grande quantidade de hidrocarbonetos C₃, onde propano foi o produto principal. Verificou-se também que o catalisador apresentou altas conversões em toda faixa de temperatura avaliada. Os autores propuseram um esquema de reação simplificado para o craqueamento do cicloexano (Figura 2.7) e demonstraram olefinas e benzeno como produtos primários, e alcanos e aromáticos como produtos secundários.

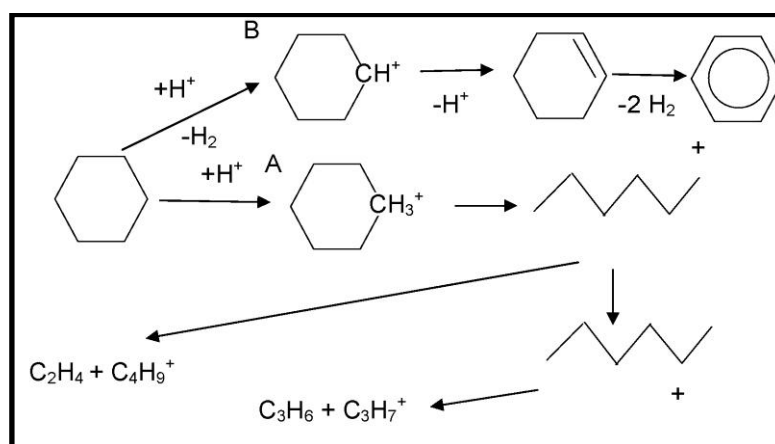
Figura 2.7 – Esquema de reação simplificado para o craqueamento do cicloexano.



Fonte: SLAGTERN et al., 2010.

Ainda nesse estudo, os autores demonstraram as diferentes rotas para obtenção de olefinas, benzeno, compostos aromáticos e alcanos. A Figura 2.8 mostra a transformação do cicloexano sobre um catalisador ácido. O mecanismo A propõe a formação de um íon carbônio via transferência de hidrogênio, o qual subsequentemente é craqueado formando hidrocarbonetos leves. Esse mecanismo está baseado no estudo proposto por Haag e Dessau (1984), conforme apresentado no item 2.3.4. O mecanismo B propõe a formação de um íon carbênio, formado por transferência de hidreto ou por desidrogenação do íon carbônio ou ainda pela protonação de um cicloexeno que pode atuar como intermediário para a formação de benzeno.

Figura 2.8 – Mecanismo de reação de craqueamento do cicloexano.

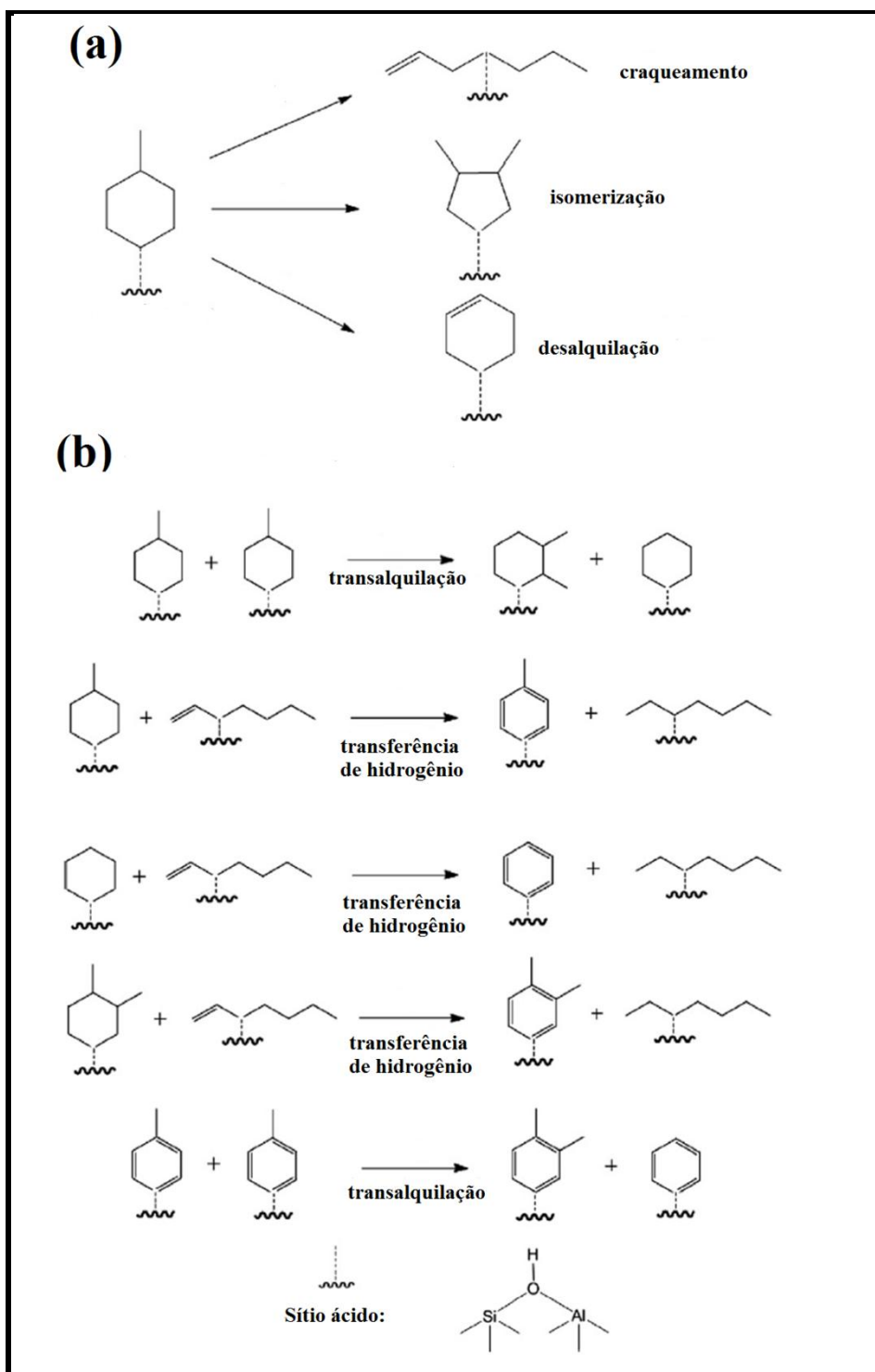


Fonte: SLAGTERN et al., 2010.

Al-Sabawi e De Lasa (2012) avaliaram a influência do tamanho de cristalito da zeólita USY na conversão catalítica do metil-cicloexano. Os catalisadores de FCC foram preparados pela mistura em base mássica de: 50 % de caolim, 30 % de zeólita e 20 % de sílica. Em seguida, os catalisadores foram desaluminizados por tratamento a vapor, produzindo dois catalisadores: CAT-LC (0,9 μm) e CAT-SC (0,4 μm). Observaram-se como produtos do craqueamento olefinas na faixa de C_2 - C_6 , especialmente propeno e isobuteno, e parafinas. Entretanto, o catalisador CAT-LC apresentou maior quantidade desses produtos quando comparado ao catalisador CAT-SC. Esses resultados foram atribuídos à maior concentração de sítios ácidos presentes no catalisador CAT-LC. Os autores também avaliaram a distribuição dos produtos e identificaram cerca de 60 espécies. Baseado nos diferentes produtos obtidos na conversão do metil-cicloexano, esses autores concluíram que vários tipos de reações podem ocorrer sobre os catalisadores zeolíticos USY, incluindo abertura do anel,

craqueamento catalítico, transferência de hidrogênio, isomerização, desalquilação e transalquilação, como apresentado na Figura 2.9.

Figura 2.9 – Modelo de conversão catalítica proposto para o metil-cicloexano. Reações: (a) unimoleculares e (b) bimoleculares de espécies adsorvidas.



Fonte: AL-SABAWI E DE LASA, 2012.

Estudos preliminares realizados por nosso grupo (SCHERER, 2009; DARIM, 2015) avaliaram as transformações de hidrocarbonetos naftênicos sobre zeólitas ácidas. Scherer (2009) estudou as transformações do cicloexano e metil-cicloexano sobre as zeólitas HUSY, HZSM-5 e HMCM-22. Os resultados mostraram que a conversão, rendimento e seletividade a hidrocarbonetos leves foram dependentes do sistema poroso, teor de alumínio, força dos sítios e concentração de sítios externos. A autora reportou que a seletividade a olefinas leves 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. Darim (2015) investigou a transformação do cicloexano e metil-cicloexano sobre zeólitas HZSM-5 desaluminizadas ou dessilicalizadas. O autor demonstrou que tanto a zeólita HZSM-5 convencional quanto as modificadas foram ativas na transformação dos hidrocarbonetos naftênicos. Entretanto, as zeólitas HZSM-5 modificadas por dessilicalização apresentaram maior conversão de reagente devido à geração de mesoporosidade e maior rendimento a olefinas leves.

Calemma et al. (2013) reportaram sobre a complexidade das reações envolvidas na abertura seletiva do anel (*Selective Ring Opening, SRO*) de hidrocarbonetos naftênicos. Os diferentes fatores que afetam a seletividade, a distribuição e a composição dos produtos dessas reações ainda são temas controversos.

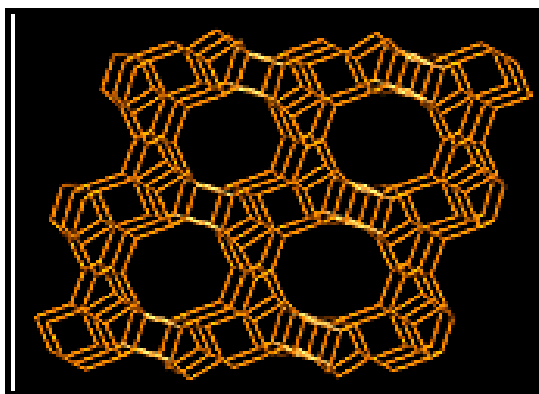
Jin-Lian et al. (2012) mostraram que hidrocarbonetos naftênicos volumosos apresentam dificuldades para se difundir para o interior dos canais porosos das zeólitas. Assim, as reações de abertura do anel naftênico se limitam à superfície externa dos catalisadores zeolíticos.

Abbot e Wojciechowski (1987) investigaram o craqueamento dos hidrocarbonetos naftênicos: etil-cicloexano e ciclo-octano sobre zeólitas HY a 400 °C. Os autores detectaram eteno como produto da reação apenas para as reações de craqueamento empregando etil-cicloexano como composto-modelo. Assim, os autores reportaram sobre a importância do grupo etil presente no anel de 6 membros para a formação do carbocátion 1-etil-cicloexil, o qual atua como intermediário durante as reações de craqueamento. Ainda nesse estudo, os autores observaram que reações envolvendo contração do anel e isomerização são predominantes nas reações que envolvem os naftênicos do estudo.

2.4 Zeólita ZSM-12

A síntese da zeólita ZSM-12, identificada pela IZA (*International Zeolite Association*) pelo código MTW, foi primeiramente realizada por Rosinski e Rubin em 1974. A estrutura cristalina dessa zeólita foi determinada por La Pierre et al. (1985), sendo formada por canais unidimensionais delimitados por anéis de 12 membros (0,56 x 0,61 nm). A cela unitária da ZSM-12 possui simetria monoclinica, com parâmetros de rede $a_0 = 2,4863$ nm, $b_0 = 0,5012$ nm, $c_0 = 2,4328$ nm e $\beta = 107,7^\circ$ (RITSCH et al., 1998).

Figura 2.10 – Cela unitária da zeólita ZSM-12 na direção cristalográfica [010].



Fonte: <http://www.iza-online.org>, acesso em julho, 2015.

Na síntese da zeólita ZSM-12, vários cátions tetralquilamônios podem ser utilizados como direcionador orgânico, os mais comuns são: tetraetilamônio (TEA^+), metiltrietilamônio (MTEA^+), benziltrimetilamônio (BTMA^+) que são adicionados durante a síntese, na forma de hidróxidos, cloretos e brometos (ROSINSKI E RUBIN, 1974).

Ernst et al. (1987) realizaram um estudo sistemático na síntese de zeólitas ZSM-12, usando MTEABr como direcionador orgânico e aluminato de sódio como fonte de sódio e alumínio. As zeólitas ZSM-12 foram preparadas a partir de um gel de síntese de composição molar: $\text{Na}_2\text{O}/(\text{MTEA})_2\text{O} = 0,5-1,5$; $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,1-0,3$; $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^- = 125-135$; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60-240$. A cristalização foi conduzida a 160°C , sem agitação, por 8 dias. Os autores sugeriram que o cátion Na^+ exerce um papel muito importante na nucleação e no processo do crescimento do cristal, e que o cátion MTEA^+ age somente como direcionador da estrutura. Esses pesquisadores também concluíram que MTEA^+ favorece a incorporação de alumínio na estrutura MTW, indicando ser o direcionador mais específico para a síntese da zeólita ZSM-12.

Devido à sua propriedade de seletividade de forma, a zeólita ZSM-12 é utilizada na reação de alquilação do tolueno para formar os isômeros do xileno. Um dos produtos formados nessa reação é o p-xileno, molécula aromática de alto valor agregado (JOSHI et al., 2007). A zeólita ZSM-12 também pode ser aplicada em reações de hidroisomerização de n-parafinas a parafinas ramificadas. Tais reações são de grande interesse, pois as parafinas ramificadas possuem um elevado grau de octanagem (GOPAL et al., 2004).

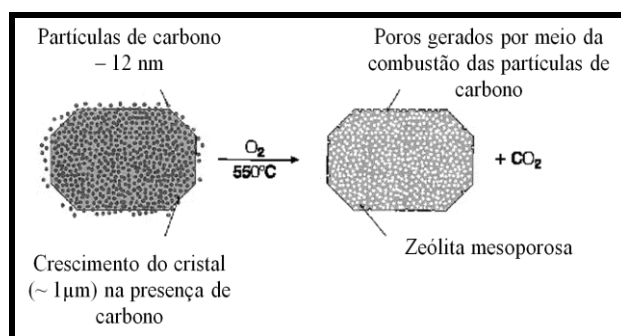
2.5 Zeólitas mesoporosas

Várias rotas de preparação de materiais zeolíticos contendo mesoporos têm sido estudadas, tais como: (i) formação de mesoporos utilizando moldes durante a preparação das zeólitas (PAVLACKOVA et al., 2006; KUSTOVA et al., 2004; SILVA, 2012; CARVALHO E URQUIETA-GONZÁLEZ, 2015; WEI E SMIRNIOTIS, 2006) e (ii) tratamento pós-síntese, por meio de processos de lixiviação (LIU et al., 2014; VAN LAAK et al., 2010; GROEN et al., 2007; TIAN et al., 2013; WEI E SMIRNIOTIS, 2006; GIL et al., 2010; DIMITROV et al., 2011; CARVALHO, 2013).

2.5.1 Formação de mesoporos, utilizando um molde durante a síntese

O primeiro estudo referente à síntese de zeólitas mesoporosas utilizando a dispersão de partículas de carbono (~ 12 nm) na mistura reacional foi publicado por Schmidt et al. (2000). Essas partículas ficam ocluídas no interior dos cristais e, após a calcinação, geram mesoporos, conforme ilustrado na Figura 2.11.

Figura 2.11 – Esquema do crescimento de cristais zeolíticos ao redor das partículas de carbono.



Fonte: SCHMIDT et al., 2000.

A literatura apresenta alguns trabalhos utilizando partículas de carbono na síntese de zeólitas mesoporosas com diferentes estruturas: BEA (MOUSHEY et al., 2008), MEL (KUSTOVA et al., 2004), MFI (SILVA, 2012) e MTW (WEI E SMIRNIOTIS, 2006). Apesar desse método de síntese ser eficiente na geração de mesoporosidade intracristalina em zeólitas, devido à natureza química do carbono, a dispersão dessas partículas na mistura reacional é bastante difícil (MENG et al., 2009).

Choi et al. (2006) utilizaram organossilanos anfílicos como direcionadores da formação de mesoporos em zeólitas e aluminofosfatos. Esses pesquisadores confirmaram que, em solução alcalina, o organossilano anfílico oferece sítios fortemente ativos que interagem com as espécies de alumínio. Após a calcinação, esses direcionadores são removidos e os mesoporos formados.

Carvalho e Urquieta-González (2015) prepararam zeólitas ZSM-12 mesoporosas pelo método de síntese direta, utilizando surfactante anfílico organossilano cloreto de [3-(trimetoxi-sil) propiloctadecildimetil-amônio (TPOAC). Em termos de conversão do cicloexano, a amostra preparada a partir de um gel de síntese de composição: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$; $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2 = 0,155$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 13$; $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,155$; $\text{TPOAC}/\text{SiO}_2 = 0,03$ a 160°C por 5,5 dias apresentou atividade catalítica em torno de 22%, próxima da zeólita convencional. Os autores atribuíram esses valores à menor quantidade de sítios ácidos presentes na zeólita ZSM-12 mesoporosa.

2.5.2 Tratamento pós-síntese através de processos de lixiviação

A técnica de lixiviação pode ser ácida ou básica. A lixiviação ácida é chamada de desaluminização, por provocar remoção de alumínio. Geralmente, a lixiviação ácida é utilizada de duas formas. Primeiramente, como uma etapa complementar de um tratamento a vapor realizado a temperaturas superiores a 500°C . Durante o processo, o vapor de água ou outros reagentes (hexafluorossilicato de amônio, ácido etilenodiaminotetracético ou tetracloreto de silício) entra em contato com a zeólita, provocando a hidrólise das ligações Al-O-Si. Conseqüentemente ocorre a remoção do alumínio da rede cristalina, causando uma vacância ou amorfização parcial do cristal. Assim, parte dos vazios gerados cresce para formar mesoporos. Como etapa complementar ao tratamento a vapor, a lixiviação ácida é utilizada com o objetivo de remover o alumínio depositado fora da rede cristalina, aumentando, dessa forma, o volume de mesoporos do material. Essa etapa é realizada utilizando-se ácidos fracos ou diluídos, normalmente ácido nítrico diluído ou ácido oxálico. Outra estratégia é a

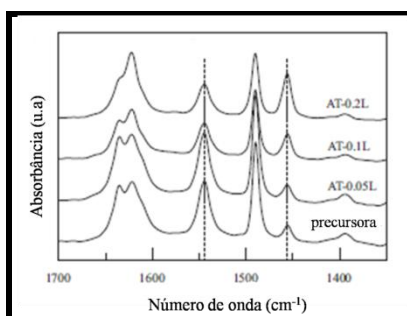
lixiviação direta com ácidos inorgânicos fortes, átomos de alumínio são removidos da rede, gerando mesoporos nos materiais (DONK et al., 2003). A literatura relata que esse método de obtenção de zeólitas mesoporosas causa alterações nas propriedades ácidas das zeólitas (GROEN, 2007).

Quando se utiliza soluções alcalinas para gerar mesoporos nos materiais, tem-se a lixiviação básica. Essa técnica é comumente denominada de dessilicalização, por extrair seletivamente átomos de silício da rede cristalina. Em contraste à desaluminização, essa metodologia de obtenção de zeólitas mesoporosas não altera substancialmente as propriedades ácidas dos materiais, embora o desenvolvimento de mesoporosidade possa modificar o ambiente químico das espécies de alumínio (GROEN et al., 2007).

A acidez de um óxido pode ser avaliada a partir dos conceitos clássicos de sítios de Bronsted e de Lewis, ou seja, segundo sua capacidade em doar um próton e aceitar elétrons, respectivamente. Logo, a presença destes sítios na superfície dos óxidos é evidenciada por medidas espectroscópicas a partir de moléculas capazes de adsorver nos sítios ácidos da superfície do óxido, como por exemplo, a piridina (SCHMAL, 2011).

O efeito da dessilicalização na acidez da zeólita do tipo ZSM-5, aplicada na reação de craqueamento do hexano, foi estudado por Mochizuki et al. (2012). O tratamento alcalino das zeólitas foi realizado com diferentes concentrações de soluções de NaOH 0,05; 0,1 e 0,2 mol L⁻¹, em diferentes tempos 5, 3 e 1 h, respectivamente. Para cada 100 ml de solução aquosa de NaOH foi adicionado 1 g de zeólita calcinada. A Figura 2.12 apresenta os espectros de infravermelho dos catalisadores com piridina adsorvida. Esses autores concluíram que, apesar do decréscimo na intensidade da banda dos sítios de Bronsted (1540 cm⁻¹) observado após o tratamento alcalino, houve a preservação parcial desses sítios. Paralelamente, verificou-se também o aumento na intensidade da banda dos sítios de Lewis (1450 cm⁻¹), após o processo de dessilicalização.

Figura 2.12 – Espectros de infravermelho dos catalisadores ZSM-5 com piridina adsorvida.

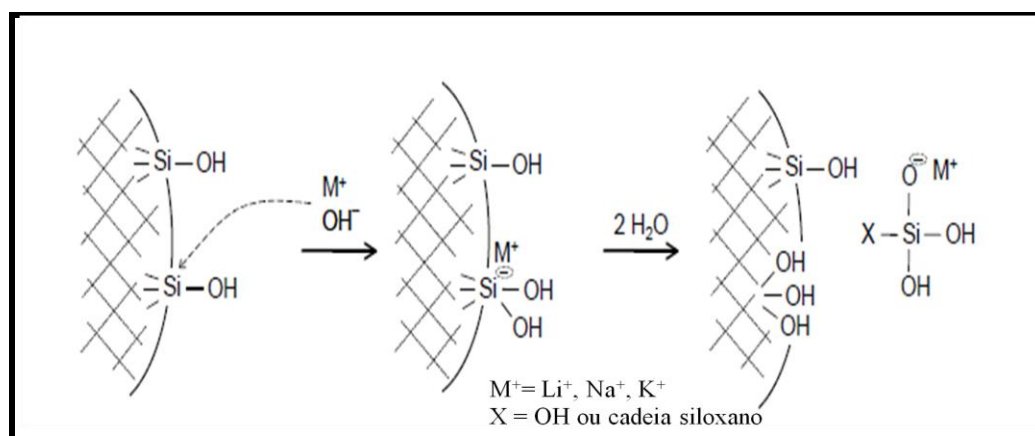


Fonte: MOCHIZUKI et al. (2012).

Groen (2007) também estudou a geração de mesoporosidade em zeólitas MFI por meio da dessilicalização em meio alcalino. Esse pesquisador concluiu que o alumínio de rede controla o processo de extração do silício da estrutura cristalina da ZSM-5. Em seus estudos, sugeriu-se uma faixa ótima de razão molar Si/Al compreendida entre 25 e 50 para a eficiência do processo. Razões Si/Al abaixo dessa faixa causam limitação na extração de silício de rede, pois o alto teor de alumínio dificulta a remoção. Em contrapartida, para razões superiores a essa faixa, o excesso de silício gera uma remoção não-seletiva, induzindo a formação de poros extragrandes.

Ainda nesse trabalho, Groen (2007) investigou a eficiência de diferentes hidróxidos: NaOH, KOH e LiOH no processo de dessilicalização de zeólitas ZSM-5 com razão Si/Al igual a 35. As amostras foram submetidas a tratamento em solução alcalina $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ a $65 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados desse estudo indicaram o NaOH como a base mais eficiente para dessilicalização da zeólita ZSM-5. O autor comentou sobre a forte influência do cátion alcalino na velocidade de dissolução da sílica e indicou a melhor eficiência para KOH e NaOH. Entretanto, o cátion Na^+ demonstrou maior capacidade de estabilização dos ânions silicatos em solução alcalina quando comparada ao K^+ . Uma representação esquemática da extração de silício da rede zeolítica é apresentada na Figura 2.13.

Figura 2.13 – Representação da extração de silício da rede zeolítica.



Fonte: GROEN, 2007.

A aplicação desse método de tratamento tem sido investigada para outras estruturas com características diferentes da zeólita ZSM-5, das quais podemos citar mordernita (MOR-unidimensional) (LIU et al., 2014; VAN LAAK et al., 2010; GROEN et al., 2007), beta (BEA-tridimensional) (LIU et al., 2014; TIAN et al., 2013) e ZSM-12 (MTW-

unidimensional) (WEI E SMIRNIOTIS, 2006; GIL et al., 2010; DIMITROV et al., 2011; CARVALHO, 2013).

SILAGHI et al. (2014) mostraram que zeólitas com alto teor de alumínio, quando submetidas à desaluminização, geram inúmeros defeitos de rede, os quais alteram a estabilidade da estrutura cristalina. Paralelamente, os autores reportaram que o processo de dessilicalização apresenta similaridades de princípios no que se refere à formação de defeitos e de mesoporosidade quando comparado à desaluminização. Entretanto, esses autores relataram que, na dessilicalização, as espécies de alumínio extra-rede podem ser conduzidas a uma reinserção na rede, resultando em um aumento nos parâmetros de cela unitária. No caso da desaluminização, os autores observaram uma ligeira contração dos parâmetros da cela unitária, atribuída à presença de espécies de alumínio extra-rede remanescentes dentro dos poros das zeólitas.

Esses resultados estão em concordância com o trabalho publicado por Paixão et al. (2011). Esses autores modificaram zeólitas MOR empregando uma solução de NaOH 0,2 mol.L⁻¹, tratada termicamente a 80 °C por diferentes tempos: 30, 60, 120, 240 e 600 min. Os autores determinaram os valores da cela unitária das zeólitas do estudo, utilizando o *software* CELREF. Os resultados apresentados na Tabela 2.3 mostram que o tratamento alcalino promoveu um ligeiro aumento no volume da cela unitária.

Tabela 2.3 – Grau de cristalinidade, volume de cela unitária, razões Si/Al.

Amostra	C _{DRX} (%)	V (nm ³)	^a Si/Al _{total}	^b Si/Al _{rede}
HMOR	100	2,7521	9,5	11,1
M/30	88	2,7575	9,1	10,7
M/60	86	2,7641	9,1	10,9
M/120	88	2,7554	8,6	10,1
M/240	81	2,7584	-	-
M/600	75	2,7617	9,1	10,6

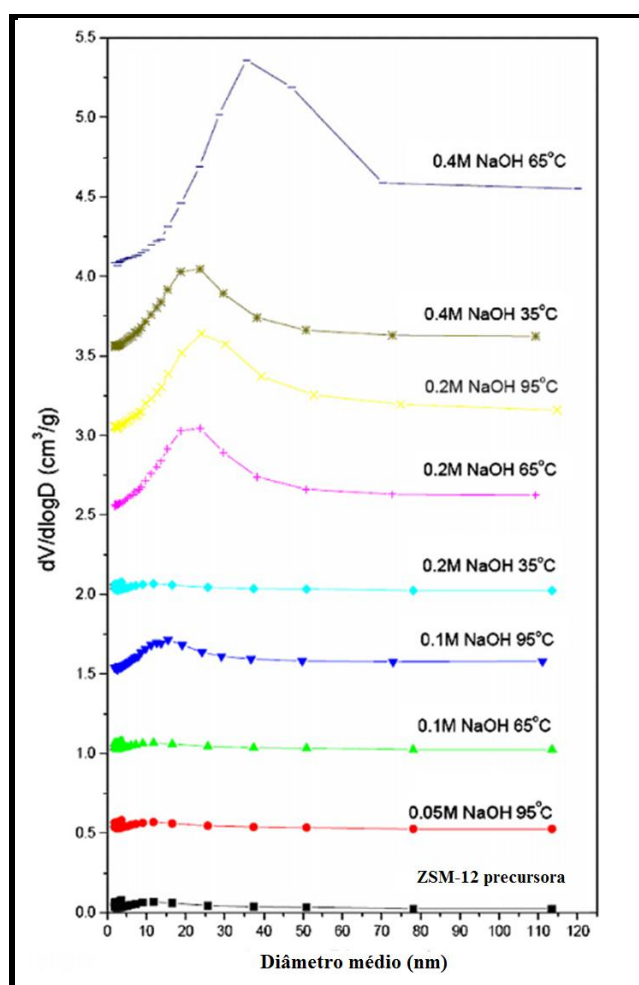
Obtida ^a por análise química; ^b RMN ²⁹Si.

Fonte: PAIXÃO et al. (2011)

Wei e Smirniotis (2006) reportaram a influência dos parâmetros: concentração de NaOH, razão Si/Al, temperatura e tempo de tratamento no processo de dessilicalização de uma série de zeólitas ZSM-12. Esses autores demonstraram que as condições ótimas do tratamento alcalino foram obtidas para a amostra preparada com razão Si/Al no gel igual a 58,

tratada com uma solução de NaOH $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. Os difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-12 desse estudo apresentaram uma diminuição significativa na intensidade dos picos característicos da estrutura MTW, atribuída à remoção seletiva de espécies de silício. Após o tratamento alcalino, os autores constataram que as zeólitas submetidas a tratamento em concentrações muito baixas de NaOH ($0,05$ ou $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) a $95 \text{ }^\circ\text{C}$ ou $65 \text{ }^\circ\text{C}$ não demonstraram mudanças em suas propriedades texturais. Entretanto, variando-se a concentração de NaOH ($0,2$ ou $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$) foram observados aumento na área superficial externa, assim como no volume total de poros, como consequência da mesoporosidade adicional gerada após o tratamento alcalino. A Figura 2.14 apresenta a distribuição de tamanho de poros da série de zeólitas ZSM-12 obtidas do estudo desses autores.

Figura 2.14—Distribuição de tamanho de mesoporos da série de zeólitas ZSM-12 com razão Si/Al igual a 58 sob diferentes condições de tratamento alcalino por 30 min.

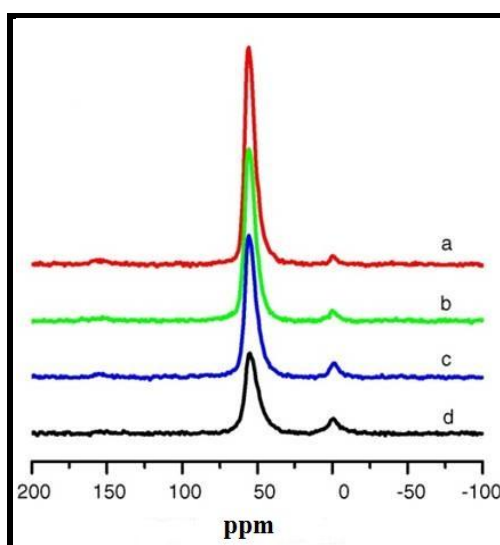


Fonte: WEI E SMIRNIOTIS, 2006.

Ainda nesse estudo, os autores investigaram as difusividades do n-heptano, n-undecano e 1,3-dimetil-cicloexano sobre as zeólitas ZSM-12 precursoras e mesoporosas. Observaram que as zeólitas ZSM-12 mesoporosas apresentaram maior difusividade para todos os compostos-modelos, quando comparadas à zeólita ZSM-12 precursora.

Em outro estudo, Gil et al. (2010) sintetizaram a zeólita ZSM-12 de acordo com a metodologia de Corma et al. (1995). A zeólita ZSM-12 com razão Si/Al no gel igual a 45 foi modificada por dessilicalização em solução de NaOH (0,1; 0,5; 1,0 mol.L⁻¹) a 85 °C por 1 h. A estrutura MTW foi preservada em condições mais brandas de tratamento. Os autores observaram mudanças na estrutura dos poros e um aumento na área superficial externa, associada a um aumento significativo no volume de mesoporos e uma diminuição do volume de microporos. Os espectros de ²⁷Al RMN MAS desse estudo, apresentados na Figura 2.15, indicaram a presença de dois picos posicionados em torno de 60 ppm e 0 ppm, atribuídos a alumínio em coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente. Observou-se que a intensidade do sinal a 0 ppm aumenta gradualmente à medida que o tratamento alcalino se torna mais severo, sugerindo um aumento no grau de amorfização. Os testes catalíticos envolvendo reações de isomerização de α -pineno demonstraram que as zeólitas mesoporosas apresentaram maior atividade catalítica quando comparadas a zeólita precursora. Concluíram, assim, que, a maior atividade catalítica pode estar correlacionada principalmente ao aumento da área externa, o qual promoveu maior transferência de massa.

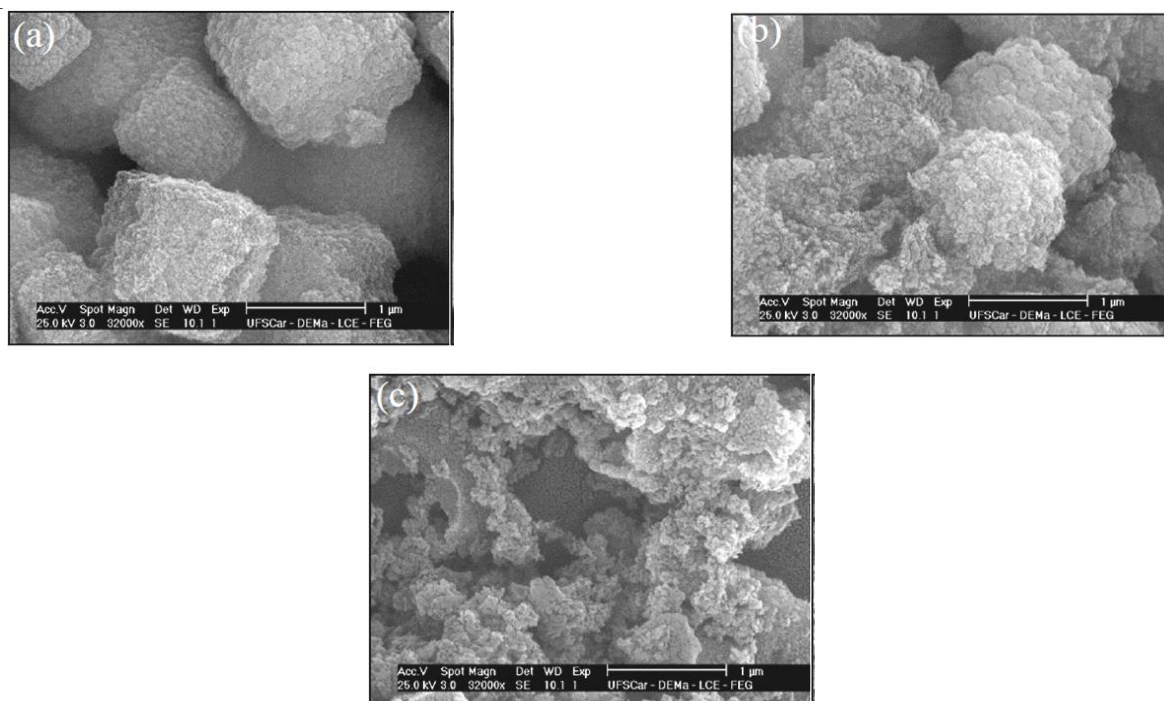
Figura 2.15 – Espectros de ²⁷Al RMN-MAS da ZSM-12: (a) precursora; dessilicalizadas com solução de NaOH: (b) 0,1 mol.L⁻¹; (c) 0,5 mol.L⁻¹ e (d) 1,0 mol.L⁻¹.



Fonte: GIL et al. (2010).

Carvalho (2013) preparou zeólitas ZSM-12 a partir de um gel de síntese de composição molar: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$; $\text{TEAOH}/\text{SiO}_2 = 0,155$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 13$; $\text{OH}/\text{SiO}_2 = 0,155$, tratado termicamente a $160\text{ }^\circ\text{C}$ por 5,5 dias. A zeólita ZSM-12 precursora e as obtidas após tratamento com $\text{NaOH } 0,8\text{ mol.L}^{-1}$ a 45 , 65 e $85\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram morfologia muito similar, com pequenos cristais aglomerados, gerando partículas com formato cúbico e com tamanho médio entre 1 e $2\text{ }\mu\text{m}$. Verificou-se que as amostras dessilicalizadas a 65 e $85\text{ }^\circ\text{C}$ apresentaram fissuras na superfície (Figura 2.16).

Figura 2.16 – Imagens de MEV das amostras: (a) Z12-45-0,8; (b) Z12-65-0,8 e (c) Z12-85-0,8.



Fonte: CARVALHO (2013).

Ainda nesse trabalho, observou-se um aumento progressivo da concentração total de sítios ácidos para as zeólitas ZSM-12 obtidas após tratamento alcalino com NaOH . A autora atribuiu esses resultados, principalmente, à diminuição da razão Si/Al como consequência da extração de Si . Foram realizados testes catalíticos envolvendo reações de craqueamento do cicloexano. Concluiu-se que as zeólitas ZSM-12 mesoporosas apresentaram maior atividade catalítica quando comparadas à zeólita ZSM-12 precursora. Entretanto, o maior rendimento a olefinas leves foi observado para a zeólita ZSM-12 precursora, devido a sua estrutura exclusivamente microporosa que minimiza, por impedimento estérico, as reações bimoleculares de transferência de hidrogênio que conduzem à formação de parafinas.

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritas as metodologias para a preparação e caracterização de zeólitas ZSM-12 obtidas por: (i) cristalização hidrotérmica do gel de síntese e (ii) sua posterior modificação por dessilicalização. Também serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas e a metodologia para a avaliação da zeólita ZSM-12 convencional e daquelas modificadas na reação de craqueamento dos hidrocarbonetos naftênicos: cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano.

3.1 Síntese da zeólita ZSM-12, por cristalização hidrotérmica

A síntese da zeólita ZSM-12 foi realizada com a utilização de sílica-gel (Sigma-Aldrich, 95 %), pseudoboehmita (obtida via tratamento hidrotérmico do hidróxido de alumínio, Synth, 63 %, conforme descrito no Apêndice A), hidróxido de sódio (Sigma-Aldrich, 98 %), cloreto de metiltrietilamônio, MTEACl (Sigma-Aldrich, 97 %) e água destilada.

Foi utilizada a metodologia proposta por Ernst et al. (1987), com modificações. Os reagentes foram misturados de forma a se obter um gel com as seguintes relações molares: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$, $\text{MTEACl}/\text{SiO}_2 = 0,2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 20$; $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,15$. O procedimento de mistura dos reagentes para a preparação dos géis de síntese foi:

- Dissolução do NaOH em 2/3 da água requerida para a síntese;
- Adição da pseudoboehmita, mantida sob agitação à temperatura ambiente por 40 min (solução A);
- Dissolução do MTEACl no restante da água (solução B);
- As soluções A e B foram misturadas mantendo-se o sistema sob agitação à temperatura ambiente por 20 min;
- Adição da sílica-gel, seguida de agitação por 2 h.

Após a preparação do gel, o material foi transferido para um recipiente de teflon revestido com uma autoclave de aço inoxidável e aquecido a 160 °C sob pressão autógena em

condições estáticas. Em seguida, a autoclave foi removida da estufa e resfriada até a temperatura ambiente. O material sólido foi separado por meio de filtração a vácuo, lavado diversas vezes com água destilada até que o pH da água de lavagem ficasse próximo a 7. Em seguida, o material foi seco em estufa a 80 °C por 12 h.

Após a síntese, as zeólitas foram submetidas à calcinação com o objetivo de remover o direcionador orgânico utilizado. Assim, a amostra foi tratada termicamente a 700 °C em mufla sob atmosfera de ar estático durante 6 h. Foi utilizada uma rampa de aquecimento de 5 °C.min⁻¹.

Para obtenção das zeólitas na forma ácida, as amostras de ZSM-12 foram submetidas a dois processos consecutivos de troca iônica a 80 °C por 2 h com uma solução NH₄Cl (≥ 99,5%, Sigma-Aldrich) 1 mol.L⁻¹ (TIAN et al., 2013), usando 20 mL de solução para 1 g de zeólita. Em seguida, as amostras foram secas em estufa por 12 h a 80 °C e calcinadas a 550°C sob atmosfera de ar estático por 10 h (MOCHIZUKI et al., 2012).

Estudou-se a influência do tempo de síntese na cristalinidade da zeólita ZSM-12. A Tabela 3.1 apresenta os tempos avaliados e a nomenclatura das amostras preparadas.

Tabela 3.1 – Tempos utilizados na síntese da zeólita ZSM-12.

Tempo de síntese (h)	Código da amostra
96	HZ12-96
144	HZ12-144

Fonte: Acervo pessoal.

3.1.2 Rendimento de síntese.

O rendimento de síntese foi calculado em base úmida e em base seca, conforme as seguintes Equações:

$$RZ_{úmida} (\%) = \left[\left(\frac{M_{sólido\ obtido}}{M_{total\ da\ mistura\ reacional}} \right) \right] \times 100 \quad (3.1)$$

$$RZ_{seca} (\%) = \left[\left(\frac{M_{sólido\ obtido}}{M_{total\ da\ mistura\ reacional} - M_{água\ na\ mistura\ reacional}} \right) \right] \times 100 \quad (3.2)$$

3.2 Zeólitas ZSM-12 modificadas por dessilicalização via tratamento alcalino

Alguns estudos têm reportado a influência de vários parâmetros no processo de dessilicalização, tais como: natureza química da base empregada, concentração da base, razão zeólita/base, razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, temperatura de operação, tamanho e morfologia dos cristais zeolíticos (SVELLE et al., 2011).

Tendo como base o trabalho de Wei e Smirniotis (2006), nesta tese avaliou-se a influência da concentração de NaOH na dessilicalização das zeólitas ZSM-12 sintetizadas nos tempos indicados na Tabela 3.2. Essas zeólitas ZSM-12, previamente calcinadas, foram tratadas com NaOH 0,2 ou 0,4 mol.L^{-1} a 35 °C por 15 min sob agitação magnética. Utilizaram-se 20 mL de solução de NaOH para cada 1 g de zeólita. Em seguida, a suspensão foi resfriada em banho de gelo até temperatura ambiente e os sólidos foram separados por filtração a vácuo, sendo o filtrado conservado para posterior análise química. O sólido resultante foi lavado com água destilada até que o pH da água de lavagem ficasse próximo a 7, sendo posteriormente seco em estufa a 80 °C durante 2 h. A forma ácida das zeólitas modificadas por tratamento alcalino foi obtida seguindo o procedimento descrito no item 3.1.

A Tabela 3.2 apresenta os parâmetros estudados e a nomenclatura das zeólitas modificadas por tratamento alcalino.

Tabela 3.2 – Parâmetros estudados e nomenclatura das amostras modificadas por tratamento alcalino a 35 °C durante 15 min.

Tempo de síntese (h)	Concentração de NaOH (mol.L^{-1})	Código da amostra
96	0,2	HZ12-96-0,2
96	0,4	HZ12-96-0,4
144	0,2	HZ12-144-0,2
144	0,4	HZ12-144-0,4

Fonte: Acervo pessoal.

Com o objetivo de analisar condições do tratamento alcalino mais severas para obtenção de zeólitas ZSM-12 com alta mesoporosidade, um novo grupo de amostras foi preparado. Neste caso, a zeólita ZSM-12, sintetizada por 96 h e identificada por MZ12-96, foi selecionada para ser submetida ao tratamento alcalino a 80 °C por 30 min com soluções de NaOH 0,5 ou 1,0 mol.L^{-1} . A suspensão foi resfriada em banho de gelo até temperatura

ambiente e os sólidos separados por filtração a vácuo, sendo, em seguida, lavados com água destilada (até que o pH da água de lavagem ficasse próximo a 7) e secos em estufa a 80 °C por 2 h. A forma ácida das zeólitas modificadas por tratamento alcalino foi obtida seguindo o procedimento descrito no item 3.1.

A Tabela 3.3 apresenta os diferentes parâmetros estudados e a nomenclatura das amostras dessilicalizadas sob condições mais severas de tratamento alcalino.

Tabela 3.3 – Parâmetros estudados e nomenclatura das amostras dessilicalizadas a 80 °C durante 30 min sob condições mais severas de tratamento alcalino.

Tempo de síntese (h)	Concentração de NaOH (mol.L ⁻¹)	Código da amostra
96	0,5	MZ12-96-0,5
96	1,0	MZ12-96-1,0

Fonte: Acervo pessoal.

