

**Universidade Federal de São Carlos  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

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 metilcicloexano.

**Hélio Rubens Abdo Darim**

**São Carlos – SP**

**2015**

**Universidade Federal de São Carlos**  
**Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

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 metilcicloexano.

**Hélio Rubens Abdo Darim**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

**Orientador: 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)

D218p Darim, Hélio Rubens Abdo  
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 metilcicloexano / Hélio  
Rubens Abdo Darim. -- São Carlos : UFSCar, 2015.  
101 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2015.

1. Zeólitas ZSM-5. 2. Craqueamento. 3. Olefinas  
leves. 4. Desaluminização. 5. Dessilicalização. I.  
Título.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE  
HÉLIO RUBENS ABDO DARIM APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE  
SÃO CARLOS, EM 13 DE MARÇO DE 2015.

BANCA EXAMINADORA:



Ernesto Antonio Urquieta-González  
**Orientador, UFSCar**



Heloise de Oliveira Pastore  
**UNICAMP**



Adriana Paula Ferreira  
**UFSCar**

---

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente gostaria de agradecer a minha família, meu pai Rubens, minha mãe Angelina, minha irmã Roberta e minha amada noiva Lívia. Todos, de alguma maneira, me ajudaram nessa conquista.

A todos integrantes do PPG-EQ/UFSCar, em especial ao meu orientador Ernesto. Seus exemplos e conselhos, além de grande importância para meu desenvolvimento no mestrado, também acrescentaram no meu crescimento pessoal e profissional.

A todos integrantes da catálise-UFSCar, em especial as discentes Homero e José Roberto, Pedro Paulo e aos pesquisadores Alano, Cristiane e Deise e a técnicos Alexandra e Rômulo.

Ao professor Thiago Venâncio do laboratório de ressonância magnética nuclear do IQ/UFSCar.

Um agradecimento especial para a Pós-Doutoranda Kele (EMBRAPA), a qual muito me ajudou nesse período.

À CNPq, pelo apoio financeiro nesse período.

---

## BREVE CURRÍCULO DO AUTOR

Hélio R. A. Darim é natural de São José do Rio Preto, interior de São Paulo.

No ano de 2001, ingressou no curso de Eng. Química da Universidade Estadual de Maringá (UEM), obtendo o título de Bacharel em Eng. Química em fevereiro de 2006. Em junho de 2006 começou a trabalhar como Eng. de Processos na Ford Motor Company (Camaçari/Bahia) onde adquiriu experiência profissional até novembro de 2012. Nesse período realizou cursos de aperfeiçoamento voltados para área de qualidade (Six-Sigma, Lean Manufacturing, ISO 9001) e o curso de Especialização em Engenharia de Petróleo e Gás.

Em março de 2013 ingresso no curso de mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. Desde então, vem atuando na pesquisa com catalisadores heterogêneos aplicados no refino do petróleo.

Alguns resultados de sua pesquisa foram apresentados nos seguintes eventos:

- **6th International FEZA Conference-2014 – Leipzig/Alemanha →**  
“Activity and yield to light olefins during cyclohexane transformation on acid or basic modified ZSM-5”

- **Post FEZA Workshop -2014 – Praga/República Tcheca →**  
“Transformations of cyclohexane on a low Si/Al ZSM-5 zeolite – The effect of dealumination and desilication in the selectivity to light olefins.”

- **10º Encontro Norte/Nordeste de Catálise-2014 – Recife/PE →**  
“Tratamento pós-síntese ácido ou básico em zeólita ZSM-5 - Atividade e rendimento a olefinas leves durante a transformação metilcicloexano”

---

## Resumo

A produção nacional de petróleo, extraído de jazidas cada vez mais profundas, possui um elevado teor de hidrocarbonetos naftênicos, o que impõe novos desafios às refinarias brasileiras e, em particular, ao processo de craqueamento catalítico. Nesse processo, o catalisador deve maximizar a transformação das frações pesadas em produtos de alta demanda como gasolina, diesel e olefinas leves. Nesse contexto, esta dissertação objetivou avaliar o efeito de tratamentos de lixiviação ácida ou básica em zeólitas ZSM-5 (Si/Al=12 ou 23), na atividade para a transformação de cicloexano ou metilcicloexano. Dados de DRX e  $^{27}\text{Al}$ -RMN mostraram que as zeólitas desaluminizadas apresentaram um aumento da sua cristalinidade devido à remoção de átomos de alumínio extra-rede, por outro lado, nas zeólitas dessilicalizadas ocorreu uma redução da cristalinidade devido à geração de alumínio extra-rede. As micrografias de MEV não evidenciaram modificação morfológica devido aos tratamentos, entretanto nas amostras dessilicalizadas sob condições mais severas, houve significativa mudança das propriedades texturais. Como esperado, as análises químicas por ICP mostraram uma redução na razão Si/Al para as amostras dessilicalizadas e um aumento dessa razão para as zeólitas desaluminizadas, sendo essa variação mais significativa na superfície externa dos cristais, como mostraram resultados de XPS. As análises de DTP-NH<sub>3</sub> mostraram que o tratamento ácido resultou numa maior proporção de sítios ácidos fortes, os quais sofreram maior desativação durante a reação. Dados de fisissorção de N<sub>2</sub> das zeólitas mostraram que a dessilicalização em temperatura mais elevada foi mais eficiente na geração de mesoporos. Na transformação do cicloexano e do metilcicloexano, as zeólitas desaluminizadas apresentaram menor conversão como resultado da diminuição do teor de alumínio, entretanto tiveram maior estabilidade e apresentaram um ligeiro aumento na seletividade a olefinas leves. As amostras dessilicalizadas apresentaram maiores conversões e rendimentos a olefinas leves, que se justificaram em função da diminuição da razão Si/Al, mas principalmente, como resultado da presença de mesoporosidade, que melhorou a difusão interna de reagentes e produtos.

Palavras-chave: Zeólitas ZSM-5; Craqueamento; Olefinas leves; Desaluminização; Dessilicalização; Cicloexano; Metilciclohexano.

---

## Abstract

Nowadays, the Brazilian petroleum is extracted from very deep fields and possesses a high naphthenic hydrocarbons composition, which imposes new challenges to refineries and specially to the catalytic cracking process. In that process, the catalyst must act maximizing the production of the highly demanded gasoline, diesel and light olefins from heavy fractions. Taking into consideration the above discussed context, this work aimed to evaluate the effect of basic or acid treatments applied on ZSM-5 zeolites (Si/Al=12 or 23) in the activity to cyclohexane or methylcyclohexane transformation. XRD and  $^{27}\text{Al}$ -NMR showed that the dealuminated zeolites presented an increase in their crystallinity due to the extra-framework aluminum lixiviation. On the other hand, in the desilicated zeolites occurred a decrease in their crystallinity as a consequence of the extra-framework aluminum generation. MEV images do not evidence any morphological change that could have been produced by the acid or basic treatments, however, the desilicated ZSM-5 zeolites treated under harder conditions presented significant textural modifications. As expected, the chemical ICP analyses showed a decrease in the Si/Al ratio in the desilicated zeolites and an increase of that ratio for those dealuminated ones, being the last variation more significative in the external surface of the zeolite crystals, as was evidenced by XPS analyses. Data from  $\text{NH}_3$ -TPD showed that the acid treatment resulted in a higher ratio of strong acid sites, which suffered more deactivation during reaction.  $\text{N}_2$  fisisorption analyses of the ZSM-5 zeolites, showed that the desilication done at higher temperature was more efficient to mesopore generation. In the cyclohexane and methylcyclohexane transformation, the dealuminated zeolites were less active due to their lower aluminum content, nevertheless were more stable and presented a small increase to light olefins selectivity. The desilicated ZSM-5 zeolites presented higher activity and higher yield to light olefins that were supported by their lower Si/Al ratio and mainly by the presence of mesoporosity that enhanced the reagents and products internal diffusivity.

Keywords: ZSM-5 zeolites; Cracking; Light olefins; Dealumination; Desilication; Cyclohexane; Methylcyclohexane.

---

## Índice de figuras

Figura 2.1 Perspectiva de consumo de: (a) Eteno; (b) Propeno. ....	16
Figura 2.2 Principais rotas de produção de petroquímicos básicos. ....	17
Figura 2.3 Estrutura molecular do cicloexano(a) e metilcicloexano(b).....	17
Figura 2.4 Perspectivas de demanda x oferta de nafta no Brasil. ....	18
Figura 2.5 Esquema de uma planta de refino de petróleo. ....	19
Figura 2.6 Unidade de FCC.....	20
Figura 2.7 Esquema de unidade de FCC.....	21
Figura 2.8 Tendência de desempenho do catalisador de FCC.....	23
Figura 2.9 Estrutura do catalisador de FCC. ....	24
Figura 2.10 Estrutura de 3 tipos de zeólitas. ....	24
Figura 2.11 (a) Seletividade de reagente; (b) Seletividade de produto. ....	25
Figura 2.12 Sítio ácidos em zeólitas de: (a) Brønsted; (b) Lewis. ....	26
Figura 2.13 Conceito estrutural de poros do catalisador de FCC. ....	28
Figura 2.14 Melhoria no rendimento a olefinas leves com adição de ZSM-5 em: (a) 500°C; (b) 600°C. ....	28
Figura 2.15 Formação das lamínas da ZSM-5.....	29
Figura 2.16 Estrutura 3D da zeólita ZSM-5. ....	29
Figura 2.17 Ilustração da formação de mesoporos durante síntese da ZSM-5 utilizando nanopartículas de carbono. ....	31
Figura 2.18 Imagens de microscopia eletrônica: (a) ZSM-5 sem nanopartículas; (b) ZSM-5 com 13% de nanopartículas. ....	32
Figura 2.19 Ilustração da rota de síntese das zeólitas com mesoporos moldados por polímeros catiônicos. ....	32
Figura 2.20 Representação da lixiviação ácida em zeólitas. ....	34
Figura 2.21 Micrografia da ZSM-5 mostrando modificação textural na camada externa .....	36
Figura 2.22 Influência da razão Si/Al na geração de mesoporos na dessilicalização com NaOH. ....	37
Figura 2.23 Representação do íon carbênio e do íon carbônio.....	39
Figura 2.24 Ordem de estabilidade dos íons carbênio. ....	39
Figura 2.25 Mecanismo de iniciação em sítio de Brønsted e Lewis. ....	40
Figura 2.26 Reações elementares de espécies cíclicas.....	41

---

Figura 2.27 Etapa de terminação .....	41
Figura 2.28 Conversão do cicloexano.....	43
Figura 2.29 Mecanismo de craqueamento do cicloexano. ....	44
Figura 2.30 Relação olefinas/parafinas durante transformação do metilcicloexano. ....	45
Figura 2.31 Possíveis reações que ocorrem na transformação do metilcicloexano sobre zeólitas.....	46
Figura 2.32 Transferência de hidrogênio gerando aromáticos. ....	46
Figura 4.1 Esquema da unidade de avaliação catalítica. ....	55
Figura 5.1 Difratomogramas de raios X das zeólitas ZSM-5: (a) série Z12 e (b) série Z23.....	58
Figura 5.2 Espectros de <sup>27</sup> Al -RMN das séries (a)Z12 e (b) Z23. ....	60
Figura 5.3: Micrografias para amostra Z12-P .....	61
Figura 5.4: Micrografias para amostra Z23-P .....	62
Figura 5.5: Micrografias da amostra Z12-DA5-90.....	62
Figura 5.6: Micrografias da amostra Z23-DA5-90.....	63
Figura 5.7: Micrografias da amostra Z12-DS-85 .....	63
Figura 5.8: Micrografias da amostra Z23-DS-85 .....	64
Figura 5.9 Curvas de TPD-Amônia (a)Z12 e (b)Z23.....	68
Figura 5.10: Isotermas de adsorção /dessorção de N <sub>2</sub> da série Z12: (a) amostras DA e (b) amostras DS.....	69
Figura 5.11 Isotermas de adsorção /dessorção de N <sub>2</sub> da série Z23: (a) amostras DA e (b) amostras DS.....	70
Figura 5.12 Conversão do cicloexano sobre as zeólitas da série Z12:(a ) desaluminizadas e (b) dessilicalizadas. ....	72
Figura 5.13 Conversão do cicloexano sobre as zeólitas da série Z23: (a) desaluminizadas e (b) dessilicalizadas. ....	72
Figura 5.14 Rendimentos de produtos Ci aos 5 minutos de reação durante transformação do cicloexano: (a) Série Z12 e (b) SérieZ23. ....	76
Figura 5.15: Rendimentos a olefinas leves com 5 minutos de reação durante transformação do cicloexano: (a) Grupo Z12 e (b) Grupo Z23.....	77
Figura 5.16 Conversão do MCH sobre algumas ZSM-5 das séries: (a) Z12 e (b) Z23. ....	80
Figura 5.17 Curva de termogravimetria da série Z12: (a) DA5-90 e (b) DS-85 .....	82
Figura 5.18 Curva de termogravimetria da série Z23: (a) DA5-90 e (b) DS-85 .....	83
Figura 5.20 Rendimento a produtos Ci aos 5 minutos de reação durante a transformação do metilcicloexano: (a) série Z12 e (b) série Z23.....	85

---

Figura 5.21 Rendimento a olefinas aos 5 minutos de reação durante a transformação do metilcicloexano: (a) série Z12 e (b) série Z23..... 85

## Índice de tabelas

Tabela 2.1 Composição típica das cargas de FCC.....	20
Tabela 2.2 Rendimento a diversos produtos no processo de FCC.....	21
Tabela 2.3 : Zeólitas e suas aplicações .....	27
Tabela 2.4 Propriedades físico-químicas das zeólitas ZSM-5 sintetizadas com adição de diferentes porcentagem de nanopartículas de carbono. ....	31
Tabela 2.5 Propriedades texturais das ZSM-12 sintetizadas com diferentes porcentagem de organossilano. ....	33
Tabela 2.6 Propriedades texturais das zeólitas tratadas com HCl. ....	34
Tabela 2.7 Efeito da lixiviação ácida na composição das zeólitas Y e mordenita. ....	34
Tabela 2.8 Propriedades da zeólita ZSM-5 tratada com HCl 1,5 mol.L <sup>-1</sup> . ....	35
Tabela 2.9 Propriedades físico-químicas de zeólitas ZSM-5 tratadas com HCl. ....	35
Tabela 2.10 Propriedades texturais de zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas.....	36
Tabela 2.11 Propriedades das zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas. ....	37
Tabela 2.12 Propriedades texturais da zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas.....	38
Tabela 4.1 Programção da temperatura da coluna cromatográfica.....	56
Tabela 5.1: Cristalinidades das ZSM-5.....	59
Tabela 5.2 Concentração de átomos de Alumínio nas formas Al <sup>IV</sup> e Al <sup>VI</sup> . ....	61
Tabela 5.3 Análise química global das zeólitas da série Z12.....	65
Tabela 5.4 Análise química global das zeólitas da série Z23.....	65
Tabela 5.5: Concentrações atômicas de Al e Si calculadas por XPS. ....	66
Tabela 5.6 Quantificação da força ácida para as zeólitas da séries Z12. ....	67
Tabela 5.7 Quantificação da força ácida para as zeólitas da série Z23.....	67
Tabela 5.8 Propriedades texturais das zeólitas da série Z12. ....	71
Tabela 5.9 Propriedades texturais das zeólitas da série Z23. ....	71
Tabela 5.10 Conversão do cicloexano (tempo 0) e estabilidade das amostras estudadas.....	73
Tabela 5.11 Porcentagem de redução de sítios ácidos após 105 minutos de reação durante transformação do cicloexano. ....	74
Tabela 5.12 Seletividades a produtos sobre as zeólitas da série das amostras Z12 desaluminizadas durante transformação do cicloexano. ....	78

---

Tabela 5.13 Seletividades a produtos sobre as zeólitas da série das amostras Z12 dessilicalizadas durante transformação do cicloexano.....	79
Tabela 5.14 Seletividades a produtos sobre as zeólitas da série das amostras Z23 desaluminizadas durante transformação do cicloexano.....	79
Tabela 5.15 Seletividades a produtos sobre as zeólitas da série das amostras Z23 dessilicalizadas durante transformação do cicloexano.....	80
Tabela 5.16 Conversão do metilcicloexano (tempo 0) e estabilidade das amostras estudadas.	81
Tabela 5.17 Porcentagem de redução de sítios ácidos após 105 minutos de reação durante transformação do metilcicloexano. ....	81
Tabela 5.18 Teor de coque presente nas amostras DA5-90 e DS-85 .....	83
Tabela 5.19: Seletividade a produtos para tempo de reação de 5 e 105 minutos na transformação do metilcicloexano .....	86

## Índice de quadros

Quadro 5-1 Produtos gerados na transformação do CH sobre as zeólitas .....	75
Quadro 5-2 Produtos gerados na transformação do MCH sobre as zeólitas .....	84

## Símbolos e abreviações

$\Delta_{\text{estab}}$  – Critério de estabilidade

$\emptyset$  – Diâmetro

$\tau = 1/\text{WHSV}$  tempo espacial *Weight Hourly Space Velocity*

$\text{Al}^{\text{IV}}$  - Alumínio com coordenação tetraédrica

$\text{Al}^{\text{VI}}$  – Alumínio com coordenação octaédrica

AP - Alta pureza

BEA – Zeólita beta

CH - Cicloexano

Ea - Energia de ativação

EFAl- Extra Framework Aluminum (Alumínio extra rede)

FCC – Craqueamento catalítico fluido

FER – Zeólita ferrierita

HC(s) – Hidrocarboneto(s)

MCH – Metilcicloexano

---

MCM-22 – Zeólita MCM-22

MOR – Zeólita Modernita

MTO – Metanol em Olefinas

nm – nanômetros ( $10^{-9}$ m)

PCP – Protonação do ciclopentano

ppm – partes por milhão

ZSM-5 – Zeólita ZSM-5

ZSM-12 - Zeólita ZSM-5

ZY – Zeólita Y

USY.-Zeólita Y ultra-estável

---

# Sumário

1	INTRODUÇÃO .....	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	16
2.1	Gasto nacional para produção de petroquímicos básicos .....	16
2.2	O processo de FCC no refino de petróleo.....	19
2.3	O catalisador de FCC .....	22
2.4	Zeólitas – Aspectos gerais .....	24
2.5	Zeólita ZSM-5.....	27
2.6	Zeólitas hierarquicamente estruturadas .....	30
2.6.1	Geração de mesoporos por síntese direta.....	31
2.6.2	Geração de mesoporos via lixiviação pós-síntese .....	33
2.7	Mecanismo de craqueamento de hidrocarbonetos sobre zeólitas.....	38
2.8	Craqueamento de moléculas naftênicas.....	42
2.8.1	Craqueamento do cicloexano (CH) .....	42
2.8.2	Craqueamento do metilcicloexano (MCH).....	44
3	OBJETIVOS .....	47
3.1	Objetivo geral .....	47
3.2	Objetivos específicos.....	47
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1	Materiais utilizados e procedências.....	48
4.1.1	Gases .....	48
4.1.2	Líquidos .....	48
4.1.3	Sólidos .....	48
4.2	Preparação das zeólitas.....	49
4.2.1	Zeólitas padrão.....	49
4.2.2	Tratamento de lixiviação ácida (desaluminização) .....	49
4.2.3	Tratamento de lixiviação básica (dessilicalização) .....	50
4.3	Caracterização dos catalisadores .....	50
4.3.1	Difratometria de raios X (DRX) .....	50
4.3.2	Ressonância magnética nuclear de <sup>27</sup> Al ( <sup>27</sup> Al-RMN) .....	51
4.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	51
4.3.4	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) .....	52
4.3.5	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	53
4.3.6	Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH <sub>3</sub> ) .....	53
4.3.7	Fisissorção de nitrogênio .....	54
4.4	Avaliação catalítica .....	54

---

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	58
5.1	Difratometria de raios X.....	58
5.2	Ressonância magnética nuclear de <sup>27</sup> Al ( <sup>27</sup> Al-RMN).....	60
5.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	61
5.4	Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	64
5.5	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	65
5.6	Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH <sub>3</sub> ).....	66
5.7	Fisissorção de nitrogênio.....	69
5.8	Testes Catalíticos.....	71
5.8.1	Transformação do Cicloexano (CH).....	71
5.8.2	Transformação do metilcicloexano (MCH).....	80
6	CONCLUSÕES.....	87
7	REFERÊNCIAS.....	88
	ANEXO.....	96
	Anexo A – Grau-API e fator KUOP.....	96
	APÊNDICES.....	97
	Apêndice A – Espectros e análise atômica de XPS.....	97
	Apêndice B – Parâmetros de ajuste exponencial para curvas de conversão da zeólitas ZSM-5....	99
	Apêndice C – Curvas de adsorção de NH <sub>3</sub> e quantificação de sítios ácidos das amostras após 105 minutos de reação.....	100

---

# 1 INTRODUÇÃO

No início do século XX, a gasolina era unicamente produzida por destilação direta do petróleo, porém não era um processo robusto devido a grandes variações de rendimento e qualidade. Com o desenvolvimento da indústria automobilística foi necessário intensificar e homogeneizar a produção deste combustível, propiciando o surgimento do processo de craqueamento, inicialmente o craqueamento térmico e após a década de 40 o craqueamento catalítico fluido (FCC) (ULLER; SZKLO, 2005). O FCC é considerado um dos processos de maior impacto nas refinarias do mundo, pois realiza a conversão de frações de petróleo de baixo valor comercial, como o gasóleo pesado, em produtos de alta demanda, como gasolina e GLP (ABADIE, 2003).