3.2.1 Rendimento do sólido após a dessilicalização

O rendimento do sólido após a dessilicalização foi calculado conforme a Equação 3.3.

$$R(\%) = \left[\left(\frac{M_{\text{sólido obtido após a dessilicalização}}}{M_{\text{zeólita precursora}}} \right) \right] \times 100 \quad (3.3)$$

3.3 Caracterização da zeólita ZSM-12

3.3.1 Análises termogravimétricas (ATG/DTG)

A termogravimetria é a técnica na qual a massa de uma substância é quantificada em função da temperatura, seguindo uma programação controlada. Essa técnica é fundamental para a determinação da temperatura de calcinação mais apropriada para a remoção do direcionador orgânico ocluído nos poros da zeólita ZSM-12 após sua síntese.

A termogravimetria, realizada no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química (DEQ/UFSCar), foi efetuada para as amostras de zeólita ZSM-12 sintetizadas durante 96 ou 144 h. O equipamento utilizado foi ThermalAnalyst 2100 TA

Instruments. Cerca de 9,5 mg da amostra foram aquecidos na temperatura ambiente até atingir 1000 °C, utilizando uma taxa de aquecimento 10 °C.min⁻¹ e um fluxo de ar 40 mL.min⁻¹.

3.3.2 Difractometria de raios X (DRX)

As zeólitas ZSM-12 convencionais e aquelas dessilicalizadas foram analisadas por difratometria de raios X, utilizando um difratômetro Shimadzu - XRD - 6000, operado com uma radiação de CuK, 40 kV, corrente de 30 mA e filtro de Ni. Os dados foram coletados com variação do ângulo (2Θ) entre 5 e 50°, com velocidade de goniômetro de 2°.min⁻¹, passo de 0,02° e tempo de contagem de 1 s por passo. Os difratogramas obtidos permitiram identificar o tipo de estrutura cristalina, verificar a presença ou não de fases contaminantes e determinar a cristalinidade relativa.

A identificação das fases nos difratogramas foi feita por meio do PDF-2 do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) que lista, para cada fase, as posições e intensidades relativas dos picos das fases puras.

Para uma melhor verificação da presença ou não de fases contaminantes, utilizou-se o método de Rietveld, com o qual se realiza um refinamento dos dados de difração de raios X em pó, tomando inicialmente um modelo construído com conhecimento parcial sobre a amostra estudada. A otimização progressiva do modelo deve reproduzir os dados experimentais. A aplicação desse método resolve os problemas de sobreposição dos picos, uma vez que os parâmetros de rede e a estrutura cristalina são utilizados na localização e decomposição destes (SCHMAL, 2011). Assim, os resultados dos refinamentos foram utilizados para determinar os parâmetros de cela unitária das amostras sintetizadas nesse estudo. Além disso, a aplicação deste método permitiu estimar a fração amorfa presente nas amostras. Para isso, fez-se o uso de óxido de ítrio como padrão interno. Nesse caso, o padrão interno deve ser refinado como mais uma fase cristalina. Como o padrão interno é introduzido em uma quantidade conhecida, os cálculos são realizados de forma a fornecer essa mesma quantidade no final de cada ciclo do refinamento. A soma de todas as fases refinadas, incluindo o padrão interno, deverá ser menor do que 100 %. A diferença para 100 % apresentará a proporção de material no sólido analisado. A convergência do refinamento deve ser acompanhada de alguns índices (R_{wp} , χ^2 e R_{Bragg}) que são calculados ao final de cada ciclo, os quais são detalhados no Apêndice B (PAIVA SANTOS, 2009).

Nos refinamentos realizados nessa tese foram utilizados os arquivos CIF (*Crystallographic Information File*) referentes à carta JCPDS 86-2364 para a estrutura MTW,

e para o óxido de ítrio foi utilizado o arquivo CIF, fornecido pelo banco de dados de estruturas cristalinas inorgânicas (*Inorganic Crystal Structure Database – ICSD*).

A cristalinidade relativa é definida de acordo com ASTM (*American Society for Testing and Materials*) para catálise como:

$$CR \% = \frac{\sum I_{obs}}{\sum I_{pad}} \times 100 \quad (3.4)$$

Onde:

I_{obs} : Intensidade integrada dos picos de difração da amostra ($2\Theta \sim 7,4; 7,6; 8,9; 20,9; 23,0$ e $23,3^\circ$);

I_{pad} : Intensidade integrada dos picos de difração da amostra padrão ($2\Theta \sim 7,4; 7,6; 8,9; 20,9; 23,0$ e $23,3^\circ$).

3.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com a finalidade de observar a morfologia, homogeneidade e o tamanho das partículas das zeólitas ZSM-12. As análises foram realizadas em um equipamento FEI MAGELLAN 400 L acoplado com EDX (Energia dispersiva de raios X) no Laboratório de Caracterização Estrutural DEMa/UFSCar.

Na preparação da amostra, aproximadamente 10 mg foram dispersos em álcool isopropílico, e em seguida, submetidos ao tratamento por ultrassom, que provoca a desaglomeração das partículas. Com o auxílio de um conta-gotas, a amostra foi depositada sobre um porta-amostra de alumínio.

3.3.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDX)

A microanálise por raios X fornece informações sobre a composição elementar da amostra, em termos de quantidade e distribuição. É baseada na medida de raios X característicos, emitidos de uma região microscópica da amostra, bombardeada por um feixe de elétrons. As linhas de raios X características são específicas do número atômico e os seus comprimentos de onda podem identificar o elemento que está emitindo radiação (BOTA FILHO et al., 2005).

A amostra em pó foi depositada em um porta-amostra recoberto por uma fita de carbono e analisada no mesmo equipamento descrito no item 3.3.3. Para a quantificação do teor de alumínio e silício foram consideradas três regiões diferentes da amostra.

3.3.5 Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES)

A técnica de ICP-OES é baseada na medida da intensidade da radiação emitida, quando um átomo ou íon excitado pelo plasma retorna ao seu estado fundamental. A excitação da espécie ocorre quando seus elétrons mais externos têm seu nível de energia aumentado, passando do estado fundamental para o excitado. Isso ocorre devido às colisões com elétrons ou íons argônio existentes no plasma. O elétron não é estável em níveis mais altos de energia, portanto retorna a seu estado fundamental, emitindo a energia que foi absorvida, sob a forma de energia luminosa.

Assim, essa técnica foi empregada com o objetivo de determinar os teores de silício e de alumínio presentes no filtrado obtido após o tratamento alcalino das zeólitas ZSM-12. As amostras foram neutralizadas com solução de HNO_3 1 mol.L⁻¹.

A análise experimental foi realizada em um espectrômetro de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente com configuração axial (Vista AX, Varian) no Laboratório de Cerâmicas do Centro de Caracterização de Materiais (DEMa-UFSCar).

Inicialmente, foi realizada uma calibração do instrumento com uma série de soluções com concentrações conhecidas dentro de uma faixa de trabalho pré-estabelecida. Para elaboração da curva de calibração, utilizou-se uma solução padrão de silício (1000 mg.L⁻¹) e de alumínio (1000 mg.L⁻¹). Foram realizadas as leituras no espectrômetro a 250 nm para silício e a 167 nm para alumínio, utilizando todas as soluções anteriores.

A quantificação dos teores de silício e de alumínio desconhecidos do filtrado foi realizada por comparação entre a intensidade de emissão e a concentração obtida com os padrões previamente injetados. As curvas de calibração obtidas nesse estudo estão apresentadas no Apêndice C.

3.3.6 Espectroscopia na região do infravermelho com adsorção de piridina

A adsorção de piridina é utilizada para quantificar e identificar os tipos de sítios ácidos e foi aplicada por Pary na década de 1960, o qual observou que era possível distinguir entre a piridina coordenada ao par de elétrons isolados nos sítios de Lewis e a adsorvida aos sítios de

Bronsted, formando o íon piridinium. A piridina é uma base mais fraca que a amônia, e é geralmente usada, pois reage apenas com os sítios ácidos fortes (SCHMAL, 2011).

Essa técnica foi utilizada com o objetivo de identificar a presença de sítios ácidos de Bronsted e de Lewis, possibilitando avaliar a influência da acidez dos catalisadores nas reações de craqueamento dos hidrocarbonetos naftênicos deste estudo. As análises foram realizadas num espectrômetro Shimadzu, modelo Prestige-21, na faixa de número de onda de 1800 a 1400 cm^{-1} .

Para o estudo da acidez, 50 mg de amostra foram diluídas em KBr e preparadas na forma de pastilhas. Antes das análises por infravermelho, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 300 °C sob fluxo de N_2 (100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por 1 h, sendo em seguida resfriadas a 150°C. Posteriormente, passou-se uma corrente de piridina gasosa diluída em N_2 (100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por 1 h. Na sequência, foi alimentado um fluxo de N_2 (100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) para retirada da piridina fisicamente adsorvida.

3.3.7 Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP- NH_3)

Esta técnica é uma caracterização superficial de catalisadores e serve para determinar qualitativa e quantitativamente as moléculas quimicamente adsorvidas sobre um catalisador (SCHMAL, 2011).

Neste estudo, a acidez das zeólitas foi medida em um equipamento Micromeritics modelo AutoChem II. Uma quantidade de 100 mg de amostra foi submetida previamente a um tratamento térmico sob fluxo de hélio (30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) a 550 °C por 30 min, sendo em seguida resfriada a 120 °C. A corrente de hélio foi mantida nessa temperatura por 60 min. A amônia (20 kPa) foi introduzida no sistema, passando-se um fluxo de uma mistura de 10% de amônia em hélio (30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$) por 30 min. Após a saturação, passou-se hélio na amostra por 1 h para a remoção de excesso de amônia. Por fim, a amostra foi aquecida a uma taxa de 10 $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até 550 °C sob fluxo de hélio (30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$). A quantidade de amônia desorvida foi calculada a partir da curva de calibração previamente realizada.

3.3.8 Ressonância magnética nuclear no estado sólido do núcleo ^{27}Al com rotação no ângulo mágico (^{27}Al RMN-MAS)

A técnica de ^{27}Al RMN-MAS foi utilizada para caracterizar a coordenação dos átomos de alumínio presentes nas zeólitas ZSM-12. Geralmente, os espectros de ^{27}Al RMN

MAS de zeólitas apresentam picos em torno de 0 ppm, referentes à presença de alumínio em coordenação octaédrica (alumínio extra-rede) e picos entre 50 e 65 ppm, atribuídos à presença de alumínio em coordenação tetraédrica (alumínio de rede) (GIANNETTO, 1990).

As análises de ^{27}Al RMN-MAS foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade Federal de Goiás (IQ-UFG) em um espectômetro Bruker Avance III 500 à temperatura ambiente, utilizando uma frequência de ressonância de 130,31 MHz e uma sonda de 4 mm. Utilizou-se uma solução de nitrato de alumínio como referência, pulso de 0,6 μs , tempo de repetição de 0,5 s e uma frequência de rotação de 7 kHz.

3.3.9 Fisissorção de nitrogênio

A técnica de fisissorção de nitrogênio é utilizada para a determinação da área superficial específica e do volume de poros. A caracterização dessas propriedades texturais é importante para explicar a atividade e seletividade da reação de craqueamento deste estudo.

O volume de microporos e a área superficial externa das zeólitas ZSM-12 foram obtidos pelo método t-plot, utilizando dados de adsorção de nitrogênio obtidos num equipamento ASAP 2020 Micromeritics, operando com nitrogênio a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$. As zeólitas, na sua forma ácida, foram submetidas a um pré-tratamento a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ sob vácuo por 2 h, com o objetivo de remover a umidade e gases fisicamente adsorvidos na sua superfície. Em seguida, a amostra foi transferida para a unidade de adsorção, na qual o nitrogênio líquido entra em contato com a amostra a pressões relativas (P/P_0) variadas, na faixa em que o fenômeno de adsorção acontece. (CIOLA, 1981). A distribuição do tamanho do poro dos sólidos foi obtida por meio da isoterma de dessorção, calculada pelo modelo BJH (Barret-Joyner-Halenda).

3.4 Avaliação catalítica

Para a determinação das condições reacionais no craqueamento catalítico dos hidrocarbonetos naftênicos cicloexano ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich), metil-cicloexano ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich) e etil-cicloexano ($\geq 99,5\%$, Sigma-Aldrich), foram realizados estudos prévios do comportamento do sistema somente com reagente, sem o uso de catalisador, para a avaliação do craqueamento térmico. Os testes ocorreram com a injeção de reagente no reator vazio em uma faixa de temperatura compreendida entre 400 e $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Verificou-se que o craqueamento térmico não ocorreu apreciavelmente na faixa de temperatura estudada.

3.4.1 Unidade experimental

O reator utilizado para os testes de craqueamento teve sua estrutura feita em vidro borossilicato com anéis de vedação. Para cada teste de craqueamento catalítico, o reagente foi alimentado no vaporizador através de uma bomba dosadora (KdScientific – 781100 – H₂ 50/60). O nitrogênio (White Martins, 99,99 %), utilizado como gás de arraste, foi alimentado continuamente. O ajuste da vazão de gás nitrogênio foi feito com auxílio de uma válvula agulha. A verificação da vazão foi feita por meio de um cronômetro e um medidor de bolhas.

O aquecimento do reator foi realizado por um forno elétrico produzido pela empresa MAITEC/INTI. A linha de saída do reator foi isolada com uma manta de lã e aquecida a uma temperatura de 200 °C, por meio de uma resistência elétrica, com controlador de temperatura para evitar a condensação dos produtos na saída do reator e, então, foi conectada a válvula pneumática do cromatógrafo a gás (Shimadzu, GC – 2010). A separação dos produtos da reação foi realizada com auxílio de uma coluna capilar Al/KCl (0,53 mm de diâmetro e 30 m de comprimento).

Os produtos formados foram analisados utilizando um detector de ionização de chama (FID), identificados e quantificados por um espectrômetro de massas (Shimadzu QD 2010 Plus). A Tabela 3.4 apresenta as condições empregadas na análise cromatográfica para os diferentes reagentes utilizados no estudo.

Tabela 3.4 – Condições de análise cromatográfica.

Reagente	Temperatura do injetor (°C)	Temperatura do detector (°C)	Temperatura da interface (°C)
Cicloexano	150	180	150
Metil-cicloexano	150	180	150
Etil-cicloexano	200	180	180

Fonte: Acervo pessoal.

A coluna foi estabilizada a 60 °C. Fez-se uma programação térmica diferente para cada reagente, como mostrado na Tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Programação da temperatura da coluna cromatográfica.

Reagente	Taxa de aquecimento (°C.min ⁻¹)	Temperatura (°C)	Tempo de permanência (min)
Cicloexano	-	60	4,5
	6	150	2,0
Metil-cicloexano	-	60	4,5
	6	170	5,0
Etil-cicloexano	-	60	4,5
		180	10,0

Fonte: Acervo pessoal.

Os ensaios foram realizados utilizando-se 0,2 g de catalisador, diluídos em 0,2 g de carvão de silício (70 mesh). A velocidade espacial (*Weight Hourly Space Velocity - WHSV*), definida como a razão entre o fluxo mássico de reagente e a massa do catalisador, foi calculada para cada um dos reagentes. Assim, mantendo-se constante a vazão de alimentação (0,40 mL.h⁻¹), tem-se como velocidade espacial: 1,558 h⁻¹ para o cicloexano, 1,540 h⁻¹ para o metil-cicloexano e 1,576 h⁻¹ para o etil-cicloexano.

Pelo método de normalização interna, considera-se que a área total dos picos é proporcional à massa total da mistura, e que a área de cada pico é proporcional à massa de constituinte que o produziu (CIOLA, 1973).

Assim, nesta tese, considerou-se que a porcentagem em massa de cada constituinte será sua área dividida pelo somatório das áreas, multiplicado por cem. A conversão do reagente, o rendimento e seletividade a um produto particular foram determinados por um balanço molar de carbono, como indicado nas Equações a seguir:

$$C (\%) = 100 \left[\frac{(n_r - n_p)}{n_r} \right] \quad (3.7)$$

$$R (\%) = 100 \left(\frac{n_{pi}}{n_r} \right) \quad (3.8)$$

$$S (\%) = 100 \left[\frac{n_{pi}}{(n_r - n_p)} \right] \quad (3.9)$$

Onde:

n_r : número de moles de carbono na alimentação;

n_p : número de moles de carbono no efluente;

n_{pi} : número de moles de carbono no produto particular.

Vale ressaltar que o cálculo da conversão pela Equação 3.7 representa uma aproximação, visto que não se considera a formação de coque sobre o catalisador.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo está dividido em três secções. A primeira aborda os resultados das caracterizações das zeólitas ZSM-12 preparadas pelo método de cristalização hidrotérmica do gel de síntese. Na segunda, são apresentados os resultados das caracterizações das zeólitas ZSM-12 modificadas em diferentes condições de tratamento alcalino. A terceira secção compreende os resultados da análise das condições de tratamento alcalino mais severas para obtenção de zeólitas ZSM-12 micro-mesoporosas. O final das últimas secções refere-se à avaliação do comportamento catalítico das zeólitas ZSM-12 nas reações de craqueamento dos hidrocarbonetos naftênicos: cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano.

4.1 Zeólitas ZSM-12 obtidas por tratamento hidrotérmico

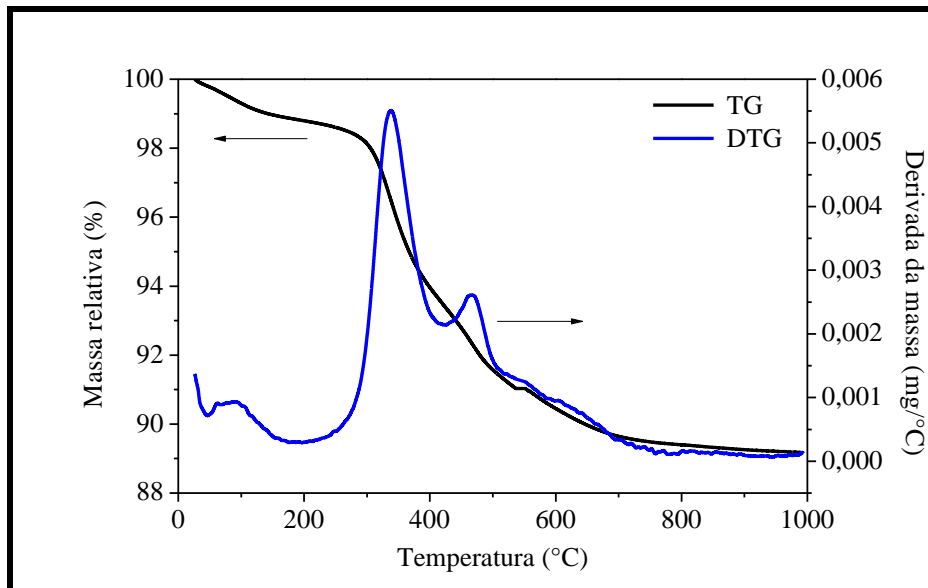
Nesse estudo, a composição da mistura reacional foi selecionada de modo a gerar materiais com razão nominal Si/Al igual a 40. Avaliou-se a cristalização das zeólitas ZSM-12 a 160 °C, durante 96 h ou 144 h.

4.1.1 Análises termogravimétricas (ATG/DTG)

Nas Figuras 4.1 e 4.2 estão apresentados os resultados das análises termogravimétricas, sob atmosfera oxidante, das zeólitas identificadas como HZ12-96 e HZ12-144.

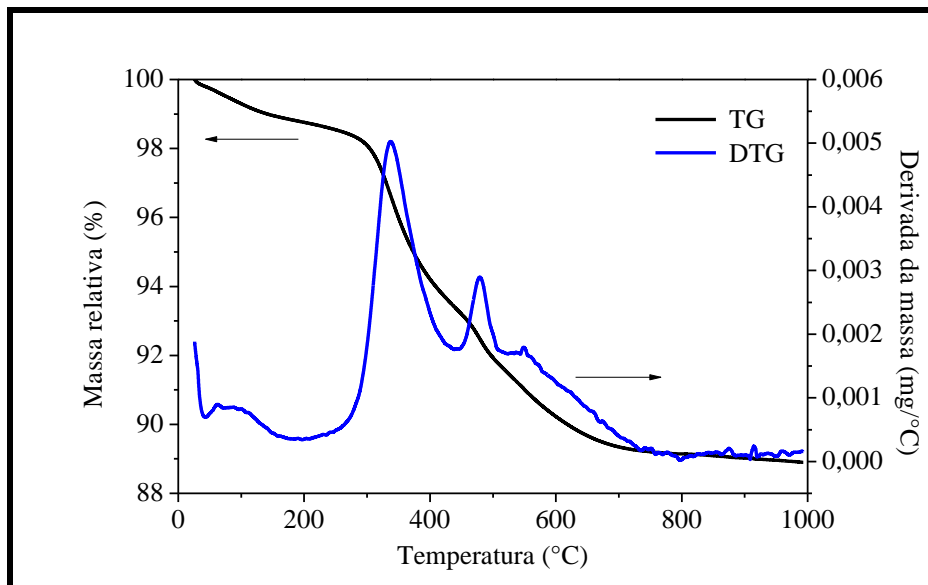
O perfil da curva DTG é semelhante para ambas as zeólitas analisadas e apresenta três etapas principais de perda de massa. A perda na faixa de temperatura entre 30 °C e 150 °C é de aproximadamente 1,04%, e é atribuída à dessorção de água. Adicionalmente, as perdas de massas nas faixas de temperatura entre 150-412 °C e 412-700 °C são de aproximadamente 5,31 % e 4 %, respectivamente. Essas duas últimas etapas são atribuídas à decomposição de cátions MTEA⁺, ocluídos nos poros, e de cátions MTEA⁺, fortemente aderidos à superfície do material cristalino. Tal interpretação foi proposta com base na semelhança dos resultados apresentados por Araujo et al. (2005) para a ZSM-12 com razão molar Si/Al igual a 40.

Figura 4.1 – Curva termogravimétrica e derivada da massa da zeólita HZ12-96 não-calcinada, mostrando a remoção do cátion MTEA^+ da estrutura da zeólita ZSM-12.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.2 – Curva termogravimétrica e derivada da massa da zeólita HZ12-144 não-calcinada, mostrando a remoção do cátion MTEA^+ da estrutura da zeólita ZSM-12.



Fonte: Acervo pessoal.

Com base nesses resultados e considerando o procedimento de Ernst et al. (1987), as amostras de ZSM-12 sintetizadas foram calcinadas a 700 °C, cuja descrição foi relatada no item 3.1.

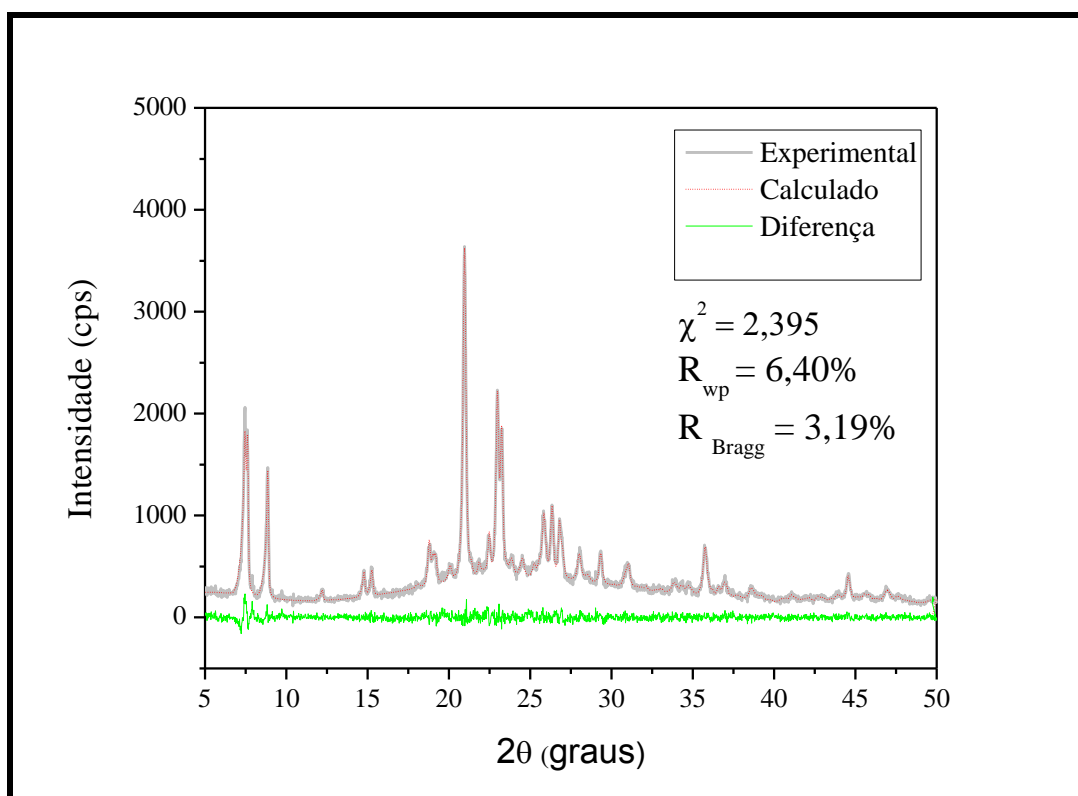
4.1.2 Difratometria de raios X (DRX)

A confirmação das fases das amostras sintetizadas no estudo foi feita por meio do refinamento de Rietveld. É conhecido na literatura que esse método é muito utilizado para identificar e quantificar fases presentes num sistema policristalino multifásico (YOUNG, 1982).

As Figuras 4.3 e 4.4 apresentam os difratogramas de raios X das zeólitas HZ12-96 e HZ12-144, respectivamente. Os sólidos formados, após a etapa de cristalização, apresentam nos difratogramas de raios X, picos principais nos ângulos 2θ de $7,4^\circ$; $7,6^\circ$; $8,9^\circ$; $20,9^\circ$; $23,0^\circ$ e $23,3^\circ$, que são atribuídos a materiais com estrutura cristalina do tipo MTW da zeólita ZSM-12 (TREACY et al., 1996).

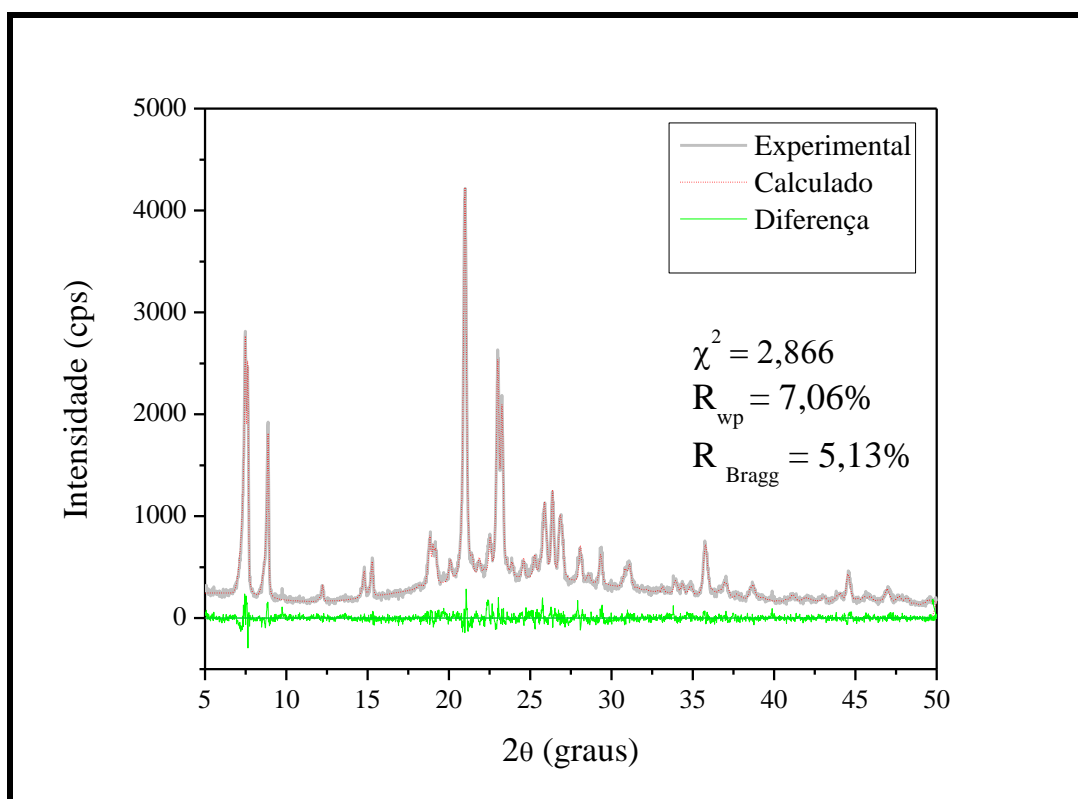
Constata-se da Figura 4.3 que a estrutura MTW se forma com apenas 96 h de tratamento hidrotérmico. A verificação da influência de um menor tempo de cristalização da zeólita ZSM-12 faz com que as amostras em estudo não sejam submetidas a tempos longos, o que pode favorecer a presença de fases contaminantes (SANHOOD et al., 2014).

Figura 4.3 – Difratogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da zeólita HZ12-96.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.4 – Difratomogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld da zeólita HZ12-144.



Fonte: Acervo pessoal.

A pureza de fase pela aplicação do refinamento de Rietveld foi confirmada para ambas as zeólitas. Os indicadores do refinamento de Rietveld e a observação da curva diferença mostram a qualidade do refinamento realizado no estudo (TOBY, 2006). O Apêndice B apresenta de forma detalhada o significado dos indicadores e suas respectivas fórmulas.

O difratograma de raios X da Figura 4.4 correspondente à amostra HZ12-144 (a que apresentou o maior valor da somatória das áreas dos picos principais anteriormente especificados) foi selecionado como amostra padrão para referenciar o grau de cristalinidade 100 % (ASTM D3906-03, 2013). Essa amostra padrão foi sintetizada hidrotermicamente, utilizando a mistura reacional de composição: $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$, $\text{MTEACl}/\text{SiO}_2 = 0,2$; $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 20$; $\text{OH}^-/\text{SiO}_2 = 0,15$ e cristalizada a 160 °C durante 144h.

Na Tabela 4.1 estão apresentados os principais parâmetros relacionados à síntese das zeólitas do estudo.

Tabela 4.1 – Principais parâmetros de síntese das zeólitas HZ12-96 e HZ12-144.

Amostra	Cristalinidade Relativa (%)	Rendimento do sólido		Razão atômica Si/Al	
		RZ _{úmida} (%)	RZ _{seca} (%)	Nominal	Experimental
HZ12-96	83	12,0	53,7	40	42
HZ12-144	100	12,3	54,7	40	38

Fonte: Acervo pessoal.

Verifica-se na Tabela 4.1 que a estrutura obtida com tempo menor de tratamento hidrotérmico apresenta cristalinidade relativa em torno de 83%. Tal fato pode ser explicado pelo difratograma de raios X desse material, o qual exibe picos de menor intensidade e maior desvio de linha de base quando comparado à amostra HZ12-144, selecionada como padrão.

Os rendimentos das amostras, calculados em base úmida e seca, são bastante próximos. Esses resultados já eram esperados, pois a composição da mistura reacional manteve-se constante para as duas amostras, com variação apenas do tempo de cristalização.

Os dados da composição química, determinado por EDX, mostram que a razão Si/Al dos sólidos obtidos após a cristalização é próxima à razão nominal (Si/Al = 40) do gel de síntese, indicando a eficiência do processo de cristalização (GOPAL et al., 2001). Pela análise química, constata-se que 144 h de cristalização favoreceu a incorporação de alumínio, pois a razão Si/Al da amostra diminuiu de 42 para 38.

A determinação da quantidade de material amorfo é de grande importância para as propriedades catalíticas, por isso realizou-se refinamento de Rietveld nas amostras em estudo. Para a realização dessa análise, utilizou-se óxido de ítrio como padrão interno. O óxido de ítrio é perfeitamente cristalino, não apresenta picos de difração em posições semelhantes à amostra original e é de fácil refinamento.

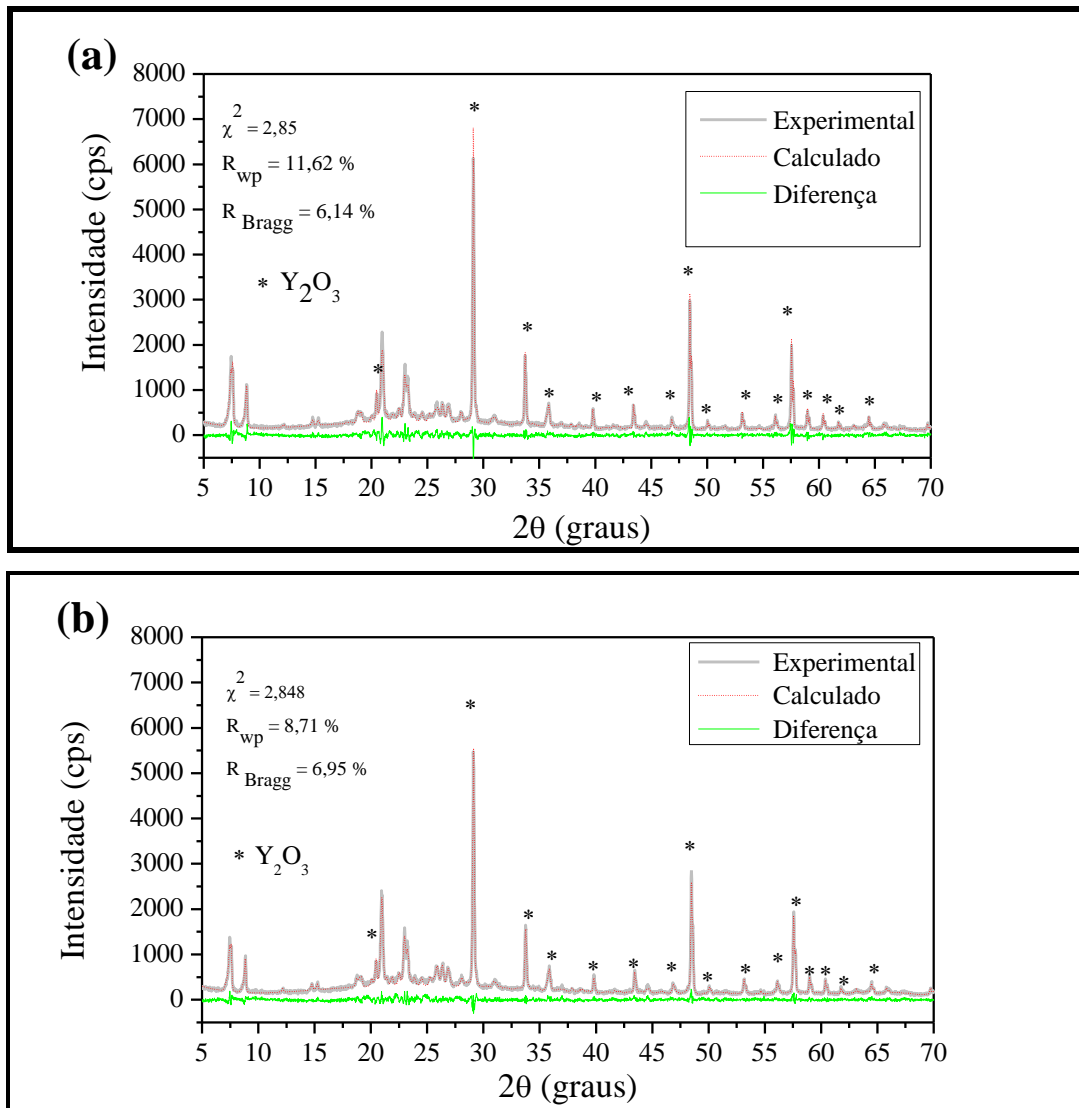
Na Tabela 4.2 estão os resultados da quantificação das fases do estudo. A análise quantitativa de fases revela que a quantidade de fase amorfa é maior na zeólita ZSM-12 preparada em menor tempo de cristalização, confirmando para essa amostra a sua menor cristalinidade relativa. Os refinamentos realizados para estimar a quantidade de fase amorfa das amostras HZ12-96 e HZ12-144 apresentaram satisfatórios valores de índices de qualidade, como indicado nos gráficos das Figuras 4.5 e 4.6. A qualidade dos refinamentos também pode ser observada diretamente nos gráficos por meio do exame da curva diferença (TOBY, 2006).

Tabela 4.2 – Quantificação das fases das amostras pelo método de Rietveld, com adição de óxido de ítrio.

Fase	Quantificação (% massa)	
	HZ12-96	HZ12-144
ZSM-12	62,5	78,7
Y ₂ O ₃	21,5	18,8
Amorfo	16,0	2,5

Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.5 – Difratogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld das zeólitas: (a) HZ12-96 e (b) HZ12-144, com adição de óxido de ítrio.



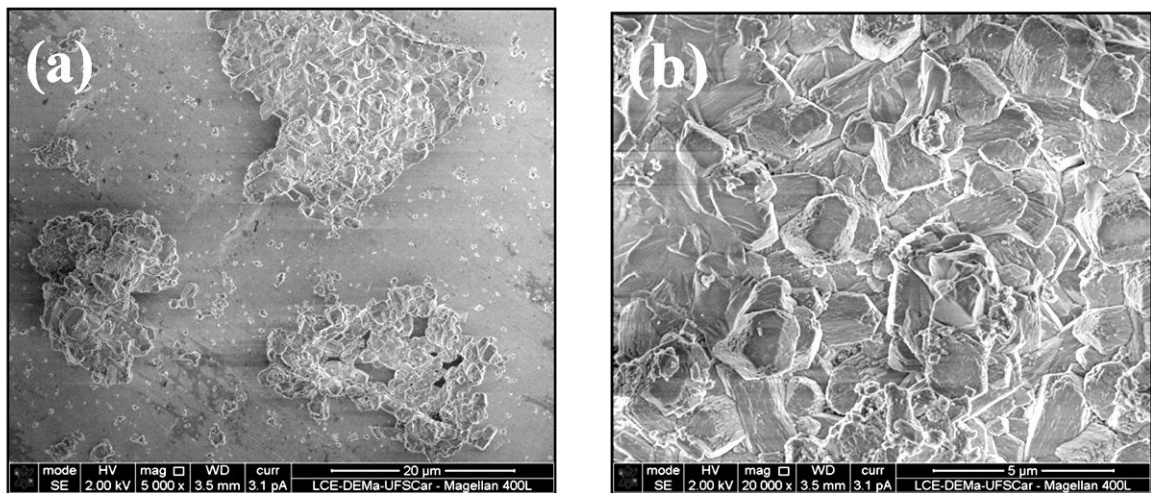
Fonte: Acervo pessoal.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de MEV foi utilizada para determinar a morfologia e o tamanho das partículas das zeólitas ZSM-12 preparadas em diferentes tempos de cristalização.

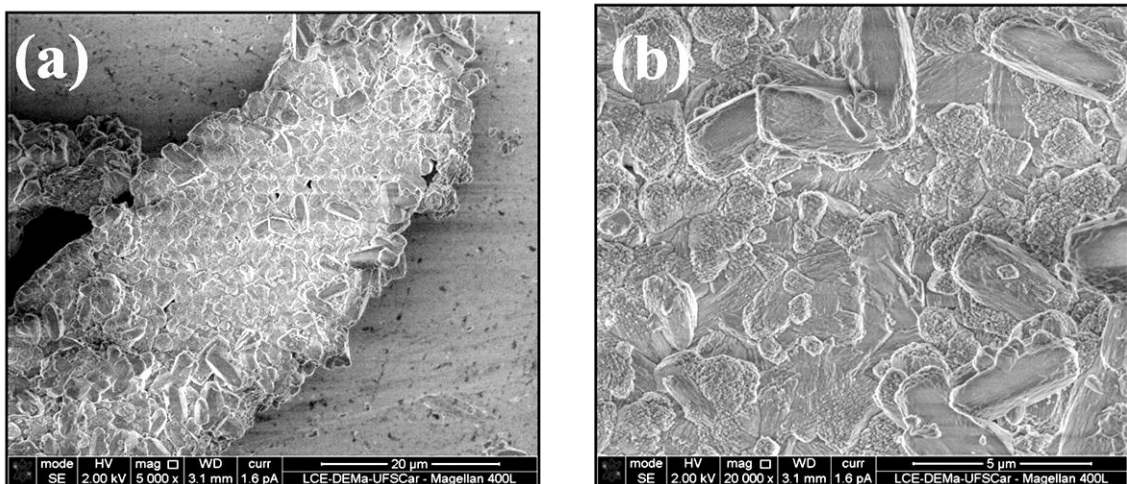
Nas Figuras 4.6 e 4.7 podem-se visualizar as imagens MEV das zeólitas HZ12-96 e HZ12-144, respectivamente. De modo geral, os materiais sintetizados são policristalinos, formados por muitos “grãos”. Para todas as amostras analisadas, verifica-se a presença de fase cristalina e fração amorfa, que tende a diminuir com o aumento do tempo de cristalização. Esses resultados corroboram as análises de DRX.

Figura 4.6 – Imagens MEV da zeólita HZ12-96. Ampliação: (a) 5000; (b) 20000.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.7 – Imagens MEV da zeólita HZ12-144. Ampliação: (a) 5000; (b) 20000.



Fonte: Acervo pessoal.

Para a zeólita HZ12-96, as partículas se aglomeram e não apresentam uma morfologia bem definida. Notam-se diferenças na organização e no tamanho das partículas dessa zeólita em relação à zeólita HZ12-144.

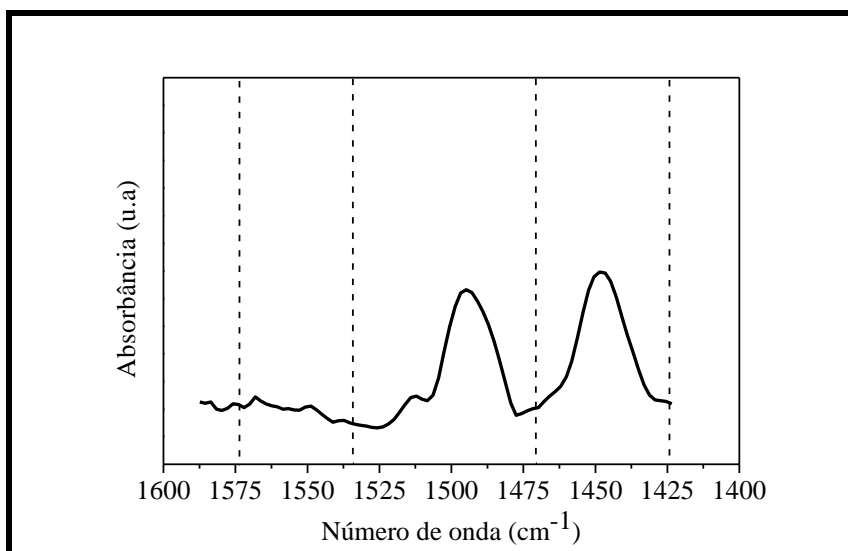
As partículas da zeólita HZ12-144 apresentam formato prismático, formando aglomerados, o que é coincidente com o trabalho de WU et al. (2010). Essas partículas apresentam contornos mais definidos do que aquelas preparadas em menor tempo de cristalização. Os resultados mostram que as partículas das amostras sintetizadas em 144 h são relativamente grandes em relação às sintetizadas em 96 h e apresentam tamanhos da ordem de 3,6-6,9 μm . Resultados similares foram observados por WU et al. (2010) e por Ernst et al. (1987).

4.1.4 Espectroscopia na região do infravermelho

É de grande importância para o presente estudo avaliar a influência da acidez dos materiais sintetizados para, assim, utilizá-los nas reações de craqueamento de hidrocarbonetos naftênicos que são catalisados por sítios ácidos. Para esta análise, utilizou-se piridina como molécula sonda. A piridina é capaz de interagir com os sítios ácidos de Bronsted e de Lewis, que absorvem em frequências diferentes na região do infravermelho (SCHMAL, 2011).

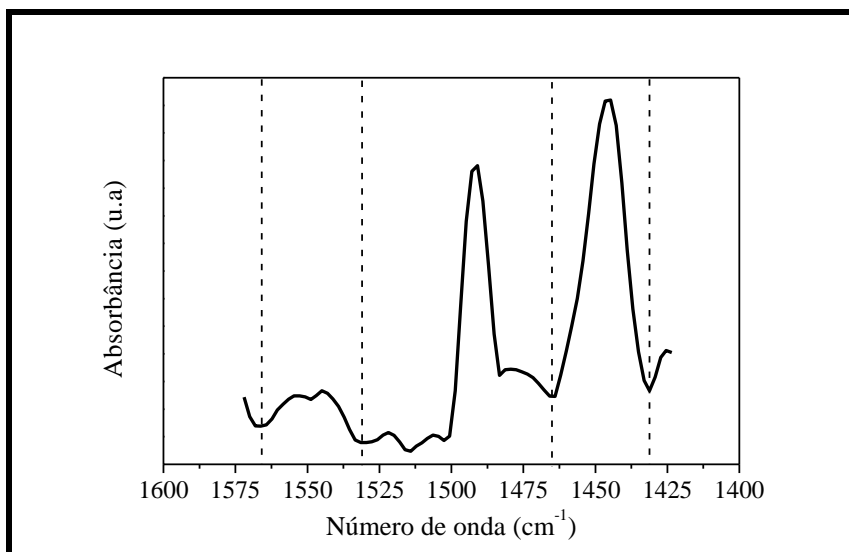
Os espectros de infravermelho com piridina adsorvida obtidos para as zeólitas HZ12-96 e HZ12-144 são mostrados nas Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente.

Figura 4.8– Espectro de infravermelho da zeólita HZ12-96 após adsorção de piridina.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.9– Espectro de infravermelho da zeólita HZ12-144 após adsorção de piridina.



Fonte: Acervo pessoal.

Esses espectros mostram bandas na faixa de número de onda entre 1463-1423 cm^{-1} , que é característico de sítios ácidos de Lewis, e na faixa de número de onda entre 1566-1531 cm^{-1} , característico de sítios de Bronsted (WU et al., 2010; WEI E SMIRNIOTIS, 2006). Para ambas as amostras, é possível distinguir a piridina coordenada ao par de elétrons isolado nos sítios de Lewis e a adsorvida aos sítios de Bronsted, formando o íon piridinium (PyH^+). A intensidade da banda a 1450 cm^{-1} é substancialmente maior para a amostra HZ12-144, indicando uma maior concentração de sítios ácidos de Lewis para esse material quando comparada à amostra HZ12-96. Observa-se também que o espectro de infravermelho da amostra HZ12-144 é caracterizado por uma banda de menor intensidade e moderadamente larga entre 1566-1531 cm^{-1} , demonstrando a presença de sítios ácidos de Bronsted. Enquanto a amostra HZ12-96 apresenta uma banda proeminente em 1566-1531 cm^{-1} , indicando uma menor concentração de sítios ácidos de Bronsted.

De modo geral, as amostras analisadas por espectroscopia na região do infravermelho demonstram que o tempo de cristalização afeta a concentração de sítios ácidos das zeólitas. Esses resultados indicam que o método de síntese empregado neste trabalho foi efetivo para a obtenção de zeólitas ZSM-12 com propriedades ácidas importantes para uso nas reações de craqueamento.

4.2 Modificação pós-síntese das zeólitas ZSM-12 por dessilicalização

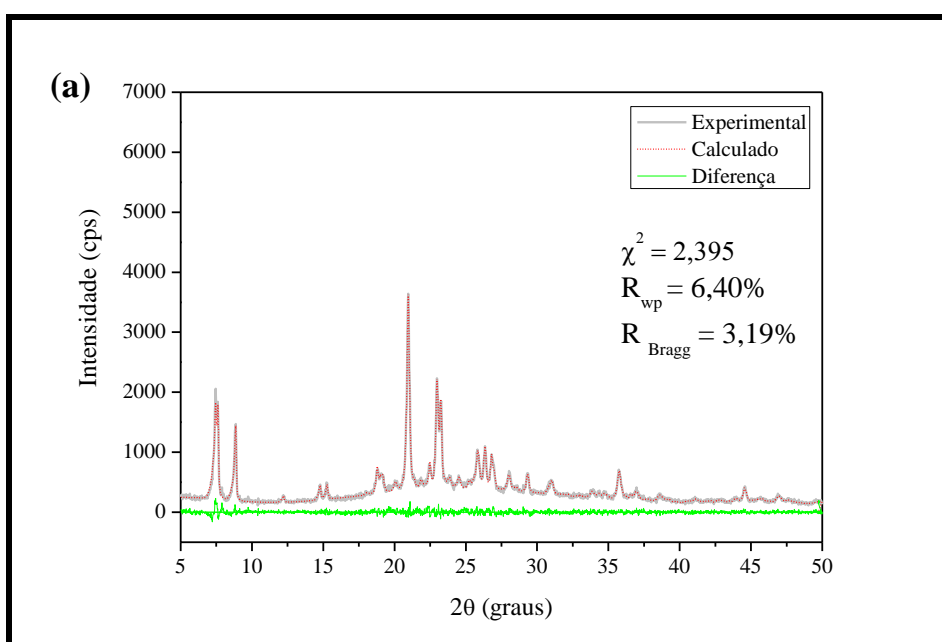
Na tentativa de desenvolver uma metodologia de síntese capaz de gerar mesoporos nas zeólitas ZSM-12, estudou-se a modificação pós-síntese das zeólitas ZSM-12 sintetizadas em 96 h ou 144 h, já descritas na secção anterior. Antes do tratamento, as amostras foram calcinadas e a influência da concentração da solução alcalina (NaOH) foi avaliada para cada grupo de materiais, preparados em diferentes tempos de cristalização.

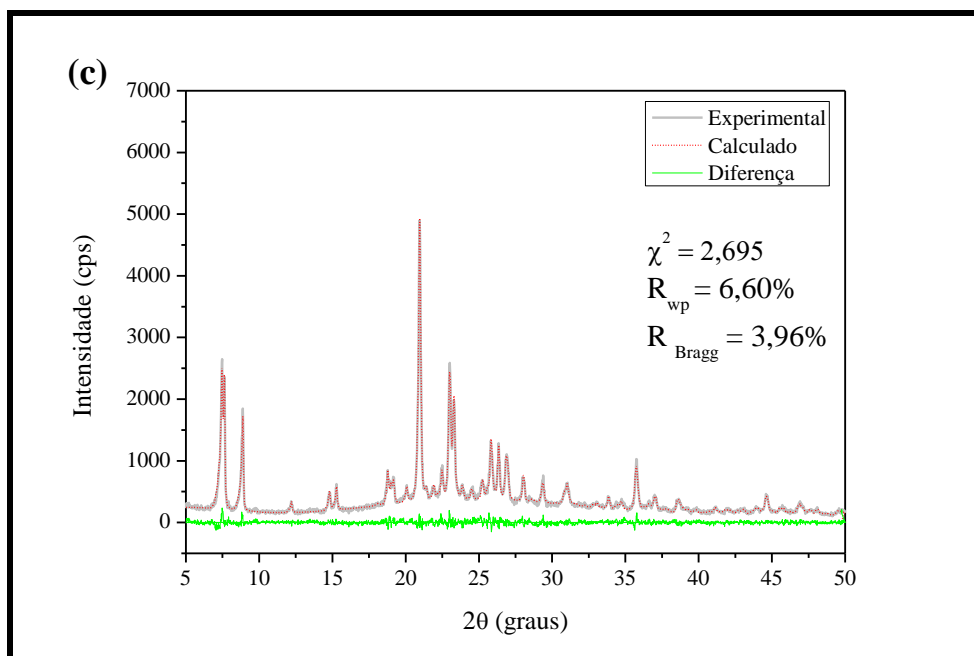
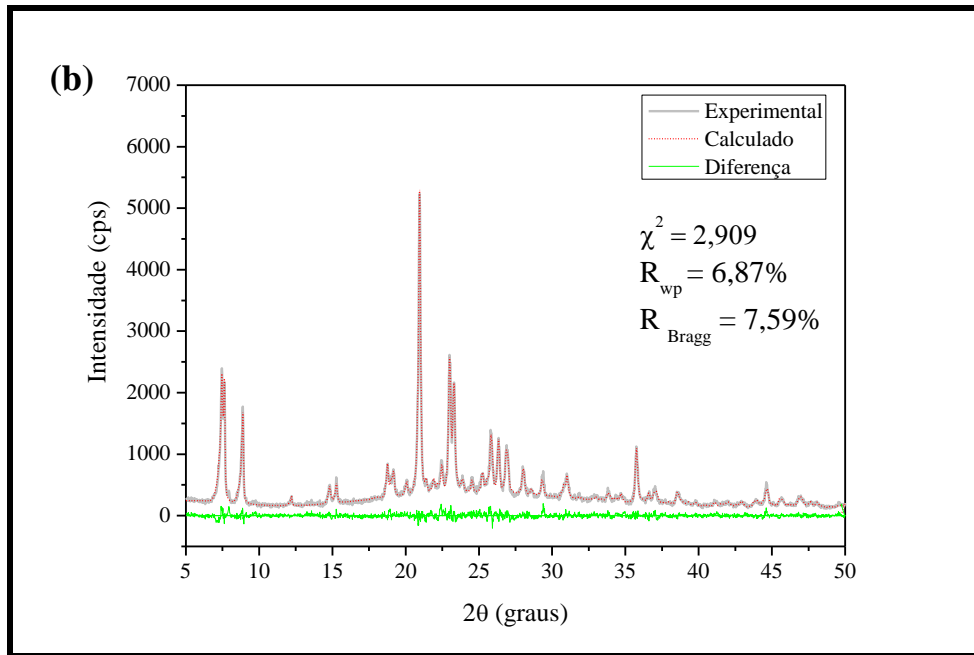
Segundo a literatura, esse método de tratamento gera materiais que podem diminuir às restrições de difusão de moléculas volumosas até os sítios ativos do catalisador, favorecendo o rendimento e seletividade a produtos nos variados processos de refino (SCHMIDT et al., 2000; JANSSEN et al., 2003; CHOI et al., 2006).

4.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

Nas Figuras 4.10 e 4.11 são mostrados os difratogramas das zeólitas HZ12-96 e HZ12-144, na forma protônica, tratadas com solução de NaOH 0,2 mol.L⁻¹ ou 0,4 mol.L⁻¹, a 35 °C por 15 min.

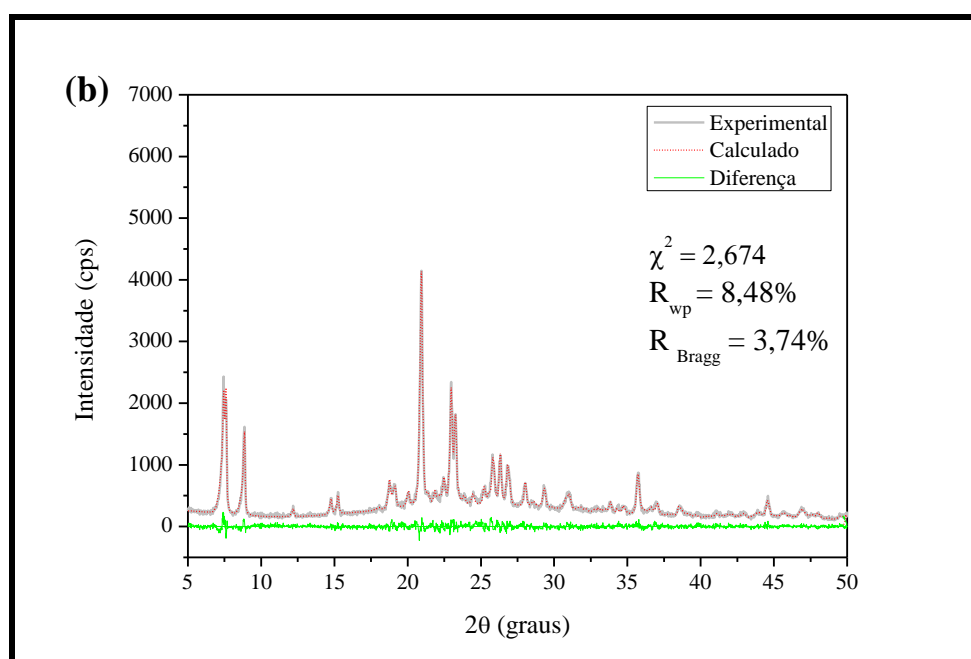
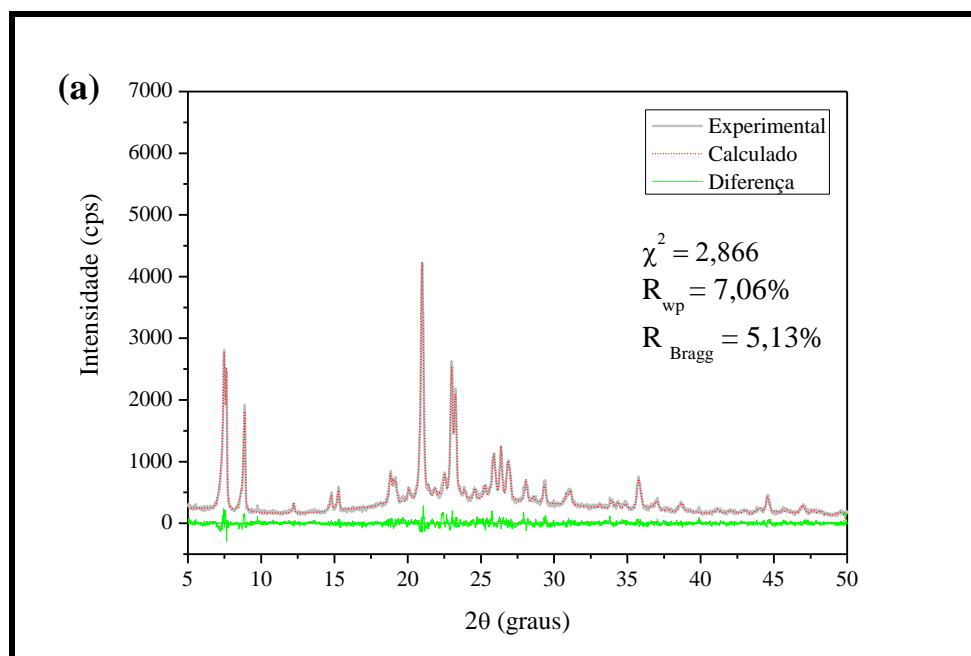
Figura 4.10 – Difratomogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld das zeólitas HZ12-96: (a) precursora e submetidas ao tratamento com solução de NaOH em: (b) 0,2 mol.L⁻¹ e (c) 0,4 mol.L⁻¹ a 35 °C por 15 min.

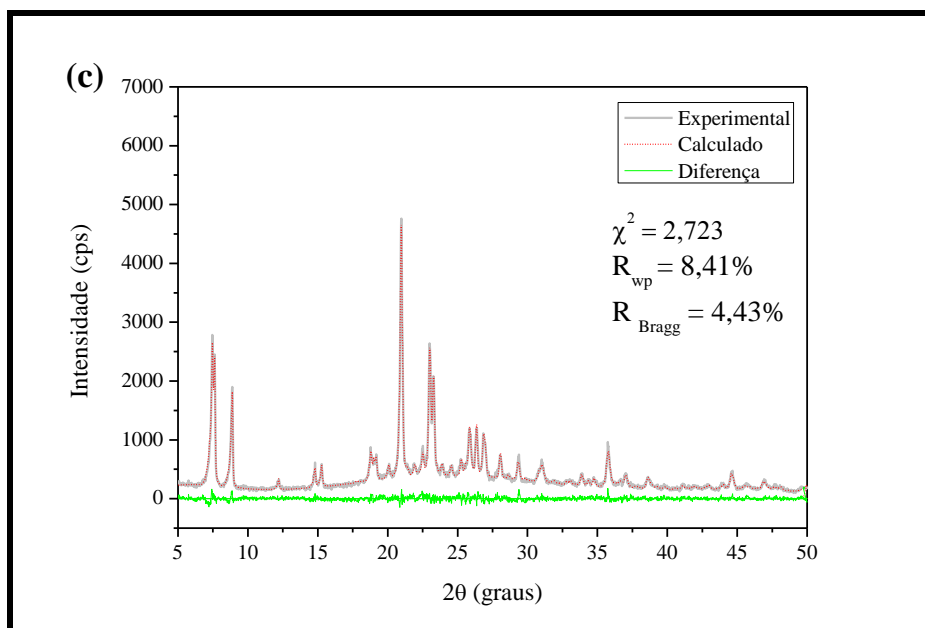




Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.11 – Difratogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld das zeólitas HZ12-144: (a) precursora e submetidas ao tratamento com solução de NaOH em: (b) 0,2 mol.L⁻¹ e (c) 0,4 mol.L⁻¹ a 35 °C por 15 min.





Fonte: Acervo pessoal.

Os resultados confirmam a pureza da fase pela aplicação do refinamento de Rietveld e mostram que a estrutura MTW é preservada mesmo quando o tratamento alcalino é realizado em maior concentração de NaOH, independente do tempo de cristalização.

Para ambas as séries de zeólitas, observa-se que após o tratamento com NaOH, ocorre elevação na intensidade nos picos de difração, exceto para a amostra HZ12-144 submetida ao tratamento com solução de NaOH $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min, a qual apresenta praticamente picos de mesma intensidade que a amostra precursora. Tal comportamento pode ser atribuído a dissolução da fração amorfa presente nas amostras, conforme determinado pelo refinamento de Rietveld (ver Tabela 4.2) e também verificado por meio da análise de MEV que serão apresentadas no item 4.2.3.

Na Tabela 4.3 estão apresentados os principais parâmetros envolvidos na síntese das zeólitas ZSM-12 antes e após o tratamento alcalino empregado nesse estudo. Os rendimentos após tratamento alcalino definido como a razão entre a massa de sólido obtido após a dessilicalização e a massa da zeólita precursora apresentam diferentes valores para ambas as séries. Constata-se uma pequena diminuição nos rendimentos quando as amostras são submetidas a condições mais severas de tratamento alcalino, sugerindo que ocorreu uma maior extração de silício (e de alumínio) da estrutura zeolítica e por consequente perda de massa para esses materiais. Pelas análises de ICP-OES, os teores de Si e Al foram medidos para os filtrados obtidos após o processo de dessilicalização. Os resultados revelam um ligeiro aumento no teor de Si, quando a concentração de NaOH é duplicada. Adicionalmente,

observa-se uma baixa concentração de alumínio. Entretanto, pelas condições de tratamento alcalino empregados nesse estudo, sugere-se que a formação de mesoporos está diretamente relacionada à extração preferencial dos átomos de silício da rede cristalina. Esses resultados estão em concordância com os trabalhos publicados por Bonnila et al. (2009) e Pérez-Ramírez et al. (2009) para as estruturas FER e MFI, respectivamente. Verifica-se também na Tabela 4.3 que houve uma diminuição na razão Si/Al do filtrado quando as zeólitas HZ12-96 e HZ12-144 são submetidas ao tratamento com solução de 0,4 mol.L⁻¹ a 35 °C por 15 min, sugerindo que foi removido uma considerável quantidade de espécies de alumínio da rede cristalina.

Tabela 4.3 – Parâmetros envolvidos na síntese das zeólitas ZSM-12 antes e após o tratamento alcalino.

Amostra	CR ^a (%)	R ^b (%)	Perda de Massa (%)	[Si] filtrado (mg.L ⁻¹)	[Al] filtrado (mg.L ⁻¹)	Si/Al filtrado (mol.mol ⁻¹)
HZ12-96	100	-	-	-	-	-
HZ12-96-0,2	112	86	14	44	0,9	47,6
HZ12-96-0,4	110	83	17	50	1,7	28,4
HZ12-144	100	-	-	-	-	-
HZ12-144-0,2	99	81	19	42	1,0	40,5
HZ12-144-0,4	107	73	27	50	2,3	21,0

^a CR: Cristalinidade relativa.

^b R: rendimento de sólidos.

Fonte: Acervo pessoal.

As mudanças estruturais resultantes do tratamento alcalino empregado nesse estudo foram analisadas por meio dos parâmetros cristalográficos, determinados pelo refinamento de Rietveld para cada amostra, conforme apresentado na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Parâmetros cristalográficos obtidos por meio do refinamento de Rietveld.

Amostra	Parâmetros de rede				
	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (°)	V (nm ³)
HZ12-96	2,492	0,501	2,438	108,00	2,898
HZ12-96-0,2	2,493	0,502	2,436	107,82	2,902
HZ12-96-0,4	2,491	0,501	2,436	107,86	2,898
HZ12-144	2,488	0,501	2,438	108,02	2,892
HZ12-144-0,2	2,490	0,502	2,437	107,89	2,899
HZ12-144-0,4	2,488	0,501	2,436	107,91	2,894

Fonte: Acervo pessoal.

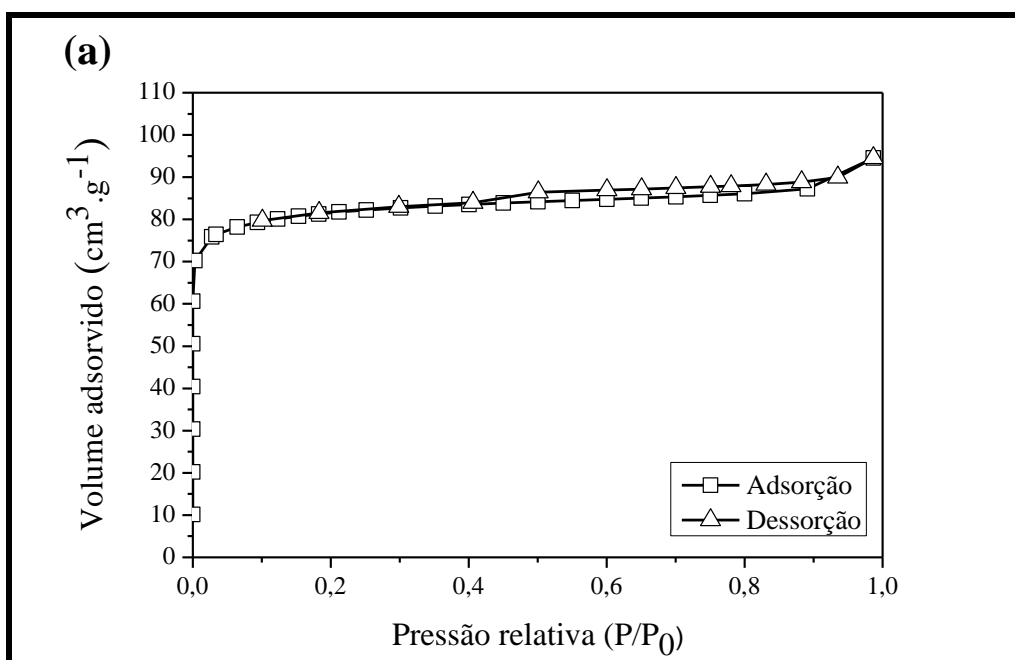
Sabe-se que os parâmetros cristalográficos (a, b e c) da cela unitária da zeólita ZSM-12 pertencem ao sistema cristalino monoclinico, para o qual $a \neq b \neq c$ e $\alpha = \gamma \neq \beta$ (FYFE et al., 1990). Os valores estimados dos parâmetros de cela unitária para as amostras do estudo estão em concordância com os publicados na literatura (WU et al., 2010). Como observado na Tabela 4.4, verifica-se pequenas variações nos parâmetros de cela unitária após o tratamento alcalino, que podem estar relacionadas a defeitos estruturais devido à extração de silício (WU et al., 2010).

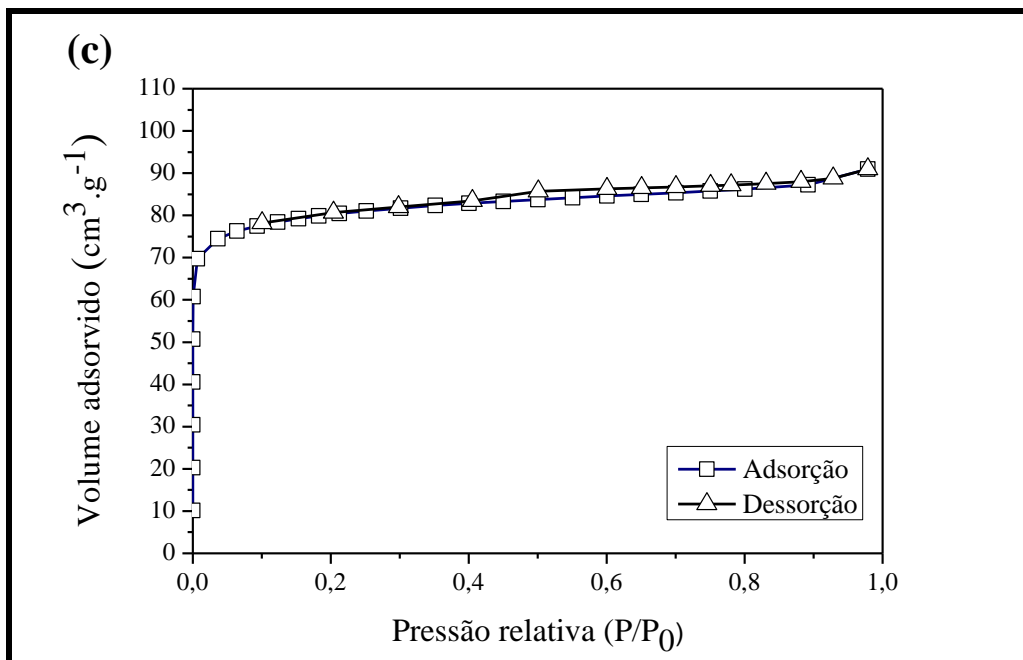
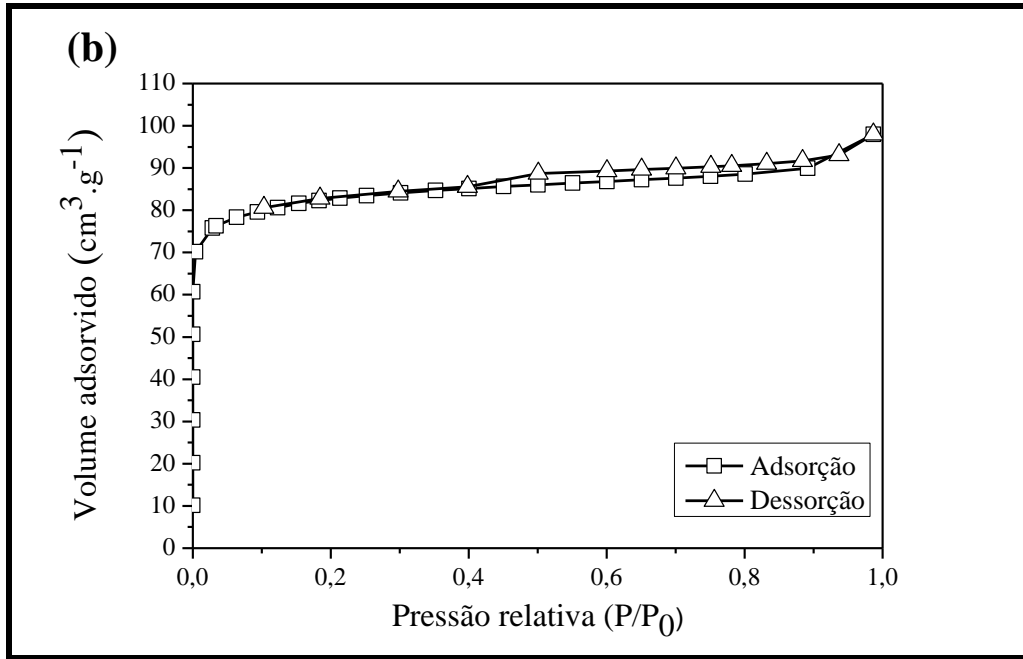
4.2.2 Fisissorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção-dessorção de N₂ para as zeólitas precursoras HZ12-96 e HZ12-144 apresentadas nas Figuras 4.12a e 4.13a, pertencem ao tipo I segundo a classificação da IUPAC (1972) corroborando a natureza microporosa das amostras. Em todas as isotermas, observa-se elevação vertical da quantidade de N₂ adsorvido, que se limita a baixas pressões relativas correspondendo ao volume de N₂ necessário para o preenchimento dos microporos nesses materiais.

Após o tratamento alcalino, as amostras apresentaram isotermas mais próximas à do tipo I. Como se verifica para pressões relativas próximas de P/P₀ igual a 0,9, observa-se um ligeiro aumento de volume de N₂ adsorvido, indicando mesoporosidade intercrystalina (DIMITROV et al., 2011).

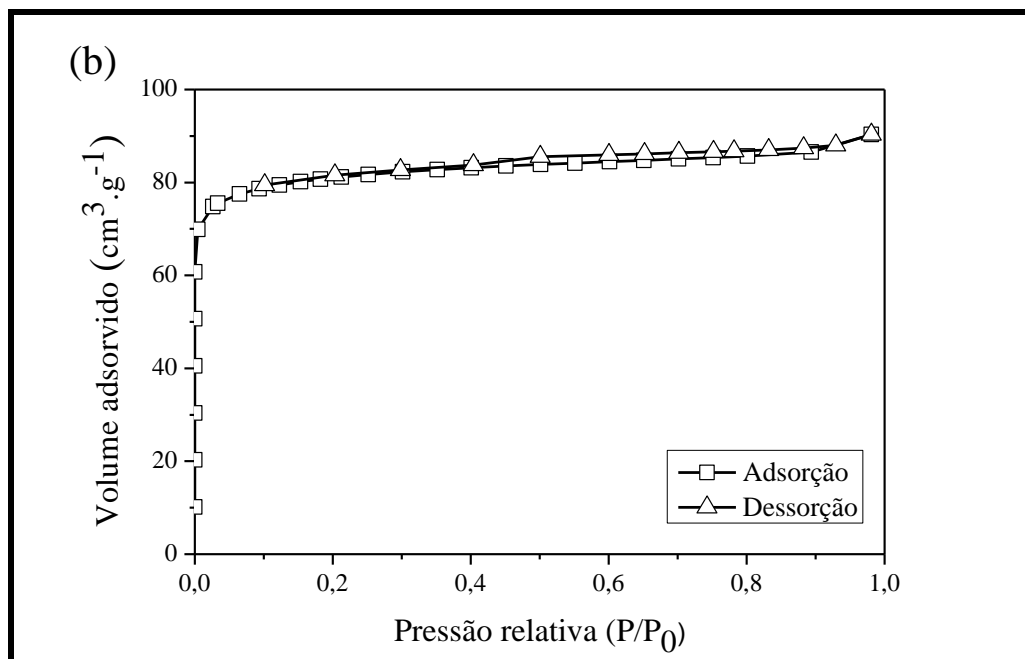
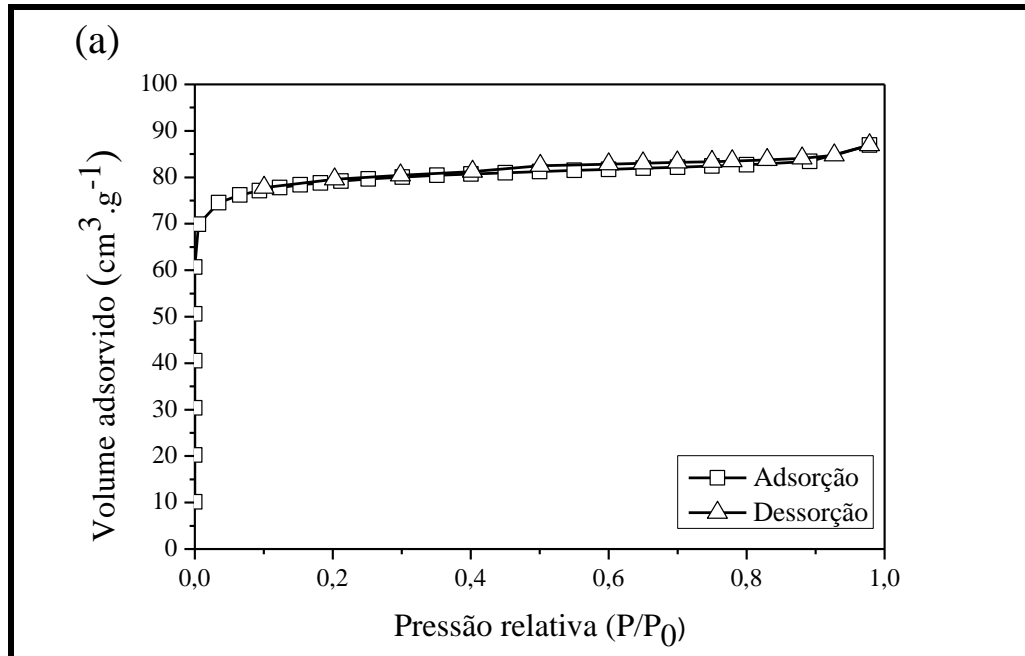
Figura 4.12 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das zeólitas HZ12-96: (a) precursora e submetidas a tratamento com solução de NaOH em: (b) 0,2 mol.L⁻¹ e (c) 0,4 mol.L⁻¹ a 35 °C por 15 min.

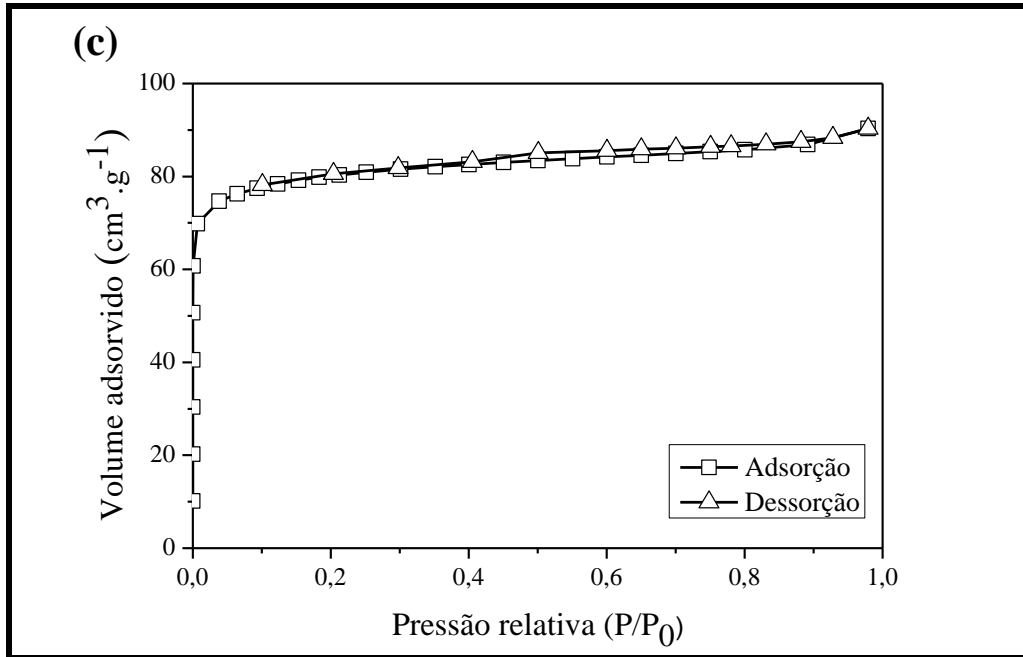




Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.13 – Isotermas de adsorção-dessorção de N₂ das zeólitas HZ12-144: (a) precursora e submetidas a tratamento com solução de NaOH em: (b) 0,2 mol.L⁻¹ e (c) 0,4 mol.L⁻¹ a 35 °C por 15 min.



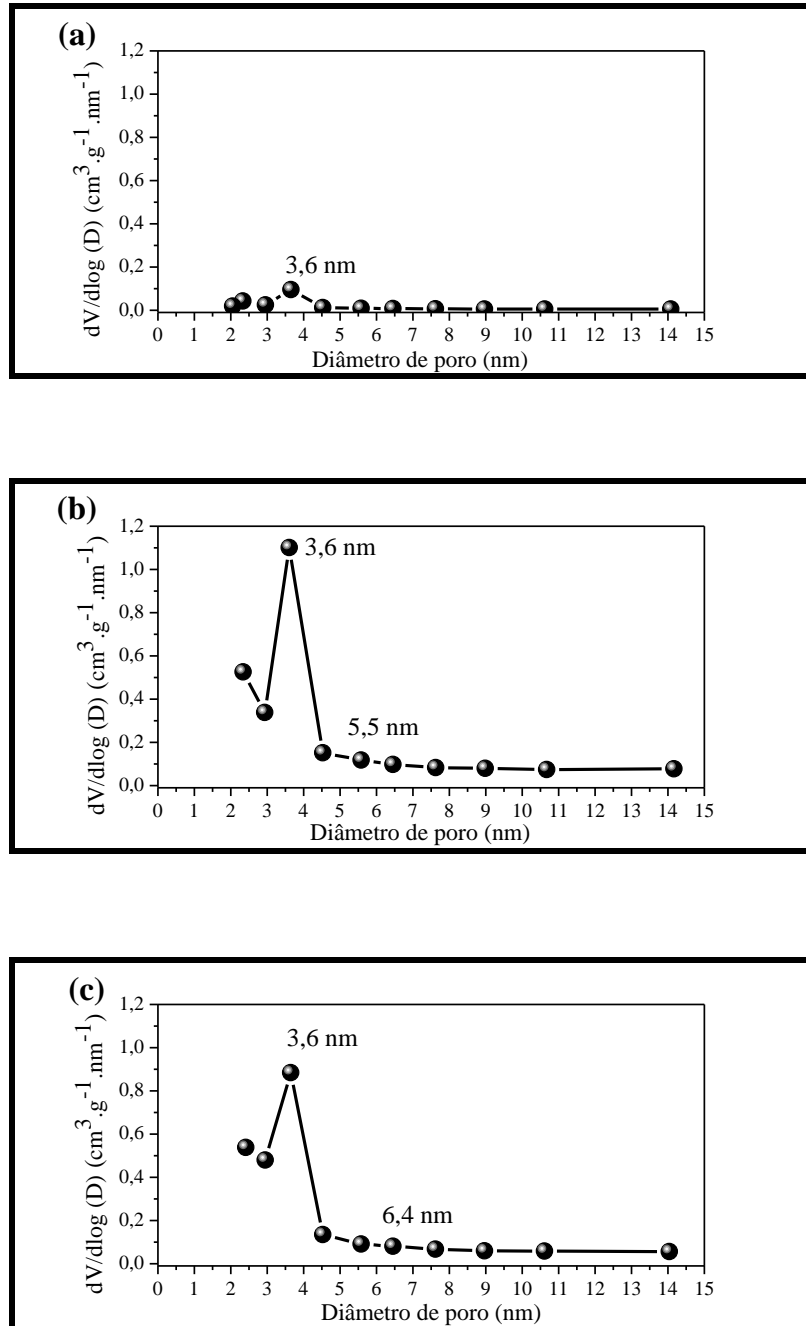


Fonte: Acervo pessoal.

A presença de mesoporosidade nesses materiais é confirmada por meio da distribuição de tamanho de poros, o qual foi calculado pelo método BJH (BARRET-JAYNER-HALENDE), conforme apresentado nas Figuras 4.14 e 4.15.

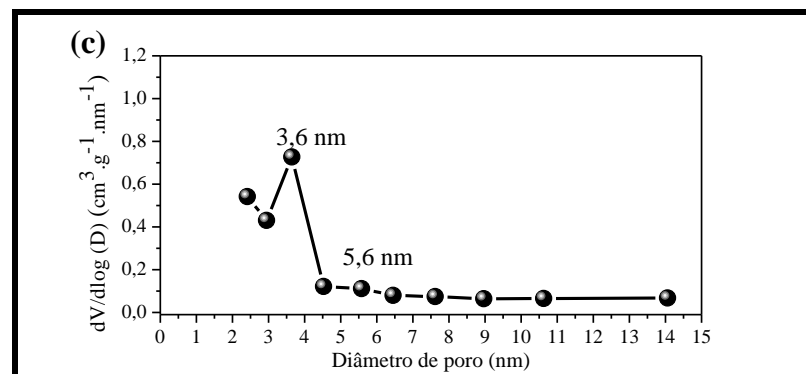
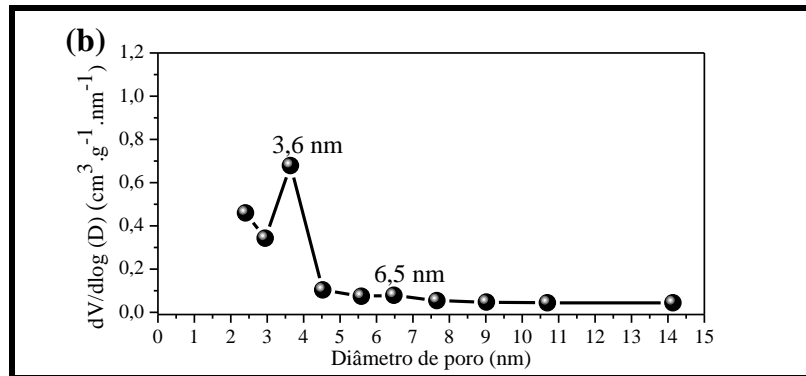
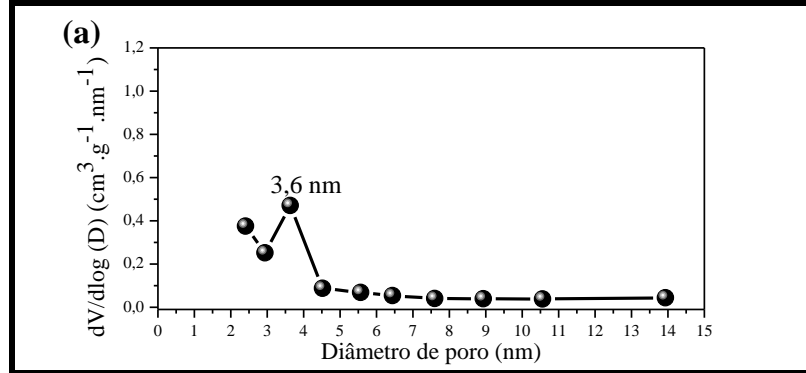
Os materiais, de um modo geral, apresentam uma distribuição de tamanho de mesoporos entre 2 a 14 nm. O máximo na curva representa mesoporos com tamanhos de aproximadamente 3,60 nm para as zeólitas das séries HZ12-96 e HZ12-144. A mesoporosidade apresentada pelas zeólitas precursoras HZ12-96 e HZ12-144 é uma consequência das diferenças de tamanho dos cristais, do grau de agregação e da rugosidade da superfície (GROEN, 2007).

Figura 4.14 – Distribuição do tamanho de poro das zeólitas HZ12-96: (a) precursora e submetidas a tratamento com solução de NaOH em: (b) 0,2 mol.L⁻¹ e (c) 0,4 mol.L⁻¹ a 35 °C por 15 min.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.15 – Distribuição do tamanho de poro das zeólitas HZ12-144: (a) precursora e submetidas a tratamento com solução de NaOH em: (b) 0,2 mol.L⁻¹ e (c) 0,4 mol.L⁻¹ a 35 °C por 15 min.



Fonte: Acervo pessoal.

A Tabela 4.5 apresenta as variações nas propriedades texturais das zeólitas ZSM-12 sintetizadas em diferentes tempos de cristalização e submetidas a tratamento com solução de NaOH 0,2 ou 0,4 mol.L⁻¹ a 35 °C por 15 min.

Tabela 4.5 – Variações nas propriedades texturais das zeólitas ZSM-12 desse estudo.