O crescimento da economia nacional e mundial nas últimas décadas vem modificando o perfil de demanda dos produtos de FCC que, além de combustíveis, também deve suprir a demanda de insumos para indústria petroquímica, principalmente as olefinas eteno, propeno e buteno.

No início do processo de craqueamento catalítico, eram utilizadas argilas naturais como catalisador industrial, mas devido às impurezas presentes nesses materiais, eles eram facilmente envenenados. No início dos anos 40, as argilas naturais foram substituídas por catalisadores sintéticos constituídos de sílica-alumina. Mas foi no início dos anos 60 que o processo de FCC teve a maior evolução, quando começou-se utilizar as zeólitas X e Y nos catalisadores deste processo (SADEGHBEIGI, 2000).

No ano de 1984, a zeólita ZSM-5 começou a ser utilizada em escala comercial com objetivo de aumentar a octanagem da gasolina, mas também foi observado rendimentos expressivos de propeno e buteno (DEGNAN; CHITNIS; SCHIPPER, 2000). A grande eficiência da ZSM-5 e outras zeólitas em catálise heterogênea estão ligada a três características peculiares desses materiais: presença de sítios ativos, presença de canais e cavidades que lhes conferem elevada superfície interna e presença de uma rede complexa de canais microporosos que possibilitam seletividade durante o processo catalítico (CHESTER; DEROUANE, 2009). No entanto, como ocorre no processo FCC das refinarias brasileiras, onde as cargas são compostas por forte conteúdo de hidrocarbonetos naftênicos ramificados (SANTOS; LACHTER; LAM, 2007), a eficiência da ZSM-5 nesse processo fica limitada devido a suas faixas de poros (0,53 – 0,56 nm) serem menor que o diâmetro cinético ( $\emptyset$ ) desses hidrocarbonetos.

Para superar as limitações difusionais internas nas zeólitas, esforços têm sido dedicados ao desenvolvimento de novos materiais zeolíticos mesoporosos ( $>2$  nm), os que aumentam a acessibilidade de reagentes e produtos aos sítios ácidos no interior dos cristais da zeólita. Esses novos materiais podem ser obtidos por rotas diretas, quando os mesoporos são gerados durante a formação dos cristais da zeólita ou pela rota pós-síntese, que envolvem a síntese da zeólita microporosa e posterior tratamento para extração preferencial do alumínio ou silício da rede cristalina.

Dentro das rotas pós-síntese, pode-se destacar a lixiviação ácida, a qual utiliza soluções de ácidos fortes, causando a desaluminização, por extrair seletivamente os átomos de alumínio da estrutura zeolítica. Outro processo pós-síntese é a dessilicalização por lixiviação básica, quando é utilizada uma solução alcalina para remoção seletiva dos átomos de silício da estrutura cristalina.

Nesse contexto, o trabalho foi direcionado de forma a comparar a produção de olefinas leves durante a transformação do cicloexano ( $\text{Ø}=0,60$  nm) e metilcicloexano ( $\text{Ø}=0,73$  nm), considerando o efeito nas propriedades ácidas e texturais em zeólitas ZSM-5 ( $\text{Si}/\text{Al}_{\text{nominal}}$  12 ou 23) devido à lixiviação ácida ou básica.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

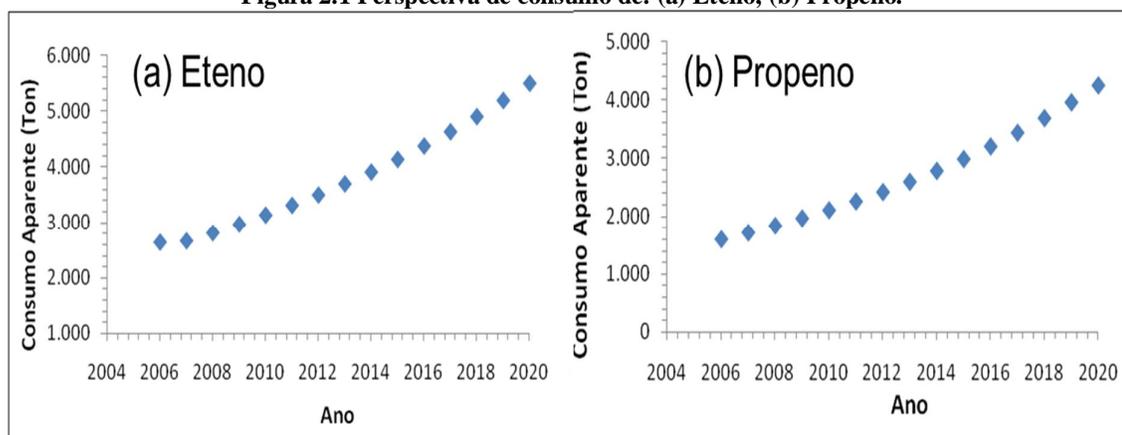
### 2.1 Gasto nacional para produção de petroquímicos básicos

Os produtos petroquímicos básicos, também conhecidos como olefinas leves, são de fundamental importância para a economia nacional e estima-se que até 2015, a demanda por eteno aumentará para cerca de 6,5 milhões de toneladas, enquanto a demanda por propeno será de 4,3 milhões de toneladas (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA, 2005).

As olefinas leves de maior interesse comercial são o eteno, propeno e o buteno, pois podem ser utilizados para produção de uma ampla gama de produtos que abastecem o mercado alimentício, agroquímico, de papel e celulose, de higiene, entre outros (PEREIRA, 2010).

O crescimento da economia nacional reflete diretamente no consumo da população, elevando a produção de embalagens plásticas e, conseqüentemente, a necessidade de petroquímicos básicos. Como se pode observar na Figura 2.1, as perspectivas são que o consumo de eteno e propeno continuará aumentando nos próximos anos.

Figura 2.1 Perspectiva de consumo de: (a) Eteno; (b) Propeno.

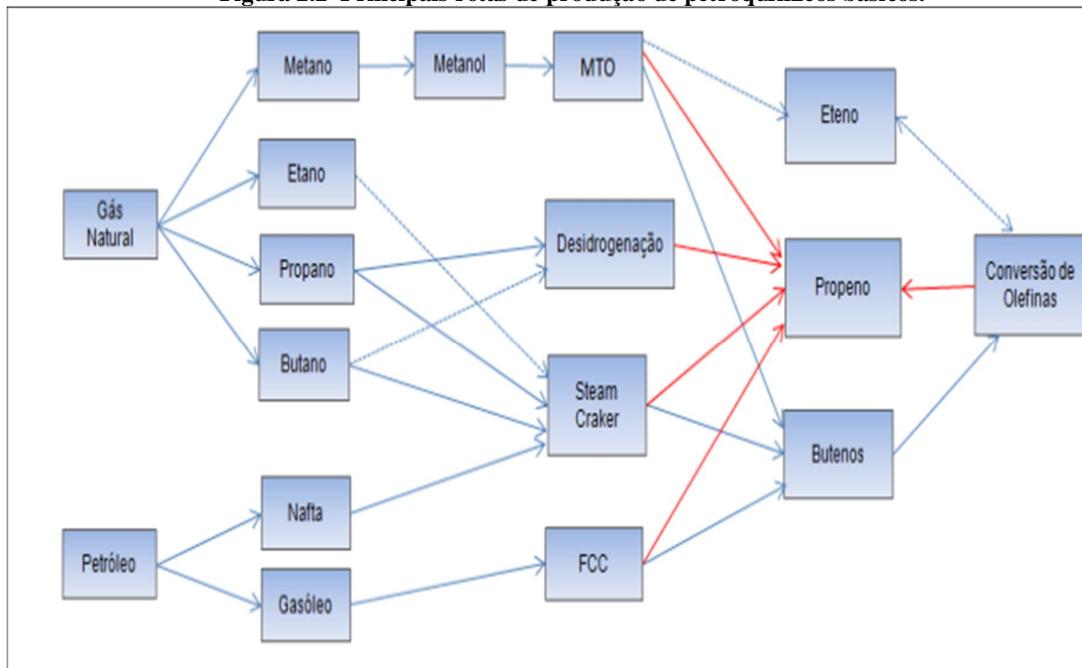


Fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (2008).

Os petroquímicos básicos podem ser obtidos de diversas maneiras, mas os principais processos de produção (Figura 2.2) são o craqueamento a vapor (*steam cracker*), o craqueamento catalítico fluido (FCC), desidrogenação do propano, o processo de transformação de metanol em olefinas (MTO) e a conversão de olefinas. O craqueamento a vapor é a maior fonte de petroquímicos básicos e utiliza a nafta como matéria prima. O

processo FCC é a segunda maior rota de produção e utiliza o gasóleo como corrente de alimentação (PEREIRA, 2010).

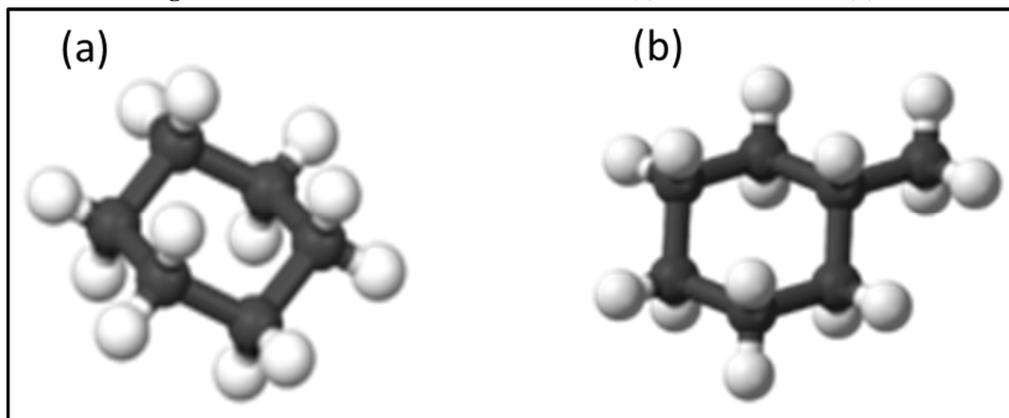
**Figura 2.2 Principais rotas de produção de petroquímicos básicos.**



Fonte: PEREIRA (2010).

Como conhecido, o petróleo é formado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos (HCs), sendo estes classificados em três grupos: parafínicos (alcanos acíclicos), naftênicos (cicloalcanos, como mostra a Figura 2.3) e aromáticos.

**Figura 2.3 Estrutura molecular do cicloexano(a) e metilcicloexano(b).**

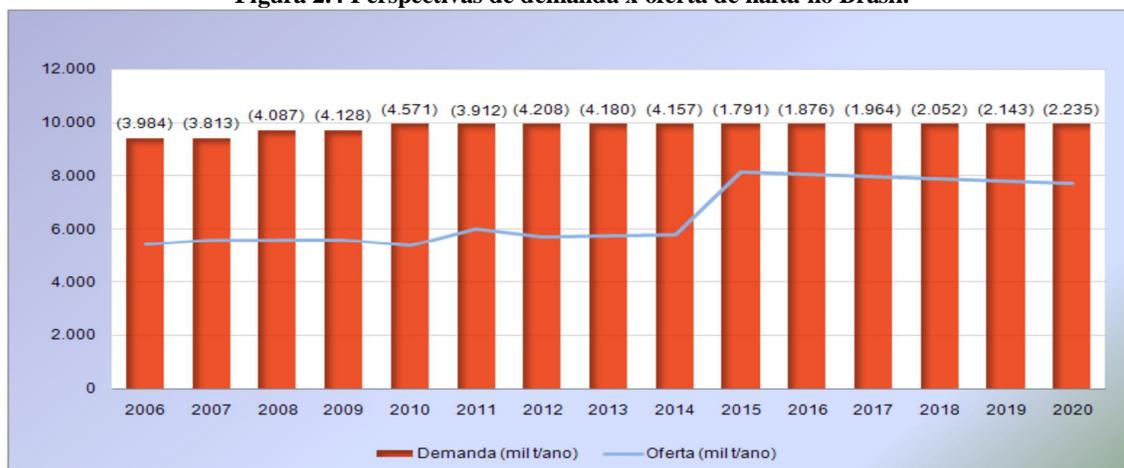


Fontes: (a) (Cicloexano – Wikipédia); (b) (Metilcicloexano – Wikipédia).

O petróleo produzido no Brasil é composto de 23 frações predominantes, sendo seu peso médio de 25,6° API e fator KOUP de 11,7 (ANEXO-A) apresentando-se como um óleo intermediário tendendo para o pesado e com características naftênicas (ULLER; SZKLO, 2005). Por estes motivos, a produção de nafta não é favorecida.

A nafta é uma matéria-prima alternativa bastante viável economicamente para encadeamento da cadeia petroquímica no Brasil e no mundo. Em relação à balança comercial, o Brasil ainda continua dependente da importação da nafta como observado na Figura 2.4, contudo esse quadro se reduzirá quando o Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ) entrar em operação.

**Figura 2.4 Perspectivas de demanda x oferta de nafta no Brasil.**



Fonte: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA QUÍMICA (2008).

Em 2012, o Brasil importou 113,9 milhões de barris de petróleo, volume 6% menor que o do ano anterior. O dispêndio com as importações de derivados somou US\$ 18,2 bilhões, sendo a participação da nafta 22,6% desse montante, com gastos superiores a US\$ 4,1 bilhões (BRASIL, 2013).

O desenvolvimento de catalisadores de maior eficiência para uso em unidades de FCC é essencial para atender ao crescente aumento do mercado petroquímico por olefinas leves e, assim, reduzir os gastos com importações de nafta. (MOREIRA; SEIDL; GUIMARÃES, 2007)

## 2.2 O processo de FCC no refino de petróleo

O refino do petróleo constitui-se de uma série de processos físico-químicos pelos quais passa o óleo cru para obtenção de diversos produtos (Figura 2.5). Segundo (ULLER; SZKLO, 2005) os processos de refino são divididos em 4 categorias:

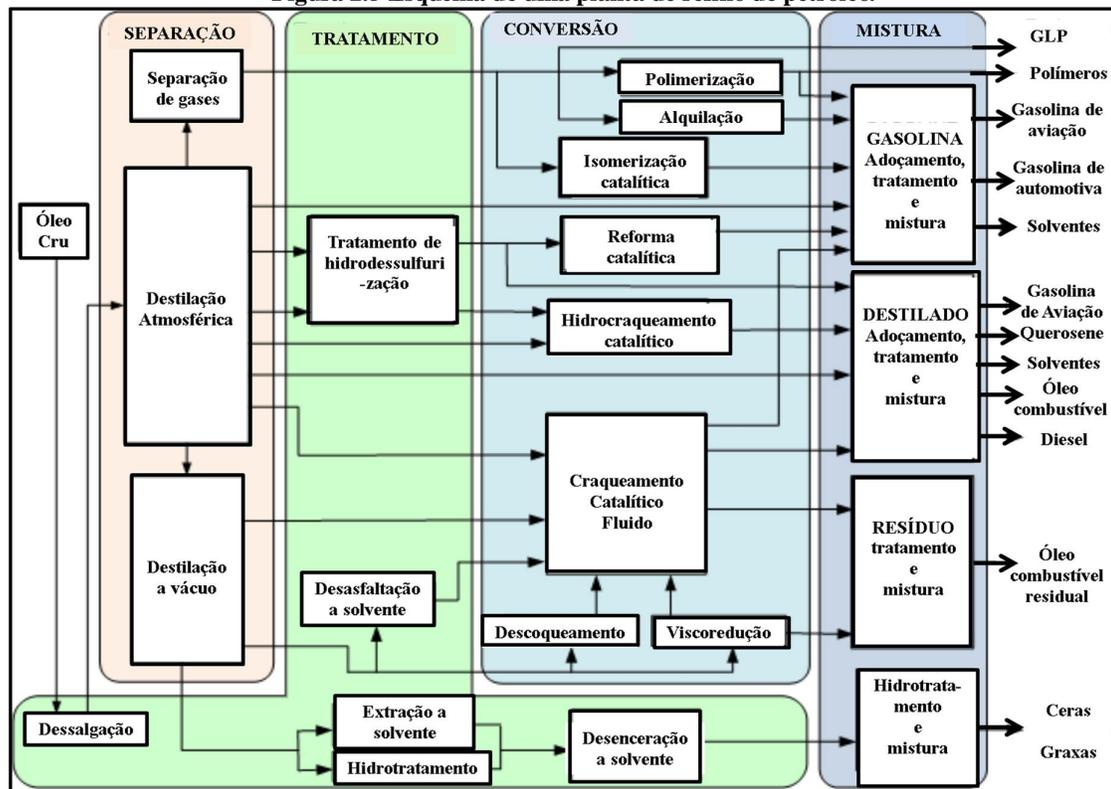
- Processos de Separação: tem por objetivo realizar a separação física dos componentes presentes no óleo como exemplos da destilação atmosférica e a vácuo, adsorção de n-parafinas e extração de aromáticos.

- Processos de Conversão: realizam alterações na estrutura molecular dos componentes do óleo como ocorre no craqueamento catalítico fluido (FCC), na isomerização e hidrocrackeamento.

- Processos de Tratamento: tem por finalidade retirar impurezas do óleo cru antes dos processos e refino para melhor eficiência dos processos além deixar os produtos em condições para uso final. Podemos citar os tratamentos mercox, dessalinização eletrostática e tratamento cáustico.