Amostra	A ^a _{externa} (m ² .g ⁻¹)	ΔA (%)	V ^b _{total} (cm ³ .g ⁻¹)	V ^c _{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	V ^d _{meso} (cm ³ .g ⁻¹)	ΔV _{meso} (%)
HZ12-96	43	-	0,146	0,107	0,039	-
HZ12-96-0,2	56	30	0,151	0,103	0,048	23
HZ12-96-0,4	52	21	0,140	0,101	0,039	0
HZ12-144	36	-	0,134	0,106	0,028	-
HZ12-144-0,2	45	25	0,139	0,105	0,034	21
HZ12-144-0,4	50	39	0,139	0,102	0,037	32

^{a, c} método t-plot.

^b V_{total} = V_{ads p/p0=0,99}.

^d V_{meso} = V_{total} - V_{mic.ro.}

Fonte: Acervo pessoal.

Os resultados para essa série de zeólitas demonstraram que o tratamento alcalino empregado nesse estudo favoreceu principalmente ao aumento da área superficial externa desses materiais. Esse fato pode estar relacionado à dissolução da fração amorfa. Verifica-se um aumento progressivo nos valores das áreas superficiais externas nas zeólitas da série HZ12-144, à medida que o tratamento alcalino torna-se mais severo. Isso está de acordo com as pesquisas realizadas por Gil et al. (2010) que confirmaram o aumento da área superficial externa quando amostras de ZSM-12 com razão Si/Al igual a 45 foram submetidas a tratamentos em diferentes soluções de NaOH (0,1; 0,5 ou 1 mol.L⁻¹) a 85 °C por 1 h. Por outro lado, verifica-se uma baixa mesoporosidade, a qual pode estar relacionada à limitada remoção de Si da estrutura, confirmada pelas análises de ICP-OES (ver Tabela 4.3). Ainda na Tabela 4.5, verifica-se que o volume de microporos, obtidos pelo método t-plot, compreendido na faixa de 0,100-0,110, é condizente com os valores esperados para este tipo de zeólita (WU et al., 2010). No que se refere à redução no volume de microporos, pode-se

considerar que esses valores não comprometeram mudanças drásticas na estrutura zeolítica desses materiais. Tais como se verificam das análises de DRX apresentados no item 4.2.1.

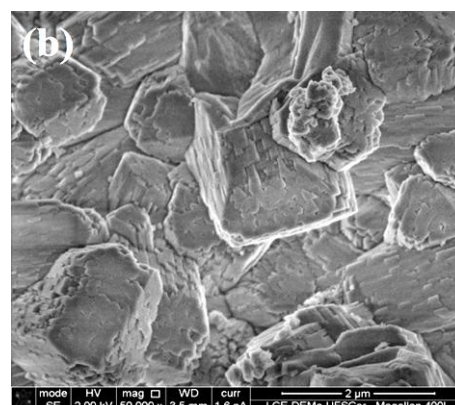
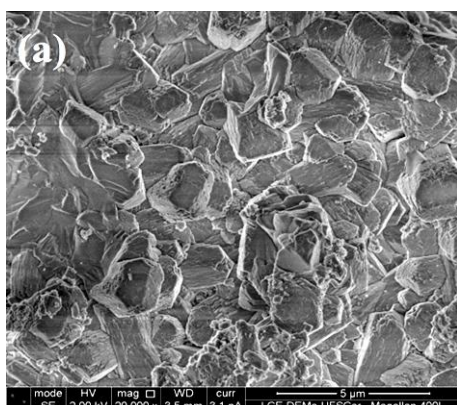
4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de MEV foi utilizada para compreender a influência do tratamento alcalino na morfologia e tamanho das partículas das zeólitas HZ12-96 e HZ12-144. Para uma melhor compreensão, as micrografias das amostras após tratamento alcalino foram comparadas com as zeólitas precursoras de cada série.

As micrografias das zeólitas ZSM-12 sintetizadas em diferentes tempos de cristalização e tratadas com solução de NaOH, $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ou $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$, a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min são apresentadas nas Figuras 4.16 a 4.21.

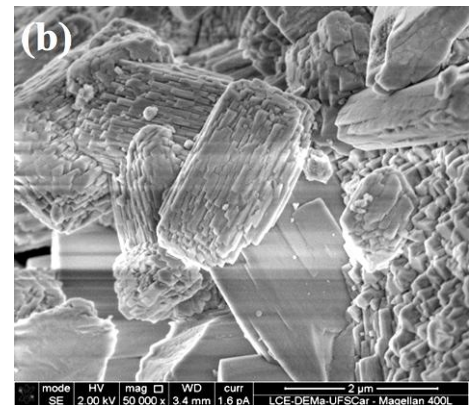
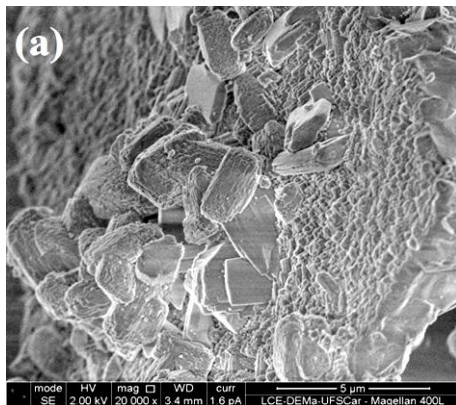
Constatam-se mudanças morfológicas nas partículas, após o tratamento alcalino. Para ambas as séries de zeólitas observam-se rugosidade na superfície externa das partículas. Esse fato parece ser mais pronunciado nas zeólitas sintetizadas em 144 h. Além disso, verifica-se que as partículas estão mais desaglomeradas. Isso sugere a ocorrência de hidrólise das ligações Si-O-Si e Si-O-Al por meio do ataque do ânion OH^- , causando a remoção do silicato e conseqüentemente, conduzindo à mesoporosidade (SVELLE et al., 2011).

Figura 4.16 – Imagens MEV da zeólita precursora HZ12-96. Ampliação: (a) 20000; (b) 50000 vezes.



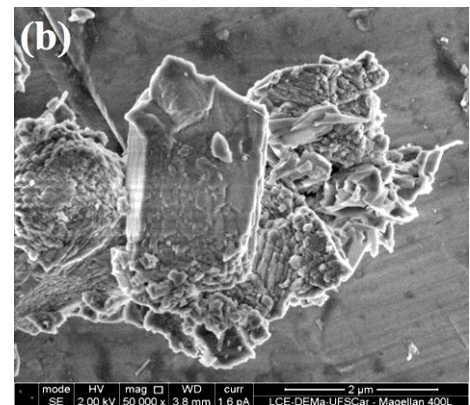
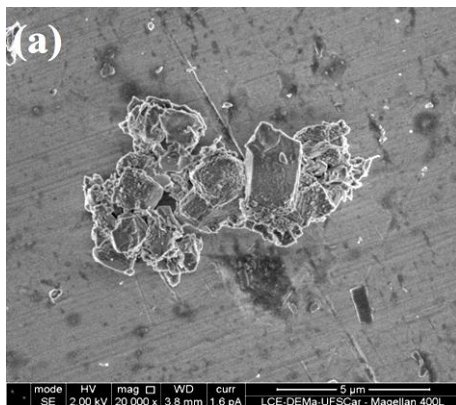
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.17 – Imagens MEV da zeólita HZ12-96, submetida a tratamento com solução de NaOH em $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Ampliação: (a) 20000; (b) 50000 vezes.



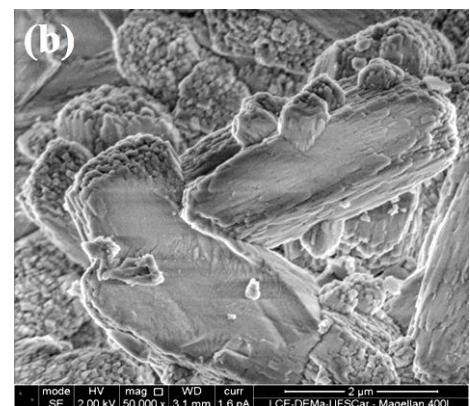
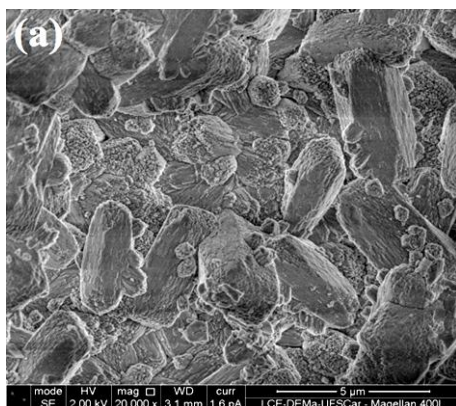
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.18 – Imagens MEV da zeólita HZ12-96, submetida a tratamento com solução de NaOH em $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$. Ampliação: (a) 20000; (b) 50000 vezes.



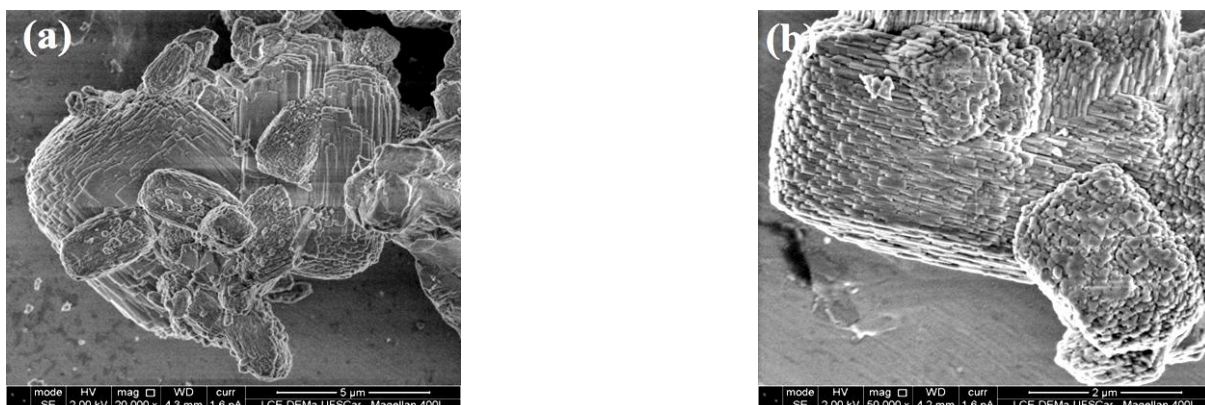
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.19 – Imagens MEV da zeólita precursora HZ12-144. Ampliação: (a) 20000; (b) 50000 vezes.



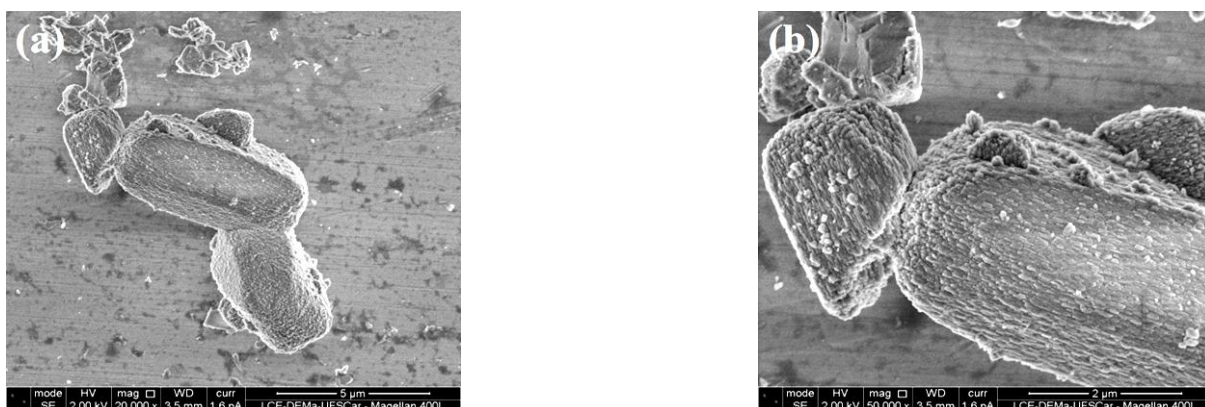
Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.20 – Imagens MEV da zeólita HZ12-144, submetida a tratamento com solução de NaOH em $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$. Ampliação: (a) 20000; (b) 50000 vezes.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.21 – Imagens MEV da zeólita HZ12-144, submetida a tratamento com solução de NaOH em $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$. Ampliação: (a) 20000; (b) 50000 vezes.



Fonte: Acervo pessoal.

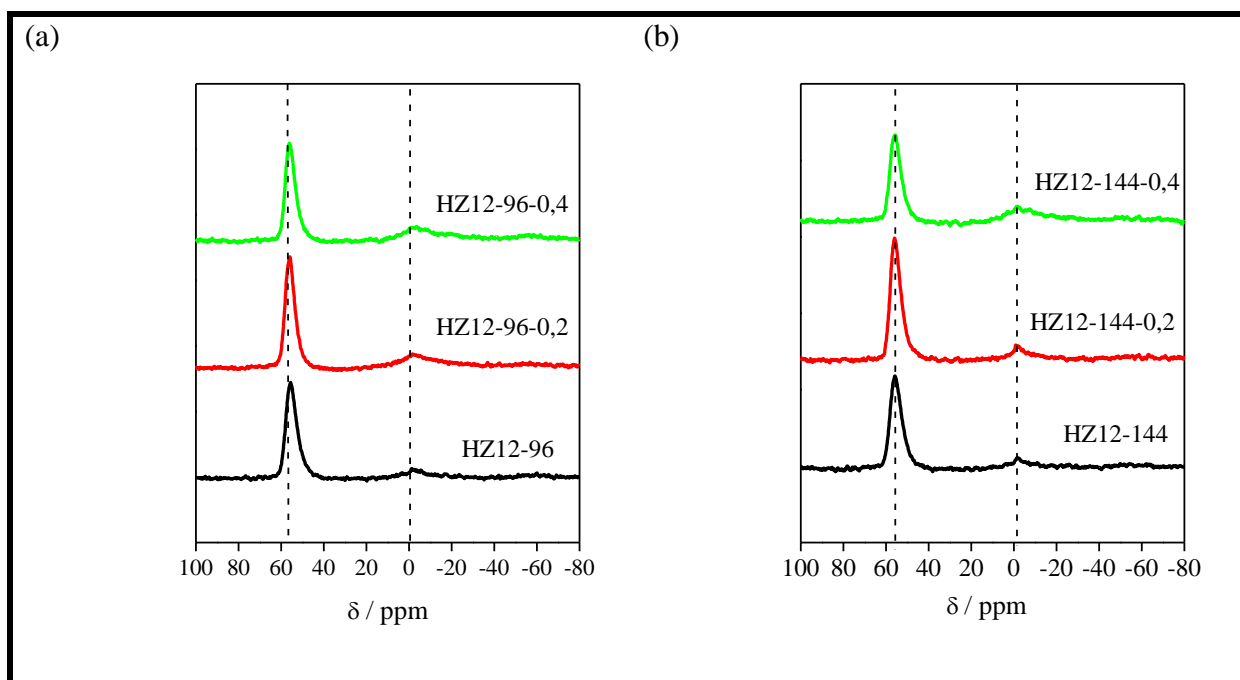
Algumas propriedades das zeólitas são fortemente dependentes do método de preparação. A incorporação de alumínio na estrutura MTW é fundamental para o bom desempenho catalítico nas reações-modelo desse estudo. A seguir serão apresentados os resultados de ^{27}Al RMN-MAS das zeólitas ZSM-12 sintetizadas utilizando pseudoboehmita como fonte de alumínio.

4.2.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido do núcleo ^{27}Al com rotação no ângulo mágico (^{27}Al RMN-MAS)

A distribuição das espécies de alumínio nas séries de zeólitas HZ12-96 e HZ12-144 foi obtida por meio dos espectros de ^{27}Al RMN-MAS, com o objetivo de averiguar a influência do ataque alcalino a rede cristalina desses materiais.

A Figura 4.22 mostra os espectros de ^{27}Al RMN-MAS das séries HZ12-96 e HZ12-144.

Figura 4.22 – Espectros de ^{27}Al RMN-MAS das séries: (a) HZ12-96 e (b) HZ12-144.



Fonte: Acervo pessoal

Observa-se nos espectros de ^{27}Al RMN-MAS de ambas as amostras sintetizadas em 96 ou 144 h, um pico principal em torno de 54,7 ppm, que é característico de alumínio em coordenação tetraédrica, localizado na estrutura da zeólita. Verifica-se também, a presença de um pico de menor intensidade em torno de 0 ppm, atribuído a alumínio extra-rede, característico de espécies de alumínio em coordenação octaédrica. Esses resultados são coerentes com os difratogramas de raios X desses materiais que indicaram cristalinidades relativamente altas e muito próximas.

A elevada quantidade de espécies de alumínio da rede zeolítica apresentada nos espectros de ambas as amostras precursoras pode ter dificultado a extração de Si da rede.

Groen et al. (2007) demonstraram que o baixo grau de dissolução de Si de rede, deve-se à estabilidade dessas espécies pelos tetraedros AlO_4^- . Esses resultados podem justificar os baixos teores de Si presentes nos filtrados obtidos após tratamento alcalino, conforme apresentado nas análises de ICP-OES (ver Tabela 4.3). Verificou-se um ligeiro aumento no percentual relativo às espécies de alumínio extra-rede, à medida que as amostras são submetidas a tratamentos mais severos.

A acidez global das zeólitas depende essencialmente da localização e da quantidade de alumínio na estrutura zeolítica, sendo resultado da acidez de Lewis, associada ao alumínio extra-rede e da acidez de Bronsted, relacionada ao alumínio da rede cristalina. Sabe-se que a acidez de Bronsted é marcante nos mecanismos envolvendo craqueamento de hidrocarbonetos (PHUNG E BUSCA, 2014).

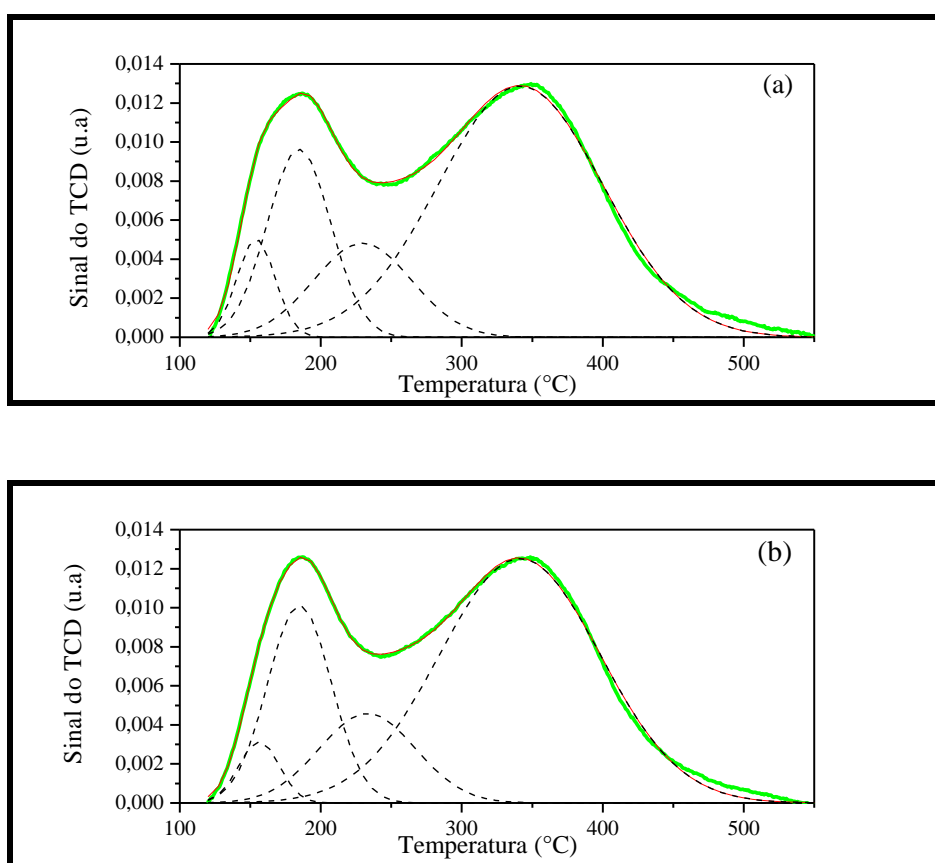
Devido a não especificidade da amônia para os sítios ácidos de Bronsted, a qual sendo uma base muito forte pode quimissorver em sítios muito fracos, discutiremos a seguir as informações da quantidade e da força ácida desses sítios.

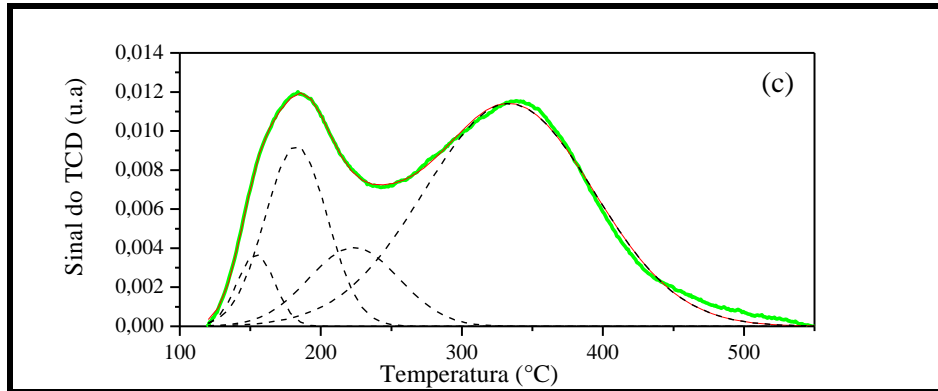
4.2.5 Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH₃)

Os perfis de DTP-NH₃ das séries de zeólitas HZ12-96 e HZ12-144 mostradas nas Figuras 4.23 e 4.24, apresentam dois picos consistentes com os resultados de Carvalho e Urquieta-González (2015), com máximo nas regiões: a baixas temperaturas (<250 °C) e a altas temperaturas (>250 °C).

Para uma melhor identificação e quantificação dos sítios ácidos presentes nas amostras do estudo, os picos foram decompostos utilizando uma função Gaussiana. Os picos simétricos em temperaturas mais baixas (<250 °C) estão relacionados à dessorção de amônia em sítios ácidos de força fraca. Enquanto que, o pico simétrico em temperatura mais alta corresponde à dessorção de amônia em sítios ácidos de força maior (sítios ácidos de força moderada e forte).

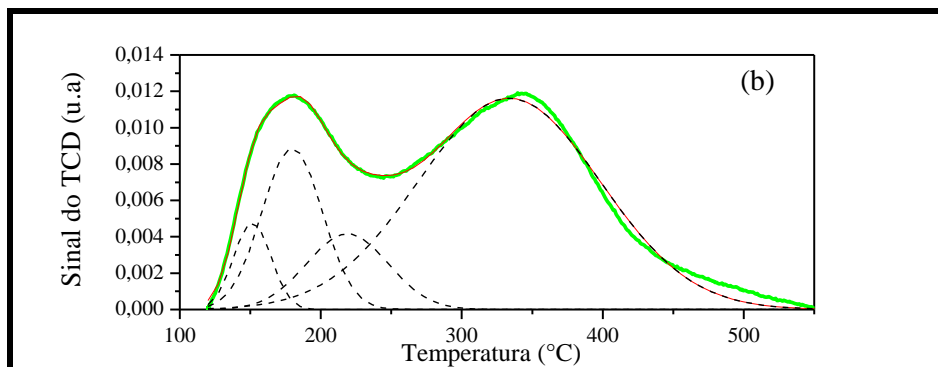
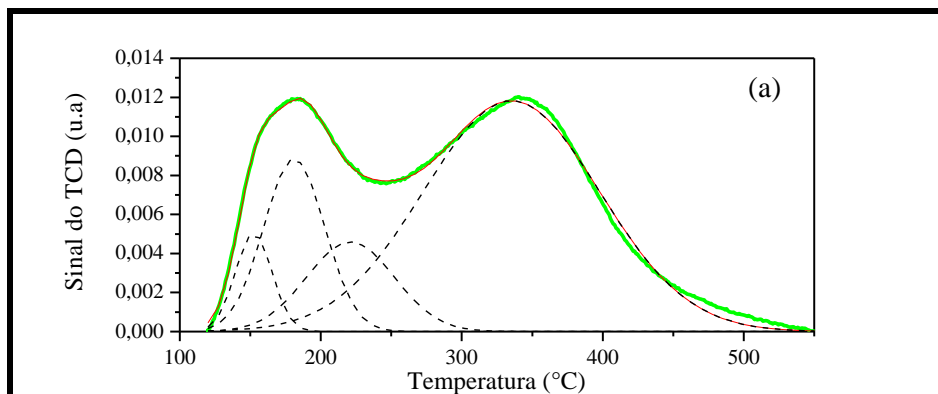
Figura 4.23 – Curvas de DTP-NH₃ das zeólitas HZ12-96: (a) precursora e submetidas a tratamento com solução de NaOH em: (b) 0,2 mol.L⁻¹ e (c) 0,4 mol.L⁻¹ a 35 °C por 15 min.

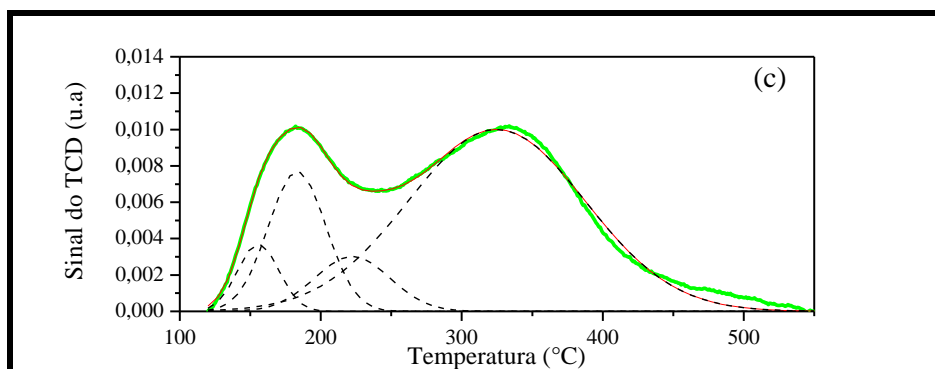




Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.24 – Curvas de DTP-NH₃ das zeólitas HZ12-144: (a) precursora e submetidas a tratamento com solução de NaOH em: (b) 0,2 mol.L⁻¹ e (c) 0,4 mol.L⁻¹ a 35 °C por 15 min.





Fonte: Acervo pessoal.

Por meio dos perfis de DTP-NH₃ foram identificados e quantificados os sítios ácidos presentes na série de zeólitas HZ12-96 e HZ12-144, levando-se em consideração o uso de condições padronizadas de análise, cujos resultados são sumarizados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Razão Si/Al e características ácidas das séries de zeólitas HZ12-96 e HZ12-144.

Amostra	Temperatura máxima no pico (°C)		Concentração de sítios (μmol.g ⁻¹)			Si/Al (EDX)
	Fracos	Fortes	Fracos	Fortes	Total	
HZ12-96	186	342	139	231	370	42
HZ12-96-0,2	186	342	193	319	512	32
HZ12-96-0,4	184	338	194	349	543	39
HZ12-144	182	342	180	334	514	38
HZ12-144-0,2	182	342	170	341	511	37
HZ12-144-0,4	182	331	150	322	472	33

Fonte: Acervo pessoal.

Verifica-se que a zeólita precursora HZ12-96 apresenta concentração total de sítios ácidos em torno de 370 μmol.g⁻¹, já a zeólita precursora HZ12-144 apresenta cerca de 514 μmol.g⁻¹. Esse comportamento pode ser explicado por meio dos resultados de EDX desses materiais, no qual apresenta razão Si/Al no sólido superior para a amostra sintetizada em menor tempo de cristalização, confirmando que a acidez das zeólitas pode ser controlada pelo ajuste da razão Si/Al (LUNA E SCHUCHARDT, 2001).

Após o processo de dessilicalização, os resultados de EDX mostram uma diminuição na razão Si/Al em ambas as séries desse estudo, resultado da remoção preferencial das espécies de silício da rede zeolítica. De modo geral, pode-se observar que o tratamento alcalino utilizado não provocou deslocamento de pico.

O processo de dessilicalização das zeólitas preparadas em menor tempo de cristalização conduz a um aumento significativo na concentração de sítios ácidos devido à remoção de fração amorfa. Conforme observado na Tabela 4.6, constata-se uma ligeira diminuição na concentração de sítios ácidos totais quando a zeólita HZ12-144 é tratada com solução de NaOH $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ou $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$. Essas diferenças estão dentro do erro experimental.

De modo geral, observa-se que a extração preferencial de Si nas condições de tratamento alcalino empregados nesse estudo, não comprometeu substancialmente as propriedades ácidas das zeólitas.

4.2.6 Avaliação catalítica

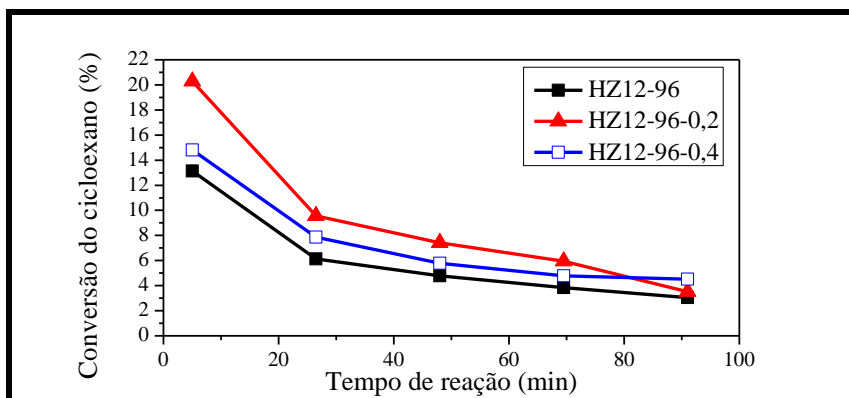
Esta tese tem um particular interesse em avaliar a geração de mesoporosidade nos cristais da zeólita ZSM-12 modificada por dessilicalização e aplicá-las como catalisadores em reações de craqueamento envolvendo hidrocarbonetos naftênicos. Para tal, foram selecionados: cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano, os quais apresentam diferentes graus de difusão nos canais unidimensionais da zeólita ZSM-12. As reações catalíticas foram conduzidas em um reator de leito fixo, mantendo-se constantes os parâmetros de fluxo para cada molécula.

4.2.6.1 Craqueamento do cicloexano

O cicloexano é considerado uma molécula apropriada a ser avaliada, 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 (ROSSINSKII et al., 1985). O cicloexano possui diâmetro cinético (0,6 nm) (BRECK, 1974) que é acessível ao poro da zeólita ZSM-12 (0,56 nm x 0,6 nm) (GIL et al., 2010).

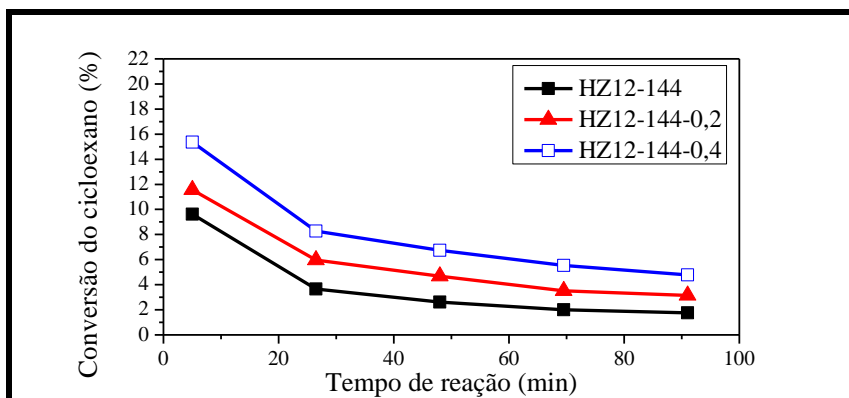
As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam os valores da conversão em função do tempo de reação sobre os catalisadores das séries HZ12-96 e HZ12-144, respectivamente.

Figura 4.25 – Conversão do cicloexano, a 400 °C, sobre os catalisadores da série HZ12-96.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.26 – Conversão do cicloexano, a 400 °C, sobre os catalisadores da série HZ12-144.

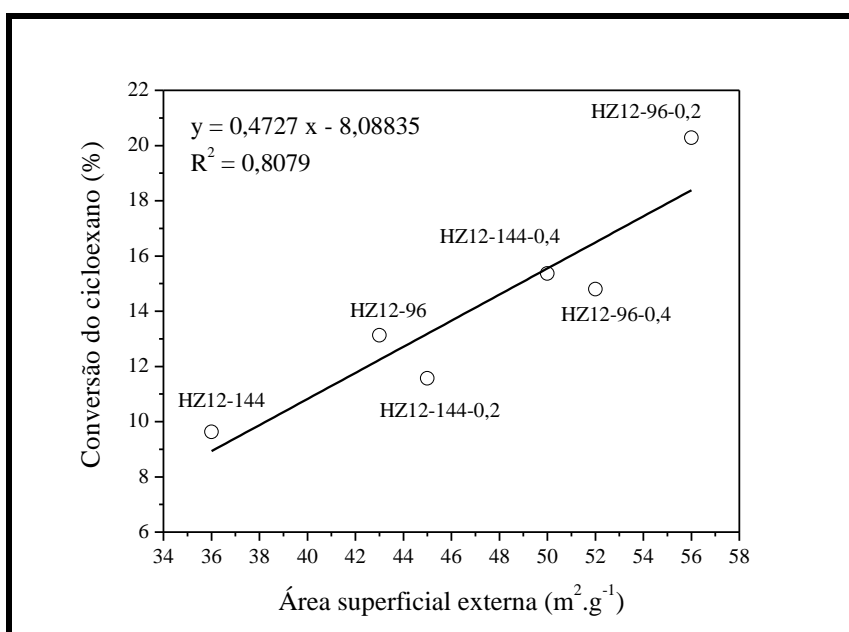


Fonte: Acervo pessoal.

Os resultados mostram que todos os catalisadores obtidos por tratamento com solução de NaOH $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ ou $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$, a $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 15 min, apresentam conversão superior aos catalisadores precursores de ambas as séries do estudo. Observa-se que a maior conversão é demonstrada pelo catalisador HZ12-96-0,2, o qual apresenta um aumento na conversão inicial de aproximadamente 55 % quando comparado ao catalisador precursor HZ12-96. Ao realizar um ajuste na curva de conversão, pode-se considerar que aos 91 min de reação, o catalisador HZ12-96-0,2 apresenta conversão ligeiramente superior aos demais catalisadores da série de zeólitas sintetizadas em 96 h, seguindo a mesma tendência de conversão com o progresso da reação (ver Apêndice E). Constata-se também, que os catalisadores sintetizados em 144 h apresentam diferente ordem de conversão: HZ12-144-0,4 > HZ12-144-0,2 > HZ12-144 quando comparados aos catalisadores sintetizados em 96 h: HZ12-96-0,2 > HZ12-96-0,4 > HZ12-96. Além disso, para a série de catalisadores HZ12-144, observam-se conversões inferiores em relação à série de catalisadores HZ12-96. De forma geral, a melhor atividade

catalítica apresentada pelos catalisadores ZSM-12 modificados, pode ser principalmente atribuída, ao aumento da área superficial externa devido ao tratamento alcalino empregado no estudo (GIL et al., 2010). A Figura 4.27 mostra a conversão do cicloexano em função da área superficial externa. Verifica-se que o aumento da área superficial externa favoreceu a atividade catalítica dos catalisadores modificados. Este fato é também evidente em relação aos catalisadores precursores de cada série.

Figura 4.27 – Conversão do cicloexano em função da área superficial externa dos catalisadores ZSM-12 desse estudo.



Fonte: Acervo pessoal.

Conforme pode ser observado também, nas Figuras 4.25 e 4.26, a conversão inicial de todos os catalisadores do estudo é alta no tempo inicial, ou seja, aos 5 min de reação. Após esse período, verifica-se uma queda abrupta nos valores da conversão do cicloexano que tendem a amenizar com o progresso da reação. O fenômeno de desativação ocorre invariavelmente na maioria dos processos industriais (SCHMAL, 2011). Entretanto, trabalhos recentes reportam sobre a maior estabilidade e menor taxa de desativação das zeólitas modificadas (DIMITROV et al., 2011). De fato, nesse estudo, observam-se percentuais de desativação inferiores àqueles apresentados pelos catalisadores precursores de cada série, exceto para o catalisador HZ12-96-0,2. A Tabela 4.7 apresenta alguns parâmetros importantes que caracterizam as reações de craqueamento do cicloexano.

Tabela 4.7 – Conversão do cicloexano e percentual de desativação apresentados pelos catalisadores do estudo.

Amostra	Conversão (%) (aos 5 min)	Conversão (%) (aos 91 min)	Desativação* (%)
HZ12-96	13,13	3,04	76,84
HZ12-96-0,2	20,28	3,51	82,69
HZ12-96-0,4	14,80	4,51	69,52
HZ12-144	9,63	1,75	81,82
HZ12-144-0,2	11,57	3,15	72,77
HZ12-144-0,4	15,36	4,77	68,94

* Calculada por: $\frac{\text{Conversão inicial} - \text{Conversão final}}{\text{Conversão inicial}}$.

Fonte: Acervo pessoal.

Para uma melhor compreensão sobre a distribuição de produtos durante o craqueamento catalítico do cicloexano, os hidrocarbonetos na faixa de C₂-C₆ foram divididos em compostos saturados e insaturados. As Tabelas 4.8 e 4.9 mostram os rendimentos e seletividades aos produtos durante o craqueamento do cicloexano a 400 °C sobre as séries de catalisadores HZ12-96 e HZ12-144.

Como se verificam das Tabelas 4.8 e 4.9 ocorreu predominantemente a formação de hidrocarbonetos saturados, verificando-se maior seletividade e rendimento aos hidrocarbonetos C₆, dentre os quais aparece em maior teor o metil-ciclopentano.

Os hidrocarbonetos insaturados apresentam como principal produto, 1-metil-ciclopenteno, indicando que a formação dessa ciclo-olefina pode ter ocorrido devido às reações de desidrogenação do metil-ciclopentano (HANSEL E IPATIEFF, 1943).

Tabela 4.8 – Rendimento e seletividade a produtos no craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores da série HZ12-96 aos 5 min de reação. Condições: WHSV: 1,558 h⁻¹; T:400 °C, vazão de N₂: 40 mL.min⁻¹.

Compostos	Fórmula	HZ12-96 C = 13,13 %		HZ12-96-0,2 C = 20,28 %		HZ12-96-0,4 C = 14,80 %	
		R (%)	S (%)	R (%)	S (%)	R (%)	S (%)
<u>Saturados:</u>							
Propano	C ₃ H ₈	1,27	9,77	2,72	13,57	1,54	10,50
Isobutano	C ₄ H ₁₀	1,00	7,73	2,26	11,27	1,03	6,99
Butano	C ₄ H ₁₀	0,59	4,61	1,38	6,92	0,79	5,41
Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	-	-	-	-	0,22	1,50
2-Metil-butano	C ₅ H ₁₂	0,60	4,64	1,33	6,62	0,78	5,31
Pentano	C ₅ H ₁₂	0,28	2,17	0,57	2,87	0,42	2,86
Metil-ciclopentano	C ₆ H ₁₂	8,69	66,79	11,34	56,60	8,48	57,87
Hexano	C ₆ H ₁₄	-	-	-	-	0,31	2,14
3-Metil-pentano	C ₆ H ₁₄	-	-	-	-	0,02	0,13
	Total:	12,43	95,71	19,6	97,85	13,59	92,71
<u>Insaturados:</u>							
Eteno	C ₂ H ₄	0,08	0,62	0,16	0,80	0,11	0,75
Propeno	C ₃ H ₆	0,15	1,15	0,27	1,35	0,21	1,44
1-Metil-ciclopenteno	C ₆ H ₁₀	0,32	2,52	-	-	0,75	5,10
	Total:	0,55	4,29	0,43	2,15	1,07	7,30

C: Conversão; R: Rendimento e S: Seletividade.

Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 4.9 – Rendimento e seletividade a produtos no craqueamento do cicloexano sobre as zeólitas da série HZ12-144 aos 5 min de reação. Condições: WHSV: 1,558 h⁻¹; T: 400 °C, vazão de N₂: 40 mL.min⁻¹.

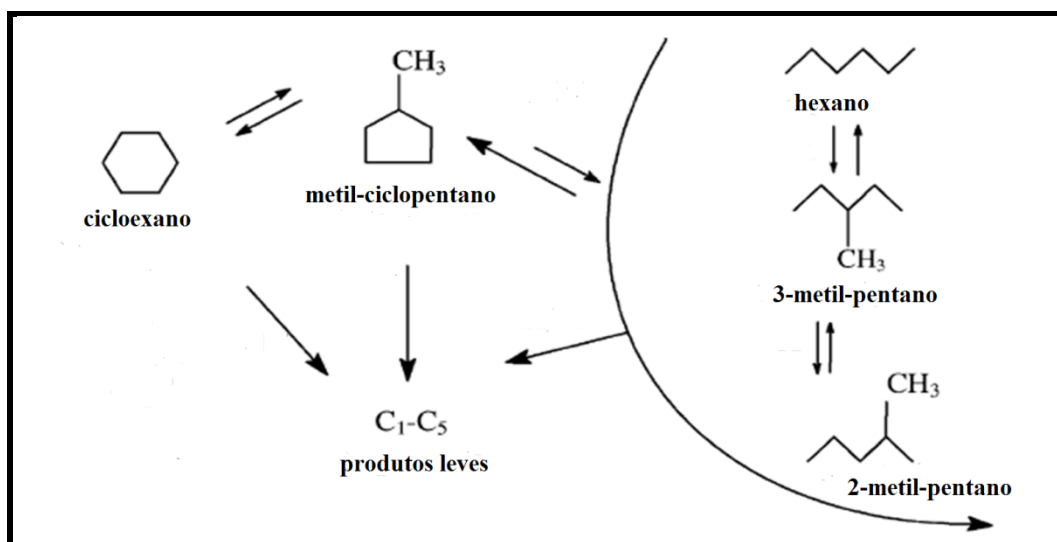
Compostos	Fórmula	HZ12-144 C = 9,63 %		HZ12-144-0,2 C = 11,57 %		HZ12-144-0,4 C = 15,36 %	
		R (%)	S (%)	R (%)	S (%)	R (%)	S (%)
<u>Saturados:</u>							
Propano	C ₃ H ₈	1,64	17,30	1,33	11,61	1,44	9,47
Isobutano	C ₄ H ₁₀	1,00	10,47	0,95	8,28	0,90	5,90
Butano	C ₄ H ₁₀	0,71	7,42	0,65	5,66	0,68	4,44
Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	-	-	-	-	0,22	1,45
2-Metil-butano	C ₅ H ₁₂	-	-	0,55	4,77	0,65	4,28
Pentano	C ₅ H ₁₂	-	-	0,27	2,38	0,37	2,43
Metil-ciclopentano	C ₆ H ₁₂	5,75	60,48	7,46	65,20	9,33	61,18
Hexano	C ₆ H ₁₄	-	-	-	-	0,29	1,93
2-Metil-pentano	C ₆ H ₁₄	-	-	-	-	0,01	0,06
3-Metil-pentano	C ₆ H ₁₄	-	-	-	-	0,08	0,51
	Total:	9,10	95,67	11,21	97,90	13,97	91,65
<u>Insaturados:</u>							
Eteno	C ₂ H ₄	0,12	1,27	0,08	0,70	0,12	0,79
Propeno	C ₃ H ₆	0,29	3,06	0,16	1,40	0,28	1,84
1-Metil-ciclopenteno	C ₆ H ₁₀	-	-	-	-	0,87	5,72
	Total:	0,41	4,33	0,24	2,10	1,27	8,35

C: Conversão; R: Rendimento e S: Seletividade.

Fonte: Acervo pessoal.

O rendimento e seletividade a hidrocarbonetos C₂-C₃ mostram a complexidade das reações envolvidas durante o craqueamento do cicloexano. A contração do anel do cicloexano para ciclopentano é uma etapa dentro do processo de transformação do cicloexano sobre sítios ácidos. Tal fato inclui a abertura do anel e reorganização do carbocátion formado, o qual em função da natureza e força dos sítios ácidos poderá sofrer subsequentemente craqueamento a hidrocarbonetos leves ou formar o isômero metil-ciclopentano, como mostra a Figura 4.28 (CORMA E WOJCIECHOWSKI, 1985).

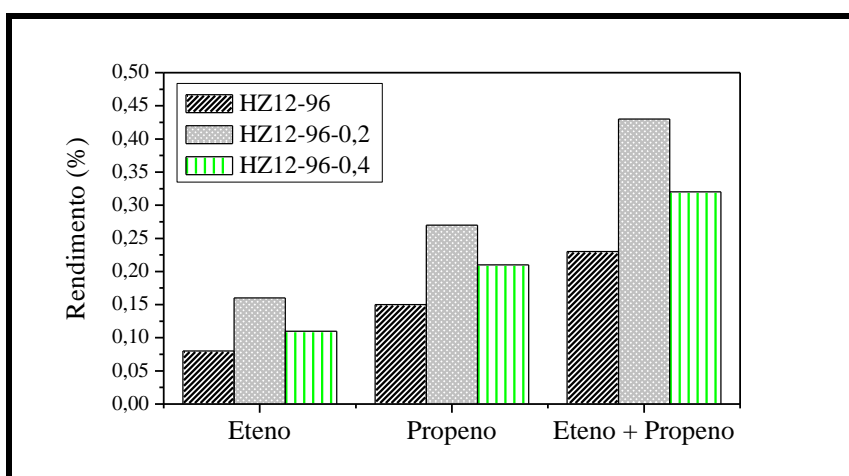
Figura 4.28 – Esquema das reações envolvidas no craqueamento do cicloexano sobre as zeólitas ZSM-12.



Fonte: Adaptado de Galperin et al. (2003).

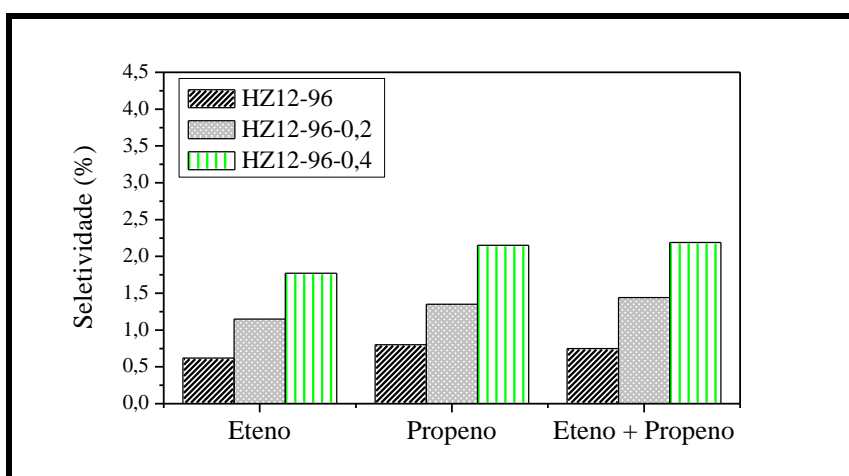
A comparação do rendimento a olefinas leves (eteno + propeno) aos 5 min de reação é apresentada na Figura 4.29 para a série HZ12-96. Constata-se que os catalisadores modificados HZ12-96-0,2 e HZ12-96-0,4 apresentam maior rendimento a olefinas leves quando comparados ao catalisador precursor HZ12-96. Para essa série de catalisadores, destaca-se HZ12-96-0,2, o qual apresenta rendimento a olefinas leves equivalente a 0,43 %, quando comparado com 0,23 % e 0,32 % para os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,4, respectivamente. Esses catalisadores também apresentam maiores seletividades a olefinas leves quando comparados ao catalisador precursor HZ12-96, conforme apresentado na Figura 4.30. As diferenças nos rendimentos e seletividades a olefinas leves para a série HZ12-96 podem ser explicadas pela maior concentração de sítios ácidos totais apresentados pelos catalisadores modificados HZ12-96-0,2 e HZ12-96-0,4, os quais promovem a abertura do anel do cicloexano e sua posterior contração ou quebra a hidrocarbonetos leves.

Figura 4.29 – Rendimento a olefinas leves na reação de craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores da série HZ12-96.



Fonte: Acervo pessoal.

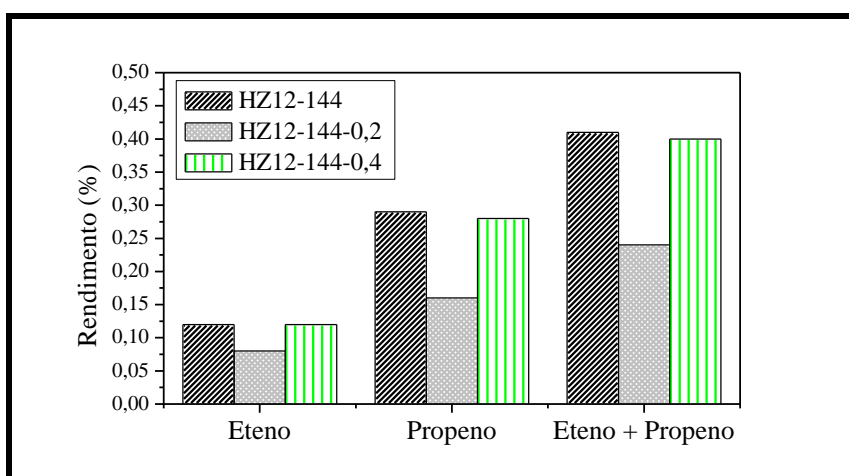
Figura 4.30 – Seletividade a olefinas leves na reação de craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores da série HZ12-96.



Fonte: Acervo pessoal.

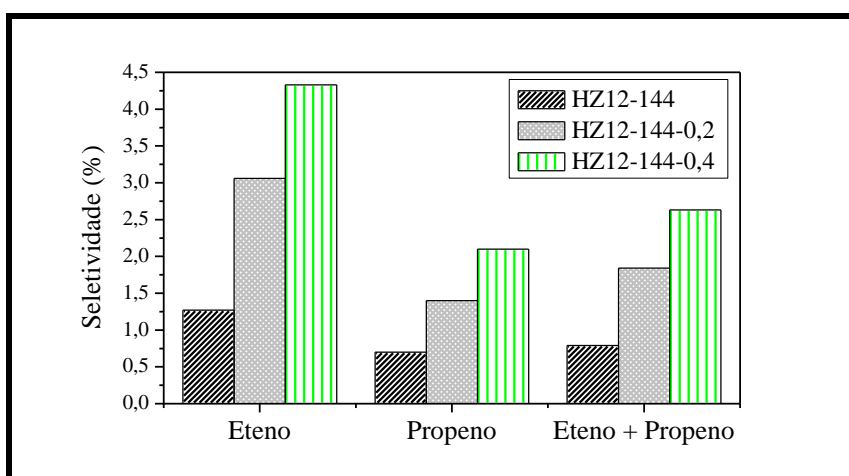
Contrariamente aos resultados discutidos anteriormente, os catalisadores modificados HZ12-144-0,2 e HZ12-144-0,4 apresentam rendimentos a olefinas leves inferiores ao catalisador precursor HZ12-144, conforme visualizado na Figura 4.31. Observa-se também, uma maior seletividade a olefinas leves para o catalisador precursor HZ12-144, conforme apresentado na Figura 4.32. Esse resultado é condizente com a menor concentração de sítios ácidos totais apresentados pelos catalisadores modificados HZ12-144-0,2 e HZ12-144-0,4.

Figura 4.31 – Rendimento a olefinas leves na reação de craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores da série HZ12-144.



Fonte: Acervo pessoal.

Figura 4.32 – Seletividade a olefinas leves na reação de craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores da série HZ12-144.

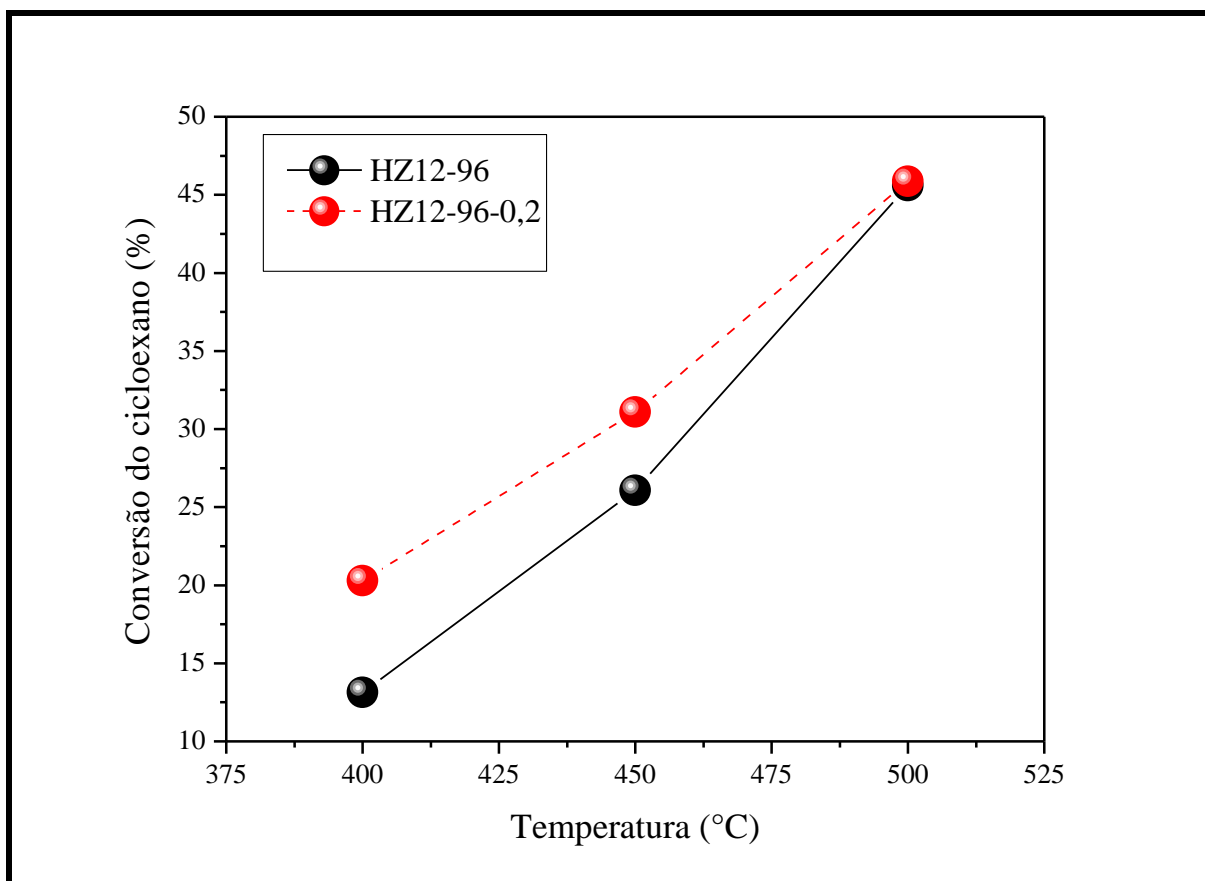


Fonte: Acervo pessoal.

A influência da temperatura de reação sobre a conversão do cicloexano e o rendimento a olefinas leves foi avaliada para os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2. Para tal, foram realizados experimentos a 400, 450 e 500 °C e os resultados estão apresentados na Figura 4.33. Segundo a literatura, uma temperatura de reação elevada favorece o transporte de hidrocarbonetos naftênicos volumosos para dentro da estrutura do poro das zeólitas, devido a vibrações térmicas ou rotação molecular (JIN-LIAN et al., 2012). De fato, nesse estudo verifica-se um aumento na conversão de cicloexano com o aumento da temperatura. Esse efeito é mais pronunciado para o catalisador HZ12-96-0,2, no qual a conversão aumenta de

20,28 % a 400 °C para 31,31 % a 450 °C. Nota-se que a 500 °C, o catalisador precursor HZ12-96 apresenta uma conversão bem próxima da zeólita HZ12-96-0,2 em torno de 45,58 %.

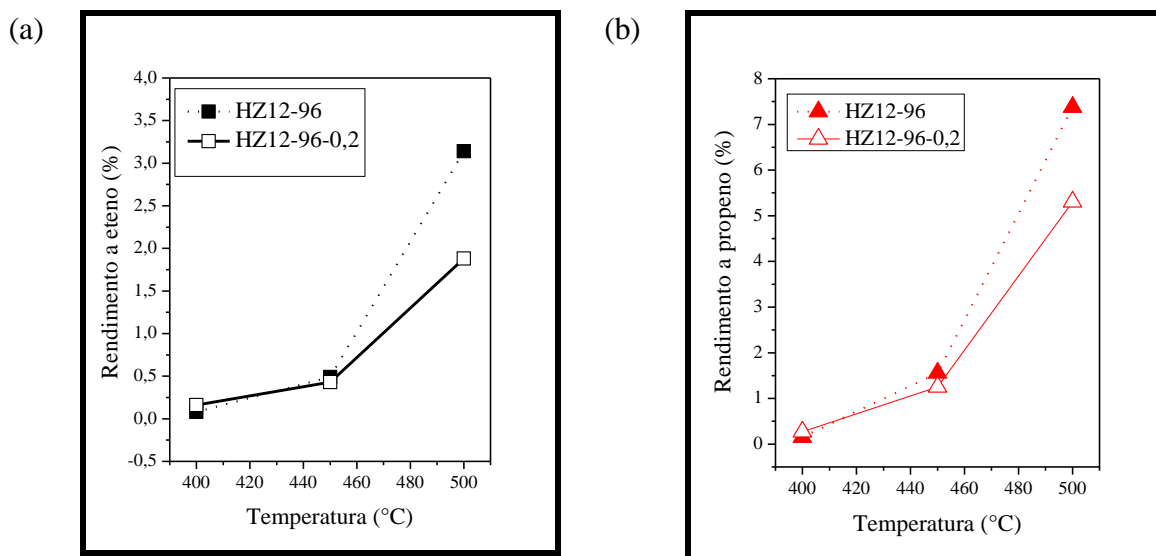
Figura 4.33 – Influência da temperatura de reação na conversão do cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.



Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 4.34 apresenta a variação no rendimento de eteno e propeno com a temperatura para os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2. Observa-se que a 400 °C, a maior formação de olefinas leves é apresentada pelo catalisador HZ12-96-0,2. Entretanto, a temperatura mais elevada (450 e 500 °C), nota-se que o catalisador precursor HZ12-96 é responsável pela maior formação tanto de eteno quanto de propeno. Isso pode estar relacionado à menor concentração de sítios ácidos apresentados pelo catalisador precursor ($370 \mu\text{mol.g}^{-1}$) quando comparada ao catalisador modificado ($512 \mu\text{mol.g}^{-1}$), o qual atenua as etapas de transformação de olefinas leves em hidrocarbonetos mais pesados.

Figura 4.34 – Influência da temperatura de reação no rendimento: (a) eteno e (b) propeno no craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.



Fonte: Acervo pessoal.

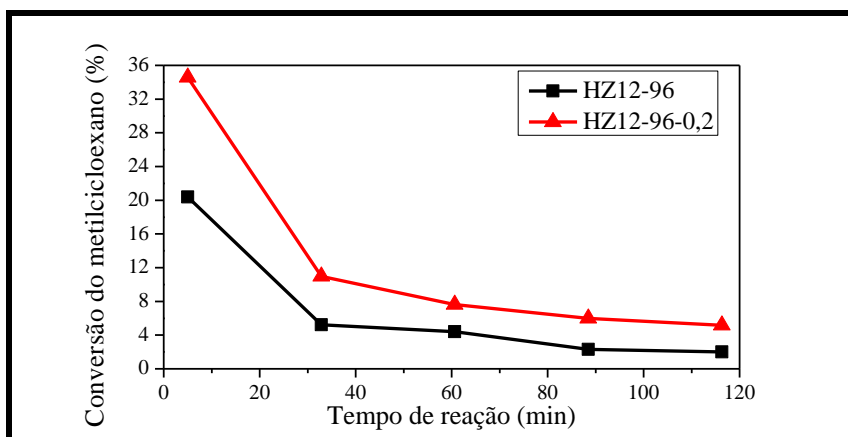
4.2.6.2 Craqueamento do metil-cicloexano

Conforme observado no item anterior, a reação de craqueamento do cicloexano é um processo complexo que envolve diversas reações catalisadas por sítios ácidos. Para avaliar a acessibilidade de hidrocarbonetos naftênicos mais volumosos do que o cicloexano sobre as zeólitas ZSM-12, foram realizados testes catalíticos utilizando metil-cicloexano como molécula-modelo. O metil-cicloexano possui diâmetro cinético (0,726 nm) (CHON E PARK, 1988) maior que o diâmetro do poro da zeólita ZSM-12 (0,56 nm x 0,6 nm) (GIL et al., 2010), sendo portanto, um interessante hidrocarboneto naftênico para estudo.

Nessas reações, as condições usadas desempenham papéis importantes no rendimento e seletividade a olefinas leves. Assim, os testes catalíticos foram realizados a pressão atmosférica, gás de arraste (N_2) a uma vazão de $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e velocidade espacial (WHSV) igual a $1,540 \text{ h}^{-1}$. Para esse estudo, selecionaram-se os catalisadores: HZ12-96 e HZ12-96-0,2, o qual apresentou maior rendimento e seletividade a olefinas leves nas reações de craqueamento envolvendo o cicloexano como molécula-modelo.

A Figura 4.35 apresenta os valores da conversão em função do tempo de reação sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.

Figura 4.35 - Conversão do metil-cicloexano, a 450 °, sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.



Fonte: Acervo pessoal.

Os resultados mostram que o catalisador HZ12-96-0,2 apresenta conversão superior ao catalisador precursor HZ12-96. A diferença na conversão entre esses dois catalisadores é cerca de 14 %. Assim como nos estudos apresentados no item 4.2.6.1, nas reações de craqueamento do metil-cicloexano, constata-se que a maior atividade catalítica apresentada para HZ12-96-0,2 é atribuída à maior área superficial externa apresentada por esse material demonstrando a eficiência do processo de dessilicalização. A influência do diâmetro cinético do cicloexano e do metil-cicloexano é verificada ao se comparar as conversões desses hidrocarbonetos naftênicos sobre o catalisador precursor HZ12-96. Estudou-se a reação de craqueamento do cicloexano nas mesmas condições reacionais do metil-cicloexano (T: 450 °C) (ver Apêndice D) e observou-se na Figura 4.33 menor conversão sobre o catalisador precursor HZ12-96 quando metil-cicloexano foi utilizado como molécula-modelo, indicando que a presença do grupo metil no anel naftênico dificulta o acesso aos canais porosos da zeólita ZSM-12. Resultados similares foram obtidos por Chon e Park (1988) ao estudarem a difusão de cicloexanos sobre zeólitas ZSM-5. Por outro lado, observam-se (ver Apêndice D) conversões altas e bastante próximas quando o catalisador HZ12-96-0,2 é utilizado nas reações de craqueamento envolvendo tanto cicloexano quanto metil-cicloexano.

Ainda na Figura 4.35, percebe-se que a conversão do metil-cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2 é alta no início da reação (aos 5 min) e tende a diminuir com o tempo de reação. A Tabela 4.10 apresenta os dados de conversão do metil-cicloexano, percentual de desativação e concentração de sítios ácidos apresentados por esses catalisadores. Nota-se que a maior conversão apresentada pelo catalisador HZ12-96-0,2 pode,

também, ser correlacionada à geração de mesoporosidade nos cristais zeolíticos desse material (ver Tabela 4.5) no qual facilita a difusão de metil-cicloexano e aumenta a acessibilidade aos sítios ácidos. Além disso, coerentemente, constata-se um menor percentual de desativação para esse catalisador, atribuído à presença de mesoporosidade. Assim, o catalisador precursor HZ12-96 apresenta maior percentual de desativação. Essa desativação se relaciona à maior formação de coque sobre a superfície externa, o qual desativa sítios ácidos externos.

Tabela 4.10 – Conversão do metil-cicloexano, percentual de desativação e concentração de sítios ácidos apresentados pelos catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.

Amostra	Conversão (%) (aos 5 min)	Conversão (%) (aos 91 min)	Desativação* (%)	Concentração de sítios ácidos ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
HZ12-96	20,40	1,99	90	370
HZ12-96-0,2	34,58	5,17	85	512

* Calculada por: $\frac{\text{Conversão inicial} - \text{Conversão final}}{\text{Conversão inicial}}$.

Fonte: Acervo pessoal.

Baseado nos diferentes produtos obtidos a partir da conversão do metil-cicloexano pode-se concluir que as principais reações envolvidas sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2, incluem desidrogenação, isomerização, e craqueamento. Aos 5 min de reação, foram identificados 17 produtos, os quais estão apresentados na Tabela 4.11. Utilizando as mesmas condições reacionais, detectou-se cerca de 12 produtos nas reações envolvendo o cicloexano como molécula-modelo. Para uma melhor compreensão, a distribuição dos produtos da reação do cicloexano, realizada a 450 °C se encontra na Tabela D.1 do Apêndice D.

Tabela 4.11 – Rendimento e seletividade a produtos no craqueamento do metil-ciclohexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2 aos 5 min de reação. Condições: WHSV: 1,540 h⁻¹; T:450 °C, vazão de N₂: 40 mL.min⁻¹.

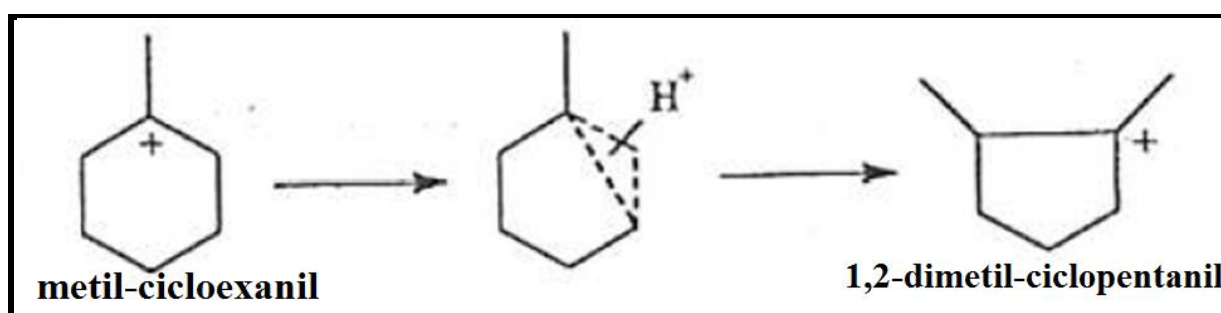
Compostos	Fórmula	HZ12-96 C = 20,40 %		HZ12-96-0,2 C = 34,58 %	
		R (%)	S (%)	R (%)	S (%)
<u>Saturados:</u>					
Propano	C ₃ H ₈	3,64	16,21	6,13	17,06
Ciclobutano	C ₄ H ₈	0,85	3,81	0,90	2,53
Isobutano	C ₄ H ₁₀	3,33	14,85	6,36	17,70
Butano	C ₄ H ₁₀	1,99	8,87	3,50	9,75
Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	0,21	0,95	0,42	1,17
2-Metil-butano	C ₅ H ₁₂	1,32	5,90	2,68	7,48
Pentano	C ₅ H ₁₂	0,44	1,98	0,79	2,22
1,2-Dimetil-ciclopropano	C ₅ H ₁₀	0,41	1,85	0,68	1,90
Metil-ciclopentano	C ₆ H ₁₂	0,54	2,44	1,09	3,05
1,2-Dimetil-ciclopentano	C ₇ H ₁₄	3,77	16,78	4,30	11,97
	Total:	16,50	73,64	26,85	74,83
<u>Insaturados:</u>					
Eteno	C ₂ H ₄	0,80	3,60	1,31	3,65
Propeno	C ₃ H ₆	2,51	11,18	3,99	11,12
1-Metil-ciclopenteno	C ₆ H ₁₀	0,16	0,75	0,24	0,68
2-Buteno	C ₄ H ₈	1,05	4,68	1,72	4,81
2-Metil-1-propeno	C ₄ H ₈	0,78	3,51	1,33	3,71
2-Metil-1-buteno	C ₅ H ₁₀	0,10	0,47	0,18	0,52
2-Metil-2-buteno	C ₅ H ₁₀	-	-	0,24	0,68
3,5-Dimetil-ciclopenteno	C ₇ H ₁₂	0,48	2,17	-	-
	Total:	5,88	26,36	9,01	25,17

C: Conversão; R: Rendimento e S: Seletividade.

Fonte: Acervo pessoal.

É conhecido que a abertura do anel naftênico pode ser catalisada por sítios ácidos de Bronsted por meio de um íon ciclo-alquil-carbênio que atua como intermediário das reações (GALPERIN et al., 2003). Dessa forma, a contração do anel do metil-cicloexano para 1,2-dimetil-ciclo-pentano é uma etapa dentro do processo de transformação do metil-cicloexano sobre sítios ácidos (Figura 4.36). Isso inclui a abertura do anel e reorganização do ciclo-alquil-carbênio, o qual poderá desidrogenar para formar 3,5- dimetil-ciclopenteno ou sofrer craqueamento a hidrocarbonetos leves na faixa de C_3-C_4 .

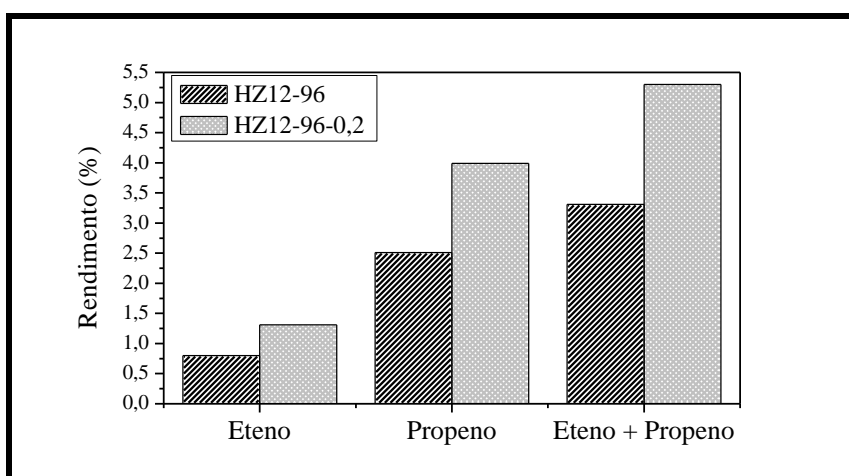
Figura 4.36 – Isomerização do íon metil-cicloexanil formando íon dimetil-ciclopentanil.



Fonte: GALPERIN et al., 2003

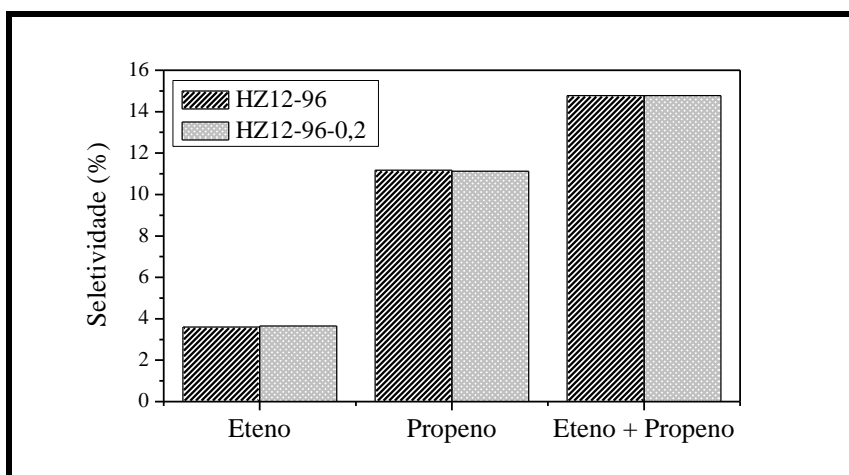
A comparação do rendimento a olefinas leves (eteno + propeno) aos 5 min de reação é mostrada na Figura 4.37 para os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2. O catalisador precursor HZ12-96 apresenta um rendimento a olefinas leves em torno de 3,42 %. Após o tratamento com uma solução de NaOH $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ a $35 \text{ }^\circ\text{C}$ por 15 min, a amostra HZ12-96-0,2 apresentou um rendimento a olefinas leves de 5,46 %, indicando que este tratamento favoreceu a formação de olefinas leves. Esses resultados podem estar relacionados principalmente, à maior concentração de sítios ácidos de força maior apresentado pelo catalisador HZ12-96-0,2 (sítios ácidos de força moderada e forte) que proporciona a quebra de moléculas maiores (ver Tabela 4.6). Por outro lado, observa-se que os catalisadores apresentam seletividades a olefinas leves praticamente semelhantes, conforme apresentado na Figura 4.38.

Figura 4.37 – Rendimento a olefinas leves na reação de craqueamento do metil-cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.



Fonte: Acervo pessoal.

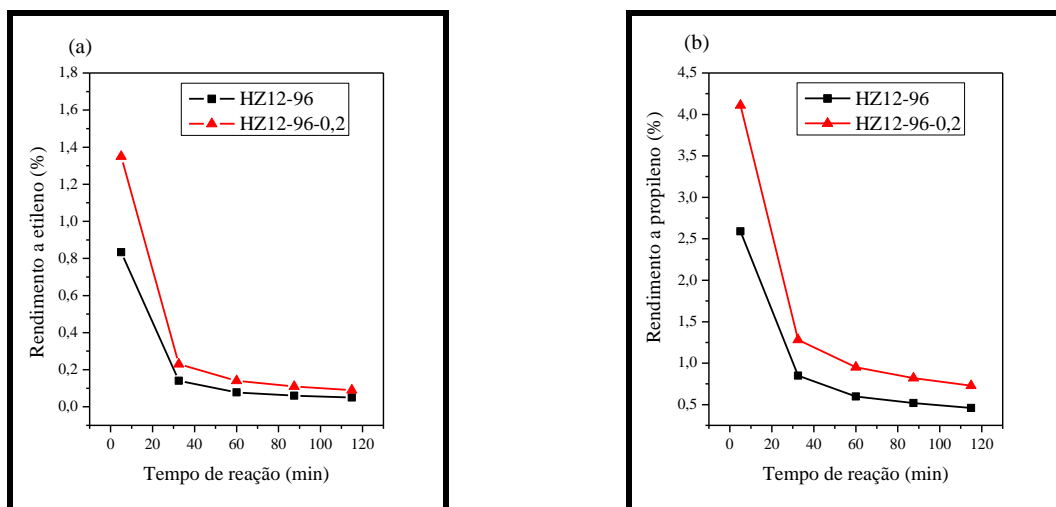
Figura 4.38 – Seletividade a olefinas leves na reação de craqueamento do metil-cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.



Fonte: Acervo pessoal.

O comportamento do rendimento a eteno e propeno ao longo da reação são mostradas na Figura 4.39 para os dois catalisadores testados. Observa-se maior rendimento tanto de eteno quanto de propeno ao longo da reação para o catalisador HZ12-96-0,2. Para ambos os catalisadores verifica-se uma rápida diminuição no rendimento de eteno e propeno no início da reação. Entretanto, após 32 min de reação, o rendimento permanece praticamente constante ao longo do tempo de reação.

Figura 4.39 – Variação do rendimento: (a) a eteno; (b) a propeno, ao longo do tempo no craqueamento do metil-cicloexano a $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{WSHW} = 1,54\text{ h}^{-1}$.



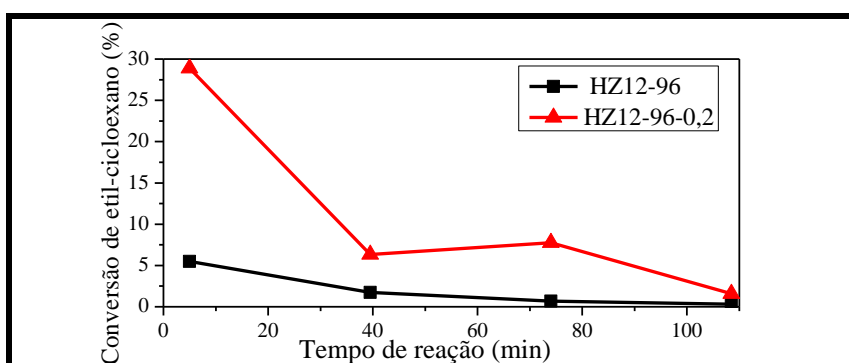
Fonte: Acervo pessoal.

4.2.6.3 Craqueamento do etil-cicloexano

De forma geral, observou-se que o processo de craqueamento do cicloexano e do metil-cicloexano sobre as zeólitas ZSM-12 desse estudo envolve principalmente reações de isomerização, contração de anel e desidrogenação. Para ambos os catalisadores, verificou-se que o rendimento e a seletividade a eteno e propeno aumentaram quando metil-cicloexano foi utilizado como molécula-modelo. Assim, a pesquisa evoluiu no sentido de estudar o comportamento das reações de craqueamento do etil-cicloexano no que se refere ao rendimento e a seletividade a olefinas leves. Vale ressaltar que o etil-cicloexano possui diâmetro cinético (0,852 nm) (CHON E PARK, 1988) maior que o diâmetro do poro da zeólita ZSM-12 (0,56 nm x 0,6 nm) (GIL et al., 2010).

Os testes catalíticos foram realizados a pressão atmosférica, gás de arraste (N_2) a uma vazão de $40\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e WHSV igual a $1,576\text{ h}^{-1}$. Para esse estudo, testaram-se os catalisadores: HZ12-96 e HZ12-96-0,2. A Figura 4.40 apresenta os valores da conversão em função do tempo de reação sobre essas zeólitas.

Figura 4.40 - Conversão do etil-cicloexano, a 450 °C, sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.



Fonte: Acervo pessoal.

Observa-se que o catalisador HZ12-96 apresenta baixa conversão quando comparado ao catalisador HZ12-96-0,2, demonstrando a eficiência do tratamento alcalino na geração de mesoporosidade, que facilita o acesso de moléculas de maior diâmetro cinético aos sítios ativos da zeólita HZSM-12. Nota-se que a conversão dos hidrocarbonetos naftênicos sobre o catalisador precursor HZ12-96 é fortemente influenciada pelo diâmetro cinético. Assim, constatou-se nas Figuras 4.33, 4.35 e 4.40 que, a 450 °C, a conversão decresce com o aumento do diâmetro cinético das moléculas de hidrocarbonetos naftênicos, na seguinte ordem: cicloexano (26,07 %) > metil-cicloexano (20,4 %) > etil-cicloexano (5,5 %).

Nota-se também na Figura 4.40, que a atividade catalítica do catalisador precursor HZ12-96 praticamente cessa ao longo da reação. Esse comportamento não é observado para o catalisador HZ12-96-0,2. Entretanto, para ambos os catalisadores constatam-se um percentual de desativação bastante elevado e próximo, conforme está apresentado na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Conversão do etil-cicloexano, percentual de desativação e concentração de sítios ácidos dos catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.

Amostra	Conversão (%) (aos 5 min)	Conversão (%) (aos 108,5 min)	Desativação* (%)	Concentração de sítios ácidos ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)
HZ12-96	5,50	0,31	94,36	370
HZ12-96-0,2	28,88	1,58	94,52	512

* Calculada por: $\frac{\text{Conversão inicial} - \text{Conversão final}}{\text{Conversão inicial}}$.

Fonte: Acervo pessoal.

Para ambos os catalisadores, observa-se na Tabela 4.13 que a reação predominante envolve a abertura do anel para a produção de olefinas e alcanos de menor peso molecular, na faixa de C₂-C₄.

Tabela 4.13 - Rendimento e seletividade aos produtos na reação de craqueamento do etil-cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2 aos 5 min de reação. Condições: WHSV: 1,576 h⁻¹; T:450 °C, vazão de N₂: 40 mL.min⁻¹.

		HZ12-96		HZ12-96-0,2	
		C = 5,50 %		C = 28,88 %	
Compostos	Fórmula	R (%)	S (%)	R (%)	S (%)
<u>Saturados:</u>					
Propano	C ₃ H ₈	0,97	17,97	7,71	27,35
Isobutano	C ₄ H ₁₀	0,59	11,06	5,69	20,21
Butano	C ₄ H ₁₀	0,43	7,84	3,25	11,54
	Total:	1,99	36,87	16,65	59,10
<u>Insaturados:</u>					
Eteno	C ₂ H ₄	0,24	4,43	1,32	4,68
Propeno	C ₃ H ₆	2,34	43,20	7,59	26,93
2-Buteno	C ₄ H ₈	0,29	5,35	0,98	3,48
2-Metil-1-propeno	C ₄ H ₈	0,55	10,15	1,64	5,81
	Total:	3,42	63,13	12,02	40,90

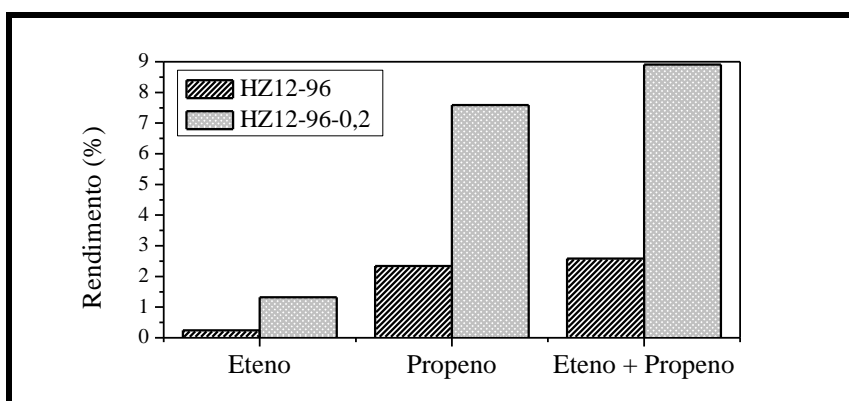
Fonte: Acervo pessoal.

Dentre os compostos saturados formados, o catalisador HZ12-96-0,2 apresenta maior rendimento e seletividade a propano. Para esse catalisador também se observou maior rendimento a propeno. Esses resultados foram principalmente atribuídos a maior concentração de sítios ácidos de força maior (sítios ácidos de força moderada e forte) presentes no catalisador HZ12-96-0,2 (ver Tabela 4.6). De fato, os sítios ácidos de força maior são necessários para ocorrer a protonação do etil-cicloexano e conseqüentemente a formação de íons alquilcarbônios. Conforme discutido na revisão bibliográfica no item 2.3.5, Abbot e Wojciechowski (1987) reportaram sobre a importância do grupo etil presente no anel de 6 membros para a formação do carbocátion 1-etil-cicloexil, o qual atua como intermediário durante as reações de craqueamento. Assim, pelos resultados apresentados na Tabela 4.13,

sugere-se que a reação de etil-cicloexano a 450 °C sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2 ocorre via craqueamento protolítico envolvendo a formação do 1-etil-cicloexil e seu posterior craqueamento a alcanos e olefinas leves.

A comparação do rendimento a olefinas leves (eteno + propeno) aos 5 min de reação é mostrada na Figura 4.41 para os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.

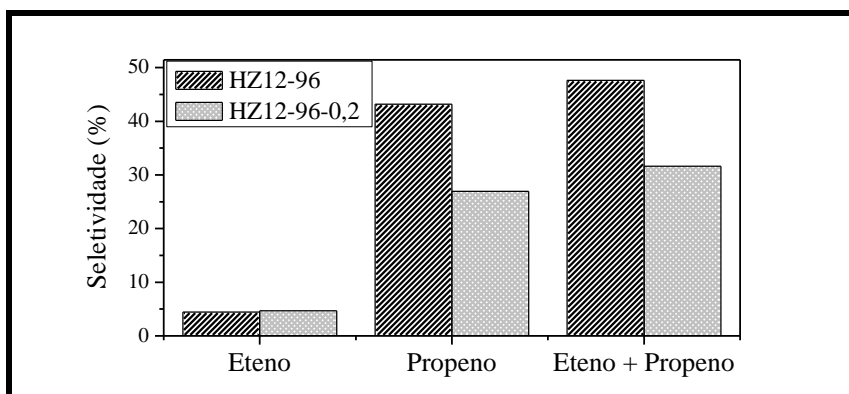
Figura 4.41 - Rendimento a olefinas leves na reação de craqueamento do etil-cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.



Fonte: Acervo pessoal.

O catalisador precursor HZ12-96 apresentou um rendimento a olefinas leves em torno de 2,58 %. Enquanto o catalisador HZ12-96-0,2 apresentou um rendimento a olefinas leves de 8,91 %, indicando que este tratamento favoreceu a formação de olefinas leves, e principalmente a formação de propeno. Entretanto, verifica-se na Figura 4.42 que a seletividade a olefinas leves é maior para o catalisador precursor HZ12-96.

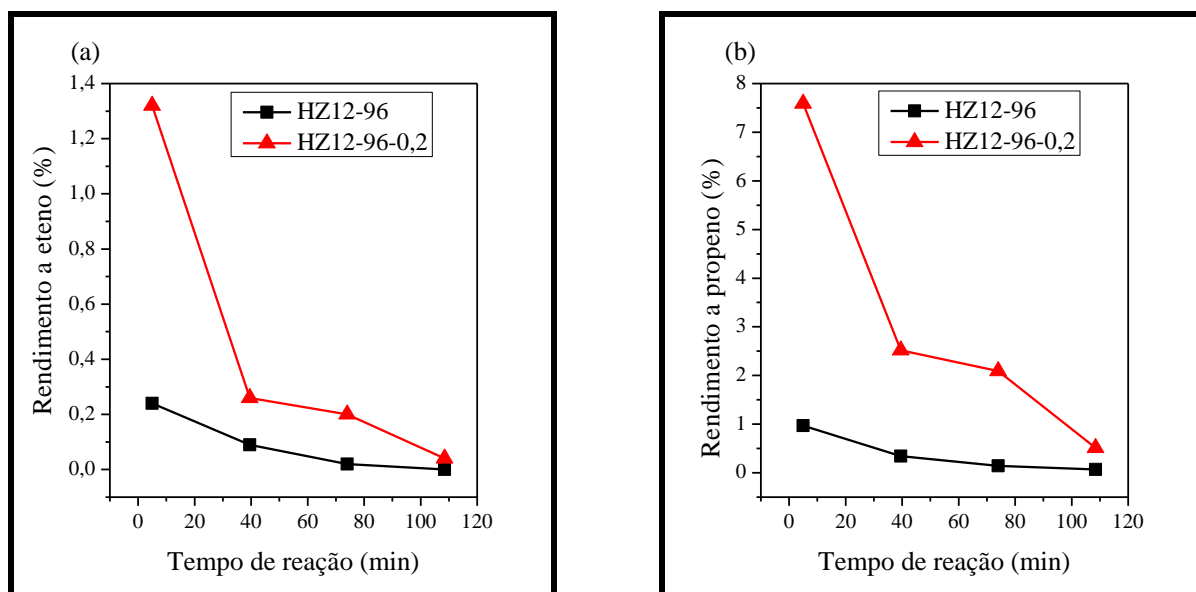
Figura 4.42 - Seletividade a olefinas leves na reação de craqueamento do etil-cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.



Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 4.43 mostra que o rendimento a eteno e propeno ao longo da reação. Observa-se maior rendimento tanto de eteno quanto de propeno ao longo da reação para o catalisador HZ12-96-0,2.