- Processos de Mistura: tem como objetivo realizar a mistura física de diferentes hidrocarbonetos líquidos para formar produtos com características desejadas.

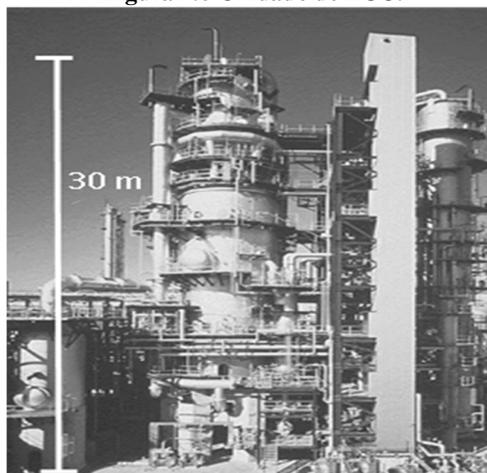
Figura 2.5 Esquema de uma planta de refino de petróleo.



Fonte: adaptado de OSHA Technical Manual (OTM) - Section IV: Chapter 2 - Petroleum Refining Processes.

O processo de FCC, no ano de 2005, estava em operação em mais de 400 refinarias pelo mundo e cerca de 1/3 do óleo bruto processado nessas refinarias utilizaram a unidade de FCC para produção de gasolina com alta octanagem. Por esse motivo, este processo, como já comentado, é um dos mais importantes dentro da refinaria, a Figura 2.6 mostra a imagem de uma unidade de FCC (LETZSCH, 2006).

**Figura 2.6 Unidade de FCC.**



Fonte: SADEGHBEIGI (2000).

O FCC realiza a quebra de hidrocarbonetos de elevada massa molecular, advindos normalmente das cargas de gasóleo leve ou pesado da unidade de destilação atmosférica e a vácuo, da unidade de coqueamento e das operações de desasfaltação transformando-os em produtos de menor peso molecular com alto valor agregado. Na Tabela 2.1 pode-se verificar a composição típica das cargas de FCC.

**Tabela 2.1 Composição típica das cargas de FCC.**

<b>Carga de Origem</b>	<b>Nº de Carbonos</b>	<b>Ponto de Ebulição(°C)</b>
Corrente de nafta	C <sub>5</sub> - C <sub>11</sub>	70 – 170
Corrente de gasóleo	C <sub>11</sub> - C <sub>19</sub>	-
Resíduo de desasfaltação	C <sub>11</sub> - C <sub>19</sub>	<200
Gasóleo reciclado	C <sub>16</sub> - C <sub>25</sub>	-
Gasóleo de vácuo	C <sub>16</sub> - C <sub>40</sub>	350 – 550
Resíduo atmosférico	C <sub>30</sub> - C <sub>40</sub>	>500
Resíduo de vácuo	C <sub>40+</sub>	

Fonte: adaptado de EDWAN; ALL, (1992).

O principal objetivo do FCC é a produção de gasolina com elevada octanagem. Entretanto, torna-se um processo flexível, uma vez que as condições de operação, a carga de alimentação e a característica do catalisador zeolítico utilizado tem grande influência no rendimento e na seletividade dos produtos. Assim, o FCC adequa-se as necessidades exigidas pelo mercado, pois gera uma diversidade de produtos como mostrado na Tabela 2.2 (LETZSCH, 2004).

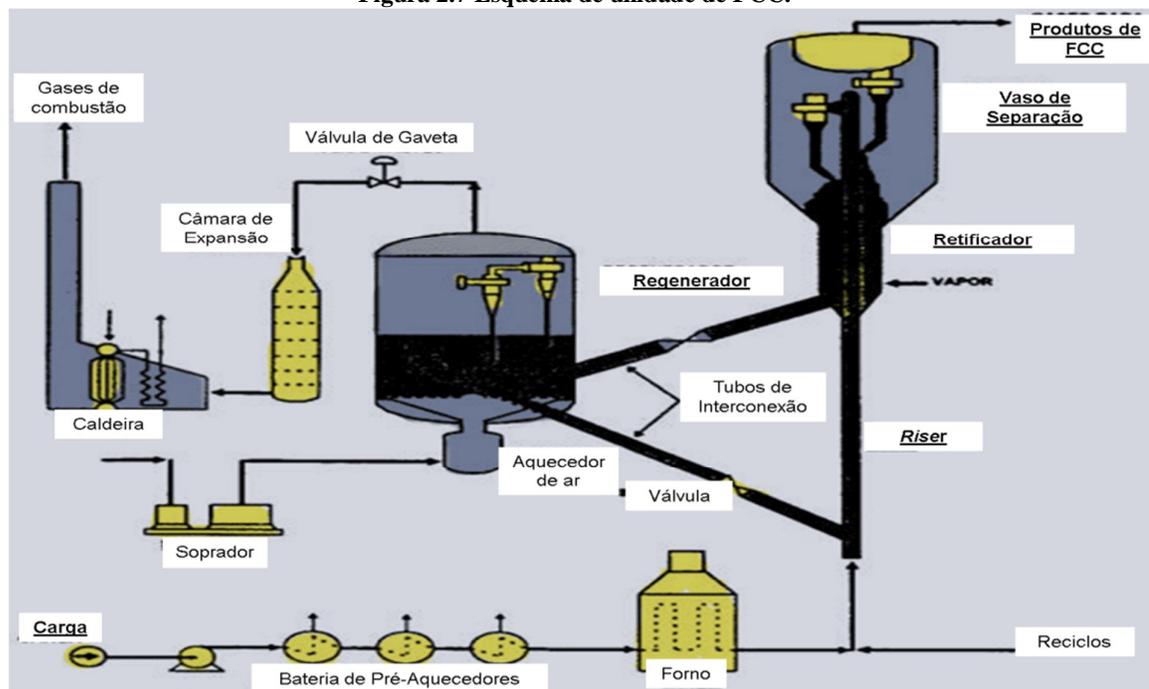
**Tabela 2.2 Rendimento a diversos produtos no processo de FCC.**

Produtos	Nº de Carbonos	Rendimento (wt%)
Gás Seco	C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	2 - 4
GLP	C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	11 - 18
Gasolina	C <sub>5</sub> - C <sub>12</sub>	35 - 60
Lubrificantes Leves	C <sub>13</sub> - C <sub>24</sub>	18 - 25
Lubrificantes Pesados	-	7 - 15
Coque	-	3 - 5

Fonte: adaptado de QUINTANA-SOLÓRZANO (2007).

O processo de craqueamento ocorre nos conversores, os quais são compostos basicamente por um tubo vertical (*riser*), um ciclone, um retificador e um regenerador. A Figura 2.7 mostra um esquema simplificado de um conversor FCC.

**Figura 2.7 Esquema de unidade de FCC.**



Fonte: adaptado de SADEGHBEIGI (2000).

O *riser* é o “coração” do processo *FCC*, no interior deste ocorrem todas as reações que duram em média de 1 a 3 segundos. As correntes de entrada de óleo são pré-aquecidas e entram na base do *riser* com temperatura entre 260 e 370°C juntamente com o catalisador regenerado que, normalmente possui temperatura entre 670 e 730°C. É nesse momento que as reações de craqueamento começam, quando a corrente de óleo é vaporizada ao entrar em contato com o catalisador. A expansão de volume dos vapores que são gerados é a principal força que movimenta o catalisador através do *riser*. Na saída do reator instalam-se ciclones que permitem separar o catalisador, que é enviado para o regenerador, dos gases que são constituídos pelos produtos do craqueamento e reagente não transformado que seguem para o fracionador (GUISNET; RIBEIRO, 2004; SADEGHBEIGI, 2000).

No regenerador, o coque depositado na superfície do catalisador desativado é queimado na presença de ar a 700°C. O calor gerado durante a combustão do coque é utilizado durante o processo de craqueamento, que é endotérmico, quando o catalisador regenerado retorna à base do *riser* (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

## 2.3 O catalisador de FCC

Existem diversos tipos de catalisadores disponíveis no mercado, mas para o processo de *FCC*, atualmente, são utilizados os catalisadores heterogêneos ácidos de origem sintética. Como todo catalisador, esses materiais reduzem a energia de ativação e, no caso do *FCC*, promovem as reações de craqueamento.

Na implementação inicial desse processo de craqueamento, eram utilizadas argilas naturais, pré-tratadas com ácidos, porém esses catalisadores eram facilmente desativados. Posteriormente surgiram os catalisadores sintéticos formados por uma mistura de sílica-alumina com óxido de magnésio, esses materiais eram bem mais ativos e resistentes ao envenenamento ao enxofre que as argilas naturais. A partir de 1962, as zeólitas começaram a ser incorporadas aos catalisadores de *FCC*, começando então uma mudança radical que possibilitou melhorias na atividade, seletividade, rendimento e estabilidade dos catalisadores. A introdução da zeólitas nos catalisadores permitiu melhorias no processo de *FCC*, que possibilitaram aumentar o rendimento a gasolina e converter petróleo pesado de maneira mais eficiente (O’CONNOR; IMHOF; YANIK, 2001). A Figura 2.8 ilustra a melhoria do desempenho das unidades de *FCC* devido ao desenvolvimento de novos catalisadores.

Atualmente, os catalisadores apresentam-se sob a forma de microesferas de 60 µm de diâmetro sendo constituídos de diferentes componentes, cada qual se destina a atuar no

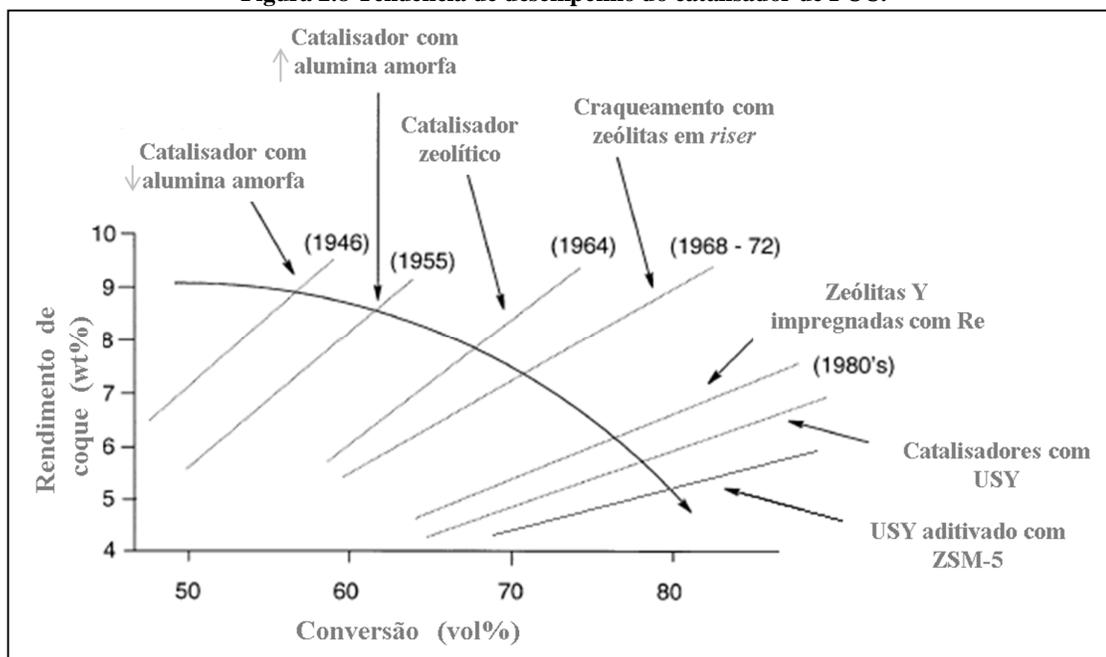
craqueamento e/ou nas propriedades físicas das partículas (Figura 2.9). Os principais componentes são zeólitas, alumina ativa, ligantes e diluentes. A alumina ativa, os diluentes e os ligantes estão presentes na matriz ativa do catalisador. Além da zeólita Y e da matriz ativa, podem ser introduzidos uma série de aditivos com diferentes finalidades para acrescentar ao catalisador propriedades interessantes ao processo, tais como:

- Craquear seletivamente os hidrocarbonetos pesados;
- Passivar venenos metálicos (Ni e V), presentes nas cargas;
- Obter uma combustão total do coque;
- Reduzir as emissões de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub> e CO;
- Aumentar o índice de octano na gasolina e a formação de olefinas leves,

como é o caso da zeólita ZSM-5 (GUISNET; RIBEIRO, 2004).

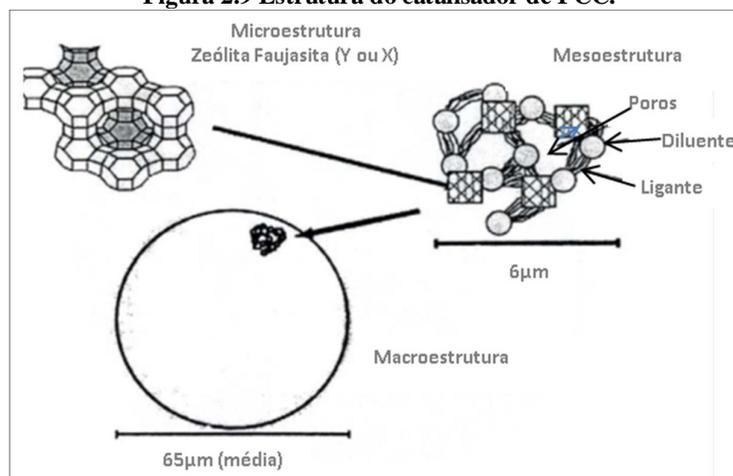
O desenvolvimento desse último aditivo é o foco de deste trabalho.

**Figura 2.8 Tendência de desempenho do catalisador de FCC.**



Fonte: adaptado de MAXWELL; STORK (2001).

Figura 2.9 Estrutura do catalisador de FCC.

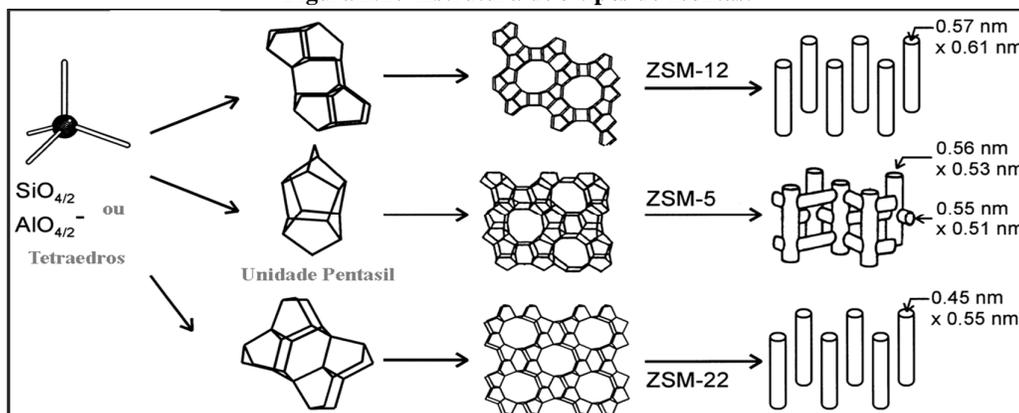


Fonte: O'CONNOR; IMHOF; YANIK, (2001).

## 2.4 Zeólitas – Aspectos gerais

As zeólitas englobam um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características comuns. São aluminosilicatos microporosos, pois possuem diâmetro de poro ( $d_p$ )  $\leq 2$  nm, formados por tetraedros  $(\text{AlO}_4)^-$  e  $\text{SiO}_4$ , ligados entre si por átomos de oxigênio. Com mostra a Figura 2.10, os tetraedros se combinam de maneira diferente dando origem às unidades secundárias de construção, as quais se unem formando superestruturas tridimensionais formadas por canais de diferentes tipos (WEITKAMP, 2000). As cargas negativas dos tetraedros  $(\text{AlO}_4)^-$  são compensadas geralmente por cátions de metais alcalino ou alcalino terrosos, os quais podem ser substituídos por troca iônica (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

Figura 2.10 Estrutura de 3 tipos de zeólitas.



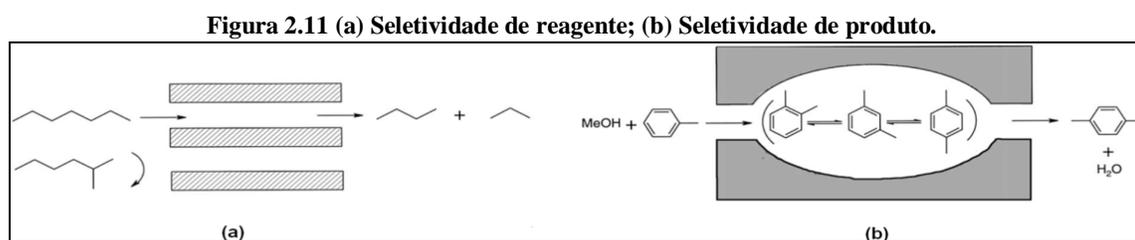
Fonte: adaptado de WEITKAMP (2000).

A eficiência das zeólitas como catalisadores no processo de refino ocorre em virtude de três características peculiares desses materiais:

- Sua estrutura permite a criação de sítios ativos, como os sítios ácidos gerados pela presença dos átomos de Al;

- A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectados de dimensões moleculares, que confere às zeólitas uma superfície interna muito grande (LUZ, 1994);

- Uma rede complexa de canais com dimensões uniformes confere uma seletividade a tamanho, forma e estados de transição das moléculas (Figura 2.11) durante o processo catalítico (CHESTER; DEROUANE, 2009).

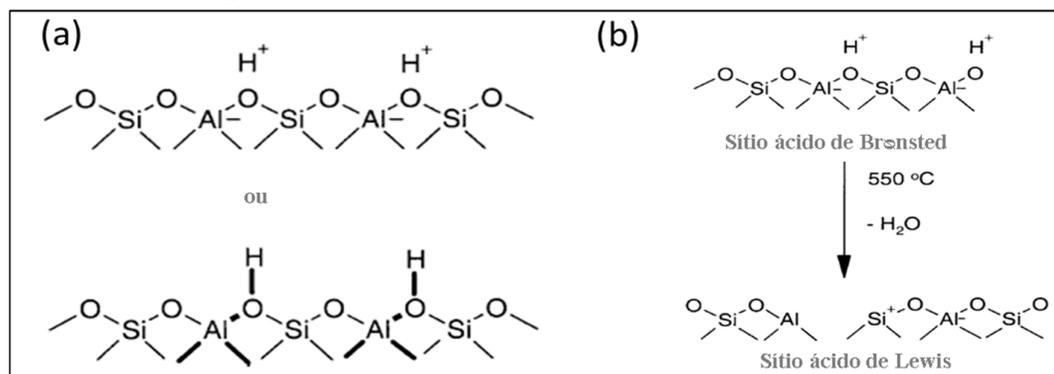


Fonte: LERCHER; JENTY, (2002).

A presença de sítios ácidos nas zeólitas permite a utilização das mesmas como catalisadores ácidos na indústria de refino de petróleo, como no processo de FCC. Sua atividade catalítica está intimamente relacionada com o número e tipo de sítios ácidos de Brønsted e Lewis existente na estrutura desses sólidos. Entretanto, a acidez advém principalmente dos sítios ácidos de Brønsted (GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2005).