Figura 4.43 – Variação do rendimento: (a) a eteno; (b) a propeno, ao longo do tempo no craqueamento do etil-cicloexano a $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{WSHW} = 1,576\text{ h}^{-1}$.



Fonte: Acervo pessoal.

É interessante notar as diferenças nas reações envolvidas no processo de craqueamento do cicloexano, metil-cicloexano e do etil-cicloexano sobre as zeólitas HZSM-12. De modo geral, verificaram-se maiores rendimentos e seletividades a olefinas leves nas reações de craqueamento a $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ com o aumento do grupo alquil, conforme apresentado nas Tabelas 4.14 e 4.15. Esses resultados comprovam que as cadeias parafínicas laterais craqueiam mais rapidamente que o anel, favorecendo a formação de olefinas leves (CIOLA, 1981). Além disso, as reatividades dos hidrocarbonetos naftênicos selecionados para esse estudo estão relacionadas à natureza dos carbocátions adsorvidos sobre os sítios ácidos dos catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.

Tabela 4.14 – Comparação do rendimento a olefinas leves na reação de craqueamento do cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano a 450 °C sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2 aos 5 min de reação.

Molécula-sonda	Rendimento (%)			
	HZ12-96		HZ12-96-0,2	
	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆
Cicloexano	0,49	1,56	0,43	1,25
Metil-cicloexano	0,80	2,51	1,31	3,99
Etil-cicloexano	0,24	2,34	1,32	7,59

Fonte: Acervo pessoal.

Tabela 4.15 – Comparação da seletividade a olefinas leves na reação de craqueamento do cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano a 450 °C sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2 aos 5 min de reação.

Molécula-sonda	Seletividade (%)			
	HZ12-96		HZ12-96-0,2	
	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆
Cicloexano	1,92	6,06	1,41	4,06
Metil-cicloexano	3,60	11,18	3,65	11,12
Etil-cicloexano	4,43	43,20	4,68	26,93

Fonte: Acervo pessoal.

Os estudos realizados por Wei e Smirniotis (2006) demonstraram que a temperatura de tratamento exerce um papel importante no processo de dessilicalização. Esses autores investigaram o desenvolvimento de mesoporosidade em duas amostras de ZSM-12 submetidas a tratamento em solução de NaOH 0,2 mol.L⁻¹ a diferentes temperaturas (35 ou 65 °C) por 30 min. Concluíram que a amostra dessilicalizada a 65 °C apresentou poros com diâmetro médio em torno de 20 nm, além de um expressivo aumento no volume de mesoporos. Com base no estudo desses autores, a pesquisa evoluiu no sentido de se analisar condições de tratamento alcalino mais severas para obtenção de zeólitas com alta mesoporosidade de forma a estender sua aplicação ao craqueamento de hidrocarbonetos naftênicos de massa molecular crescente (cicloexano, metil- e etil-cicloexano).

4.3 Análise de condições de tratamento alcalino mais severas para obtenção de zeólitas ZSM-12 micro-mesoporosas

A secção anterior mostrou que a zeólita ZSM-12 sintetizada em menor tempo de cristalização (96 h) quando submetida a tratamento com solução de NaOH 0,2 ou 0,4 mol.L⁻¹, a 35 °C por 15 min apresentou baixa mesoporosidade. Assim, com o intuito de analisar outras condições, apresentaremos nesta secção, a influência de vários parâmetros de tratamento (concentração de NaOH, temperatura e tempo) sob a dessilicalização de zeólitas ZSM-12, com razão Si/Al igual a 40, sintetizadas em 96 h.

4.3.1 Fisissorção de nitrogênio

Foram feitas análises de fisissorção de nitrogênio nas zeólitas ZSM-12 obtidas sob diferentes condições de tratamento alcalino. Os resultados podem ser vistos na Tabela 4.16.

Tabela 4.16 – Variação nas propriedades texturais das zeólitas ZSM-12, com razão Si/Al = 40, sintetizadas em 96 h e submetidas a diferentes condições de tratamento alcalino.

C _{NaOH} (mol.L ⁻¹)	T (°C)	t (min)	A ^a _{ext} (m ² .g ⁻¹)	ΔA (m ² .g ⁻¹) (%)	V ^b _{total} (cm ³ .g ⁻¹)	V ^c _{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	V ^d _{meso} (cm ³ .g ⁻¹)	ΔV _{meso} (%)
-	-	-	43	-	0,146	0,107	0,039	-
0,2	35	15	56	30	0,151	0,103	0,048	23
0,4	35	15	52	21	0,140	0,101	0,039	0
0,2	35	30	52	21	0,153	0,103	0,050	28
0,4	35	30	52	21	0,157	0,100	0,057	46

^{a, c} método t-plot.

^b V_{total} = V_{ads p/p0=0,99}.

^d V_{meso} = V_{total} - V_{micro}.

Fonte: Acervo pessoal.

Os resultados para as zeólitas ZSM-12 obtidas pelo tratamento com solução de NaOH 0,2 ou 0,4 mol.L⁻¹, a 35 °C por 30 min apresentam um aumento no volume de mesoporos quando comparados as zeólitas ZSM-12 obtidas sob as mesmas condições de operação, porém submetidas a 15 min de tratamento alcalino. Esses resultados indicam o efeito positivo do

tempo de tratamento na geração de mesoporosidade na zeólita ZSM-12. Wei e Smirniotis (2006) também estudaram a influência de vários parâmetros (concentração de NaOH, temperatura e tempo) na dessilicalização da zeólita ZSM-12 e demonstraram que a amostra submetida ao tratamento em solução de NaOH 0,2 mol.L⁻¹ a 35 °C por 30 min não apresentou mesoporosidade adicional. Em nosso estudo, porém, observa-se que o tempo utilizado (30 min) na dessilicalização promoveu a geração de mesoporosidade adicional.

Conforme descrito no item 3.2, um novo grupo de zeólitas ZSM-12 foi preparado, com a finalidade de analisar condições do tratamento alcalino mais severas. Assim, a zeólita ZSM-12 sintetizada durante 96 h e identificada por MZ12-96 foi submetida ao tratamento alcalino a 80 °C por 30 min com soluções de NaOH 0,5 ou 1,0 mol.L⁻¹. Nessas condições, as zeólitas ZSM-12 apresentam variações significantes de área superficial externa e de volume de mesoporos, o que indica que o tratamento alcalino sob condições mais severas, assim como o aumento da temperatura de tratamento favorecem ao processo de dessilicalização. Conforme apresentado na Tabela 4.17, após o tratamento alcalino, observa-se um pronunciado aumento na área superficial externa de 34 para 72 e 60 m².g⁻¹ para os catalisadores MZ12-96-0,5 e MZ12-96-1,0. Verifica-se também um aumento significativo na formação de mesoporos.

Tabela 4.17 – Propriedades texturais das zeólitas ZSM-12 com razão Si/Al = 40, antes e após o tratamento em diferentes concentrações de NaOH a 80 °C por 30 min.

Amostra	A ^a _{ext.} (m ² .g ⁻¹)	ΔA (m ² .g ⁻¹) (%)	V ^b _{total} (cm ³ .g ⁻¹)	V ^c _{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	V ^d _{meso} (cm ³ .g ⁻¹)	ΔV _{meso} (%)
MZ12-96	34	-	0,127	0,102	0,025	-
MZ12-96-0,5	72	112	0,204	0,097	0,107	328
MZ12-96-1,0	60	76,5	0,171	0,100	0,071	184

^{a, c} método t-plot.

^b V_{total} = V_{ads p/p0=0,99}.

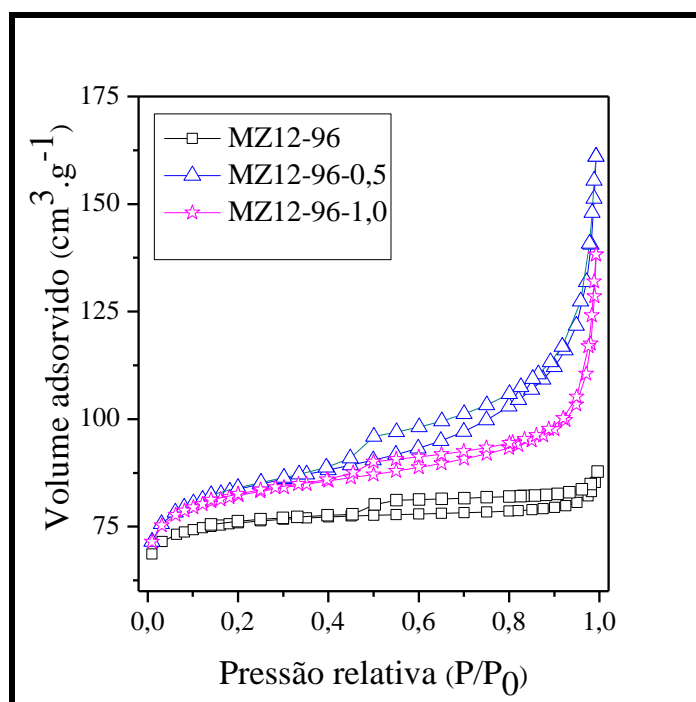
^d V_{meso} = V_{total} - V_{mic.ro}.

Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 4.44 ilustra as isotermas de adsorção/dessorção de N₂ para as amostras MZ12-96-0,5 e MZ12-96-1,0. Para uma melhor compreensão, os resultados referentes à amostra precursora desse grupo de materiais também estão apresentados.

A curva de adsorção/dessorção de N_2 da amostra precursora MZ12-96 apresenta característica do tipo I, típica de materiais microporosos. Constata-se para pressões relativas próximas de 0,9, um leve aumento de volume de N_2 adsorvido, devido a presença de mesoporos. É notória a ocorrência, entre P/P_0 iguais a 0,5 e 0,85, de histerese que em princípio pode ser interpretada como resultado de mesoporosidade de natureza intercrystalina (WU et al., 2010).

Figura 4.44 – Isoterma de adsorção-dessorção de nitrogênio da série de zeólitas MZ12-96.



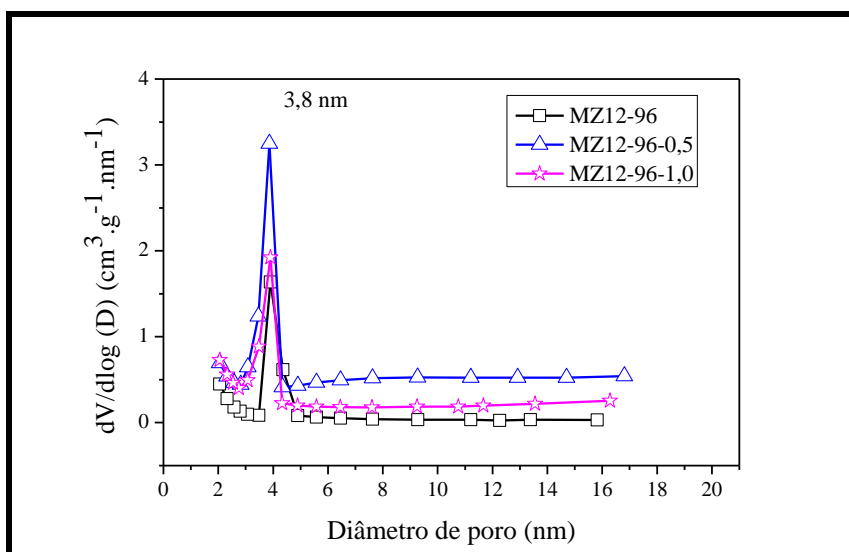
Fonte: Acervo pessoal.

Após o tratamento alcalino, constata-se uma pronunciada inclinação na região $0,4 < P/P_0 < 0,85$ nas isotermas de adsorção de N_2 das zeólitas obtidas por tratamento em solução de NaOH 0,5 ou 1,0 mol.L⁻¹ a 80 °C por 30 min. Esses resultados indicam que tais isotermas são resultantes de uma combinação do tipo I e IV que é decorrência da contribuição dos mesoporos gerados após o processo de dessilicalização. Para pressões relativas próximas de 0,9, observa-se que a quantidade de nitrogênio adsorvida eleva-se rapidamente, representando mesoporosidade intercrystalina.

A zeólita ZSM-12 obtida pelo tratamento em solução de NaOH 0,5 mol.L⁻¹, a 80 °C por 30 min apresenta os melhores resultados nas condições empregadas neste estudo, conduzindo a um aumento significativo na geração de mesoporosidade. A presença de mesoporosidade nessa zeólita é confirmada por meio da distribuição de tamanho de poros, o

qual foi calculado pelo método BJH, conforme apresentado na Figura 4.45. Para todas as amostras, constata-se a presença de poros com tamanhos na faixa dos mesoporos, entre 2 a 16 nm. O máximo na curva representa mesoporos com tamanhos de aproximadamente 3,8 nm. Segundo o trabalho de Carvalho (2013), o diâmetro de poro em torno de 3,6 nm é conferido à presença de espaçamentos entre os nanocristais que formam os aglomerados das zeólitas.

Figura 4.45 – Distribuição do tamanho de poro da série de zeólitas MZ12-96.



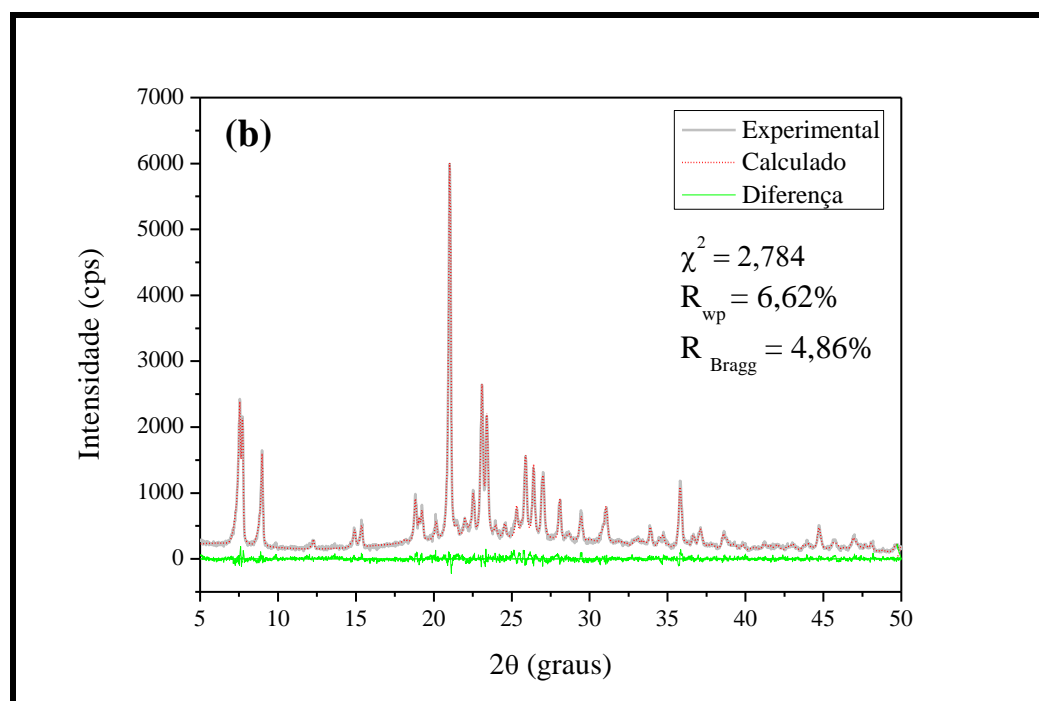
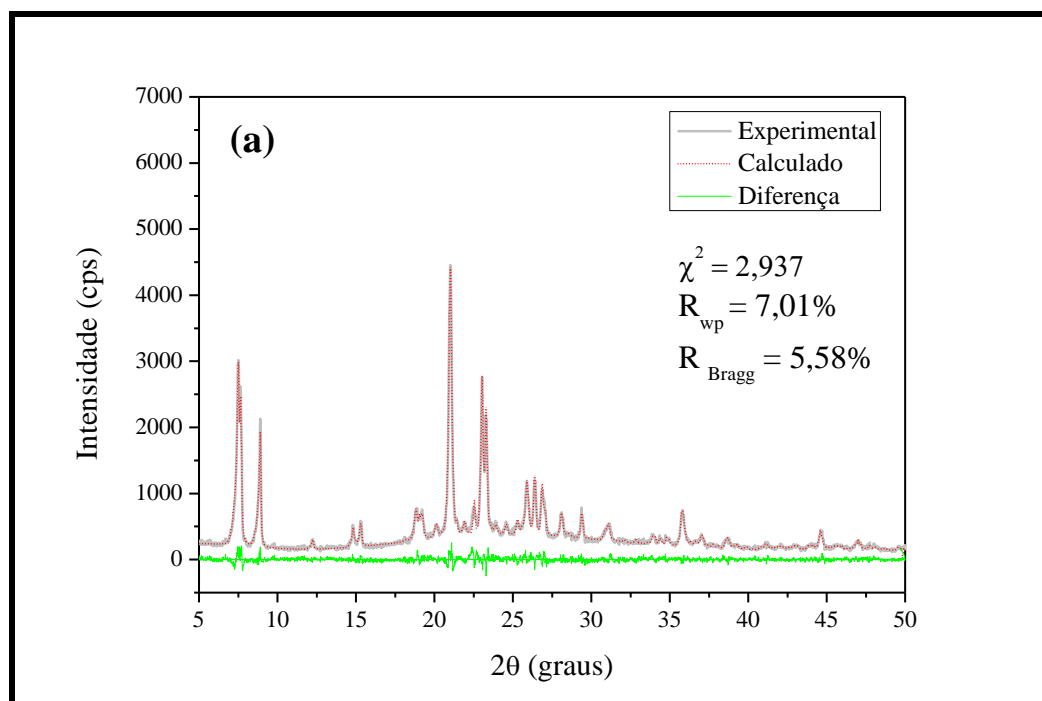
Fonte: Acervo pessoal.

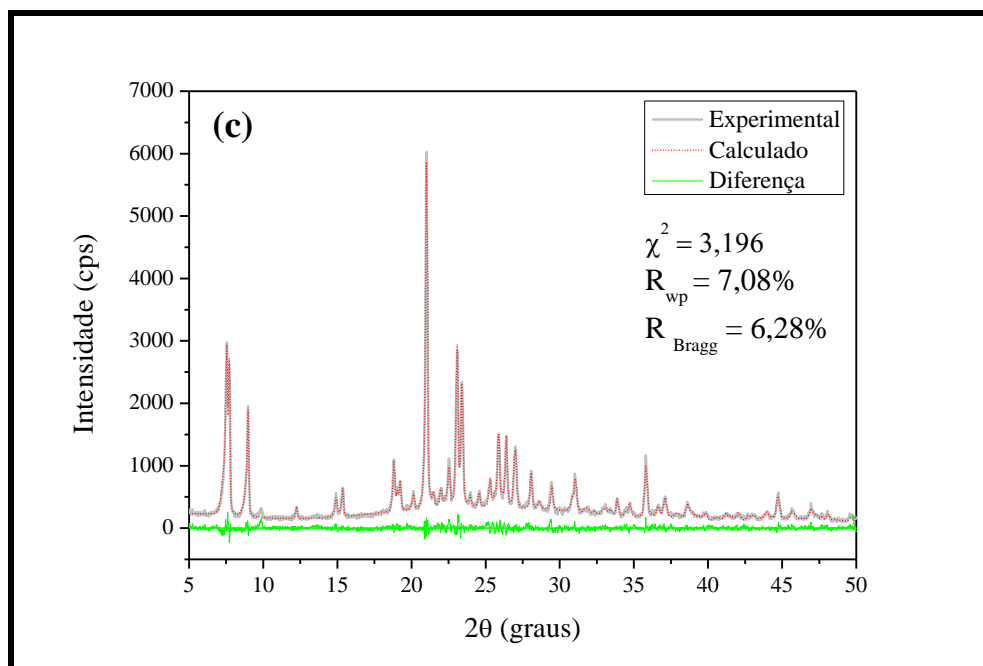
4.3.2 Difractometria de raios X (DRX)

A influência do tratamento alcalino sobre a estrutura zeolítica é mostrada na Figura 4.46 para a zeólita ZSM-12 sintetizada em 96 h e submetida a tratamento com solução de NaOH 0,5 ou 1,0 mol.L⁻¹ a 80 °C por 30 min.

Os resultados confirmam a pureza da fase MTW após a aplicação do refinamento de Rietveld aos dados de DRX e a preservação da estrutura zeolítica, mesmo quando a zeólita ZSM-12 é submetida a tratamento em solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹. Wei e Smirniotis (2006) observaram colapso na estrutura MTW quando a zeólita ZSM-12 com razão Si/Al igual a 58 foi submetida a tratamento em solução de NaOH 0,4 mol.L⁻¹ a 65 °C por 30 min. Após o tratamento alcalino empregado neste estudo, pode-se observar picos de maiores intensidades quando comparados a zeólita precursora. Tal comportamento pode ser atribuído a dissolução da fração amorfa presente na amostra. Esta observação pode ser confirmada pelas micrografias desses materiais no item 4.3.3.

Figura 4.46 – Difratogramas de raios X experimental e calculado pelo refinamento de Rietveld das zeólitas MZ12-96: (a) precursora e submetidas a tratamento com solução de NaOH: (b) 0,5 mol.L⁻¹ e (c) 1,0 mol.L⁻¹ a 80 °C por 30 min.





Fonte: Acervo pessoal.

Os principais parâmetros relacionados à síntese de zeólitas ZSM-12 micro-mesoporosas estão apresentados na Tabela 4.18. Considerando como padrão a zeólita precursora MZ12-96, observa-se que as amostras submetidas ao tratamento alcalino apresentam maiores valores de cristalinidade relativa. Uma comparação entre esses resultados e os apresentados por Carvalho (2013), indica que o tempo de cristalização e a composição do gel de síntese das zeólitas ZSM-12 exercem forte influência no processo de dessilicalização. Nos estudos realizados por Carvalho (2013), observou-se uma pronunciada diminuição na cristalinidade relativa e no volume de microporos quando zeólitas ZSM-12 sintetizadas em 5,5 dias foram submetidas ao tratamento com solução de NaOH 0,8 mol.L⁻¹ a 85 °C por 30 min. No que se refere ao rendimento de síntese das zeólitas ZSM-12 obtidas em condições mais severas de tratamento alcalino, observa-se uma redução nesses valores quando comparadas às zeólitas ZSM-12 obtidas em condições mais brandas (ver item 4.2.1). Esses resultados podem estar relacionados a uma maior extração de átomos de silício de rede (e de alumínio), devido às condições mais severas de tratamento alcalino empregadas nesse estudo. De fato, observam-se nas micrografias desses materiais superfícies mais rugosas, e no caso da amostra submetida ao tratamento com solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹ a 80 °C por 30 min, a presença de fissuras (BONILLA et al., 2009).

Tabela 4.18 - Parâmetros relacionados às zeólitas ZSM-12 após o tratamento alcalino em condições mais severas.

Amostra	CR ^a (%)	R ^b (%)	Perda de Massa (%)
MZ12-96	100	-	-
MZ12-96-0,5	118	68	32
MZ12-96-1,0	107	51	49

^a CR: Cristalinidade relativa.

^b R: rendimento de sólidos.

Fonte: Acervo pessoal.

A estimativa dos parâmetros de cela unitária foi realizada pelas análises de DRX com aplicação do refinamento de Rietveld, conforme se apresenta na Tabela 4.19. WU et al. (2010) comentaram que a presença de defeitos estruturais pode influenciar diretamente as dimensões da rede cristalina e indiretamente a intensidade e o perfil das difrações do DRX. As comparações dos valores estimados para os parâmetros de cela unitária entre a zeólita precursora e àquelas obtidas pelo tratamento alcalino mostram pequenas variações. Esses resultados estão em concordância com os trabalhos publicados por Paixão et al. (2011) que demonstraram aumento no volume da cela unitária, após o tratamento em solução de NaOH de uma série de zeólitas do tipo MOR.

Tabela 4.19 – Parâmetros cristalográficos obtidos por meio do refinamento de Rietveld para as zeólitas ZSM-12 após o tratamento alcalino em condições mais severas.

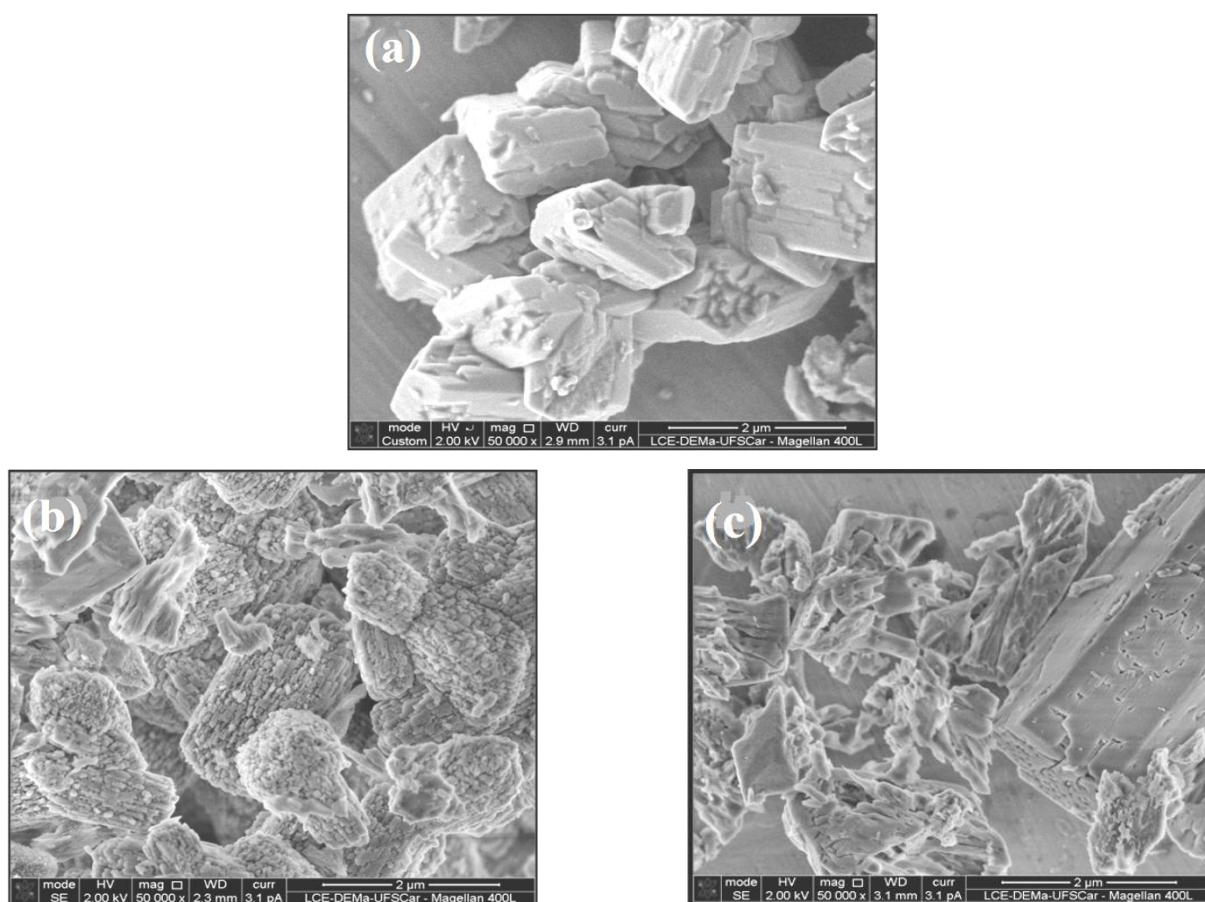
Amostra	Parâmetros de rede				
	a (nm)	b (nm)	c (nm)	β (°)	V (nm ³)
MZ12-96	2,491	0,501	2,438	107,98	2,894
MZ12-96-0,5	2,495	0,502	2,435	107,70	2,909
MZ12-96-1,0	2,494	0,502	2,436	107,67	2,910

Fonte: Acervo pessoal.

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.47 mostra as micrografias das zeólitas ZSM-12 sintetizada em 96 h e das submetidas ao tratamento com solução de NaOH 0,5 mol.L⁻¹ ou 1,0 mol.L⁻¹ a 80 °C por 30 min.

Figura 4.47 – Imagens MEV das zeólitas MZ12-96: (a) precursora e submetidas ao tratamento com solução de NaOH em: (b) 0,5 mol.L⁻¹ e (c) 1,0 mol.L⁻¹ a 80 °C por 30 min.



Fonte: Acervo pessoal.

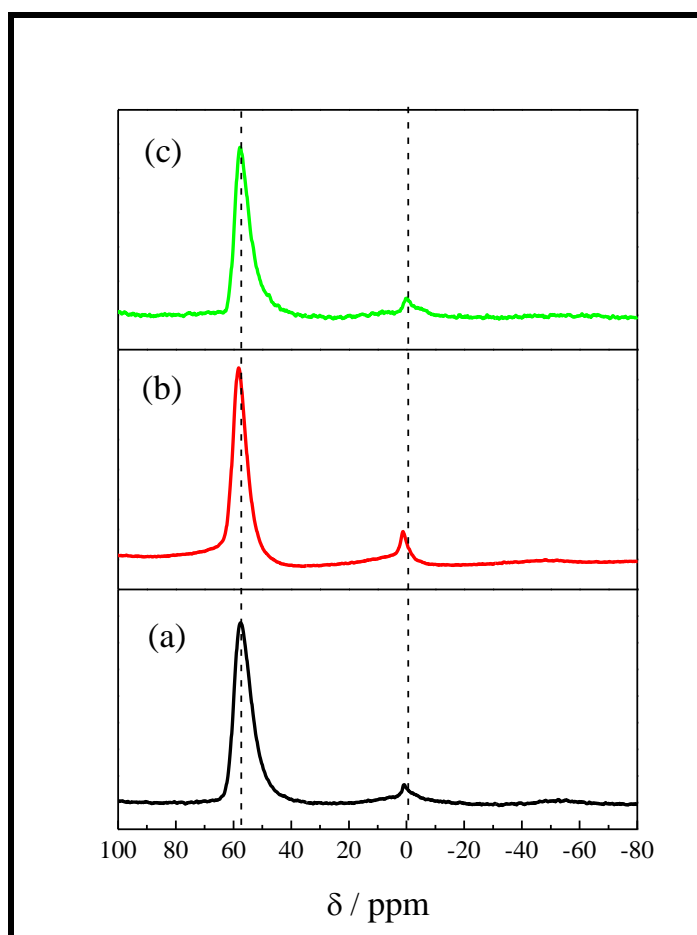
Pode-se observar claramente que essa série de zeólitas ZSM-12 apresenta tendências similares às zeólitas submetidas a tratamento em solução de NaOH 0,2 mol.L⁻¹ ou 0,4 mol.L⁻¹ a 35 °C por 15 min (item 4.2.3), no que se refere a desagregação de partículas e rugosidade na superfície externa. Entretanto, para ambas as zeólitas ZSM-12 submetidas ao tratamento alcalino em condições mais severas, verifica-se a presença de fissuras na superfície externa. Bonilla et al. (2009) também evidenciaram a presença de fissuras nos cristais da zeólita

ferrierita como consequência de tratamento alcalino em condições mais severas (tempo, temperatura e concentração de NaOH).

4.3.4 Ressonância magnética nuclear no estado sólido do núcleo ^{27}Al com rotação no ângulo mágico (^{27}Al RMN-MAS)

Os espectros de ^{27}Al RMN-MAS das zeólitas ZSM-12 sintetizadas em 96 h e submetidas ao tratamento com solução de NaOH $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ ou $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min são apresentadas na Figura 4.48.

Figura 4.48 – Espectros de ^{27}Al RMN-MAS das zeólitas MZ12-96: (a) precursora e submetidas a tratamento em solução de NaOH: (b) $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ e (c) $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min.



Fonte: Acervo pessoal.

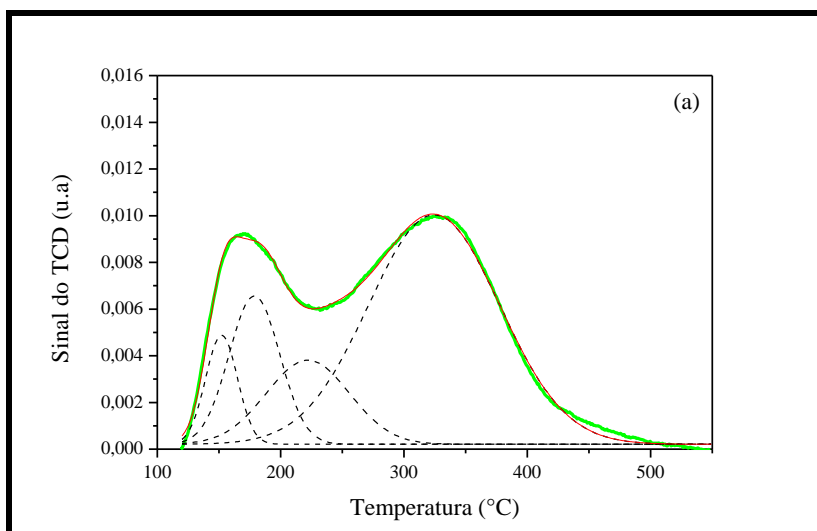
O sinal do espectro de ^{27}Al RMN-MAS da zeólita precursora MZ12-96 consiste em dois picos posicionados em torno de 54,7 ppm e 0 ppm, atribuídos a espécies de alumínio em coordenação tetraédrica e octaédrica, respectivamente. Verifica-se, no entanto, uma maior quantidade de espécies de alumínio em coordenação tetraédrica, ou seja, alumínio de rede. Observa-se comportamento semelhante para as zeólitas ZSM-12 submetidas ao tratamento alcalino, porém a amostra MZ12-96-0,5 apresenta o sinal em torno de 0 ppm com maior intensidade, quando comparada à zeólita precursora MZ12-96.

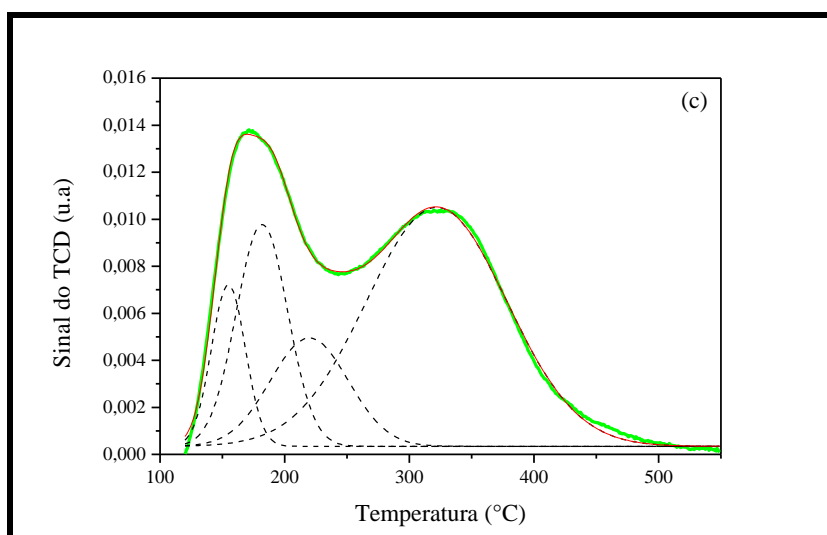
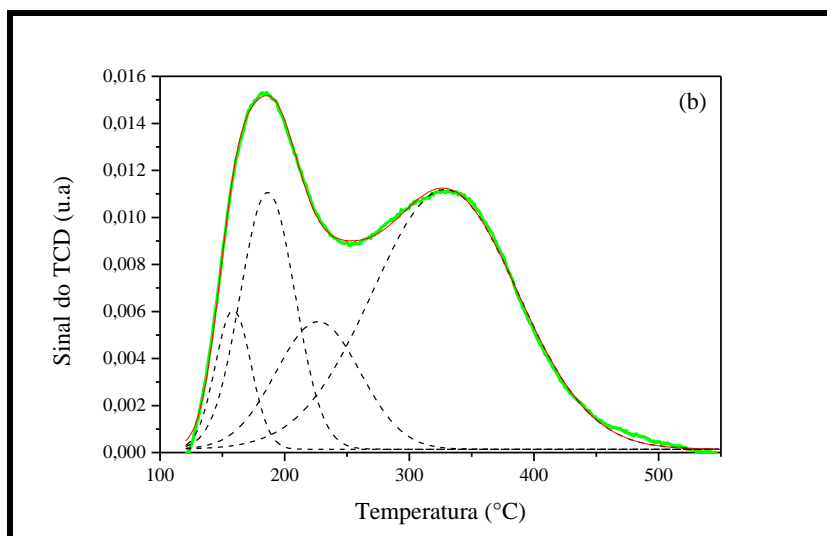
4.3.5 Propriedades ácidas das zeólitas ZSM-12

As propriedades ácidas das zeólitas ZSM-12 desse estudo foram medidas por dessorção de NH_3 à temperatura programada. A Figura 4.49 mostra o DTP- NH_3 sobre a zeólita ZSM-12 sintetizada em 96 h e submetida ao tratamento com solução de NaOH 0,5 mol.L^{-1} ou 1,0 mol.L^{-1} a 80 °C por 30 min.

Observa-se que os perfis de DTP- NH_3 das zeólitas ZSM-12 submetidas ao tratamento alcalino são similares ao perfil apresentado pela zeólita precursora. Entretanto, os resultados quantitativos apresentados na Tabela 4.20 mostram alterações significativas na concentração de sítios ácidos. Verifica-se um aumento na intensidade do pico a baixas temperaturas para as amostras dessilicalizadas em comparação a intensidade do pico a altas temperaturas.

Figura 4.49 - Curvas de DTP- NH_3 das zeólitas MZ12-96: (a) precursora e submetidas a tratamento com solução de NaOH : (b) 0,5 mol.L^{-1} e (c) 1,0 mol.L^{-1} a 80 °C por 30 min.





Fonte: Acervo pessoal.

Como se observa na Tabela 4.20 verifica-se um pronunciado aumento na concentração de sítios ácidos totais para zeólita ZSM-12 obtida por tratamento em solução de NaOH 0,5 mol.L⁻¹ a 80 °C por 30 min. Esse resultado pode ser atribuído, principalmente a diminuição da razão Si/Al indicado pela análise de EDX. Entretanto, para a zeólita ZSM-12 submetida ao tratamento com solução de NaOH 1,0 mol.L⁻¹ a 80 °C por 30 min, observa-se uma diminuição na concentração de sítios ácidos totais.

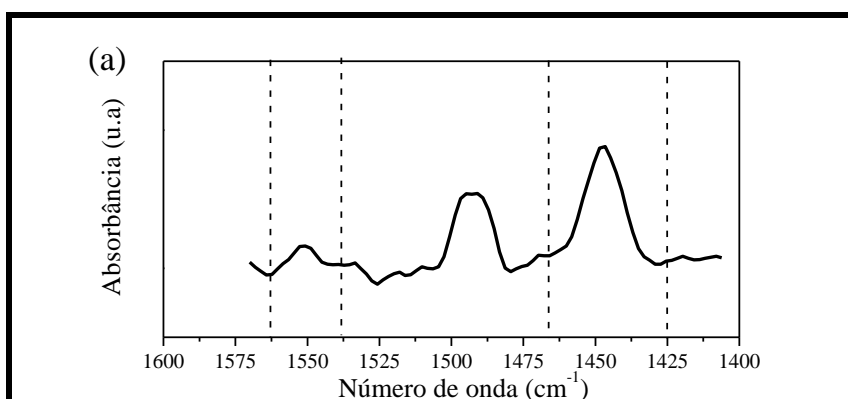
Tabela 4.20 - Razão Si/Al e características ácidas das séries de zeólitas ZSM-12, antes e após o tratamento em diferentes concentrações de NaOH a 80 °C por 30 min.

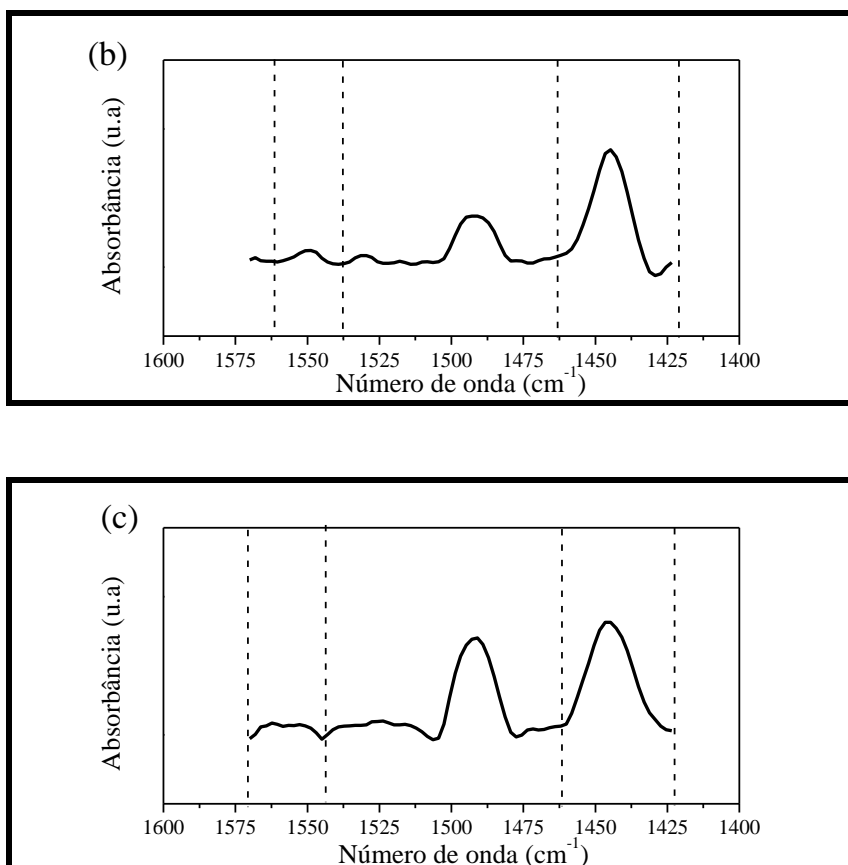
Amostra	Temperatura máxima no pico (°C)		Concentração de sítios ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)			Si/Al (EDX)
	Fracos	Fortes	Fracos	Fortes	Total	
MZ12-96	169	325	177	298	475	42
MZ12-96-0,5	185	331	281	356	637	28
MZ12-96-1,0	169	325	173	230	403	31

Fonte: Acervo pessoal.

Realizou-se medidas de IV com adsorção de piridina nas séries de zeólitas ZSM-12, antes e após o tratamento em diferentes concentrações de NaOH a 80 °C por 30 min. Os resultados apresentados na Figura 4.50 confirmam a preservação da acidez, mesmo após o tratamento alcalino. A banda de absorção entre 1570-1531 cm^{-1} que é característico dos sítios ácidos de Bronsted é preservado após o tratamento da amostra MZ12-96 em solução de NaOH 1,0 mol.L^{-1} . A banda de 1445 cm^{-1} é característica dos sítios ácidos de Lewis praticamente não é alterada com o progresso do tratamento.

Figura 4.50 – Espectros de infravermelho com piridina adsorvida nas zeólitas MZ12-96: (a) precursora e submetidas ao tratamento com solução de NaOH: (b) 0,5 mol.L^{-1} e (c) 1,0 mol.L^{-1} a 80 °C por 30 min.





Fonte: Acervo pessoal.

4.3.6 Avaliação catalítica

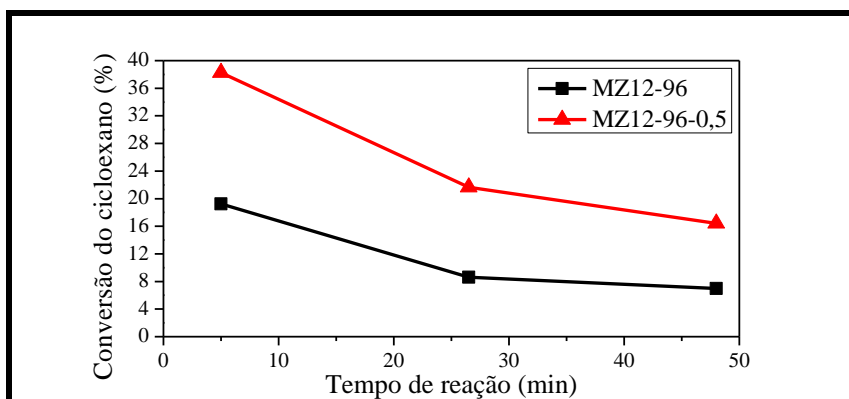
De acordo com os resultados apresentados no item 4.3.1, verificou-se que a amostra ZSM-12 sintetizada em 96 h e tratada com solução de NaOH 0,5 mol. L⁻¹ a 80 °C por 30 min apresentou excelentes propriedades texturais para aplicação nas reações de craqueamento. Tais reações referem-se à ruptura da ligação C-C, que são termodinamicamente favorecidas a altas temperaturas (CIOLA, 1981). Assim, os testes catalíticos realizados nessa parte do estudo foram realizados a 500 °C. As amostras MZ12-96 e MZ12-96-0,5 foram empregadas como catalisadores nas reações de craqueamento do cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano.

4.3.6.1 Craqueamento do cicloexano

Os resultados da Figura 4.51 mostram que o catalisador MZ12-96-0,5 apresenta conversão em torno de 38,25 %, enquanto o catalisador precursor MZ12-96 apresenta 19,25 %. Esses resultados podem ser atribuídos principalmente a elevada área superficial e ao

elevado volume de mesoporos determinados pelas análises de fisissorção de N₂ (ver Tabela 4.17) para a amostra MZ12-96-0,5.

Figura 4.51 - Conversão do cicloexano, a 500 °C, sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.



Fonte: Acervo pessoal.

Além disso, observa-se na Tabela 4.21, que a maior conversão apresentada pelo catalisador MZ12-96-0,5 também pode ser atribuída à maior concentração de sítios ácidos totais. A criação de mesoporosidade nos cristais zeolíticos da ZSM-12 facilita a difusão do cicloexano e aumenta a acessibilidade aos sítios ativos, explicando as diferenças na conversão dos catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5. Adicionalmente, verifica-se um menor percentual de desativação para MZ12-96-0,5 quando comparado a zeólita precursora MZ12-96.

Tabela 4.21 - Conversão do cicloexano e percentual de desativação dos catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.

Amostra	Conversão (%) (aos 5 min)	Conversão (%) (aos 48 min)	Desativação* (%)
MZ12-96	19,25	6,99	64
MZ12-96-0,5	38,25	16,41	57

* Calculada por: $\frac{\text{Conversão inicial} - \text{Conversão final}}{\text{Conversão inicial}}$.

Fonte: Acervo pessoal.

A Tabela 4.22 apresenta a distribuição de produtos de reação após 5 min. O tratamento alcalino realizado na zeólita ZSM-12 acarretou modificações importantes no rendimento e seletividade aos produtos da reação.

Ao estudar a reação do cicloexano sobre essa série de zeólitas ZSM-12 a 500 °C verifica-se na Tabela 4.22 que, nestas condições, a isomerização é a reação dominante para o catalisador MZ12-96, produzindo o metil-ciclopentano com seletividade inicial de aproximadamente 20,10 %. Entretanto, observa-se que o catalisador modificado MZ12-96-0,5 apresenta maior formação de hidrocarbonetos leves, indicando que o craqueamento é a reação dominante. O maior rendimento e seletividade a propano apresentado para o catalisador MZ12-96-0,5 confirmam que o craqueamento é dependente da concentração de sítios ácidos de força maior. Conforme discutido no item 4.3.5 o processo de dessilicalização formou zeólitas com concentrações de sítios ácidos superiores à concentração apresentada pela zeólita precursora MZ12-96.

Tabela 4.22 - Rendimento e seletividade aos produtos na reação de craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5 aos 5 min de reação. Condições: WHSV: 1,558 h⁻¹; T:500 °C, vazão de N₂: 40 mL.min⁻¹.

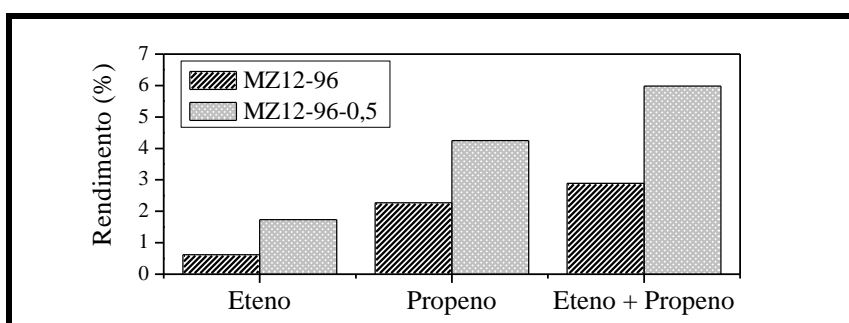
		MZ12-96		MZ12-96-0,5	
		C = 19,25 %		C = 38,25 %	
Compostos	Fórmula	R (%)	S (%)	R (%)	S (%)
<u>Saturados:</u>					
Etano	C ₂ H ₆	0,02	0,10	0,07	0,17
Propano	C ₃ H ₈	3,44	18,03	8,32	22,00
Isobutano	C ₄ H ₁₀	1,40	7,37	4,25	11,27
Butano	C ₄ H ₁₀	1,50	7,88	4,24	11,22
Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	0,36	1,90	0,69	1,81
2-Metil-butano	C ₅ H ₁₂	0,70	3,69	1,85	4,90
Pentano	C ₅ H ₁₂	0,45	2,35	1,09	2,88
Metil-ciclo-pentano	C ₆ H ₁₂	3,83	20,10	4,62	12,21
Hexano	C ₆ H ₁₄	0,12	0,62	0,15	0,39
	Total:	11,82	62,04	25,28	66,85
<u>Insaturados:</u>					
Eteno	C ₂ H ₄	0,62	3,26	1,73	4,59
Propeno	C ₃ H ₆	2,27	11,90	4,25	11,25
1-Buteno	C ₄ H ₈	0,21	1,11	0,47	1,25
2-Buteno	C ₄ H ₈	0,61	3,21	1,26	3,33
2-Metil-1-propeno	C ₄ H ₈	0,57	3,00	1,23	3,25

2-Metil-1-buteno	C ₅ H ₁₀	0,29	1,53	0,64	1,68
2-Metil-2-buteno	C ₅ H ₁₀	0,44	2,31	0,73	1,92
1-Metil-ciclo-penteno	C ₆ H ₁₀	1,68	8,79	1,67	4,43
3-Metil-ciclo-penteno	C ₆ H ₁₀	0,55	2,85	0,55	1,45
	Total:	7,24	37,96	12,53	33,15

Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 4.52 mostra o rendimento a olefinas leves aos 5 min de reação para os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.

Figura 4.52 - Rendimento a olefinas leves no craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.



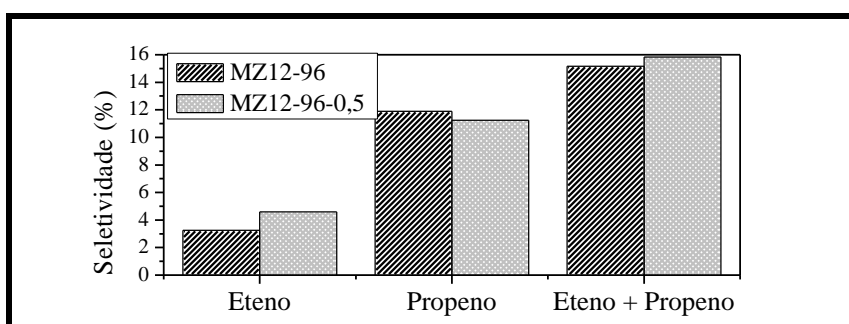
Fonte: Acervo pessoal.

O menor rendimento a olefinas leves apresentado na Figura 4.52 pela zeólita precursora MZ12-96 pode estar relacionado com a menor concentração de sítios ácidos de força maior (sítios ácidos de força moderada e forte). A avaliação dos catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5 nas reações de craqueamento do cicloexano a 500 °C mostra que o rendimento a olefinas leves é influenciada pela acessibilidade e distribuição dos sítios ácidos. Alguns dos sítios da zeólita ZSM-12 estão localizados no canal (12 MR – 0,56 x 0,61 nm), nos quais há espaço suficiente para acomodar os íons carbênios intermediários formados na transformação do cicloexano. Portanto, a mesoporosidade adicional apresentada pelo catalisador MZ12-96-0,5 (ver Tabela 4.17), facilita a transferência de massa e consequentemente aumenta o rendimento a olefinas leves em torno de 107 %. Isso pode estar relacionado à rápida difusão externa tanto de eteno quanto de propeno do interior dos poros

zeolíticos, evitando o consumo das mesmas em reações secundárias. Vale ressaltar também a contribuição do craqueamento térmico que favorece a formação de olefinas leves.

Conforme apresentado na Figura 4.53, verifica-se que os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5 apresentam seletividade a olefinas leves bastante próximas. Esses resultados indicam que as seletividades a eteno e propeno são dependentes das reações de transferência de hidrogênio envolvidas na transformação do cicloexano.

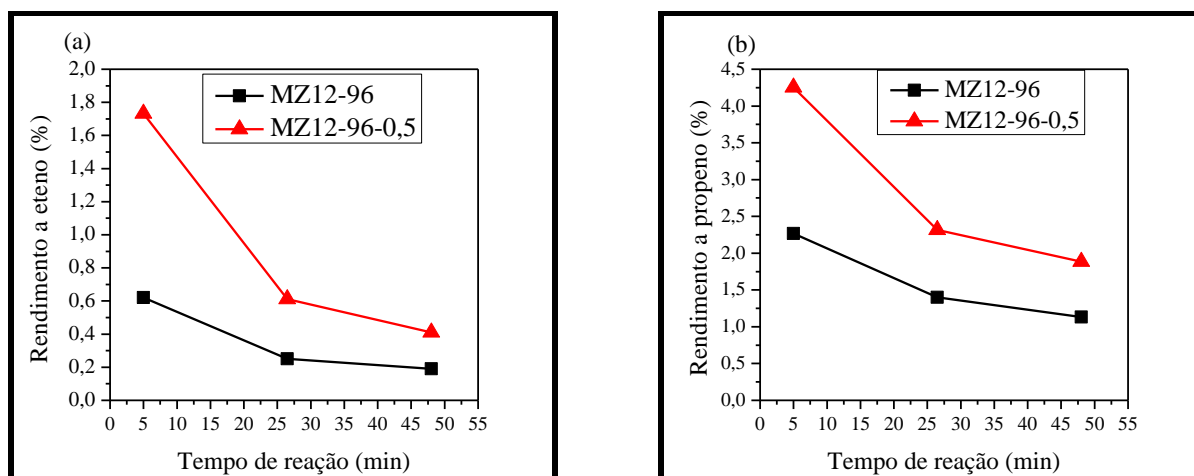
Figura 4.53 - Seletividade a olefinas leves no craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.



Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 4.54 mostra que o rendimento de eteno e propeno ao longo do tempo na reação de craqueamento do cicloexano são sempre superiores aos rendimentos apresentados pelo catalisador precursor MZ12-96.

Figura 4.54 - Variação do rendimento: (a) a eteno; (b) a propeno, ao longo do tempo no craqueamento do cicloexano a $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $WSHW = 1,558\text{ h}^{-1}$.



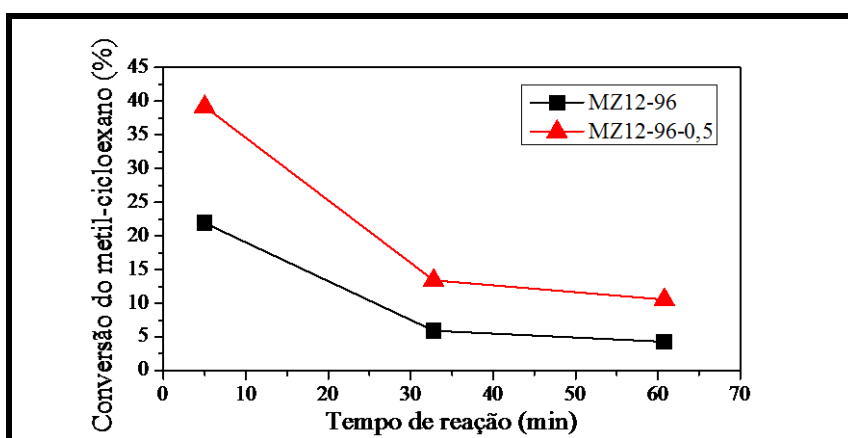
Fonte: Acervo pessoal.

4.4.5 Craqueamento do metil-cicloexano

As reações de craqueamento do metil-cicloexano foram realizadas nas mesmas condições de operação das reações envolvendo o cicloexano como molécula-modelo ($T = 500$ °C, pressão atmosférica, vazão de nitrogênio = $40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) de modo que se pudesse observar estritamente as influências estruturais dos hidrocarbonetos naftênicos selecionados para esse estudo.

Na Figura 4.55 são apresentadas as curvas de conversão em função do tempo de reação para os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5. Observa-se que o catalisador MZ12-96-0,5 apresenta conversão próxima a 40 % a 500 °C que é maior cerca de 81 % quando comparada a conversão do catalisador precursor MZ12-96. O tratamento com solução de NaOH $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ a 80 °C por 30 min não somente modificou as propriedades texturais da zeólita HZSM-12 sintetizada em 96 h (ver Tabela 4.17), mas também aumentou a concentração de sítios ácidos totais (ver Tabela 4.20), os quais favoreceram a obtenção de uma alta conversão de metil-cicloexano. É interessante notar o efeito da temperatura nas reações de craqueamento do metil-cicloexano. Comparando-se os valores das conversões do metil-cicloexano nas condições de operação entre 450 °C (item 4.2.6.2) e 500 °C, nota-se que a maior temperatura de reação favoreceu ao transporte de metil-cicloexano para dentro da estrutura de poro dos catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5, devido a vibrações térmicas ou rotação molecular (JIN-LIAN et al., 2012)

Figura 4.55 - Conversão do metil-cicloexano, a 500 °C, sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.



Fonte: Acervo pessoal.

Quanto à desativação por deposição de coque, verifica-se na Tabela 4.23 que o catalisador MZ12-96-0,5 apresenta uma menor taxa de desativação quando comparado ao catalisador MZ12-96, o que deve ser atribuído à mesoporosidade adicional gerada após o tratamento alcalino.

Tabela 4.23 - Conversão do metil-cicloexano e percentual de desativação dos catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.

Amostra	Conversão (%) (aos 5 min)	Conversão (%) (aos 61 min)	Desativação* (%)
MZ12-96	21,90	4,31	80,36
MZ12-96-0,5	39,20	10,57	73,03

* Calculada por: $\frac{\text{Conversão inicial} - \text{Conversão final}}{\text{Conversão inicial}}$.

Fonte: Acervo pessoal.

Avaliando-se a transformação do metil-cicloexano, observa-se que a iniciação da reação ocorre através dos sítios ácidos de Bronsted via protonação do anel gerando um íon metil-cicloexanil. Os resultados de FT-IR de piridina adsorvida sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5 (ver Figura 4.50) mostram a presença e a preservação dos sítios ácidos de Bronsted mesmo após o tratamento alcalino empregado nessa parte do estudo.

Conforme apresentado na Tabela 4.24, para ambos os catalisadores testados a 500 °C, não foi detectado a formação de dimetil-ciclo-pentano. Isso indica que o íon metil-cicloexanil formado na etapa de iniciação sofreu craqueamento formando hidrocarbonetos leves. 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 6, que foi muito maior a 450 °C, pois as reações de craqueamento são favorecidas a altas temperaturas.

Tabela 4.24 - Rendimento e seletividade no craqueamento do metil-cicloexano sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5 aos 5 min de reação. Condições: WHSV: 1,540 h⁻¹; T:500 °C, vazão de N₂: 40 mL.min⁻¹.

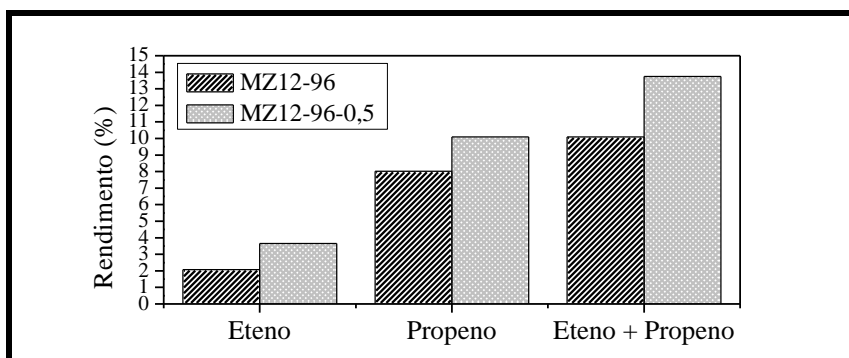
		MZ12-96		MZ12-96-0,5	
		C = 21,90 %		C = 39,2 %	
Compostos	Fórmula	R (%)	S (%)	R (%)	S (%)
<u>Saturados:</u>					
Etano	C ₂ H ₆	-	-	0,06	0,15
Propano	C ₃ H ₈	3,45	15,91	7,88	20,35
Isobutano	C ₄ H ₁₀	2,07	9,57	5,83	15,07
Butano	C ₄ H ₁₀	1,36	6,25	3,26	8,44
2-Metil-butano	C ₅ H ₁₂	-	-	1,37	3,54
	Total:	6,88	31,73	18,4	47,55
<u>Insaturados:</u>					
Eteno	C ₂ H ₄	2,08	9,59	3,65	9,42
Propeno	C ₃ H ₆	8,02	37,05	10,09	26,04
1-Buteno	C ₄ H ₈	0,71	3,29	0,90	2,32
2-Buteno	C ₄ H ₈	2,01	9,26	2,52	6,50
2-Metil-1-propeno	C ₄ H ₈	1,97	9,08	2,45	6,32
2-Metil-2-buteno	C ₅ H ₁₀	-	-	0,73	1,87
	Total:	14,79	68,27	20,34	52,45

Fonte: Acervo pessoal.

Como discutido para a reação de craqueamento do cicloexano, a diferença entre os produtos formados para cada catalisador está associado à concentração de sítios ácidos

presentes em cada um deles, porém a estrutura do poro afeta também consideravelmente os resultados. Na Figura 4.56, o rendimento a olefinas leves (eteno + propeno) é apresentado para os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5. Aos 5 min de reação, o catalisador MZ12-96-0,5 apresenta rendimento a olefinas leves em torno de 13,74 % que é superior ao obtido pelo catalisador precursor MZ12-96.

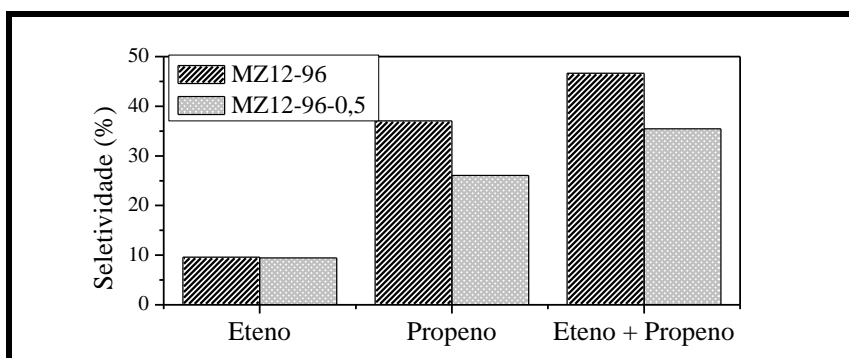
Figura 4.56 - Rendimento a olefinas leves para os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.



Fonte: Acervo pessoal.

Por outro lado, observa-se na Figura 4.57 que a maior seletividade a olefinas leves é demonstrada pelo catalisador precursor MZ12-96. Nesse caso, a mesoporosidade adicional apresentada pelo catalisador modificado MZ12-96-0,5 influencia a seletividade a olefinas leves, pois quanto maior o espaço disponível, maior é a ocorrência de reações de transferência de hidrogênio (SCOFIELD et al., 1998). De fato, observou-se na Tabela 4.22 um alto rendimento e seletividade a alcanos leves, etano e propano, para o catalisador modificado MZ12-96-0,5 que pode ser explicado pelo consumo de eteno e propeno devido às reações de transferência de hidrogênio.

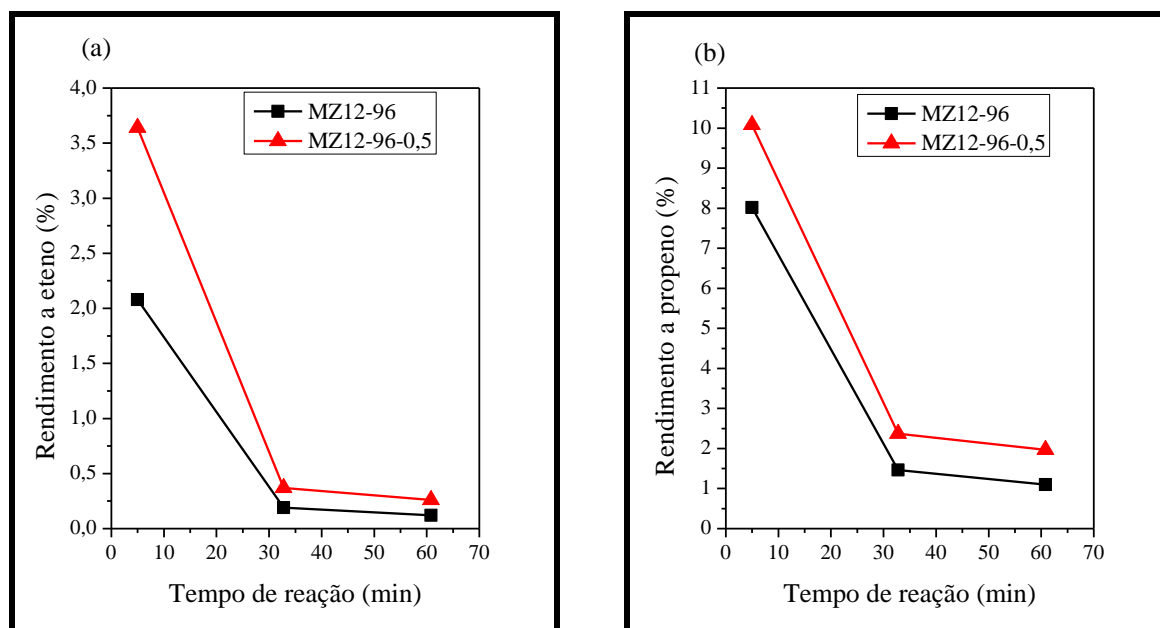
Figura 4.57 - Seletividade a olefinas leves para os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.



Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 4.58 mostra que os rendimentos a eteno e propeno ao longo do tempo na reação de craqueamento do metil-cicloexano são sempre superiores ao rendimento apresentado pelo catalisador precursor MZ12-96.

Figura 4.58 - Variação do rendimento: (a) a eteno; (b) a propeno, ao longo do tempo no craqueamento do metil-cicloexano a $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{WSHW} = 1,540\text{ h}^{-1}$.



Fonte: Acervo pessoal.

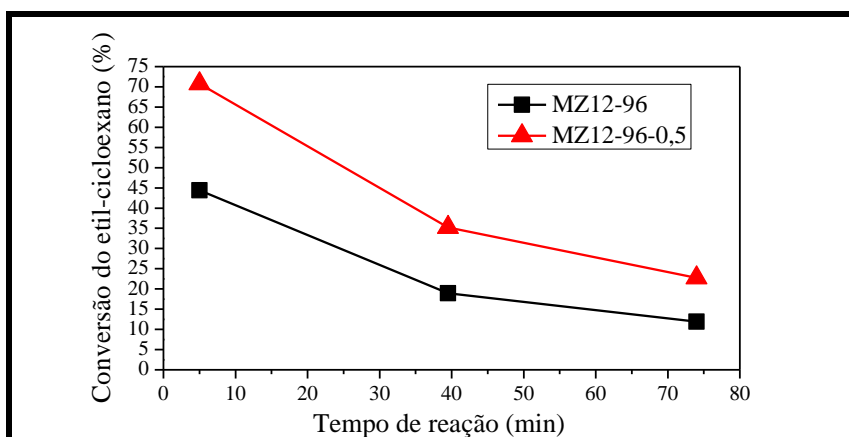
4.4.6 Craqueamento do etil-cicloexano

No estudo desenvolvido para as reações de craqueamento do cicloexano e metil-cicloexano a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ observou-se que o catalisador MZ12-96-0,5 apresentou maior atividade catalítica. Tais resultados foram principalmente atribuídos a maior porosidade, área superficial externa e também à maior concentração de sítios ácidos apresentados pelo catalisador modificado MZ12-96-0,5.

A Figura 4.59 apresenta a curva de conversão do etil-cicloexano em função do tempo de reação. Observa-se que o catalisador MZ12-96-0,5 apresenta conversão próxima a 70,37 % que é notoriamente maior que o catalisador MZ12-96 (44,43 %). Conforme já discutido no item 4.2.6.3, o diâmetro cinético do etil-cicloexano (0,852 nm) é maior que o diâmetro do poro da zeólita ZSM-12 (0,56 nm x 0,6 nm). Tal fato limita a ocorrência de reações catalíticas somente na superfície dos cristais zeolíticos e explica a menor conversão apresentada pelo catalisador MZ12-96. Além das excelentes características apresentadas pelo catalisador

modificado MZ12-96-0,5, é importante ressaltar também a influência da temperatura de operação na reação de craqueamento do etil-cicloexano.

Figura 4.59 - Conversão do etil-cicloexano, a 500 °C, sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.



Fonte: Acervo pessoal.

Assim como, nas reações de craqueamento do cicloexano e do metilcicloexano, constata-se na Tabela 4.25 um menor percentual de desativação para o catalisador MZ12-96-0,5. De fato, a literatura reporta menor desativação para as zeólitas micro-mesoporosas (GROEN et al., 2007).

Tabela 4.25 - Conversão do etil-cicloexano, percentual de desativação e concentração de sítios ácidos dos catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.

Amostra	Conversão (%)	Conversão (%)	Desativação* (%)
	(aos 5 min)	(aos 74 min)	
MZ12-96	44,43	11,89	73,24
MZ12-96-0,5	70,37	22,71	67,72

* Calculada por: $\frac{\text{Conversão inicial} - \text{Conversão final}}{\text{Conversão inicial}}$.

Fonte: Acervo pessoal.

A Tabela 4.26 apresenta a distribuição de produtos da reação de craqueamento do etil-cicloexano aos 5 min.

Tabela 4.26 - Rendimento e seletividade aos produtos na reação de craqueamento do etil-cicloexano sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5 aos 5 min de reação. Condições: WHSV: 1,576 h⁻¹; T:500 °C, vazão de N₂: 40 mL.min⁻¹.

		MZ12-96		MZ12-96-0,5	
		C = 44,43 %		C = 70,37 %	
Compostos	Fórmula	R (%)	S (%)	R (%)	S (%)
<u>Saturados:</u>					
Etano	C ₂ H ₆	0,27	0,62	0,44	0,63
Propano	C ₃ H ₈	6,79	15,45	13,34	19,25
Isobutano	C ₄ H ₁₀	4,32	9,82	8,77	12,66
Butano	C ₄ H ₁₀	3,45	7,84	5,84	8,43
Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	0,63	1,43	0,85	1,23
2-Metil-butano	C ₅ H ₁₂	1,08	2,45	2,07	2,99
Pentano	C ₅ H ₁₂	0,56	1,26	0,84	1,20
Metil-ciclo-pentano	C ₆ H ₁₂	0,33	0,75	-	-
	Total:	17,43	39,62	32,15	46,39
<u>Insaturados:</u>					
Eteno	C ₂ H ₄	2,48	5,65	5,05	7,29
Propeno	C ₃ H ₆	10,85	24,72	17,22	24,86
1-Metil-ciclo-penteno	C ₆ H ₁₀	0,31	0,71	-	-
1-Buteno	C ₄ H ₈	1,38	3,15	1,66	2,40

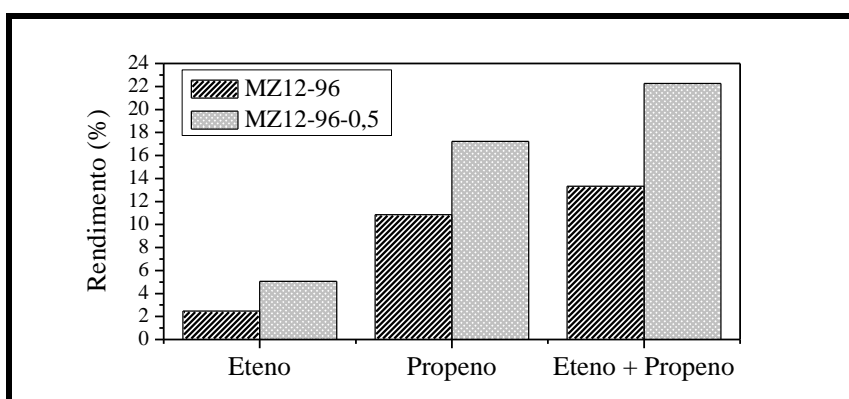
2-Buteno	C ₄ H ₈	3,61	8,22	4,71	6,80
2-Metil-1-propeno	C ₄ H ₈	3,50	7,97	4,58	6,61
Ciclopenteno	C ₅ H ₈	0,31	0,71	-	-
2-Penteno	C ₅ H ₁₀	0,41	0,94	-	-
2-Metil-1-buteno	C ₅ H ₁₀	0,19	0,43	-	-
2-Metil-2-buteno	C ₅ H ₁₀	1,80	4,10	1,27	1,84
Benzeno	C ₆ H ₆	1,66	3,78	2,64	3,81
	Total:	26,50	60,38	37,13	53,61

Fonte: Acervo pessoal.

De forma geral, observa-se na Tabela 4.26 que o catalisador modificado MZ12-96-0,5 apresenta um maior rendimento de hidrocarbonetos de menor peso molecular. Os resultados evidenciam maior rendimento de propeno para ambos os catalisadores testados. Entretanto, esse efeito é mais pronunciado para o catalisador modificado MZ12-96-0,5. Adicionalmente, constata-se também da Tabela 4.26, uma grande formação de propano. Assim, observa-se que a diferença na estrutura dos poros do catalisador MZ12-96-0,5, associado à presença de sítios ácidos de força maior (sítios ácidos de força moderada e forte) desempenham papel fundamental na reação de craqueamento do etil-cicloexano a 500 °C para a formação de hidrocarbonetos com números de carbonos menores ou iguais a 6. Observou-se a formação de benzeno para os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5, podendo estar relacionada à elevada temperatura de operação.

A Figura 4.60 mostra o rendimento a olefinas leves aos 5 min de reação para os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5. Verifica-se que o catalisador MZ12-96-0,5 apresenta maior rendimento a olefinas leves durante a reação de craqueamento do etil-cicloexano. Esse catalisador demonstrou ser também eficiente nas reações de craqueamento do cicloexano e metil-cicloexano realizadas a 500 °C.

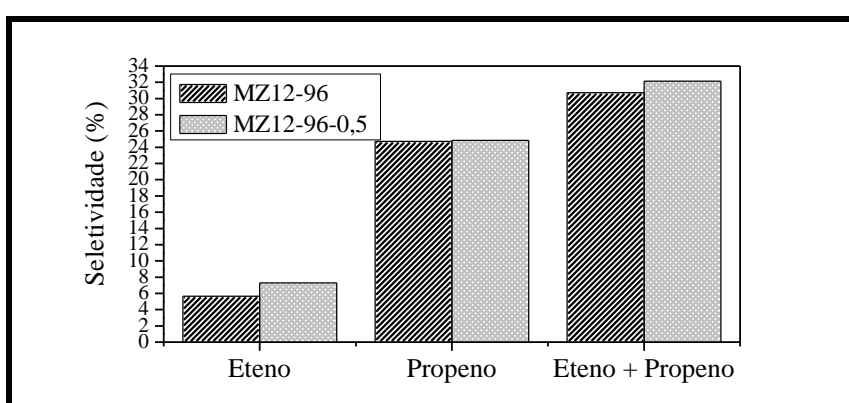
Figura 4.60 - Rendimento a olefinas leves no craqueamento do etil-cicloexano sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.



Fonte: Acervo pessoal.

Por outro lado, observa-se da Figura 4.61 que o catalisador MZ12-96-0,5 apresenta seletividade a olefinas leves bastante próxima quando comparado ao catalisador precursor MZ12-96. De forma geral, as diferenças na seletividade a olefinas nas reações de craqueamento do cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano realizadas a 500 °C são influenciadas diretamente pelas reações de transferência de hidrogênio associada às propriedades porosas e ácidas dos catalisadores preparados nesse estudo.

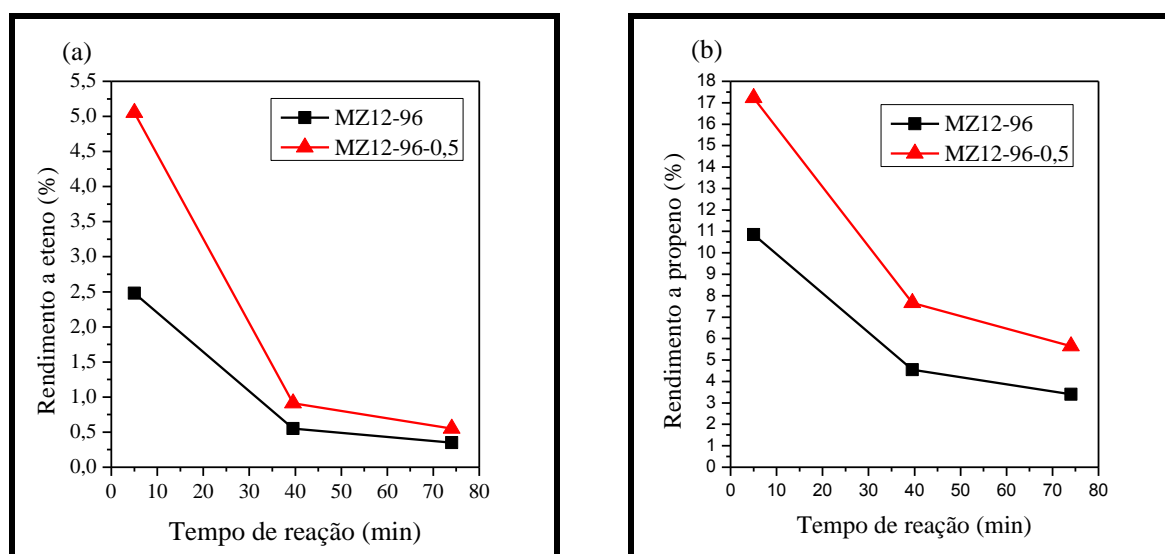
Figura 4.61 - Seletividade a olefinas leves no craqueamento do etil-cicloexano sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5.



Fonte: Acervo pessoal.

A Figura 4.62 mostra que o rendimento de eteno e propeno ao longo o tempo na reação de craqueamento do etil-cicloexano são sempre superiores ao rendimento apresentado pelo catalisador MZ12-96.

Figura 4.62 - Variação do rendimento: (a) a eteno; (b) a propeno, ao longo do tempo no craqueamento do etil-cicloexano a $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\text{WSHW} = 1,576\text{ h}^{-1}$.



Fonte: Acervo pessoal.

A Tabela 4.27 mostra a comparação do rendimento a olefinas leves nas reações de craqueamento do cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano realizadas a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Tabela 4.27 - Comparação do rendimento a olefinas leves na reação de craqueamento do cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5 aos 5 min de reação.

Molécula-sonda	Rendimento (%)			
	MZ12-96		MZ12-96-0,5	
	C_2H_4	C_3H_6	C_2H_4	C_3H_6
Cicloexano	0,62	2,27	1,73	4,59
Metil-cicloexano	2,08	8,02	3,65	10,09
Etil-cicloexano	2,48	10,85	5,05	17,22

Fonte: Acervo pessoal.

Os resultados confirmam um maior rendimento a olefinas leves com o aumento do grupo alquil. Esse comportamento também foi demonstrado pelos catalisadores HZ12-96 e

HZ12-96-0,2, o qual foi atribuído a maior velocidade de craqueamento das cadeias parafínicas laterais quando comparada ao craqueamento do anel naftênico. Esse efeito é mais pronunciado para os catalisadores modificados, devido à geração de mesoporosidade que aumenta a acessibilidade aos sítios ácidos internos do poro e favorece a formação de olefinas leves.

Por outro lado, observa-se na Tabela 4.28 que a seletividade a olefinas leves está relacionada com a saturação de olefinas por reações de transferência de hidrogênio. De modo geral, verifica-se que além de haver o craqueamento propriamente dito, ao mesmo tempo ocorre e em grande quantidade reações de transferência de hidrogênio, consumindo parte das olefinas leves e favorecendo a seletividade a alcanos leves, principalmente propano.

Tabela 4.28 - Comparação da seletividade a olefinas leves na reação de craqueamento do cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano a 500 °C sobre os catalisadores MZ12-96 e MZ12-96-0,5 aos 5 min de reação.

Molécula-sonda	Seletividade (%)			
	MZ12-96		MZ12-96-0,5	
	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₆
Cicloexano	3,26	11,90	4,59	11,25
Metil-cicloexano	9,59	37,05	9,42	26,04
Etil-cicloexano	5,65	24,72	7,29	24,86

Fonte: Acervo pessoal.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

As zeólitas HZSM-12 modificadas por dessilicalização mostraram-se bastante ativas na conversão do cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano. As maiores conversões, em comparação à zeólita precursora, foram atribuídas principalmente ao aumento da área superficial externa, devido ao tratamento alcalino aplicado.

O processo de dessilicalização das zeólitas preparadas em menor tempo de cristalização (96 h) conduziu a um aumento significativo na concentração de sítios ácidos devido à remoção da fração amorfa. Para o catalisador HZ12-96-0,2, obtido por tratamento com solução de NaOH 0,2 mol.L⁻¹ a 35 °C por 15 min, ocorreu um maior rendimento a olefinas leves no craqueamento do cicloexano a 400 °C e, também, no craqueamento do metil- e etil-cicloexano realizado a 450 °C. Esse resultado está relacionado, principalmente, com a maior concentração de sítios ácidos de força maior (sítios ácidos de força moderada e forte) no catalisador HZ12-96-0,2, em relação ao catalisador precursor HZ12-96, como consequência do tratamento alcalino.

As zeólitas ZSM-12 modificadas por tratamento alcalino, sob condições mais severas (solução de NaOH 0,5 ou 1,0 mol.L⁻¹ a 80 °C por 30 min), apresentaram, coerentemente, variações mais significativas de área superficial externa e de volume de mesoporos. O craqueamento de cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano realizado a 500 °C, assim como as mudanças nas propriedades texturais e ácidas do catalisador MZ12-96-0,5, favoreceram a formação de olefinas leves. O maior rendimento a olefinas leves ocorreu durante o craqueamento do etil-cicloexano sobre esse catalisador, com aumento desse rendimento em torno de 9% quando comparado ao rendimento obtido sobre ao catalisador precursor MZ12-96.

Os resultados confirmaram um maior rendimento a olefinas leves com o aumento do grupo alquil presente no anel naftênico, o qual foi atribuído a natureza dos carbocátions adsorvidos sobre os sítios ácidos dos catalisadores HZSM-12 do estudo. Esse efeito foi mais evidente para os catalisadores modificados, devido à geração de mesoporosidade que aumentou a acessibilidade aos sítios ácidos internos do poro, favorecendo a formação de olefinas leves. Verificou-se também, que a mesoporosidade adicional apresentada pelos catalisadores modificados comprometeu a seletividade a olefinas leves dos catalisadores HZSM-12 do estudo. O maior espaço disponível favoreceu as reações bimoleculares de transferência de hidrogênio, conduzindo a formação de alceno leves, principalmente propano.

CAPÍTULO 6

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuação desse trabalho são sugeridas as seguintes propostas:

- Sintetizar zeólitas ZSM-12, pelo método de cristalização do gel de síntese sob condições hidrotérmicas, em tempos menores de cristalização e realizar tratamento alcalino nessas amostras para verificar a influência da parte amorfa no processo de dessilicalização;
- Realizar análises da composição química global dos catalisadores sintetizados por absorção atômica para consolidação dos resultados apresentados nesse trabalho;
- Realizar análises de ICP-OES nos filtrados, após o tratamento alcalino, dos catalisadores obtidos por tratamento em solução de NaOH 0,5 ou 1,0 mol.L⁻¹ a 80 °C por 30 min;
- Otimizar às condições operacionais da reação de craqueamento do cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano, de modo a maximizar a produção de hidrocarbonetos leves, principalmente olefinas (eteno e propeno);
- Realizar análises termogravimétricas nos catalisadores usados nas reações de craqueamento do cicloexano, metil-cicloexano e etil-cicloexano para verificar a possível deposição de coque nos sólidos;
- Avaliar o comportamento catalítico nas reações de craqueamento sobre as zeólitas HZSM-12 precursora e modificada por tratamento alcalino, utilizando moléculas mais volumosas, por exemplo: butil-cicloexano.

CAPÍTULO 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Society for Testing and Materials (ASTM). **ASTM D3906-03: Standard test method for determination of relative x-ray diffraction intensities of faujasite-type zeolite-containing materials**, 2013.

ABBOT, J. ; WOJCIECHOWSKI, B. W. Hydrogen transfer reactions in the catalytic cracking of paraffins. **Journal of Catalysis**, 107, 451-462, 1987.

ABBOT, J. ; WOJCIECHOWSKI, B. W. Catalytic reactions of cyclooctane and ethylcyclohexane on HY zeolite. **Journal of Catalysis**, 107, 571-578, 1987.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Apresentação. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=15699&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1441467659543>>. Acesso em: jul. 2015.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Dados Mensais. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/?pg=18599&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1441468073653>>. Acesso em: jul. 2015.

AL-SABAWI, M. ; DE LASA, H. Influence of zeolite crystallite size on methylcyclohexane catalytic conversion products. **Fuels**, 96, 511-523, 2012.

ARAUJO, A. S. ; SILVA, A. O. S. ; SOUZA, M. J. B. ; COUTINHO, A. C. S. L. S. ; AQUINO, J. M. F. B. ; MOURA, J. A. ; PEDROSA, A. M. G. Crystallization of ZSM-12 zeolite with different Si/Al ratio. **Adsorption**, 11, 159-165, 2005.

BASTOS, V. D. **Desafios da petroquímica brasileira no cenário global**. BNDES. Biblioteca digital. Rio de Janeiro, n.29, 321-358, 2009.

BONILLA, A. ; BAUDOUIN, D. ; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Desilication of ferrierite zeolite

for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis. **Journal of Catalysis**, 265, 170-180, 2009.

BOTA FILHO, W. J. ; JORGE JR, A. M. **Introdução à microscopia eletrônica de varredura e micro-análise**. Laboratório de Caracterização Estrutural. Escola de Microscopia e Micro-análise - Universidade Federal de São Carlos, 2005.

BRAGA, A. A. C. ; MORGON, N. H. Descrições estruturais cristalinas de zeólitos. **Química Nova**, 30, 178-188, 2007.

BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use**. 1ª Ed. Wiley, New York, 777 p. , 1974.