Os sítios ácidos de Brønsted são formados devido a criação dos grupos hidroxilas no interior dos poros das zeólitas, como ilustrado na Figura 2.12-(a). Esse tipo de sítio é formado após a troca do íon de compensação, normalmente o  $\text{Na}^+$ , pelo íon amônio e posterior calcinação. Próximo aos sítios ácidos de Brønsted, também podem ser encontrados os sítios ácidos de Lewis, os quais podem ser formados durante a calcinação ( $>500^\circ\text{C}$ ) devido a desidroxilação dos sítios de Brønsted. Nessa temperatura os prótons são bastante móveis e podem ser perdidos na formação de moléculas de água como ilustra a Figura 2.12-(b) (STÖCKER, 2005).

Figura 2.12 Sítio ácidos em zeólitas de: (a) Brønsted; (b) Lewis.



Fonte: STÖCKER (2005).

Os sítios ácidos de Lewis são receptores de elétrons e estão associados aos átomos de alumínio com coordenação octaédrica localizados fora da rede cristalina ou podem ser formados também, por defeitos na estrutura. A presença de alumínio fora da rede zeolítica (Extra Framework Aluminum - EFAI), podem assumir diversas formas:  $Al_3^+$ ,  $Al(OH)_2^+$ ,  $AlO^+$ , e caracterizam-se por apresentarem fraca acidez (LI et al., 2010).

Devido à formação de tais espécies, a influência de EFAI no comportamento catalítico de uma zeólita é bem diversa, podendo, aumentar ou diminuir a força dos sítios ácidos de Brønsted; polarizar moléculas aumentando sua reatividade química ou catalisar uma transformação química.

Estas espécies de alumínio fora da rede são classificadas principalmente como condensadas ou não condensadas e podem: bloquear um sítio ativo por troca iônica com o próton; aumentar a acidez de um sítio de Brønsted devido aos efeitos de polarização, ou bloquear o acesso aos microporos formando volumosas espécies oligoméricas (PIETERSE, 1999).

De maneira geral, a atividade de um catalisador zeolítico está relacionada com a acidez e a estrutura da zeólita utilizada. Para descrever adequadamente a acidez nas zeólitas, deve-se levar em consideração as seguintes propriedades (WEITKAMP, 2000):

- A natureza dos sítios (Brønsted ou Lewis);
- A densidade ou concentração dos sítios;
- A força ácida dos sítios;
- A localização dos sítios.

Dependendo da natureza e da força da acidez, da distribuição dos sítios e da estrutura, diferentes zeólitas são adequadas para várias aplicações industriais como listado na Tabela 2.3.

**Tabela 2.3 Zeólitas e suas aplicações.**

<b>Zeólita</b>	<b>Aplicação</b>
LTA (zeólita A)	Separação, secagem de gases
FAU (zeólita X e Y)	Craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, alquilação de aromáticos
BEA (zeólita Beta)	Aditivo de FCC, Produção de etil-benzeno e cumeno
MOR (Mordenita)	Hidrocraqueamento, hidroisomerização, adsorção, transalquilação de aromáticos
MFI (ZSM-5)	Aditivo de FCC, isomerização de xileno, gasolina, produção de etil-benzeno e estireno

Fonte: adaptado de GUISET; RIBEIRO, (2004).

## 2.5 Zeólita ZSM-5

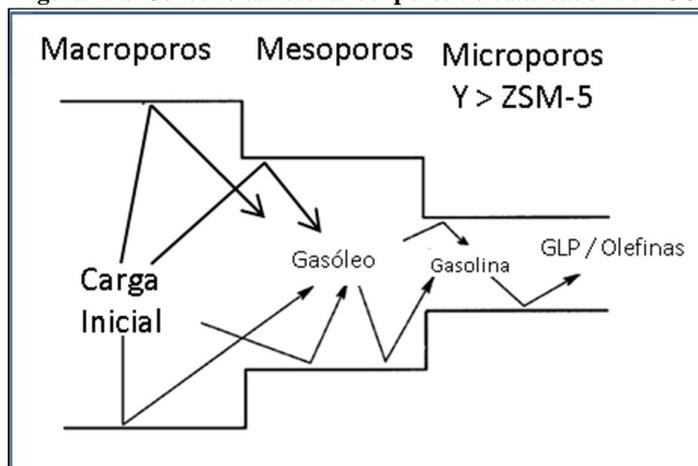
Aproximadamente 18 anos foram necessários desde o início das pesquisas da ZSM-5 em 1965 para o primeiro teste em escala industrial em uma planta de craqueamento. Segundo Degnan; Chitnis e Schipper (2000), três iniciativas no mercado mundial foram fundamentais para o desenvolvimento desta zeólita:

- A eliminação de chumbo na gasolina no início dos anos 80, que era utilizado para aumentar a octanagem da gasolina.
- Aumento na demanda mundial da produção de propileno.
- A produção da chamada gasolina “limpa”, que deve apresentar baixos teores de enxofre e aromáticos.

A zeólita ZSM-5 é amplamente utilizada na indústria de refino e na petroquímica por sua elevada estabilidade térmica, acidez intrínseca, elevada área superficial e porosidade. Um dos desenvolvimentos mais recente é uso da ZSM-5 como aditivo nos catalisadores de FCC para conversão do óleo pesado em olefinas leves (ZHAO et al., 2008).

Durante o processo de craqueamento, como ilustrado na Figura 2.13, a matriz ativa realiza o craqueamento das moléculas mais volumosas. Posteriormente, as moléculas pré-craqueadas são novamente craqueadas nos mesoporos da zeólita USY e por fim, a fração de gasolina é formada nos microporos da zeólita Y ou em olefinas leves no caso da utilização de ZSM-5 (HABIB et al., 2002; STÖCKER et al., 1994).

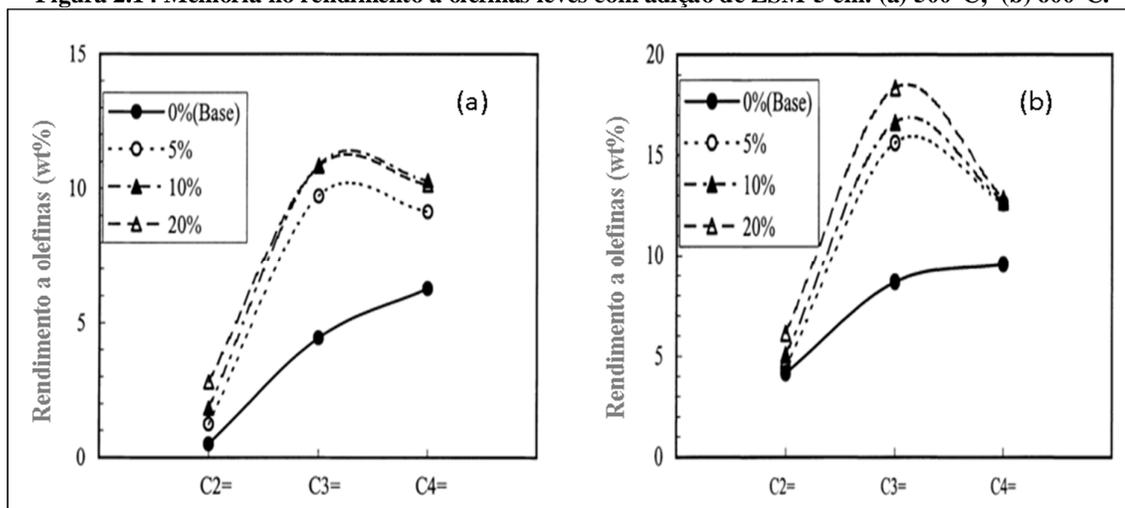
Figura 2.13 Conceito estrutural de poros do catalisador de FCC.



Fonte: adaptado de STÖCKER et al., (1994)

A Figura 2.14 mostra o aumento no rendimento a olefinas leves com devido a utilização da ZSM-5 como aditivo e com a elevação da temperatura de craqueamento.

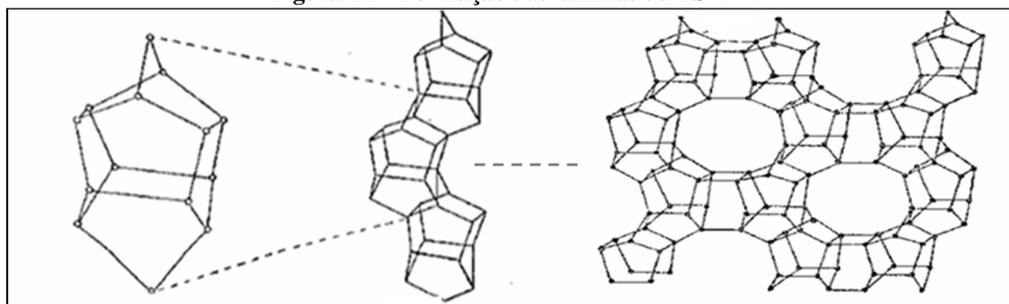
Figura 2.14 Melhoria no rendimento a olefinas leves com adição de ZSM-5 em: (a) 500°C; (b) 600°C.



Fonte: adaptado de AITANI; YOSHIKAWA; INO, ( 2000).

A zeólita ZSM-5 faz parte da família pentasil, que é caracterizada pela alta concentração de silício com razões Si/Al >11. Como mostra a Figura 2.15, sua rede cristalina é composta por várias unidades de oito anéis de cinco membros que se unem em cadeias que, ao se conectarem, formam laminais características da família pentasil (GIANNETTO, 2000).

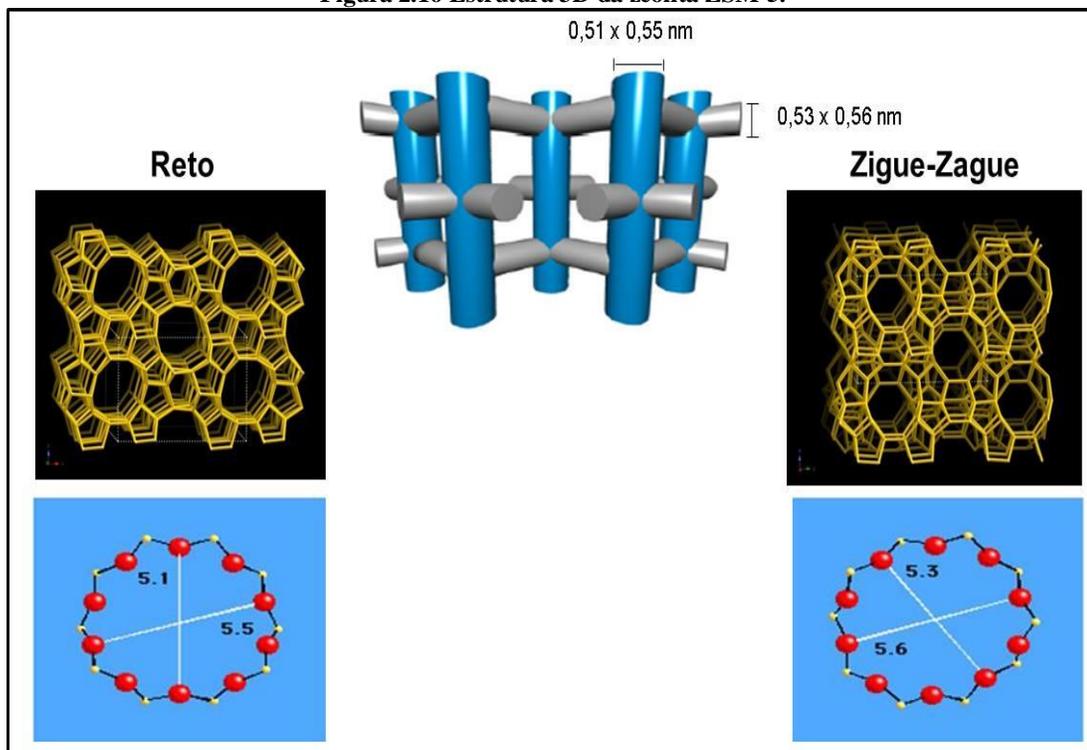
Figura 2.15 Formação das lamínas da ZSM-5.



Fonte: KOKOTAILO et al., (1978)

A sobreposição das lâminas leva à formação da estrutura tridimensional da ZSM-5 que é delimitada por anéis de 10 membros disposta em dois sistemas de canais. Como mostra Figura 2.16, o sistema formado por canais retos possuem aberturas elípticas com dimensões 0,51 x 0,55 nm. O outro sistema possui canais em zigue-zague, praticamente cilíndricos com abertura com dimensões de 0,53 x 0,56 nm. A conexão desses canais leva a formação de uma estrutura porosa tridimensional, que permite a difusão de moléculas em todas as direções (KOKOTAILO et al., 1978; SOMMER et al., 2003).

Figura 2.16 Estrutura 3D da zeólita ZSM-5.



Fonte: International Zeolite Association-IZA

## 2.6 Zeólitas hierarquicamente estruturadas

Como já mencionado, as zeólitas são aluminossilicatos compostas de uma matriz regular e uniforme de microporos de dimensões nanométricas. Teoricamente, as dimensões dos microporos estão entre 0,3-2,0 nm (NA; CHOI; RYOO, 2013a). A microporosidade, que em muitos casos controla de maneira eficiente a seletividade a um determinado produto ou reagente, também impõe limitações difusionais de moléculas volumosas, evitando o acesso ao interior do sistema poroso ou ao transporte mais lento de reagentes e produtos, ocasionando reações indesejadas devido ao maior tempo de residência (MAJANO et al., 2005; VAN DONK et al., 2003).

Como solução para superar as limitações difusionais, no início dos anos 90, deu-se início ao desenvolvimento de materiais com estruturas mesoporosas, como exemplo, a MCM-41 (*Mobil Composition of Matter-41*), uma das sílicas mesoporosas mais conhecida. Contrastando com as zeólitas, estes materiais têm poros maiores e maior distribuição em seus tamanhos. A MCM-41 possui um arranjo hexagonal de mesoporos de cerca de 2-6,5 nm (NEIMARK et al., 1998). Uma vez que as estruturas das sílicas mesoporosas não formam sítios ácidos do tipo de Brønsted, o alumínio deve ser agregado a estrutura do sólido durante a síntese ou via pós-síntese, como por exemplo o tratamento com isopropóxido de alumínio em solução de n-hexano (ROZWADOWSKI et al., 2005). Entretanto, a acidez gerada pelo alumínio dopado na MCM – 41 é muito baixa, se aproximando a da sílica-alumina amorfa (CORMA et al., 1996). Além disso, uma vez que estes materiais são termicamente e hidrotermicamente menos estáveis do que as zeólitas (HITZ; PRINS, 1997), eles são menos apropriados para seu uso em processos como FCC ou hidrocraqueamento.

Assim, esforços consideráveis têm sido dedicados ao desenvolvimento de materiais zeolíticos com estruturas hierárquicas de poros, as quais combinam as propriedades intrínsecas das zeólitas com a facilidade de difusão resultante da geração de mesoporosidade (GRECCO; URQUIETA-GONZÁLEZ; RANGEL, 2013).

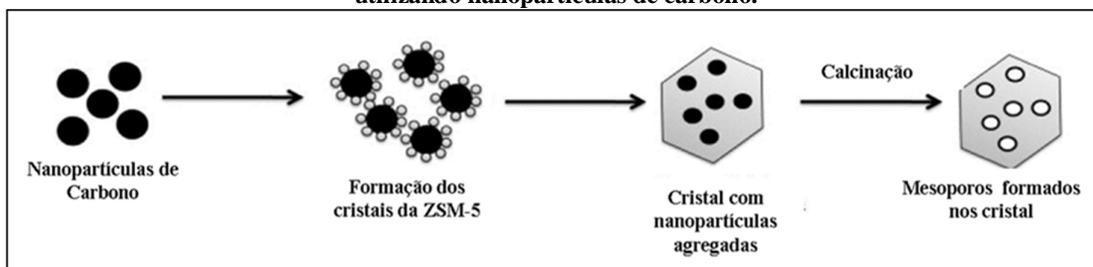
Os mesoporos em zeólitas, podem ser gerados durante a síntese da zeólita utilizando nanomoldes rígidos (*hard templates*) ou não-rígidos (*soft templates*), ou também via processos pós-síntese, através de tratamento hidrotérmico ou por lixiviação (VAN DONK et al., 2003).

### 2.6.1 Geração de mesoporos por síntese direta

Nessa técnica, são utilizados moldes durante síntese do material para gerar mesoporos durante a formação dos cristais. Posteriormente, utilizando um procedimento apropriado, os moldes são removidos e os mesoporos são formados.

Como ilustra a Figura 2.17, Koo et al., (2010) utilizaram nanopartículas esféricas de carbono (*Black Pearls 2000*), como molde rígido, durante a síntese da ZSM-5. Os pesquisadores observaram que, quanto maior a razão mássica C/Si (%) utilizada na síntese, maior foi a geração de mesoporos (Tabela 2.4). Os autores também verificaram, através de espectroscopia *in situ* com piridina e 2,6-di-terc-butilpiridina, uma redução na quantidade total dos sítios ácidos de Brønsted com o aumento da razão C/Si ao mesmo tempo que se reduz a proporção desses sítios na região interna dos materiais (Tabela 2.4).

**Figura 2.17 Ilustração da formação de mesoporos durante síntese da ZSM-5 utilizando nanopartículas de carbono.**



Fonte: KOO et al., (2010).

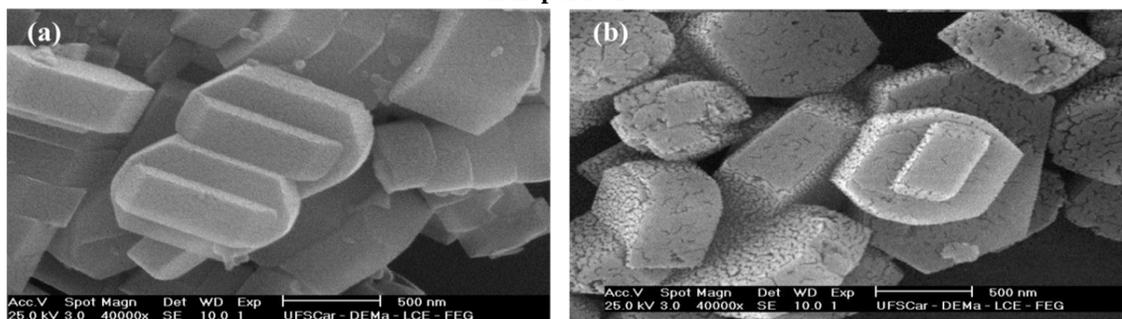
**Tabela 2.4 Propriedades físico-químicas das zeólitas ZSM-5 sintetizadas com adição de diferentes porcentagem de nanopartículas de carbono.**

Amostra	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)			Sítios Ácidos Brønsted	
	A <sub>BET</sub>	Microporos	Mesoporos	Total (mmol/g)	Internos (%)
ZSM5-0%	352	249	92	0,15	76,6
ZSM5-10%	339	183	197	0,11	66,5
ZSM5-30%	336	135	217	0,08	30,4
ZSM5-40%	398	78	383	0,07	0

Fonte: adaptado de KOO et al., (2010).

Silva (2012), utilizando nanopartícula durante a síntese da ZSM-5, obteve resultados semelhantes em sua pesquisa de doutorado, o volume de mesoporos passou de 0,03 m<sup>3</sup>/g, da amostra sem nenhuma adição de *Black Pearls 2000*, para 0,11 m<sup>3</sup>/g com a adição de 13% em massa desse nanomolde. A Figura 2.18 mostra as imagens de microscopia das amostras estudadas, onde é possível visualizar o efeito nas propriedades texturais.