CALEMMA, V. ; FERRARI, M. ; RABL, S. ; WEITKAMP, J. Selective ring opening of naphthenes: From mechanistic studies with a model feed to the upgrading of a hydrotreated light cycle oil. **Fuel**, 111, 763-770, 2013.

CARVALHO, K. T. G. ; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Microporous-mesoporous ZSM-12 zeolites: synthesis by using a soft-templating and textural, acid and catalytic properties. **Catalysis Today**, 243, 92-102, 2015.

CARVALHO, K. T. G. **Zeólitas ZSM-12 mesoporosas – textura, cristalinidade e atividade ácida para o craqueamento do ciclohexano**. 2013. 142 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2013.

CHOI, M. ; CHO, H. S. ; SRIVASTAVA, R. ; VENKATESAN, C. ; CHOI, D. H. ; RYOO, R. Amphiphilic organosilane –directed synthesis of crystalline zeolite with tunable mesoporosity. **Nature Publishing Group**, 5, 718-723, 2006.

CHON, H. ; PARK, D. H. Diffusion of cyclohexanes in ZSM-5 zeolites. **Journal of Catalysis**, 114, 1-7, 1988.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise** – São Paulo: Ed. Moderna: Ed. Da Universidade de São Paulo, 377 p, 1981.

CIOLA, R. **Introdução à cromatografia em fase gasosa**. São Paulo: Edgard Blucher LTDA, 231 p, 1973.

CORMA, A. ; CORELL, C. ; PEREZ-PARIENTE, J. Synthesis and characterization of the MCM-22 zeolite. **Zeolites**, 15, 2-8, 1995.

CORMA, A. ; WOJCIECHOWSKI, B. W. The chemistry of catalytic cracking. **Catalysis Reviews**, 27 (1), 29-50, 1985.

CUNDY, C. S. ; COX, P. A. The hydrothermal synthesis of zeolites precursors, intermediates and reaction mechanism. **Microporous and Mesoporous Materials**, 82, 1-78, 2005.

DARIM, H. R. A. **Propriedades ácidas e texturais de zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas ou desaluminizadas – Análise do rendimento e seletividade a olefinas leves durante a transformação de cicloexano e metil-cicloexano**. 2015. 103 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2015.

DIMITROV, L. ; MIHAYLOU, M. ; HADJIIVANOV, K. ; MAVRODINOVA, V. Catalytic properties and acidity of ZSM-12 zeolite with different textures. **Microporous and Mesoporous Materials**, 143, 291-301, 2011.

DONK, S. V. ; JANSSEN, A. H. ; BITTER, J. H. ; JONG, K. P. Generation, characterization, and impact of mesopores in zeolite catalysts. **Catalysis Review**, 45, 2, 297-319, 2003.

ERNST, S. ; JACOBS, P. A. ; MARTENS, J. A. ; WEITKAMP, J. Synthesis of zeolite ZSM-12 in the system $(\text{MTEA})_2\text{O} - \text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$. **Zeolites**, 7, 458-462, 1987.

FARCASIU, D. ; LEE, K. Reactions of hexane isomers on H-Mordenite at moderate temperatures in liquid and gas phases: The effect of cyclic hydrocarbons. **Journal of Catalysis**, 219, 186-196, 2003.

FYFE, C. A. ; GIES, H. ; KOKOTAILO, G. T. ; MARLER, B. ; COX, D. E. Crystal structure of silica ZSM-12 by the combined use of high resolution solid-state MAS NMR spectroscopy and synchrotron x-ray powder diffraction. The **Journal of Physical Chemistry**, 94, 3718-3721, 1990.

GALPERIN, L. B. ; BRICKER, J. C. ; HOLGREN, J. R. Effect of support acid-basic properties on activity and selectivity of Pt catalysts in reaction of methylcyclopentane ring opening. **Applied Catalysis A**, 239, 297-304, 2003.

GIANNETTO, G. P. **Zeolitas – Características, propiedades y aplicaciones industriales**. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 170 p, 1990.

GIL, B. ; MOKRZYCKI, L. ; SULIKOWSKI, B. ; OLEJNICZAK, Z. ; WALAS, S. Desilication of ZSM-5 and ZSM-12 zeolites: Impacto on textural, acidic and catalytic properties. **Catalysis Today**, 152, 24-32, 2010.

GOPAL, S. ; YOO, K. ; SMIRNIOTIS, P. G. ; Synthesis of Al-rich ZSM-12 using TEOAH as template. **Microporous and Mesoporous Materials**, 49, 149-156, 2001.

GOPAL, S. ; ZHANG, W. ; SMIRNIOTIS, P. G. Comparison of hydroisomerization and hydrocracking reactions of normal and branched octanes over USY and ZSM-12 catalysts. **Industrial & Engineering**, 43, 2950-2956, 2004.

GROEN, J. C. ; SANO, T. ; MOULIJIN, J. A. ; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Alkaline –mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. **Journal of Catalysis**, 21-27, 251, 2007.

GROEN, J. C. **Mesoporous zeolites obtained by desilication**. 2007. 225 f. Thesis (Phd). Department DelftChemTech. Delft University of Technology, 2007.

GUINET, M. ; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: Um nanomundo ao serviço da catálise**. Editora: Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 221 p. , 2004.

HAAG, W. ; DESSAU, M. R. **In: Proceedings of the Eights International Congress Catalysis**. Berlim, 1, 305-316, 1984.

HANSEL, V. ; IPATIEFF, V. N. Cracking cyclohexane – Thermal and catalytic decomposition at high pressures. **Industrial and Engineering Chemistry**, 35 (6), 1943.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC). **Manual of symbols and terminology**. Pure and Applied Chemistry, 31, 578, 1972.

International Zeolite Association. IZA. Disponível em: < <http://www.iza-structure.org/databases/>>. Acesso em: jul. 2015.

JANSSEN, A. H. ; SCHMIDT, C. J. H. ; JACOBSEN, C. J. H. ; KOSTER, A. J. ; JONG, K. P. Exploratory study of mesopore templating with carbon during zeolite synthesis. **Microporous and Mesoporous Materials**, 65, 59-75, 2003.

JIN-LIAN, T. ; YOU-HAO, X. ; XIE-QING, W. Naphthenic ring opening of perhydrophenanthrene over zeolite catalysts. **Journal of Fuel Chemistry and Technology**, 40 (6), 721-726, 2012.

JOSHI, P. N. ; NIPHADKAR, P. S. ; DESAI, P. A. ; PATIL, R. ; BOKADE, V. V. Toluene alkylation to selective formation of p-xylene over co-crystalline ZSM-12/ZSM-5 catalyst. **Journal of Natural Gas Chemistry**, 16, 37-41, 2007.

KOMATSU, T. Catalytic cracking of paraffins on zeolite catalysts for the production of light olefins. In: 20th ANNUAL SAUDI-JAPAN SYMPOSIUM. **Catalysis in Petroleum Refining & Petrochemicals**, Dharan, Saudi Arabia, December 2010.

KOO, J. B. ; JIANG, N. ; SARAVANAMURUGAN, S. ; BEJBLOVÁ, M. ; MUSILOVÁ, Z. ; CEJKA, J. ; PARK, S. E. Direct synthesis of carbon-templating mesoporous ZSM-5 using

microwave heating. **Journal of Catalysis**, 276, 327-334, 2010.

KOUWENHOVEN, H. W. ; KROES, B. Preparation of zeolite catalysts. In: BEKKUM, H. V. ; FLANIGEN, E. M. ; JACOBS, P. A. ; JANSEN, J. C. **Introduction to zeolite science and practice**. Studies in Surface Science and Catalysis, 137, 673-706, 2001.

KUBU, M. ; OPANASENKO, M.; VITVAROVÁ, D. Desilication of SSZ-33 zeolite – Post-synthesis modification of textural and acidid properties. **Catalysis Today**, 243, 46-52, 2015.

KUSTOVA, M. Y. ; HASSELRIIS, P. ; CHRISTENSEN, C. H. Mesoporous MEL-type zeolite single crystal catalysts. **Catalysis Letters**, 96, 205-211, 2004.

La PIERRE, R. B. ; ROHRMAN JR, A. C. ; SCHLENKER, J. L. ; WOOD, J. D. ; RUBIN, M. K. ; ROHRBAUGH, W. J. The framework topology of ZSM-12: A high-silica zeolite. **Zeolites**, 5, 346-348, 1985.

LEE, J. H. ; KANG, S. ; KIM, Y. ; PARK, S. New approach for kinetic modeling of catalytic cracking of paraffinic naphtha. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 50, 4264-4279, 2011.

LIU, J. ; CUI, L. ; WANG, L. ; NI, X. ; ZHANG, S. ; JIN, Y. Alkaline-acid treated mordenite and beta zeolites featuring mesoporous dimensional uniformity. **Materials Letters**, 132, 78-81, 2014.

LUNA, F. L. ; SCHUCHARDT, U. Modificação de zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, 4, 885-892, 2001.

MARTENS, J. A. ; JACOBS, P. A. Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions. . In: BEKKUM, H. V. ; FLANIGEN, E. M. ; JACOBS, P. A. ; JANSEN, J. C. **Introduction to zeolite science and practice**. Studies in Surface Science and Catalysis, 137, 633-669, 2001.

MARTÍNEZ, C. ; CORMA, A. Inorganic molecular sieves: preparation, modification and industrial application in catalytic processes. **Coordination Chemistry Reviews**, 225, 1558-

1580, 2011.

MAXWELL, I. E. ; STORK, W. H. J. Hydrocarbon processing with zeolites. In: BEKKUM, H. V. ; FLANIGEN, E. M. ; JACOBS, P. A. ; JANSEN, J. C. **Introduction to zeolite science and practice**. Studies in Surface Science and Catalysis, 137, 747-818, 2001.

Mc VICKER, G. B. ; DAAAGE, M. ; TOUVELLE, M. S. ; HUDSON, C. W. ; KLEIN, D. P. ; BAIRD JR, W. C. ; COOK, B. R. ; CHEN, J. G. ; HANTZER, S. ; VAUGHAN, D. E. W. ; ELLIS, E. S. ; FEELEY, O. C. Selective ring opening of naphthenic molecules. **Journal of Catalysis**, 210, 137-148, 2012.

MENG, X. ; NAWAZ, F. ; XIAO, F. S. Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties. **Nano Today**, 4, 292-301, 2009.

MOCHIZUKI, H. ; YOKOI, T. ; IMAI, H. ; NAMBA, S. ; KONDO, J. N. ; TATSUMI, T. Effect of desilication of H-ZSM-5 by alkaline treatment on catalytic performance in hexane cracking. **Applied Catalysis A: General**, 449, 188-197, 2012.

MOTA, C. J. A. Química e Tecnologia para o desenvolvimento, aplicações e necessidades da Petrobras à produção de gasolina. **Química Nova**, 18 (2), 202-209, 1995.

MOUSHEY, D. ; WANG, F. ; SMIRNIOTIS, P. G. Synthesis and characterization of mesoporous structure using carbon particles. In: Zeolites and Related Materials: Trends, Targets and Challenges. **Proceedings of 4th International FEZA Conference**. 421-424, Elsevier, 2008.

NAKAO, R. ; KUBOTA, Y. ; KATADA, N. ; NISHIYAMA, N. ; KUNIMORI, K. ; TOMISHIGE, K. Highly active BEA catalyst for catalytic cracking of n-heptane. **Catalysis Letters**, 89 (1-2), 153-157, 2003.

NAKASAKA, Y. ; OKAMURA, T. ; KONNO, H. ; TAGO, T. ; MASUDA, T. Crystal size of MFI-type zeolites for catalytic cracking of n-hexane under reaction-control conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, 182, 244-249, 2013.

PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do método de Rietveld e potencialidades do método de Scarlett-Madsen**. Instituto de Química. UNESP-SP, 39 p. , 2009.

PAIXÃO, V. ; MONTEIRO, R. ; ANDRADE, M. ; FERNANDES, A. ; ROCHA, J. ; CARVALHO, A. P. ; MARTINS, A. Desilication of MOR zeolite: conventional versus microwave assisted heating. **Applied Catalysis A: General**, 402, 59-68, 2011.

PAVLACKOVA, Z. ; KOSOVA, G. ; ZILKOVA, N. ; ZUKAL, A. ; CEJKA, J. Formation of mesopores in ZSM-5 by carbon templating. In: GAIGNEAUX, E. M. ; DEVILLERS, M. ; DE VOS, D. E. ; HERMANS, S. ; JACOBS, P. A. ; MARTENS, J. A. RUIZ, P. **Introduction to zeolite science and practice**. Studies in Surface Science and Catalysis, 162, 905, 2006.

PAYRA, P. ; DUTTA, P. K. Zeolites: a primer. In: AUERBACH, S. M. ; CARRADO, K. A. ; DUTTA, P. K. (Eds.). **Handbook of zeolite science and technology**. New York, Marcel Dekker, 1-17, 2003.

PÉREZ-RAMÍREZ, J. ; ABELLÓ, S. ; BONILLA, A. ; GROEN, J. C. ; Tailored mesoporosity development in zeolite crystals by partial detemplation and desilication. **Advanced Functional Materials**, 19, 164-172, 2009.

PETROBRAS. Refino. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/refino/>>. Acesso em: jul.2015.

PHUNG, T. K. ; BUSCA, G. On the Lewis acidity of protonic zeolites. **Applied Catalysis A: General** xxx, xxx-xxx, 2014.

RAICHLE, A. ; RAMIN, M. ; SINGER, D. ; HUNGER, M. ; TRAA, Y. ; WEITKAMP, J. Influence of the aluminum content of zeolite H-ZSM-5 on the conversion of methylcyclohexane into a high-quality synthetic steamcracker feedstock. **Catalysis Communications**, 2, 69-74, 2001.

REN, T. ; PATEL, M. ; BLOK, K. Steam cracking and methane to olefins: energy use, CO₂ emissions and production costs. **Energy**, 33, 817-833, 2008.

RITSH, S. ; OHNISHI, N. ; OHSUNA, K. H. TERASAKI, O. ; KUBOTA, Y. ; SUGI, Y. High resolution electron microscopy study of ZSM-12 (MTW). **Chemical Materials**, 10, 3958-3965, 1998.

ROOHOLLAHI, G. ; KAZEMEINI, M. ; MOHAMMADREZAEI, A. ; GOLHOSSEINI, R. Chemical kinetic modeling of i-butane and n-butane catalytic cracking reactions over HZSM-5 zeolite. **American Institute of Chemical Engineers**, 0 (0), 1-10, 2011.

ROSINSKI, E. J. ; RUBIN, M. K. **Crystalline zeolite ZSM-12**. New York. US Patent 3832449, 27 de agosto, 1974.

ROSSINSKII, A. M. ; GAIRBEKOU, T. M. ; KHADZIEV, S. N. Some peculiarities of cyclohexane conversion on zeolite catalysts. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, 28, 347-352, 1985.

SANDOVAL-DIÁZ, L. E. ; GONZÁLEZ-AMAYA, J. A. ; TRUJILLO, C. A. General Aspects of zeolite acidity characterization. **Microporous and Mesoporous Materials**, 215, 229-243, 2015.

SANHOOD, M. ; MURAZA, O. ; YAMANI, Z. H. ; AL-MUTAIRI, E. M. ; TAGO, T. ; MERZOUGUI, B. ; MASUDA, T. Synthesis of ZSM-12 (MTW) with different Al-source: towards understanding the effects of crystallization parameters. **Microporous and Mesoporous Materials**, 194, 31-37, 2014.

SANTIKUNAPORN , M. ; ALVAREZ, W. E. ; RESASCO, D. E. Ring contraction and selective ring opening of naphthenic molecules for octane number improvement. **Applied Catalysis A: General**, 325, 175-1187, 2007.

SANTOS, L. R. ; LACHTER, E. R. ; LAM, Y. L. **Caracterização da carga de FCC petroquímico por cromatografia gasosa bidimensional abrangente (GC x GC) e outras**

técnicas analíticas. 4° PDPetro, 2007.

SCHERER, E. K. **Transformação de cicloexano e metil-cicloexano sobre as zeólitas HMCM-22, HZSM-5 e HUSY – Rendimento e seletividade a hidrocarbonetos leves.** 2009. 124 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2009.

SCHERZER, J. Octane- enhancing, zeolitic FCC catalysts: Scientific and technical aspects. **Catalysis Review Science and Engineering**, 31 (3), 215-354, 1989.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea.** Synergia Editora. Rio de Janeiro, 358 p. 2011.

SCHMIDT, F. ; LOHE, M. R. ; BUCHNER, B. ; GIORDANINO, F. ; BONINO, F. ; KASKEL, S. Improved catalytic performance of hierarchical ZSM-5 synthesized by desilication with surfactants. **Microporous and Mesoporous Materials**, 165, 148-157, 2013.

SCHMIDT, I. ; MADSEN, C. ; JACOBSEN, C. J. H. Confined space synthesis. A novel route to nanosized zeolites. **Inorganic Chemistry**, 39, 2279-2283, 2000.

SCOFIELD, C. F. ; BENAZZI, E. ; CAUFFREZ, H. ; MARCILLY, C. Methylcyclohexane conversion to light olefins. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, 15, 218-224, 1998.

SILAGHI, M. C. ; CHIZALLET, C. ; RAYBAUD, P. Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, 191, 82-96, 2014.

SILVA, E. D. **Formação de mesoporosidade em zeólitas ZSM-5 – Avaliação do método de preparação e do potencial como catalisador ácido através do craqueamento do cicloexano.** 2012. 164 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2013.

SLAGTERN, A. ; DAHL, I. M. ; JENS, K. J. ; MYRSTAD, T. Cracking of cyclohexane by

high Si HZSM-5. **Applied Catalysis A: General**, 375, 213-221, 2010.

SOMMER, L. ; MORES, D.; SVELLE, S. ; STOCKER, M. ; WECKHUYSSEN, B. M. ; OLSBYE, U. Mesopore formation in zeolite H-SSZ-13 by desilication with NaOH. **Microporous and Mesoporous Materials**, 132, 384-394, 2010.

SVELLE, S. ; SOMMER, L. ; BARBERA, K. ; VENNESTROM, P. N. R. ; OLSBYE, U. ; LILLERUD, K. P. ; BORDIGA, S. ; PAN, Y. H. ; BEATO, P. How defects and crystal morphology control the effects of desilication. **Catalysis Today**, 168, 38-47, 2011.

SZOSTAK, R. **Molecular sieves – principles of synthesis and identification**. Blackie Academic & Professional. 2^a Ed. New York: Van Nostrand Reinhold, 355 p. , 1998.

THOMAS, C. L. Chemistry of Cracking Catalysts. **Industrial & Engineering Chemistry**, 41, 2564-2573, 1949.

TIAN, F. ; WU, Y. ; SHEN, Q. ; LI, X. ; CHEN, Y. ; MENG, C. Effect of Si/Al ratio on mesopore formation for zeolite beta via NaOH treatment and the catalytic performance in α -pinene isomerization and benzylation of naphthalene. **Microporous and Mesoporous Materials**, 173, 129-138, 2013.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough ?. **Powder diffraction**, 21, 67-70, 2006.

TREACY, M. M. ; HIGGINS, J. B. ; BALLMOSS, R. V. **Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites**. Elsevier. 3 Ed. New York, 1996.

VAN LAAK, A. N. C. ; GOSSELINK, R. W. ; SAGALA, S. L. ; MEELDIJK, J. D. ; JONGH, P. E. ; JONG, K. P. Alkaline treatment on commercially available aluminium rich mordenite. **Applied Catalysis a: General**, 382, 65-72, 2010.

VERBOEKEND, D. ; CHABANEIX, A. M. ; THOMAS, K. ; GILSON, J. P. ; PÉREZ-RAMÍREZ. Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: peculiarities associated

with crystal morphology and aluminum distribution. **CrystEngComm**, 13, 3408-3416, 2011.

VOLLHARDT, K. P. C; SCHORE, N. E. **Química Orgânica – Estrutura e Função**. 4 th Edition, p. 1112, 2004.

WEI, X. T. ; SMIRNIOTIS, P. G. Development and characterization of mesoporosity in ZSM-12 by desilication. **Microporous and Mesoporous Materials**, 97, 97-106, 2006.

WEI, X. T. ; SMIRNIOTIS, P. G. Synthesis and characterization of mesoporous ZSM-12 by using carbon particles. **Microporous and Mesoporous Materials**, 89, 170-178, 2006.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, 131, 175-188, 2000.

WU, W. ; WU, W. ; KIKHTYANIN, O. V. ; LI, L. ; TOKTAREV, A. V. ; AYUPOV, A. B. ; KHABIBULIN, J. F. ; ECHEVSKY, G. V. ; HUANG, J. Methylation of naphthalene on MTW-type zeolites. Influence of template origin substitution of Al by Ga. **Applied Catalysis A: General**, 375, 279-288, 2010.

YOO, W. C. ; ZHANG, X. ; TSAPATSI, M. ; STEIN, A. Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolites through desilication and re-assembly processes. **Microporous and Mesoporous Materials**, 149, 147-157, 2012.

YOUNG, R. A. ; WILES, D. B. Profile shape function in Rietveld refinements. **Journal of Applied Crystallography**, 15, 430-438, 1982.

ZHAO, L. ; GAO, J. ; XU, C. ; SHEN, B. Alkali-treatment of ZSM-5 zeolites with different SiO₂/Al₂O₃ ratios and light olefin production by heavy oil cracking. **Fuel Processing Technology**, 92, 414-420, 2011.

APÊNDICE A

PREPARAÇÃO DA PSEUDOBOEHMITA

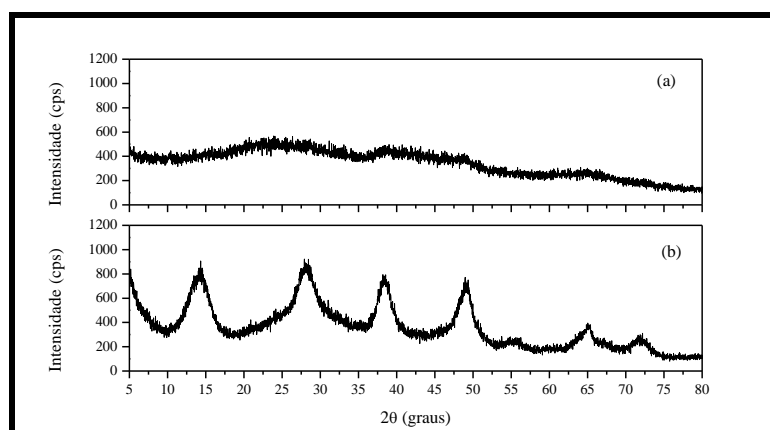
Os hidróxidos de alumínio podem existir em diferentes formas cristalinas além da sua fase amorfa. As condições nas quais a precipitação de hidróxido de alumínio ocorre é de grande importância na determinação do tipo de hidróxido de alumínio (polimorfo) a ser formado. Os hidróxidos de alumínio cristalinos subdividem-se em duas classes:

- ❖ Tri-hidróxidos de alumínio: são representados por bayerita, α -Al(OH)₃, gibsitita, γ -Al(OH)₃ e nordstrandita.
- ❖ Óxidos hidróxidos de alumínio: são representados por boehmita, γ -AlO(OH), pseudoboehmita e pelo diásporo, α -AlO(OH).

A forma mal cristalizada da boehmita, denominada pseudoboehmita, pode ser obtida pelo envelhecimento do hidróxido de alumínio amorfo em água. Essa forma é caracterizada pelo seu padrão de difração de raios X que apresenta picos largos que coincidem com as posições dos picos principais da boehmita. A largura dos picos está relacionada com moléculas de água presentes entre as camadas, modificando as distâncias interplanares da estrutura, reduzindo a cristalinidade e, conseqüentemente, aumentando a largura dos picos apresentados na difração de raios X (WEFFERS E MISRA, 1987).

A Figura A.1 apresenta os difratogramas de raios X do hidróxido de alumínio utilizado na preparação da pseudoboehmita e da pseudoboehmita, utilizada como fonte de alumínio na síntese das zeólitas ZSM-12 nesse estudo.

Figura A.1 – Difratogramas de raios X: (a) do hidróxido de alumínio (Synth) e (b) da pseudoboehmita sintetizada nesse estudo.



Fonte: Acervo pessoal.

APÊNDICE B

MÉTODO DE RIETVELD

O método de Rietveld realiza um ajuste do padrão de difração, refinando simultaneamente os parâmetros instrumentais (fendas, fator de polarização, radiação de fundo, comprimento de onda), estruturais (parâmetros de rede, posições atômicas, deslocamentos atômicos, ocupação atômica) e os relacionados com as características da amostra analisada (tamanho de cristalito, microdeformação). Usa-se um arquivo CIF (*Crystallographic Information File, CIF*) para o início do refinamento.

A função minimizada no refinamento é o resíduo, M , resultado da comparação entre o difratograma experimental e um difratograma simulado baseado num modelo estrutural:

$$M = \sum_i w_i (y_i(\text{obs}) - y_i(\text{calc}))^2, \text{ onde } w_i = 1/y_i \quad (B.1)$$

Onde:

$y_i(\text{obs})$: intensidade observada (experimental);

$y_i(\text{calc})$: intensidade calculada no i -ésimo ponto do difratograma.

O valor da intensidade calculada em cada ponto é dado por:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L_{Ph\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (B.2)$$

Onde:

h : índices de Miller da reflexão (hkl);

ϕ_{rsi} : é uma função para corrigir a rugosidade superficial que ocorre normalmente para materiais com alto coeficiente de absorção;

S : é o fator de escala;

J_h : é a multiplicidade da reflexão;

L_{ph} : é a equação para corrigir pelos defeitos de Lorentz e de polarização;

F_h : é o fator de estrutura;

G_h : é a função que descreve o perfil de cada pico de Bragg;

a_h : é a função para corrigir a assimetria do pico;

P_h : é a função para corrigir as intensidades pelos defeitos de orientação preferencial;

y_b : é a função para corrigir a linha de base (radiação de fundo) do difratograma.

A somatória ϕ se dá para todas as fases cristalinas e a somatória em h se dá para todas as reflexões que possuem um pico de difração h contribuindo para o i^o ponto. O modelo estrutural de partida deve ser suficientemente próximo do real para que a intensidade calculada seja suficientemente próxima da observada a fim de que o procedimento de mínimos quadrados possa convergir.

Para a análise dos resultados obtidos com os refinamentos do método de Rietveld, não só a observação gráfica é utilizada, são também analisados os índices que descrevem a qualidade do refinamento, descritos a seguir.

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (B.3)$$

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_h |I_{ho} - I_{hc}|}{\sum_h I_{ho}} \quad (B.4)$$

$$R_{wp} = \frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \quad (B.5)$$

Onde:

I_h : é a intensidade integrada da reflexão de Bragg de índice $h=(hkl)$ ao final dos ciclos de refinamento.

Os termos y_i se referem às intensidades dos pontos. Os índices o e c se referem às intensidades observadas e calculadas, respectivamente.

Outro parâmetro a se levar em conta é a qualidade do ajuste, χ^2 (também conhecido como “good of fit”):

$$GOF = \chi^2 = \frac{M}{(N - P)} = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{M - P}} \quad (B.6)$$

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i w_i (y_{io})^2} \right]^{1/2} \quad (B.7)$$

Onde:

N: é o número de pontos medidos;

P: é o número de parâmetros refinados.

χ^2 igual a 1,0 significa que R_{wp} atingiu o valor estatisticamente esperado (R_{exp}) para aqueles dados.

A proporção em massa das fases cristalinas é determinada de acordo com a equação D.7:

$$W_p = \frac{S_p (MV)_p}{\sum_{i=1}^N (SMV)_i} \quad (B. 8)$$

Onde:

p: se refere à fase cuja quantidade se está determinando;

i: se refere a cada uma das N fases presentes;

SMV: é o produto do fator de escala S, pela massa M da cela unitária em unidade atômica de massa e pelo volume V da cela unitária da i-ésima fase.

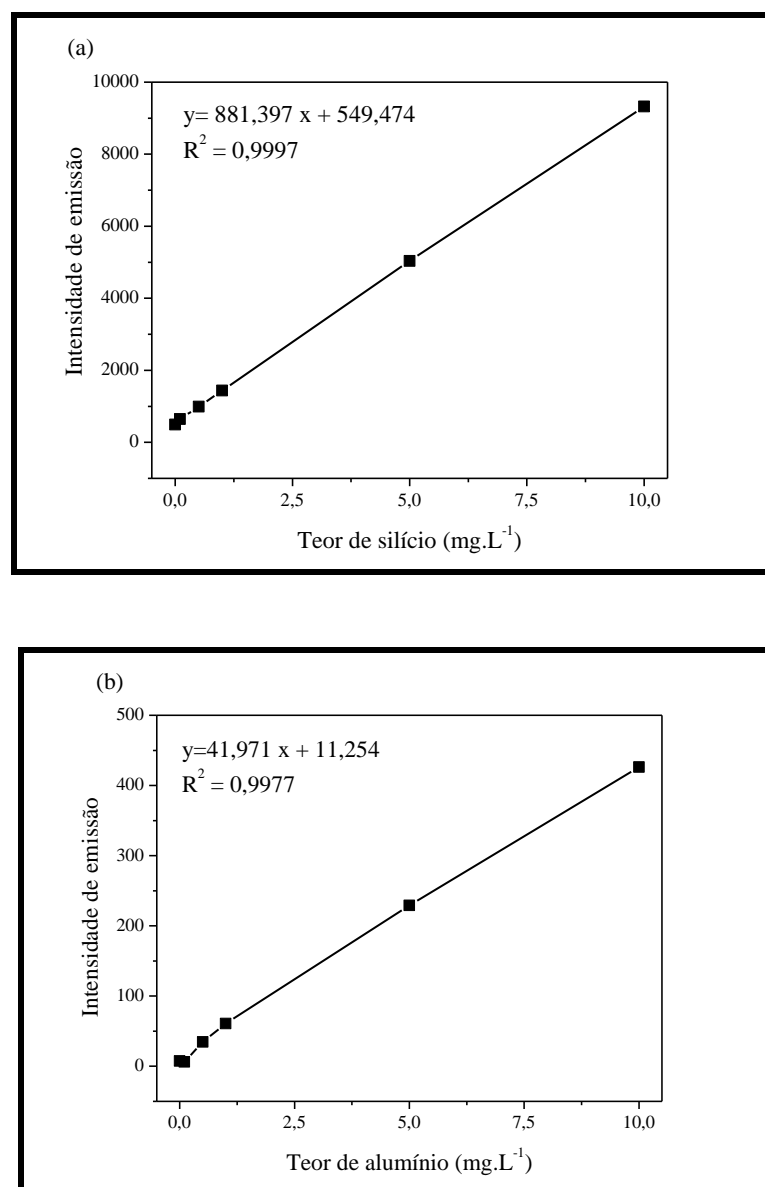
Referências:

RIETVELD, H. M. J. Appl. Cryst. , 2, (1969) 65.

YOUNG, R. A. In: “ The Rietveld Method”, Oxford University Press, Oxford (1993).

APÊNDICE C

Figura C.1 – Curva de calibração por padrão externo dos valores de intensidade de emissão em função da concentração de (a) silício e (b) alumínio das substâncias conhecidas.



Fonte: Acervo pessoal.

APÊNDICE D

Tabela D.1 – Rendimento e seletividade aos produtos na reação de craqueamento do cicloexano sobre os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2 aos 5 min de reação. Condições: WHSV: 1,558 h⁻¹; T:450 °C, vazão de N₂: 40 mL.min⁻¹.

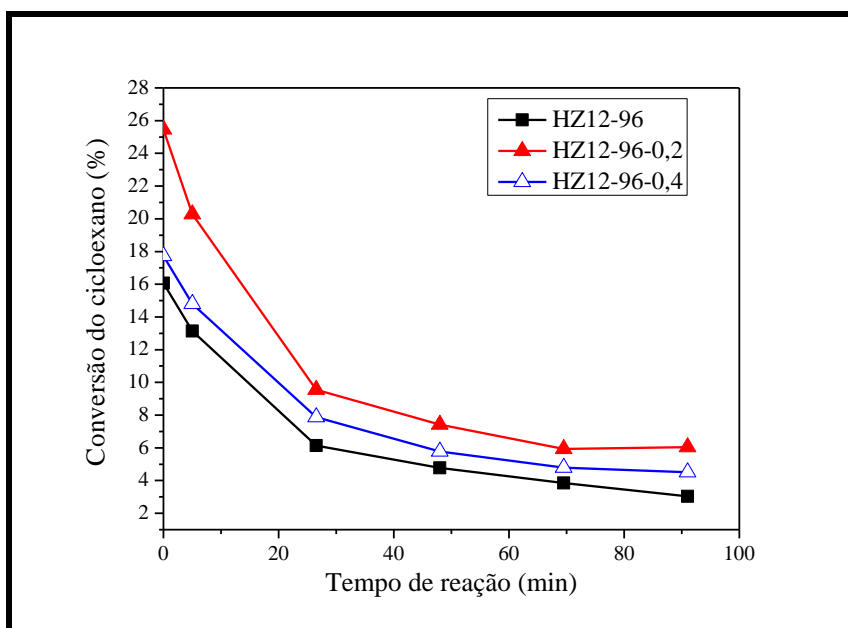
Compostos	Fórmula	HZ12-96 C = 26,07 %		HZ12-96-0,2 C = 31,1 %	
		R (%)	S (%)	R (%)	S (%)
<u>Saturados:</u>					
Propano	C ₃ H ₈	5,03	19,57	5,49	17,88
Isobutano	C ₄ H ₁₀	3,08	11,96	3,74	12,18
Butano	C ₄ H ₁₀	2,44	9,47	2,85	9,27
Ciclopentano	C ₅ H ₁₀	0,47	1,84	0,64	2,06
2-Metil-butano	C ₅ H ₁₂	1,52	5,93	2,03	6,62
Pentano	C ₅ H ₁₂	0,82	3,19	1,08	3,5
Metil-ciclo-pentano	C ₆ H ₁₂	8,85	34,43	11,65	37,94
Hexano	C ₆ H ₁₂	-	-	0,39	1,28
	Total:	22,21	86,4	27,87	90,73
<u>Insaturados:</u>					
Eteno	C ₂ H ₄	0,49	1,92	0,43	1,41
Propeno	C ₃ H ₆	1,56	6,06	1,25	4,06
1-Metil-ciclo-penteno	C ₆ H ₁₀	0,92	3,56	0,88	2,85
2-Buteno	C ₄ H ₈	0,20	0,78	-	-
2-Metil-1-propeno	C ₄ H ₈	0,33	1,29	0,29	0,95
	Total:	3,50	13,61	2,85	9,27

Fonte: Acervo pessoal.

APÊNDICE E

AJUSTE DAS CURVAS DE CONVERSÃO DO CICLOEXANO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO COMO ESTIMATIVA DE CONVERSÃO INICIAL.

Figura E.1 – Ajuste das curvas de conversão do cicloexano em função do tempo de reação para os catalisadores da série HZ12-96.



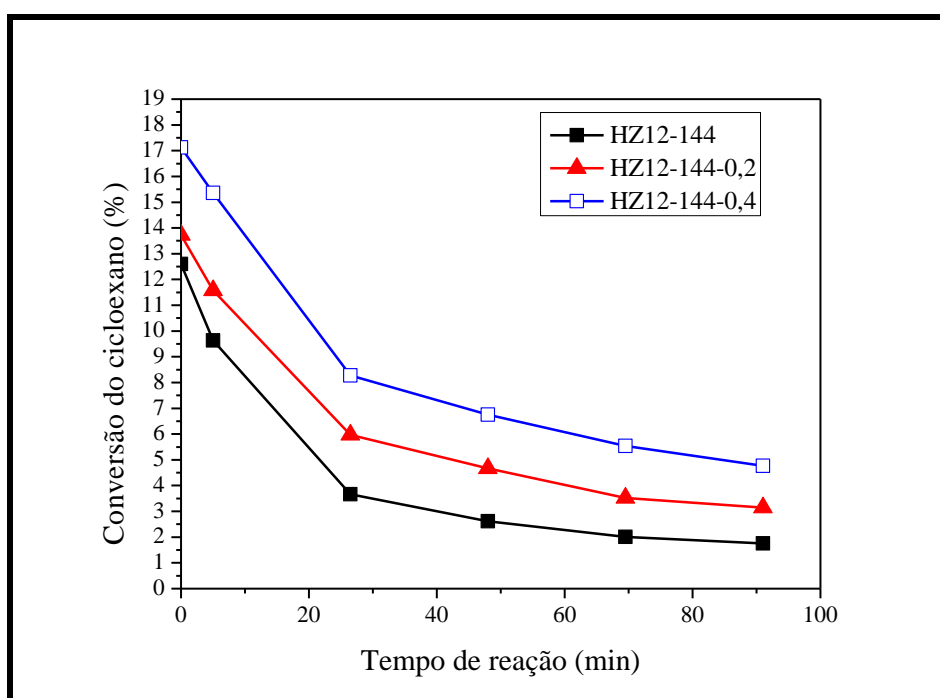
Fonte: Acervo pessoal.

Tabela E.1 – Valores dos parâmetros e das conversões iniciais obtidas pelo ajuste.

Amostras	Parâmetros da equação:			R ²	Conversão, % (x = 0)
	y=y ₀ + A* exp (-x/t)				
	A	y ₀	t		
HZ12-96	12,73	3,34	18,69	0,98467	16,07
HZ12-96-0,2	19,48	5,98	16,07	0,99219	25,46
HZ12-96-0,4	13,31	4,41	20,00	0,99902	17,72

Fonte: Acervo pessoal.

Figura E.2 – Ajuste das curvas de conversão do cicloexano em função do tempo de reação para os catalisadores da série HZ12-80-144.



Fonte: Acervo pessoal.

Tabela E.2 – Valores dos parâmetros e das conversões iniciais obtidas pelo ajuste.

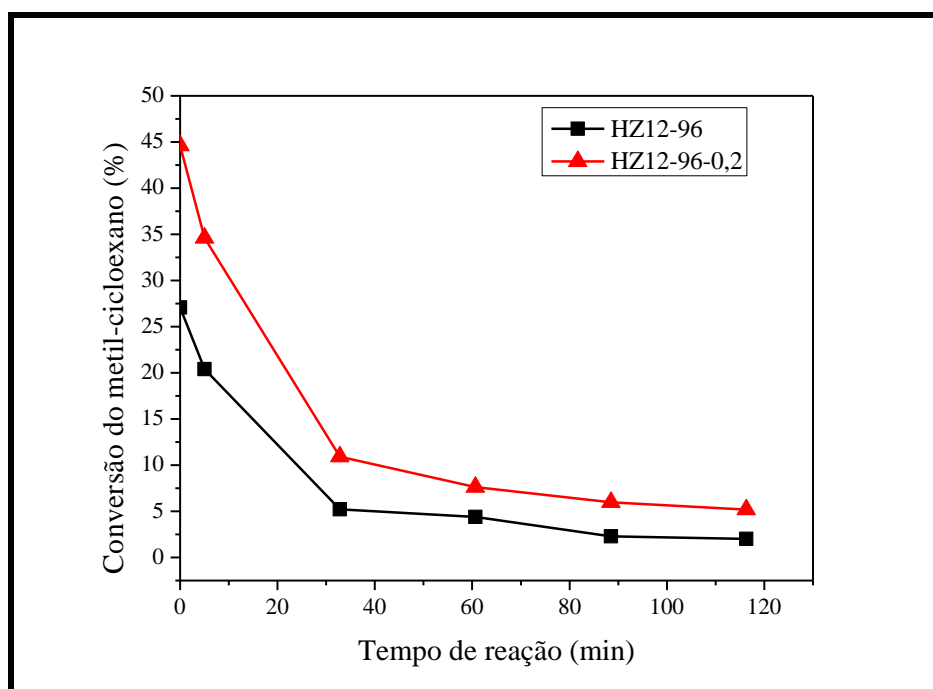
Amostras	Parâmetros da equação:			R^2	Conversão, % ($x = 0$)
	$y = y_0 + A \cdot \exp(-x/t)$				
	A	y_0	t		
HZ12-144	10,72	1,88	15,29	0,99464	12,60
HZ12-144-0,2	10,58	3,15	21,35	0,98954	13,73
HZ12-144-0,4	13,17	4,95	20,67	0,98589	17,12

Fonte: Acervo pessoal.

APÊNDICE F

AJUSTE DAS CURVAS DE CONVERSÃO DO METIL-CICLOEXANO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO COMO ESTIMATIVA DE CONVERSÃO INICIAL.

Figura F.1 – Ajuste das curvas de conversão do metil-cicloexano em função do tempo de reação para os catalisadores da série HZ12-96.



Fonte: Acervo pessoal.

Tabela F.1 – Valores dos parâmetros e das conversões iniciais obtidas pelo ajuste.

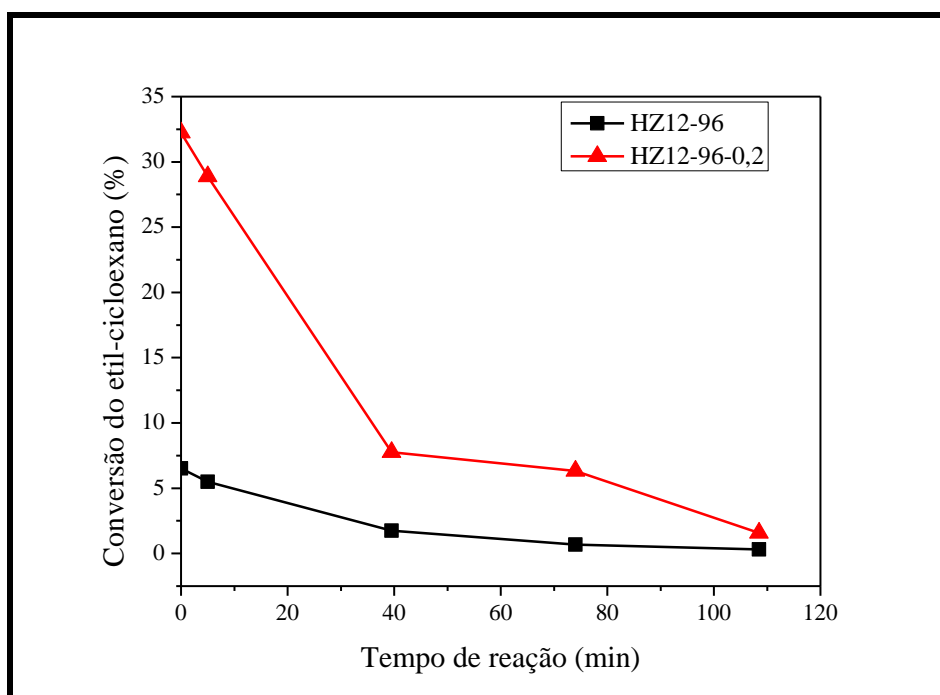
Amostras	Parâmetros da equação:			R^2	Conversão, % (x = 0)
	$y=y_0 + A \cdot \exp (-x/t)$				
	A	y_0	t		
HZ12-96	24,52	2,57	15,62	0,98043	27,09
HZ12-96-0,2	38,87	5,73	16,71	0,99625	44,60

Fonte: Acervo pessoal.

APÊNDICE G

AJUSTE DAS CURVAS DE CONVERSÃO DO ETIL-CICLOEXANO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE REAÇÃO COMO ESTIMATIVA DE CONVERSÃO INICIAL.

Figura G.1 – Ajuste das curvas de conversão do etil-cicloexano em função do tempo de reação para os catalisadores HZ12-96 e HZ12-96-0,2.



Fonte: Acervo pessoal.

Tabela G.1 – Valores dos parâmetros e das conversões iniciais obtidas pelo ajuste.

Amostras	Parâmetros da equação:			R ²	Conversão, % (x = 0)
	y=y ₀ + A* exp (-x/t)				
	A	y ₀	t		
HZ12-96	6,33	0,18	28,35	0,99981	6,51
HZ12-96-0,2	32,36	2,87	22,57	0,94558	32,23

Fonte: Acervo pessoal.