**Figura 2.18** Imagens de microscopia eletrônica: (a) ZSM-5 sem nanopartículas; (b) ZSM-5 com 13% de nanopartículas.

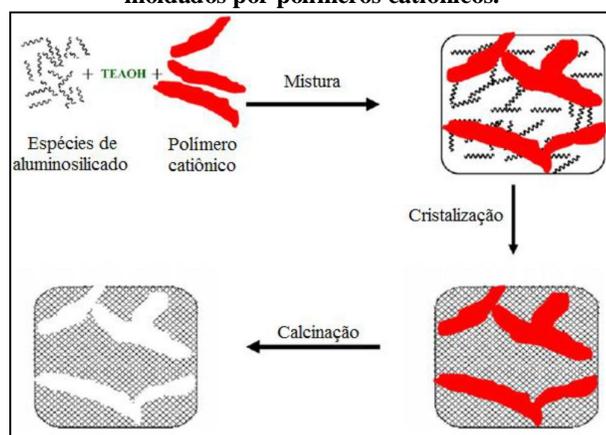


Fonte: adaptado de SILVA, (2012).

Os moldes não-rígidos possuem estruturas moleculares semelhantes as dos agentes direcionadores dos materiais puramente mesoporos, que podem ser sistemas moleculares organizados ou sistemas poliméricos organizados. Os organossilanos vêm sendo estudados especificamente para formação de materiais mesoporosos com caráter zeolítico (CARVALHO; URQUIETA-GONZALEZ, 2015; NA; CHOI; RYOO, 2013b).

Utilizando o polímero catiônico cloreto de polidialildimetil amônio (PDADMAC), Xiao et al. (2006) reportaram pela primeira vez uma rota fácil e controlável para síntese da zeólita Beta mesoporosa (Figura 2.19). Esses autores obtiveram uma zeólita com poros parcialmente interconectados na faixa de 5-40 nm.

**Figura 2.19** Ilustração da rota de síntese das zeólitas com mesoporos moldados por polímeros catiônicos.



Fonte: adaptado de MENG; NAWAZ; XIAO, (2009)

Carvalho e Urquieta-González (2015), para a síntese da zeólita ZSM-12 mesoporosa, utilizaram o surfactante anfífilo organossilano cloreto de [3-(trimetoxi-silil)propil] octadecildimetil amônio (TPOAC). Os autores estudaram a influência do tempo

usado durante cristalização hidrotérmica e a variação mássica (%) de TPOAC/SiO<sub>2</sub> na mistura reacional. Foi verificado que o aumento no tempo de cristalização elevou a cristalinidade das zeólitas acompanhada de uma redução na área externa do material. Os autores também verificaram uma elevação no volume de mesoporos seguida de uma redução microporos, à medida que a % mássica de TPOAC/SiO<sub>2</sub> aumentava na mistura reacional (Tabela 2.5).

**Tabela 2.5 Propriedades texturais das ZSM-12 sintetizadas com diferentes porcentagem de organossilano.**

Amostra	Volume de poros (m <sup>3</sup> /g)	
	Microporos	Mesoporos
ZSM12-0%	0,11	0,07
ZSM12-3%	0,05	0,16
ZSM12-6%	0,02	0,40
ZSM12-9%	0,01	0,64

Fonte: adaptado de CARVALHO; URQUIETA-GONZALEZ, (2015)

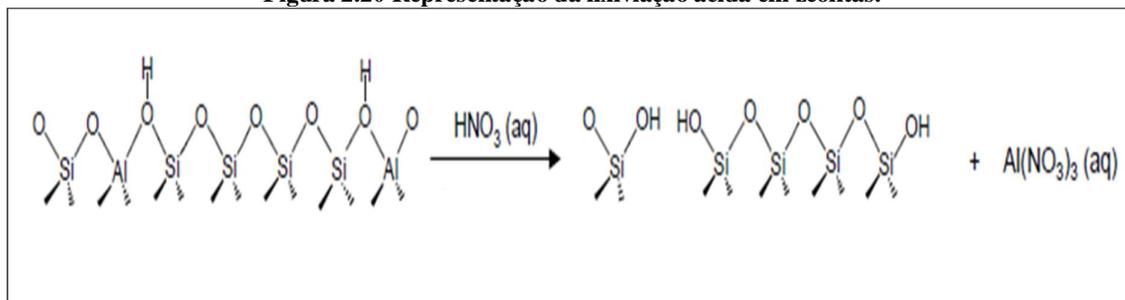
## 2.6.2 Geração de mesoporos via lixiviação pós-síntese

A lixiviação pós-síntese nas zeólitas pode ser realizada tanto em meio ácido, quanto em meio básico. O tratamento em meio ácido provoca preferencialmente a remoção de alumínio, sendo é conhecido como desaluminização, enquanto que o tratamento em meio básico, chamado de dessilicalização, provoca a remoção de silício.

### 2.6.2.1 – Desaluminização

A razão Si/Al é um dos fatores de maior impacto nas propriedades de zeólitas, afetando a estabilidade térmica, a concentração e força dos sítios ácidos de Brønsted e, conseqüentemente, influenciando a atividade catalítica e a seletividade. Na lixiviação ácida (Figura 2.20), ocorre um tratamento severo da zeólita com ácido inorgânico forte, ocasionando a remoção do alumínio da rede cristalina que pode levar a geração dos mesoporos. A eficiência dessa técnica depende da natureza do ácido e da zeólita utilizada. Nesse tipo de tratamento, há um aumento na relação Si/Al que, conseqüentemente, reduz a atividade do catalisador (VAN DONK et al., 2003). Kumar et al., (2000) relataram que, após tratamento ácido com uma solução de HCl (0,85 mol.L<sup>-1</sup>), a zeólita ZSM-5 apresentou uma maior razão Si/Al e uma maior área de mesoporos (Tabela 2.6).

Figura 2.20 Representação da lixiviação ácida em zeólitas.



Fonte: GROEN, (2007).

Tabela 2.6 Propriedades texturais das zeólitas tratadas com HCl.

Amostra	Razão Si/Al	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)		
		Total	Microporos	Mesoporos
ZSM-5 Convencional	29,5	357	346	10,69
ZSM-5 Trat. com HCl	35,9	381	310	70,61

Fonte: adaptado de KUMAR et al., (2000).

Andêra et al. (1985) estudaram a desaluminização, via lixiviação ácida com HCl, na zeólita Y (ZY) e na zeólita Mordenita (ZM). Foi observado que a desaluminização ocorre preferencialmente na camada mais externa das zeólitas e que, em condições extremas (pH=1), a estrutura deste tipo de zeólitas é afetada (Tabela 2.7).

Tabela 2.7 Efeito da lixiviação ácida na composição das zeólitas Y e mordenita.

Zeólita	pH da Solução	Si/Al (bulk)	Si/Al (Externa)	Si/Al (Externa/bulk)
ZY-Padrão	-	2,9	3,6	1,2
ZY-1	4	2,9	4,2	1,4
ZY-2	1	22,2	66,7	3,0
ZM-Padrão	-	8,3	11,1	1,3
ZM-1	3	8,3	14,3	1,7
ZM-2	1	13,3	20,0	1,5

Fonte: adaptado de ANDÉRA et al., (1985).

Triantafillidis et al. (2001) realizaram o tratamento ácido com soluções de HCl (1,5 mol.L<sup>-1</sup>) na zeólita ZSM-5 a 90°C durante 24 h. Os autores observaram que após o tratamento, houve uma pequena redução na quantidade de átomos de alumínio na rede cristalina, ocasionando um leve aumento na razão Si/Al como mostra a Tabela 2.8. Nesta mesma tabela, pode-se verificar que o volume de poros é pouco alterado pelo tratamento ácido e que ocorre uma redução proporcional nos sítios ácidos fracos e fortes.

Tabela 2.8 Propriedades da zeólita ZSM-5 tratada com HCl 1,5 mol.L<sup>-1</sup>.

Amostra	Al na rede (mg <sub>átomos</sub> .g <sup>-1</sup> )	Razão Si/Al	Volume de poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )		Sítios ácidos (mmol.g <sup>-1</sup> )	
			Micro	Meso	Fracos	Fortes
Z-Padrão	0,54	27,02	0,136	0,095	0,53	0,52
Z-1,5 mol.L <sup>-1</sup>	0,49	29,3	0,131	0,076	0,45	0,44

Fonte: adaptado de TRIANTAFILLIDIS et al., (2001).

You e Park (2014) realizaram um tratamento ácido com HCl (1 e 2 mol.L<sup>-1</sup>) a 90°C na ZSM-5. Esses autores observaram um aumento na razão Si/Al com o aumento da concentração do ácido utilizado, e não foi identificada alteração significativa nos valores de volume de poros, porém foi observado uma redução considerável no número de sítios de Brønsted (Tabela 2.9).

Tabela 2.9 Propriedades físico-químicas de zeólitas ZSM-5 tratadas com HCl.

Amostra	Razão Si/Al	Cristalini- dade (%)	Volume de poros (cm <sup>3</sup> /g)		Total sítios de Brønsted (μmol /g)
			Microporos	Mesoporos	
ZSM5- Padrão	10,7	100	0,104	0,080	710
ZSM5- 1 mol.L <sup>-1</sup>	12,1	100,9	0,104	0,085	624
ZSM5- 2 mol.L <sup>-1</sup>	13	101,4	0,107	0,076	621

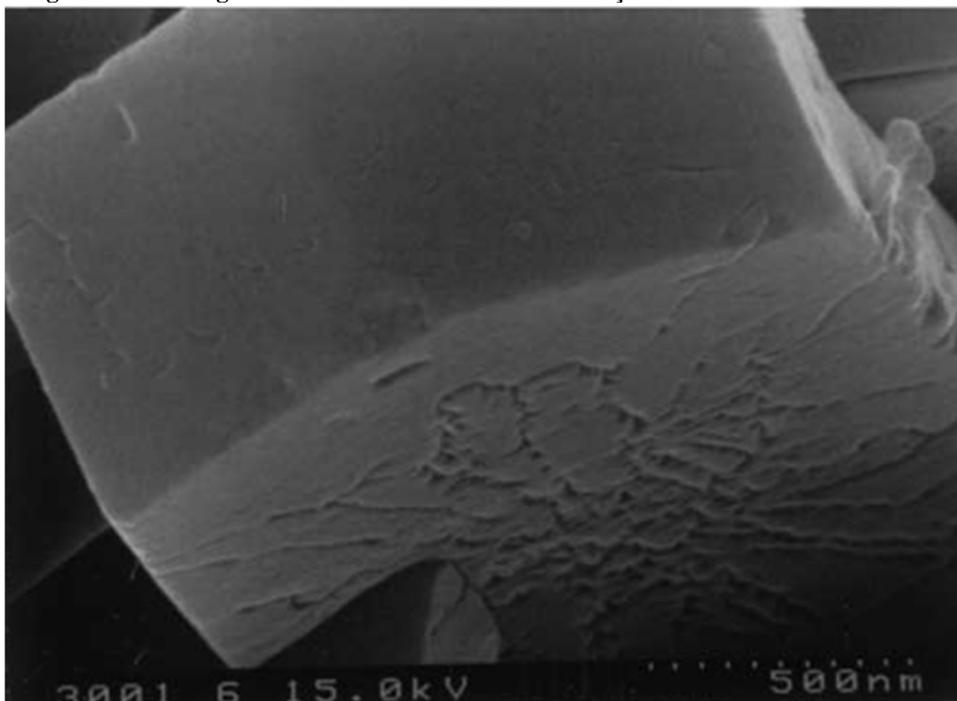
Fonte: adaptado de YOU; PARK, (2014).

### 2.6.2.2 Dessilicalização

Na lixiviação básica, também chamada de dessilicalização, os mesoporos são gerados através da remoção preferencial dos átomos de silício da estrutura cristalina (OGURA et al., 2000; GROEN et al., 2004). Segundo Ogura et al. (2001), a modificação textural se inicia preferencialmente nas fronteiras ou nos defeitos encontrados no cristal (Figura 2.21).

Os resultados de Tao, Kanoh e Keneko (2006) mostraram que o tempo de tratamento influenciou tanto no área específica final quanto no tamanho da abertura dos mesoporos das zeólitas ZSM-5 tratadas com NaOH (0,05 mol.L<sup>-1</sup>), como mostra a Tabela 2.10

**Figura 2.21** Micrografia da ZSM-5 mostrando modificação textural na camada externa



Fonte: OGURA et al., (2001)

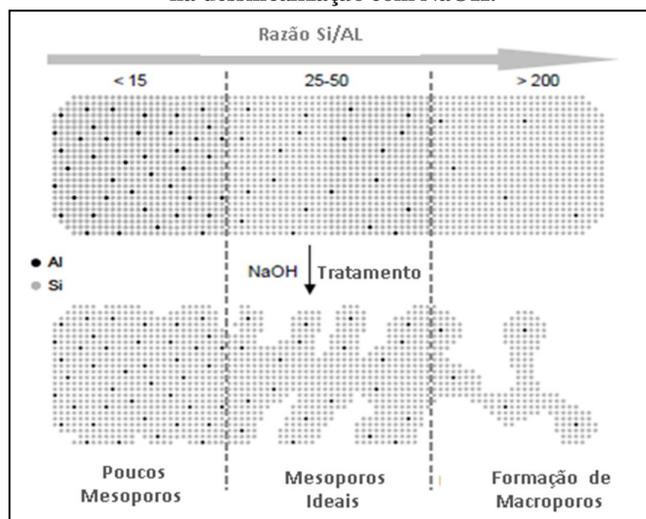
**Tabela 2.10** Propriedades texturais de zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas.

Amostra	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	Microporosidade		Mesoporosidade	
		Volume ( $cm^3 g^{-1}$ )	Tamanho Poros (nm)	Volume ( $cm^3 g^{-1}$ )	Tamanho Poros (nm)
ZSM-5 (4,0 h)	329	0,16	0,55	0,12	2-25
ZSM-5 (2,0 h)	342	0,16	0,55	0,12	2-26
ZSM-5 (1,5 h)	328	0,16	0,55	0,14	10-20
ZSM-5 (0,5 h)	336	0,16	0,55	0,06	2-35
ZSM-5 (0,25 h)	339	0,16	0,55	0,1	2-35
ZSM-5 Padrão	336	0,16	0,55	0,05	2-30

Fonte: adaptado de TAO; KANO; KANEKO, (2006).

Groen (2007) observou a influência do teor alumínio na geração de mesoporos na zeólita ZSM-5. Nas zeólitas com razões  $Si/Al < 20$ , as altas concentrações de alumínio impedem a extração de silício, limitando a geração de mesoporos. Por outro lado, nas zeólitas com razões  $Si/Al > 50$  ocorre geração de macroporos devido a extração excessiva e não seletiva de silício. Esse fenômeno ocorre em virtude das ligações Al-O-Si serem mais fortes que as ligações Si-O-Si. Assim, as zeólitas com razões  $Si/Al$  entre 25 e 50, como na figura 2.21, são ideais para geração de mesoporos e preservação dos sítios ativos de alumínio.

**Figura 2.22 Influência da razão Si/Al na geração de mesoporos na dessilicalização com NaOH.**



Fonte: adaptado de GROEN, (2007)

Zhao; et al. (2008) verificaram que junto com o aumento da mesoporosidade da ZSM-5, tratada com NaOH ( $0,25 \text{ mol.L}^{-1}$ ) por 5 h, foi observado uma redução na quantidade dos sítios ácidos de Brønsted e uma elevação dos sítios de Lewis (Tabela 2.11). Esses autores concluíram que a remoção preferencial dos átomos de Si leva a um aumento na quantidade residual de Al, com isso ocorre uma redução na razão Si/Al que resulta numa redução dos sítio forte de Brønsted devido ao aumento na concentração de átomos de Al.

**Tabela 2.11 Propriedades das zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas.**

Amostra	Razão Si/Al	Volume de poros ( $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ )		Sítios ácidos ( $\mu\text{mol.g}^{-1}$ )	
		Micro	Meso	Brønsted	Lewis
Z-Padrão	30	0,171	0,042	584	67
Z-Dessilicalizada.	22	0,130	0,300	402	249

Fonte: adaptado de ZHAO et al., (2008).

You e Park (2014) estudaram a dessilicalização da zeólita ZSM-5 com soluções NaOH ( $0,2$  e  $0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ ) com temperatura de tratamento de  $65^\circ\text{C}$ . Esses autores observaram que o aumento da concentração da solução levou a uma redução da razão Si/Al e da cristalinidade das zeólitas. Os resultados também mostraram que o aumento da concentração da base ocasionou um aumento na área externa da zeólita, acompanhada de uma elevação no volume de mesoporos (Tabela 2.12).

Tabela 2.12 Propriedades texturais da zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas.

Amostra	Razão Si/Al	Cristalinidade (%)	Área Externa (m <sup>2</sup> /g)	Volume de mesoporos (cm <sup>3</sup> /g)
ZSM5-Padrão	10,7	100	80	0,08
ZSM5-0,2 mol.L <sup>-1</sup>	8,4	88,8	120	0,183
ZSM5-0,4 mol.L <sup>-1</sup>	5,2	67,2	132	0,375

Fonte: adaptado de YOU; PARK, (2014)

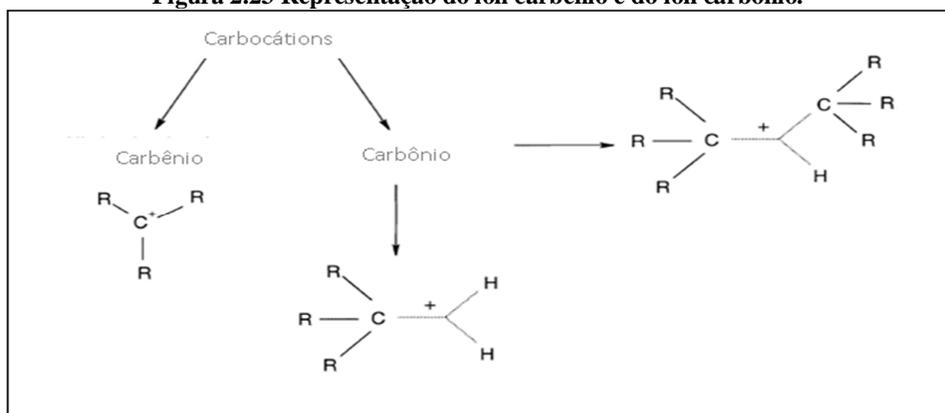
## 2.7 Mecanismo de craqueamento de hidrocarbonetos sobre zeólitas

De maneira geral, a natureza dos sítios ácidos das zeólitas é bem conhecida, mas, não há um consenso sobre o mecanismo de reação na transformação dos hidrocarbonetos sobre esses sítios e nos microporos das zeólitas. Entretanto é aceito que esse mecanismo de reação envolve a formação de carbocátions. A presença desses íons na superfície do catalisador foi constatada após análises de distribuição de produtos em reações de craqueamento em sistemas líquidos na forma ácida, os quais envolvem a participação do íon carbênio (WOJCIECHOWSKI; CORMA, 1986). O comportamento desses carbocátions e o mecanismo de reação nas zeólitas ácidas dependem fortemente do efeito da seletividade de forma devido ao confinamento das moléculas reagentes na microestrutura do catalisador (MARCILLY, 2001).

Considerando que o tipo de carbocátion formado está relacionado com a conversão e com o tipo de hidrocarboneto formado, é necessário distinguir a diferença entre o íon carbênio (apresenta um carbono tri-coordenado, carregado positivamente, com três substituintes sendo os mesmos um grupo alquil ou hidrogênio) e o íon carbônio (consiste de um átomo de carbono penta-coordenado carregado positivamente, apresentando os mesmos tipos de substituintes citados anteriormente) como mostra a Figura 2.23.

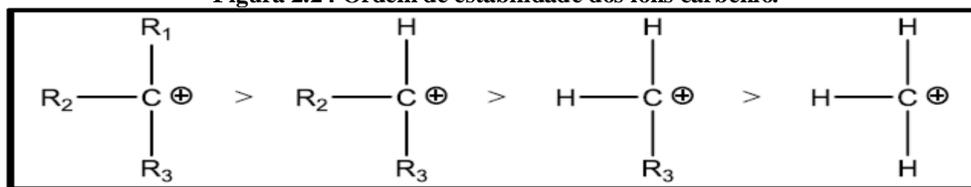
Considerando a estabilidade dos íons carbênio, os mesmos apresentam um caráter de estabilidade decrescente em função da substituição das ligações C-H, terciário > secundário > primário > metil (Figura 2.24). Entretanto, esse efeito é menos acentuado nos íons carbônio (VENUTO; HABIB, 1978).

**Figura 2.23 Representação do íon carbênio e do íon carbônio.**



Fonte: adaptado de MARCILLY, (2001).

**Figura 2.24 Ordem de estabilidade dos íons carbênio.**

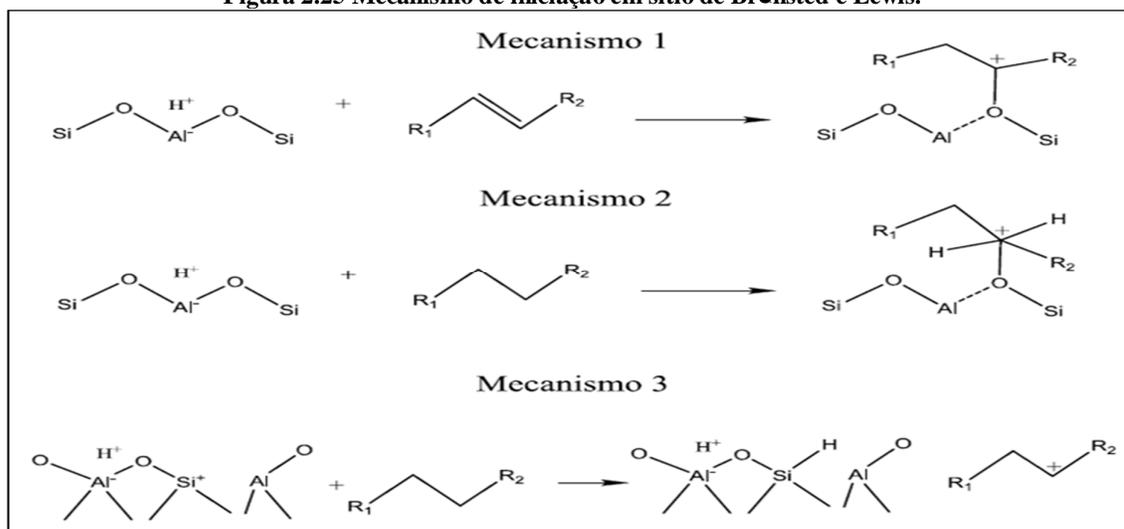


Fonte: BARBOSA, (2004).

Elaborar uma sequência de reações de craqueamento é um grande desafio devido ao grande número de reações e espécies envolvidas. No entanto, é padronizada a existência das etapas de iniciação, propagação e terminação. Para descrever de maneira mais clara essa cadeia de reações, etapas elementares são agrupadas em diferentes tipos de reações: (des)protonação, cisão  $\beta$ , ciclização e isomerização como reações intramoleculares e, transferência de hidreto, cisão protolítica e alquilação como reações intermoleculares.

A etapa de iniciação depende tanto dos hidrocarbonetos envolvidos quanto das características da zeólita, levando a diferentes mecanismos de reação. Segundo Martens e Jacobs (2001), a iniciação pode ocorrer de duas maneiras nos sítios de Brønsted como ilustrado na Figura 2.25. No primeiro mecanismo ocorre a protonação de um alceno formando um íon alquilcarbênio. Já no segundo mecanismo, um alceno é atacado por um próton do sítio ácido resultando na formação de um íon alquilcarbônio que pode dar origem a outro alquilcarbênio e uma molécula neutra através de uma cisão protolítica. Os mesmos autores propuseram um terceiro mecanismo no qual envolve a participação do sítio de Lewis, sendo que o mesmo liga-se a um hidreto do hidrocarboneto dando origem ao íon alquilcarbênio.

Figura 2.25 Mecanismo de iniciação em sítio de Brønsted e Lewis.



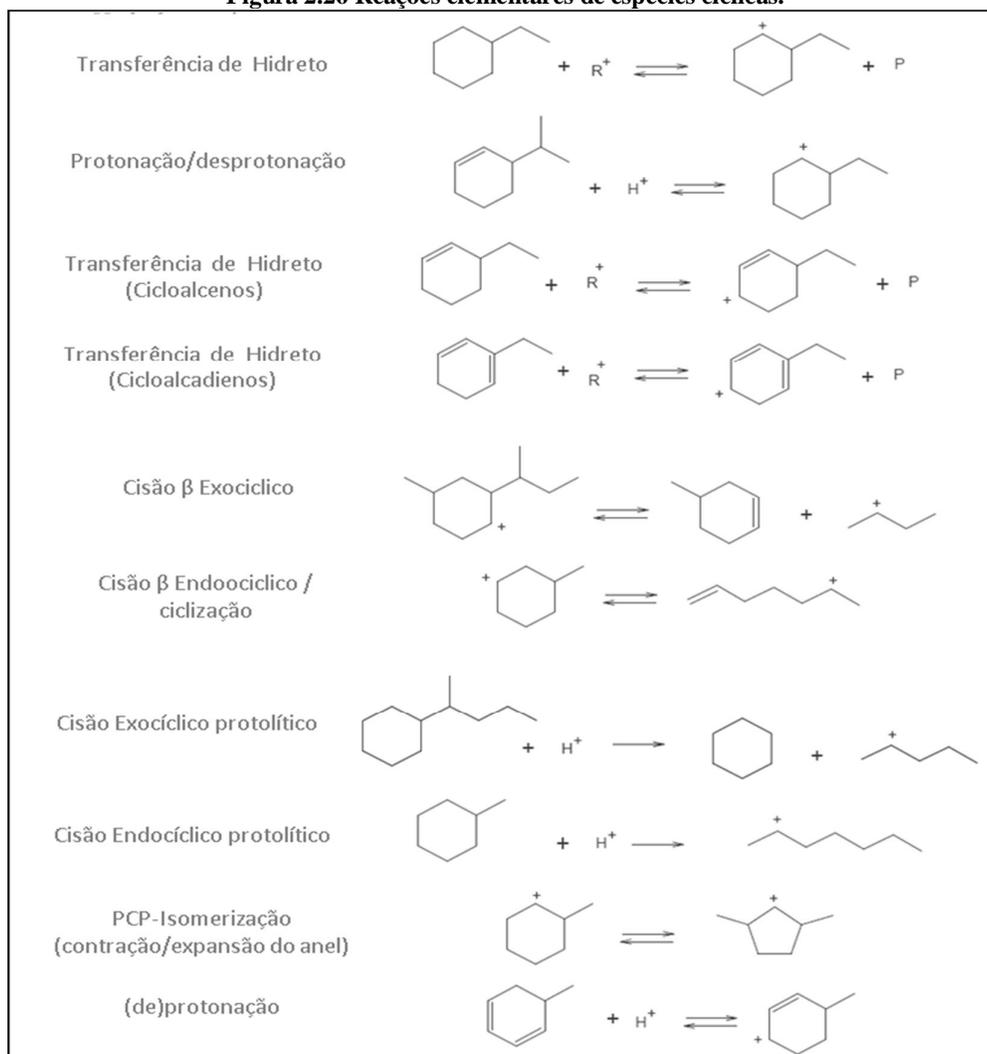
Fonte: adaptado de MARTENS; JACOBS, (2001).

Uma vez formado, o íon alquilcarbênio pode sofrer vários rearranjos (Figura 2.26), cisão  $\beta$ , transferência de hidrogênio ou fazer parte de uma reação de alquilação. Sendo que todas essas reações resultam em um novo íon alquilcarbênio. Esse íon pode se ramificar através da isomerização. Pode ocorrer um mecanismo de isomerização via protonação do ciclopentano (PCP) como estado de transição, em virtude de que uma isomerização que envolve anéis maiores que o ciclopentano protonado são menos estáveis (MARTENS; JACOBS, 1990).

A cisão  $\beta$  de um alquilcarbênio resulta um alceno e outro íon alquilcarbênio. Como o próprio nome indica, a quebra da ligação C-C ocorre na posição  $\beta$  em relação a carga. A cisão  $\beta$  é limitada para a produção de carbênios secundários e terciários exigindo no mínimo 6 átomos de carbono no carbênio reagente. A formação de carbênio primário por cisão  $\beta$  não é possível devido a alta energia de ativação, a qual não é alcançada normalmente em condições operacionais (SIE, 1992). A transferência de hidrogênio, que é uma reação bimolecular, realiza a transferência de um grupo alquil ou um alquilcarbênio para um hidrocarboneto saturado.

A ciclização (sexta reação elementar mostrada na Figura 2.26 é um tipo particular de alquilação que envolve um íon alcenocarbênio. Essa reação é a que faz a ligação entre espécies cíclicas e acíclicas através da formação de um íon carbênio cíclico para um íon carbênio acíclico.

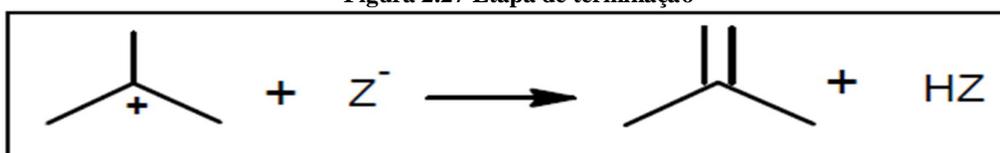
Figura 2.26 Reações elementares de espécies cíclicas.



Fonte: adaptado de QUINTANA-SOLÓRZANO (2007).

Na terminação, um íon alquilcarbênio sofre desorção e perde um próton para um sítio básico se transformando em uma olefina (Figura 2.27). Outra forma de terminação ocorre quando um íon alquilcarbênio participa de uma reação de transferência de hidrogênio, quando esse íon recebe um hidreto de uma molécula precursora de coque dando origem a uma parafina.

Figura 2.27 Etapa de terminação



Fonte: adaptado de MARTENS; JACOBS, (2001)

## 2.8 Craqueamento de moléculas naftênicas

As moléculas selecionadas como representativas da carga de FCC podem influenciar diretamente na escolha das condições operacionais do processo de FCC, bem como na seleção do melhor sistema catalítico para ser usado no processo. Por isso, há um grande interesse em estudar a carga típica de um processo FCC com mais detalhes a fim de aproximar os resultados obtidos no laboratório o máximo possível dos obtidos em escala real. Santos, Lachter e Lam (2007) analisaram as cargas típicas das cargas de FCC nacional e concluíram que a melhor molécula para representar esse tipo carga seria uma mono-naftênica, com cadeia lateral longa. Nesta seção serão apresentados os mecanismos de craqueamento do cicloexano e do metilcicloexano, os quais serão utilizados como moléculas modelo nos testes catalíticos deste trabalho.

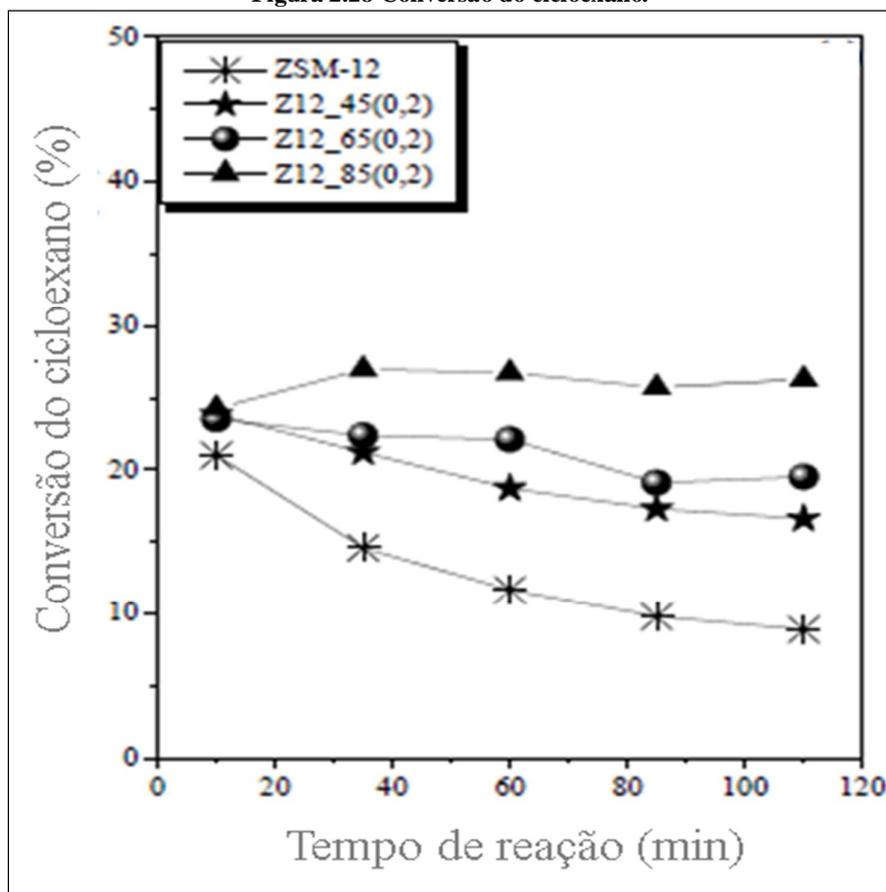
### 2.8.1 Craqueamento do cicloexano (CH)

Rossinkii, Gairbekov e Hhadziev (1985) estudaram o craqueamento do CH em zeólitas HY e LaHY. Os resultados encontrados pelos autores evidenciaram a formação de hidrocarbonetos acíclicos (parafinas e olefinas) e cíclicos (metilciclopentano, ciclohexano e benzeno), que são produtos resultantes da abertura do anel e subsequente craqueamento e da isomerização-desidrogenação, respectivamente. Pela análise das energias de ativação, os autores sugeriram que as reações de isomerização ( $E_a < 51$  KJ/mol) e craqueamento ( $E_a > 90$  KJ/mol) seguem diferentes mecanismos.

Abbot (1990) analisou a transformação do CH sobre a zeólita HY a 400°C e verificou que a isomerização é a principal reação, sendo a maior seletividade inicial obtida para o metilciclopentano que foi de 86%. O autor sugere que a formação deste isômero estaria relacionado com o íon carbônio formado pelo sítio de Brønsted, o qual poderia sofrer quebra da ligação C-C ou C-H e formaria um íon carbênio secundário com posterior rearranjo da molécula através de realquilação.

Carvalho (2013) estudou a atividade catalítica da zeólita ZSM-12 mesoporosa, desaluminizadas com soluções de NaOH (0,2 mol.L<sup>-1</sup>) em diferentes temperaturas (45,65 e 85°C), durante a transformação do CH. A autora observou que, como mostra Figura 2.28, o desempenho catalítico das amostras mesoporosas foram melhores que da amostra padrão e que o aumento da temperatura de tratamento deu maior atividade para os catalisadores. Esse comportamento foi justificado pela maior densidade de sítios ácidos resultante da diminuição da razão Si/Al ocorrido nas zeólitas desaluminizadas.

Figura 2.28 Conversão do cicloexano.

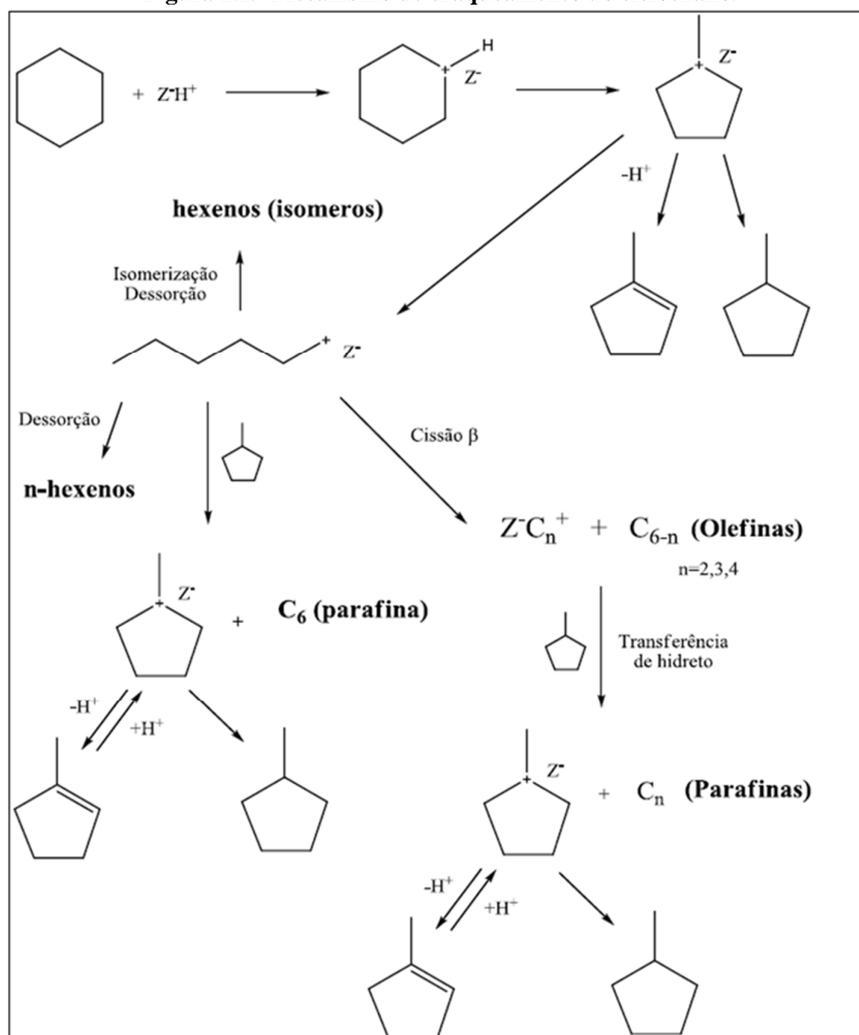


Fonte: adaptado de CARVALHO, (2013)

Gonçalves (2012) estudou o craqueamento do CH sobre as zeólitas ácidas BEA (Si/Al=15), MOR (Si/Al=10), USY (Si/Al=2,8), ZSM-5 (Si/Al=12 e 23) e FER(Si/Al=10). As zeólitas estudadas apresentaram diferenças expressiva na conversão rendimentos e seletividades devido a suas diferenças estrutura, na composição e nas propriedades texturais. Entretanto, a distribuição dos produtos formados variou pouco, o autor indicou que o mecanismo de craqueamento pode ser o mesmo para as zeólitas, como ilustrado na Figura 2.29.

A reação se inicia com a formação do íon carbônio pentacoordenado em um sítio de Brønsted, quando ocorre a abertura do anel para formar o íon hexil, o qual pode seguir diversas rotas de reação: dessorção, isomerização e cisão  $\beta$  dentre outras. Esses produtos podem sofrer novas etapas de craqueamento em outros sítios ácidos.

Figura 2.29 Mecanismo de craqueamento do cicloexano.



Fonte: GONÇALVES, (2012)

## 2.8.2 Craqueamento do metilcicloexano (MCH)

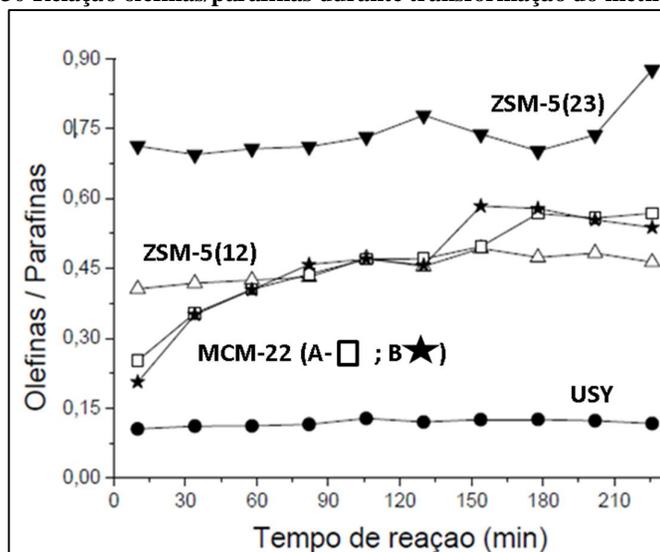
Corma et al., (1990) avaliaram a transformação MCH sobre a zeólita Y a 500°C. Os autores observaram que os principais produtos formados foram hidrocarbonetos provenientes da abertura do anel (C<sub>7</sub>) e produtos de craqueamento (C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>).

Com o objetivo de avaliar a influência da estrutura cristalina na transformação do MCH na seletividade à olefinas leves, Scofield et al., (1998) estudaram o craqueamento desse hidrocarboneto em diferentes zeólitas. Os autores verificaram que a seletividade a produtos com número de carbono entre 1 e 6 aumenta quando o tamanho da abertura de poro diminui (Omega < Y~Beta << Mordenita ~Ofretita << Ferrierita ~ZSM-5). A maior seletividade a olefinas leves (C<sub>3</sub>=, C<sub>4</sub>=) foi observada na ZSM-5. Devido a menor abertura de microporos dessa zeólita, a reação de transferência de hidrogênio, que é bimolecular e

envolve intermediários ramificados, se torna limitada e os produtos da cisão  $\beta$  são formados em maior quantidade (CORMA; ORCHILLÉS, 1989).

Scherer (2009) analisou a relação olefinas/parafinas nos produtos formados durante a transformação do MCH sobre as zeólitas MCM-22 (A e B, ambas com aproximadamente Si/Al=13,5), USY (Si/Al=3,4) e ZSM-5 (Si/Al=12 e 23). Como pode-se observar na Figura 2.30, a zeólita USY apresentou menor rendimento a olefinas, a autora justificou esse fato pelo maior tamanho de poro, o qual aumenta as reações de transferência de hidrogênio, formando mais parafinas. A zeólitas MCM-22 (A e B) e ZSM-5(Si/Al=12), por apresentarem razões Si/Al e diâmetro de poros próximos, assim como diâmetro de poros apresentando relações olefinas/parafinas bem próximas. Entretanto, a Figura 2.30 também mostra que a zeólita ZSM-5 (Si/Al=12) apresentou uma menor razão olefinas/parafinas quando comparada com ZSM-5 (Si/Al=23). A autora conclui que, por ser em reações bimoleculares, a transferência de hidrogênio é afetada pelo número de sítios ácidos, assim, quanto menor a razão Si/Al, maior foi a ocorrência de reações de transferência de hidrogênio, portanto, menor a razão olefinas/parafinas.

Figura 2.30 Relação olefinas/parafinas durante transformação do metilcicloexano.

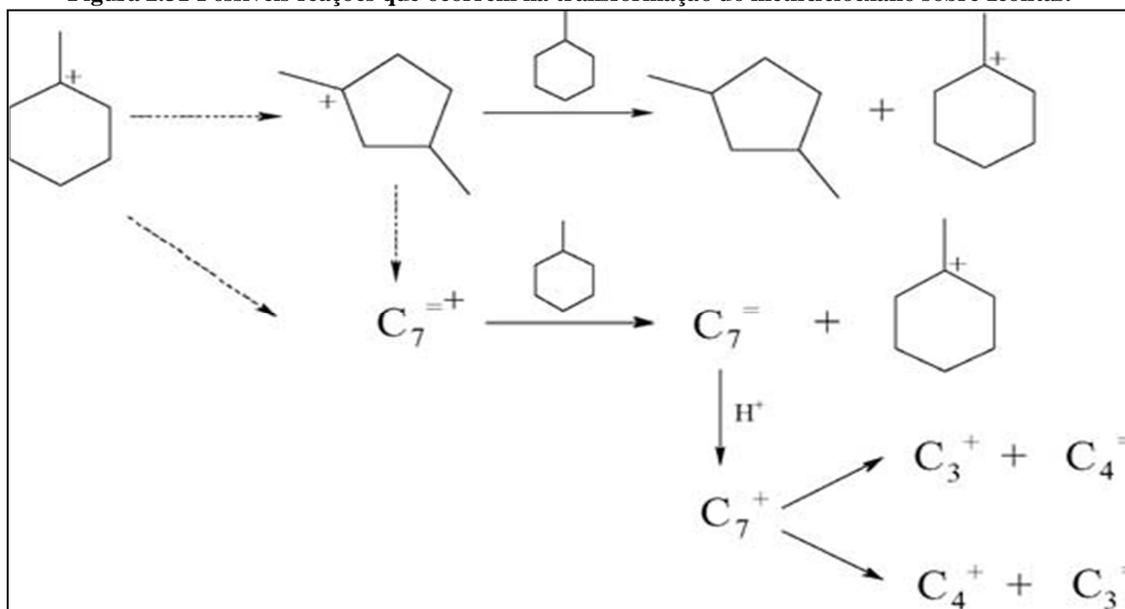


Fonte: adaptado de SCHERER (2009).

Marques et al., (2006) estudaram a transformação do metilcicloexano sobre a zeólita HBEA desaluminizada. Após análise dos produtos desorvidos, os mesmos foram classificados em isômeros, aromáticos e produtos de craqueamento ( $C_1$ - $C_7$ ). Para cada grupo de produtos, os autores sugeriram que, inicialmente ocorre o ataque do próton do sítio Brønsted ao MCH, formando um íon carbônio, sendo o mesmo desidrogenado dando origem

ao íon metilcicloexanil. Esse último íon pode isomerizar-se a dimetilciclopentil e posteriormente desorver-se como dimetilciclopentano ao realizar uma transferência de hidrogênio para uma molécula de MCH reagente. O dimetilciclopentil pode seguir outro caminho e sofrer cisão  $\beta$  dando origem a íons olefínicos, sendo que esses ao transferir um próton para MCH se transforma-se em uma olefina. Por fim, essas olefinas podem reagir num sítio Brønsted formando olefinas leves (Figura 2.31).

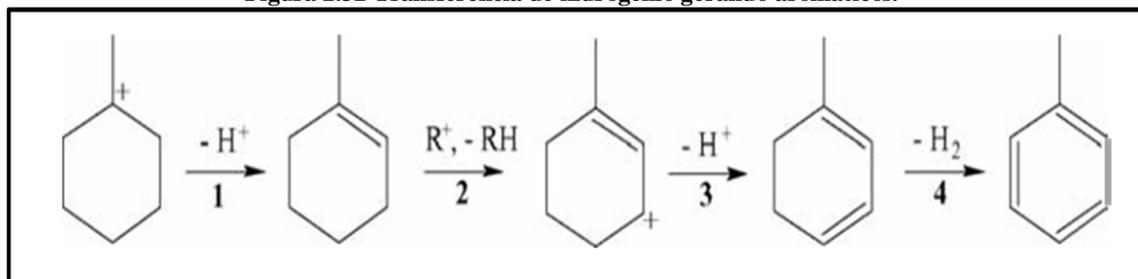
**Figura 2.31** Possíveis reações que ocorrem na transformação do metilcicloexano sobre zeólitas.



Fonte: MARQUES et al., (2006).

Marques et al., (2006) concluíram que a formação de moléculas aromáticas ocorre através de transferência de hidrogênio com a formação de alcanos (Figura 2.32).

**Figura 2.32** Transferência de hidrogênio gerando aromáticos.



Fonte: MARQUES et al., (2006).

---

## 3 OBJETIVOS

### 3.1 Objetivo geral

A presente dissertação teve como objetivo geral a avaliação da seletividade e rendimento a olefinas leves durante a transformação de cicloexano e metilcicloexano sobre zeólita ZSM-5 desaluminizadas ou dessilicalizadas.

### 3.2 Objetivos específicos

1 - Realizar tratamento de desaluminização e dessilicalização através dos métodos de lixiviação ácida com HCl ou básica com NaOH, respectivamente. Estudar a influência da concentração da solução de HCl e das temperaturas de tratamento.

2 – Caracterizar os materiais quanto às propriedades físico-químicas pelas seguintes técnicas:

- Difratometria de raios X: Avaliar cristalinidade do material.
- Ressonância magnética nuclear  $^{27}\text{Al}$ : Analisar a coordenação dos átomos Al nos materiais.
- Microscopia eletrônica de varredura: Verificar morfologia das amostras.
- Espectroscopia de emissão atômica por plasma acoplado: Avaliar a composição global das amostras (Al, Si e Na).
- Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios: Avaliar composição nas camadas mais externas (Al e Si).
- Dessorção de amônia à temperatura programada: Obter a quantidade e a força dos sítios ácidos.
- Fisissorção de Nitrogênio: Avaliar as propriedades texturais das amostras.

3 - Avaliar a influência dos tratamentos aplicados nas zeólitas ZSM-5, na conversão, rendimento e seletividade na transformação de cicloexano e de metilcicloexano.

- Termogravimetria: Avaliar teor de coque na superfície das amostras.

---

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais utilizados e procedências

#### 4.1.1 Gases

- Amônia ( $\text{NH}_3$ ), Linde, mistura padrão calibração 15% v/v em He.
- Hélio (He), Linde, AP
- Hidrogênio ( $\text{H}_2$ ), Linde, AP
- Nitrogênio, ( $\text{N}_2$ ), Linde, AP
- Ar Sintético ( $\text{N}_2$  e  $\text{O}_2$ ), Linde, AP

#### 4.1.2 Líquidos

- Acetona ( $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , teor 99%, Impex)
- Ácido clorídrico (HCl, teor 36,5-38%, Synth)
- Ácido fluorídrico (HF, teor >40%, Sigma–Aldrich)
- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ , teor 65%, Quemis)
- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , teor 95-98%, Quemis)
- Água desionizada
- Cicloexano ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ , teor 99%, Sigma – Aldrich)
- Metilcicloexano ( $\text{C}_7\text{H}_{14}$ , teor 99%, Sigma–Aldrich)
- Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , teor 30%, Merk).

#### 4.1.3 Sólidos

- Carbetto de Silício (SiC, Mesh#60)
- Cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\geq 99,5\%$ , Sigma-Aldrich)
- Hidróxido de sódio (NaOH, 99%, Sigma-Aldrich)
- ZSM-5 (SN27 e SN55, ALSI-PENTA Zeolithe GmbH)

## 4.2 Preparação das zeólitas

### 4.2.1 Zeólitas padrão

Neste trabalho, foram utilizadas duas zeólitas ZSM-5 comerciais na forma sódica de códigos SN27 e SN55 (código do fabricante) com razão Si/Al global entre 12-13 e 23-27,5 respectivamente (WOLFGANG; PETER; THOMAS, 1995).

A forma ácida das zeólitas foi obtida via troca iônica com uma solução de cloreto de amônio. Para tal procedimento, 5 g de cada zeólita foram adicionados a 0,1 L de solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  e mantidos em contato sob agitação (300 rpm) por 3 h à temperatura ambiente. Após este período os sólidos foram separados por filtração sob vácuo e lavados com água destilada (0,5 L) para remover os íons  $\text{Na}^+$  trocados e os íons cloreto  $\text{Cl}^-$ . Posteriormente, foram colocados novamente em contato com 0,1 L de solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , seguindo-se o procedimento inicial por mais duas vezes, totalizando três processos sucessivos de troca iônica.

Após a última troca, os sólidos foram lavados, secos em estufa a  $105^\circ\text{C}$  por 12 h e tratados termicamente sob fluxo de ar, utilizando-se uma rampa de aquecimento de  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  até  $600^\circ\text{C}$ , sendo mantida nesta temperatura por 6 h, para a eliminação da amônia e consequente obtenção dos sítios ácidos de Brønsted. Para facilitar o entendimento, as zeólitas padrões foram denominadas Z12-P e Z23-P, sendo que os números valores de 12 e 23, representam o valor da razão Si/Al nominal de cada zeólita comercial.

### 4.2.2 Tratamento de lixiviação ácida (desaluminização)

Para esse procedimento, foram realizadas algumas adaptações da metodologia de Triantafillidis et al. (2001). Primeiramente, preparou-se soluções ácidas de 2 e  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl. Posteriormente, foram adicionados 0,150 L dessa solução em 5 g de ZSM-5 e solução foi sob agitação (300 rpm), com refluxo, por 12 h a  $25^\circ\text{C}$  ou  $90^\circ\text{C}$ . Na sequência, as soluções foram filtradas sob vácuo e o sólido lavado com água destilada até se atingir pH neutro e, em seguida, os sólidos foram secos em estufa por 12 h a  $105^\circ\text{C}$ . Para as amostras desaluminizadas não foi necessário realizar a troca iônica com solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para obtenção da forma ácida, pois o próprio HCl, além de desaluminizar a zeólita, também realizou a troca iônica para obtenção dos sítios ácidos de Brønsted. As amostras foram denominadas de  $Z_x\text{-DA}_{y-z}$ , onde Z se refere à zeólita ZSM-5, x representa a razão Si/Al da

zeólita utilizada (12 ou 23), DA refere-se ao tratamento ácido, y a concentração da solução ácida (2 ou 5) e z a temperatura do tratamento (25 ou 90).

### 4.2.3 Tratamento de lixiviação básica (dessilicalização)

As condições operacionais deste procedimento foram selecionadas com base nos resultados de Groen et al. (2004). Foi preparada uma solução básica de NaOH 0,2 mol.L<sup>-1</sup> e 0,150 L desta solução foram adicionados em 5 g de ZSM-5 e a suspensão mantida sob agitação (300 rpm) por 0,5 h a 65°C ou 85°C. Posteriormente as soluções foram filtradas sob vácuo e os sólidos lavados com água destilada até atingir pH neutro. Os sólidos foram secos em estufa por 12 h a 105°C. Para obtenção da forma ácida, foi realizado o mesmo procedimento de troca iônica feito nas zeólitas padrão (item 4.2.1).

As amostras foram denominadas de Z<sub>x</sub>-DS-z, sendo que Z se refere à zeólita ZSM-5, x representa a razão Si/Al da zeólita utilizada (12 ou 23), DS refere-se ao tratamento básico e z a temperatura do tratamento (65 ou 85).

## 4.3 Caracterização dos catalisadores

As zeólitas foram caracterizadas para a determinação de suas propriedades físico-químicas. Nesta seção foram descritas brevemente as técnicas de caracterização utilizadas.

### 4.3.1 Difratomia de raios X (DRX)

As zeólitas possuem padrões característicos de difração de raios X, já que são sólidos cristalinos. Por isso, torna-se possível utilizar essa técnica para a identificação da estrutura zeolítica de interesse e detectar a existência de outras fases cristalinas.

As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química da UFSCar pelo método do pó. Utilizou-se o difratômetro Rigaku Multiflex equipado com tubo de cobre e filtro de níquel operando com radiação CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm), tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. A velocidade do goniômetro foi de 2°(2 $\theta$ ).min<sup>-1</sup>, com variação angular no intervalo de 5° a 50°(2 $\theta$ ).

Para o cálculo cristalinidade das amostras, realizou-se a integração (cálculo da área) entre os ângulos de difração de 22,5° e 25°, onde estão compreendidos os três principais picos da ZSM-5 (TRIANTAFILLIDIS et al., 2001; ZHAO et al., 2011). Como referência de

crystalinidade 100%, foi utilizada a amostra com maior área de integração dentro de cada série. Os difratogramas e os cálculos das cristalinidades foram feitos utilizando-se o software ORINGPRO-8.

#### 4.3.2 Ressonância magnética nuclear de $^{27}\text{Al}$ ( $^{27}\text{Al}$ -RMN)

Os espectros de  $^{27}\text{Al}$ -RMN das zeólitas apresentam picos com deslocamentos químicos específicos que identificam o ambiente de coordenação no qual estão os núcleos de  $^{27}\text{Al}$ . Os espectros de ressonância magnética nuclear do núcleo  $^{27}\text{Al}$  foram obtidos no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos, em um espectrômetro Bruker. Utilizou-se uma solução de nitrato de alumínio  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  com concentração de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  como referência para calibração do equipamento, pulsos de  $0,5 \mu\text{s}$  ( $\pi/2$ ), tempo de repetição de 1 segundo e frequência de MAS de 13 KHz.

Para o cálculo da porcentagem de cada espécie de alumínio presente na amostra utilizou-se o software ORINGPRO-8 para integrar curva entre 40 e 70 ppm para o ambiente com alumínio com coordenação tetraédrica ( $\text{Al}^{\text{IV}}$ ) e entre 5 e -5 ppm para o ambiente químico com coordenação octaédrica ( $\text{Al}^{\text{VI}}$ ) sendo que nesse caso o ângulo foi alterado para  $\pi/20$  com objetivo de reduzir o efeito quadrupolar dos núcleos  $^{27}\text{Al}$  (ALVES et al., 2012).

#### 4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A MEV é empregada com a finalidade de se observar a morfologia, homogeneidade e o tamanho das partículas das amostras. As análises foram realizadas em um microscópio eletrônico FEI Magellan 400L (2 kV, spot 3 e detector de elétrons secundários) ou no Philips XL 30 FEG (25 kV, spot 3 e detector de elétrons secundários), ambos instalados no Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

Para a preparação das amostras, utilizou-se aproximadamente 0,01 g de material que foram dispersos em 0,010 L de acetona e, em seguida, submetidos a um tratamento com ultrassom por 30 min para a desaglomeração das partículas. Após esse período, com o auxílio de um conta-gotas, algumas gotas do sobrenadante foram colocadas sobre um porta amostra de alumínio.

#### 4.3.4 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A ICP-OES é uma técnica utilizada para determinação quantitativa de metais, em uma ampla variedade de amostras. O princípio fundamental da ICP-OES consiste na ionização dos elementos a serem analisados pelo plasma indutivo de argônio. No plasma as amostras transportadas em forma de aerosol sofrem uma sequência de processos físico-químicos: dissolvatação, vaporização, dissociação e ionização. Em seguida, a luz emitida é filtrada e separada por região do espectro (difratada pelas redes de difração). Cada região do espectro está associada a uma transição eletrônica e as intensidades luminosas são medidas, pois são proporcionais à concentração do elemento.

Na digestão das amostras, primeiramente, uma massa de aproximadamente de 0,05 g de zeólita foi colocada em cadinho de porcelana e calcinada em mufla a 700°C (10°C/min) durante 2 h e em seguida resfriada em dessecador. A abertura das amostras foi realizada em recipientes de teflon com a adição de 5 gotas de ácido sulfúrico concentrado e 0,001 L de ácido fluorídrico concentrado. Na sequência, as amostras foram submetidas a aquecimento em banho de areia a 200°C, por aproximadamente 2 h, para eliminação total de silício na forma de tetrafluoreto de silício (SiF<sub>4</sub>) e do excesso de ácido fluorídrico. A adição do ácido sulfúrico evita a perda de alumínio na forma de fluoreto de alumínio (AlF<sub>3</sub>). Posteriormente, foram adicionados 0,002 L de água deionizada e 0,002 L de HNO<sub>3</sub> concentrado ao sólido branco residual (constituído de sulfato de alumínio (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>) e sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) e permaneceram sob aquecimento até diluição total em frasco fechado. Após 30 minutos, foi adicionado 0,001 L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para aumentar o poder oxidativo da amostra, que permaneceu por mais 1 h em sob aquecimento. Por fim, realizou-se a diluição com 50 mL de água deionizada.

Neste trabalho o equipamento de ICP OES usado foi o Varian Vista AX, operando nas seguintes condições: Potência de 1 KW; Fluxo de plasma 15 L.min<sup>-1</sup>; Fluxo auxiliar 1,5 L.min<sup>-1</sup> e fluxo do nebulizador 0,75 L.min<sup>-1</sup>. A faixa de concentração utilizada na curva para padrão de Al foi entre 0,5 e 50 ppm ( $\lambda=394,4$  nm), já para o sódio o intervalo utilizado foi entre 0,1 e 20 ppm ( $\lambda=589,6$  nm). Para concentração ficar dentro da faixa de leitura do equipamento, 0,001 L da amostra foram diluídos em 0,002 L de ácido bórico-3% e 0,007 L de água deionizada.

### 4.3.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

A principal característica da técnica de XPS é sua sensibilidade aos raios X, o qual causa a ejeção de elétrons dos níveis mais internos dos átomos da amostra. Os fotoelétrons detectados durante a XPS tem sua origem na monocamada inferior a 5 nm à superfície externa dos materiais estudados. A energia dos fotoelétrons é característica para cada átomo da tabela periódica e, portanto, a análise elementar torna-se possível. A energia dos elétrons é muito baixa e somente aqueles elétrons das primeiras monocamadas podem ser detectados. Para evitar perdas de energia, é necessário executar a análise em sistemas de alto vácuo (UHV).

Os ensaios foram realizados no Departamento de Físico-Química do IQ/UNESP, com um sistema modular SPECS, o qual estava acoplado ao espectrômetro UNI-SPECS-UHV. As análises foram realizadas com as amostras na forma de pastilhas com equipamento operando nas seguintes condições: (a) exposição da amostra aos raios na linha  $MgK\alpha$  ( $h\nu = 1253,6$  eV); (b) energia de passo ( $E_p$ ) do analisador de 10 eV; (c) tempo de aquisição de 3 s.

Os valores de energia de ligação dos elementos O-1s, Al-2p, Si-2p foram determinados por análise computacional através do software CASAXPS dos espectros obtidos e a linha do C-1s foi usada como referência. A porcentagem atômica dos elementos foi obtida pelo programa CASAXPS através da área referente a cada pico no espectro ponderada pelo fator da sensibilidade atômica dos orbitais ionizados (APÊNDICE-A).

### 4.3.6 Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>)

A técnica de TPD-NH<sub>3</sub> é provavelmente a mais utilizada para a caracterização de acidez nas zeólitas. Entretanto, não é possível identificar qual a natureza do sítio ácido, se de Brønsted ou de Lewis, podendo existir ambos a altas ou baixas temperaturas de dessorção de amônia. Desta forma, a técnica apenas nos fornece informações da quantidade total e da força ácida destes sítios (LÓNYI; VALYON, 2001). O método tipicamente envolve a saturação dos sítios ácidos com amônia, e sua dessorção à temperatura programada sob uma corrente de gás inerte.

Geralmente, nas curvas de DTP-NH<sub>3</sub> de zeólitas ácidas, são visualizadas regiões definidas de temperatura, e classificadas como sítios fracos quando inferiores 250°C, moderados entre 250°C e 350°C e fortes quando superiores a 350°C (CARVALHO;

URQUIETA-GONZALEZ, 2015). O cálculo da concentração de amônia, por sua vez, foi realizado pela integração da área sob a curva e utilizou-se um método padrão como referência.

As análises foram realizadas no equipamento Micromeritics AutoChem II 2920 Chemisorption Analyzer, instalado no Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Primeiramente, realizou-se o tratamento térmico até a 550°C (10°C /min) sob vazão de He (0,03 L/min), por 30 min, em cerca de 0,1 g da amostra. Em seguida, foram resfriados a 120°C a uma taxa de 30°C/min. Posteriormente foi realizada a saturação da zeólita com NH<sub>3</sub> usando uma mistura com 15% de NH<sub>3</sub> em He (0,01 L/min) a 120 °C por 30 min. Após o período reservado à saturação, durante 1 h, o fluxo de He passou através do leito da amostra para a remoção de amônia adsorvida com fraca interação. Em seguida, elevou-se a temperatura de 120 para 550°C para que ocorresse a dessorção (taxa de aquecimento 15 °C/min). Na análise, foi utilizado um detector de condutividade térmica.

#### **4.3.7 Fisissorção de nitrogênio**

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio foram obtidas a -196°C usando um equipamento Micromeritics ASAP 2020 do Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Para a eliminação de água e gases fisicamente adsorvidos, todas as amostras foram previamente tratadas a 200°C sob vácuo por 2 h.

A área superficial externa e o volume de microporos foram determinados pelo método t-plot e o volume de mesoporos pela diferença entre o volume total de poros e o volume de microporos.

### **4.4 Avaliação catalítica**

A transformação do CH e MCH sobre as zeólitas do estudo foi realizada em uma unidade de avaliação catalítica montada no Laboratório de Reatores e Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Essa unidade, ilustrada na Figura 4.1, é composta basicamente por fontes alimentadoras de gases, um reator de laboratório com sistema de aquecimento e um cromatógrafo a gás (Shimadzu, GC-2010) acoplado a um espectrômetro de massas (Shimadzu, QP 2010 Plus), operado por computador através de um software, o qual fornece a porcentagem mássica dos produtos no gás efluente.

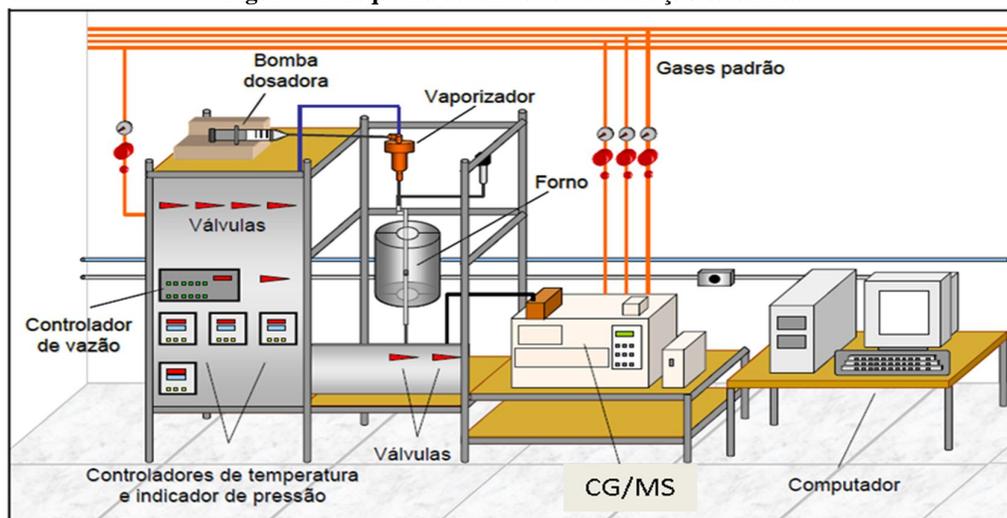
Foi utilizado um microreator de vidro borossilicato que possuía uma placa de vidro sinterizado soldado às paredes com a finalidade de suportar o catalisador. Os testes

foram realizados com 0,2 g de zeólita (diluídos em 0,2 g de carvão de silício, mesh#60) sobre um leito 0,20 g de carvão de silício acima da placa de vidro sinterizado.

Os reagentes (CH e MCH) foram alimentados em um vaporizador (200°C), através de uma bomba dosadora (KdScientific – 781100 – H2 50/60) com fluxo de 4,4 mL.h<sup>-1</sup> e arrastados para o reator com fluxo constante de nitrogênio de 40 mL.min<sup>-1</sup>. Operou-se, devido as condições do sistema, com um tempo espacial ( $\tau = 1/WHSV$ ) de 0,058 h para o CH e 0,059 h para o MCH.

A mistura (reagente/nitrogênio) passou através do leito catalítico, que foi mantido aquecido por um forno elétrico a 400°C sob pressão atmosférica. Na saída do reator, uma válvula de seis vias permitiu a alimentação de uma alíquota do efluente para o sistema cromatográfico, o qual possui uma coluna capilar Al/KCl (0,53 mm de diâmetro e 30 m de comprimento) acoplada a uma coluna capilar de guarda RTX (0,25 mm de diâmetro e 10 m de comprimento). Para cada amostra, foram realizadas 5 coletas para análise cromatográfica nos tempos de 5, 30, 55, 80 e 105 minutos após início da reação.

Figura 4.1 Esquema da unidade de avaliação catalítica.



Fonte: SCHERER, (2009).

As condições de análise cromatográfica foram: temperatura do injetor de 150°C; temperatura do detector de 180°C; temperatura da interface de 150°C e razão de split 1:40. Para realizar a separação, inicialmente a fase estacionária foi estabilizada a 60°C, e depois realizou-se a programação térmica como demonstrada na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1 Programção da temperatura da coluna cromatográfica.**

Reagente	Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Tempo de permanência (min)
Cicloexano	-	60	4,5
	6,0	150	2,0
Metilcicloexano	-	60	4,5
	6,0	170	5,0

Fonte: acervo pessoal

A atividade catalítica foi expressa em termos da conversão mássica total, rendimento e seletividade aos produtos da transformação do CH e MCH sobre as zeólitas ácidas utilizadas.

Devido à quantidade de produtos e pelo fato de não se dispor de todos os compostos de forma pura para criação de curvas de calibração, os resultados obtidos foram analisados considerando que todos os componentes possuem o mesmo fator de resposta frente ao detector de massas. Logo a porcentagem em área dos picos foi considerada igual à porcentagem em massa dos componentes da mistura. Para tal, os cálculos quantitativos foram realizados por normalização interna da área dos picos. No método de normalização interna assume-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 do constituinte que o produziu. Assim, a porcentagem em massa de cada constituinte será sua área dividida pelo somatório das áreas, multiplicado por cem (CIOLA, 1973).

Considerando a discussão anterior, a conversão do reagente em cada uma das corridas cromatográficas foi calculada de acordo com a equação 4-1.

$$X(\%) = 100 - \%MC \quad 4-1$$

Onde: X% = Conversão e %MC = Porcentagem mássica de reagente presente no efluente.

Deve-se destacar que o cálculo da conversão pela equação acima representa uma aproximação, visto que não se considera a formação de coque, que se deposita sobre o catalisador durante a reação. A seletividade (Se) e o rendimento (Re) aos produtos foram calculados fazendo-se o balanço de massa para o carbono, convertendo-se as porcentagens mássicas fornecidas pelo detector em molaridade e em seguida utilizando-se as equações 4-2 e 4-3.

$$\text{Se\%} = (\text{Mols de C do Produto} / \text{Mols de C de reagente convertido}) * 100 \quad 4-2$$

$$\text{Re\%} = (\text{Mols de C do Produto no efluente} / \text{Mols de C totais no efluente}) * 100 \quad 4-3$$

Desta forma obtém-se uma relação entre seletividade, rendimento e conversão dada pela equação 4-4 (MIER et al., 2010):

$$\text{Rendimento\%} = \text{Seletividade} * \text{Conversão} \quad 4-4$$

Como objetivo de avaliar qualitativamente o comportamento das amostras com o tempo de reação, foi utilizado como critério da estabilidade ( $\Delta$ ) das zeólitas dado pela equação 4-5. O que significa que quanto menor o valor de  $\Delta$ , maior a estabilidade do material.

$$\Delta_{\text{estab.}} = \frac{(X_{t_0} - X_{t_{105}})}{X_{t_0}} \quad 4-5$$

Onde:  $X_{t_0}$  = Conversão da amostra em tempo zero ( APÊNDICE-B)

$X_{t_{105}}$  = Conversão da amostra em 105 minutos de reação

O carbono depositado na forma de coque na superfície do sólido tem grande influência na atividade catalítica. Na análise quantitativa por de termogravimetria, foram utilizadas as amostras DA-90 e DS-85 desativadas em ambas séries durante a transformação do metilcicloexano. Utilizou-se o equipamento TA-Equipaments (modelo SDT 600) instalado no Departamento de Engenharia Química da UFSCar. Neste tipo de análise, ocorre o aquecimento gradativo até altas temperaturas que ocasiona a liberação de substâncias física e quimicamente adsorvidas na amostra e algumas reações química, como a oxidação do coque formado na superfície das zeólitas. Todas as modificações que ocorrem com o fornecimento de energia térmica podem ser detectadas pela curva de decaimento de massa ao longo do tempo e temperatura.

Foi pesado aproximadamente 10 mg da amostra. Já dentro do forno do equipamento, o fluxo de ar (atmosfera oxidante de 21% O<sub>2</sub>) foi aberto e mantido constante (30 ml/min) no mesmo tempo que o aquecimento ocorreu a partir da temperatura ambiente (em torno de 25 °C) até 850°C à uma taxa de 10 °C/min.

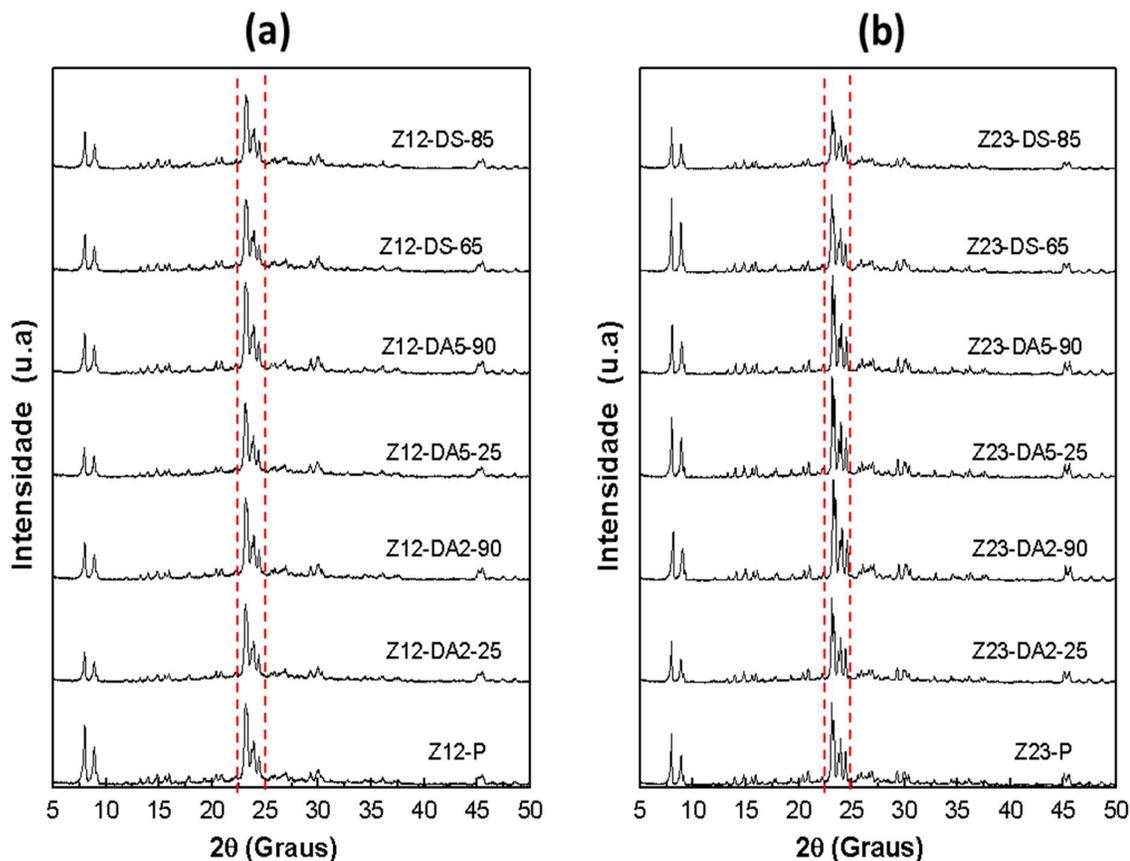
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados de caracterização das zeólitas ZSM-5 padrão assim como daquelas desaluminizadas ou dessilicalizadas. Também será analisada e discutida sua avaliação como catalisadores na transformação do cicloexano e metilcicloexano.

### 5.1 Difratometria de raios X

A Figura 5.1 apresenta os difratogramas de raios X das zeólitas ZSM-5 padrões e das zeólitas resultantes após a desaluminização ou dessilicalização. Verifica-se que as posições  $22,5^\circ$  e  $25^\circ(2\theta)$ , referentes aos picos da ZSM-5 (TREACY; HIGGINS, 2007), não se alteram com os tratamentos, entretanto houve variações na intensidade conforme será discutido a seguir.

Figura 5.1 Difratomogramas de raios X das zeólitas ZSM-5: (a) série Z12 e (b) série Z23.



Fonte: acervo pessoal.

A Tabela 5.1 mostra os resultados de cristalinidade, os quais foram calculados através da integração da curva de intensidade entre  $22,5^\circ$  e  $25^\circ$  ( $2\theta$ ). O erro calculado do equipamento foi de  $\pm 0,2\%$ .

**Tabela 5.1: Cristalinidades das ZSM-5.**

<b>Z12</b>		<b>Z23</b>	
<b>Amostra</b>	<b>Cristalinidade</b>	<b>Amostra</b>	<b>Cristalinidade</b>
P	90%	P	86%
DA2-25	89%	DA2-25	85%
DA2-90	90%	DA2-90	100%
DA5-25	88%	DA5-25	94%
DA5-90	100%	DA5-90	92%
DS-65	83%	DS-65	82%
DS-85	82%	DS-85	73%

Fonte: acervo pessoa.

As amostras DA, tanto para a série Z12, quanto para a Z23, apresentaram uma tendência geral de melhoria na cristalinidade quando comparadas com as amostras dessilicalizadas (DS) e seus respectivos padrões. Alguns autores propõem que esse aumento na cristalinidade ocorre em virtude da lixiviação de alumínio extra-rede que se encontra na superfície dos cristais ou no interior dos canais (BAI et al., 2009; KUMAR et al., 2000; YOU; PARK, 2014).

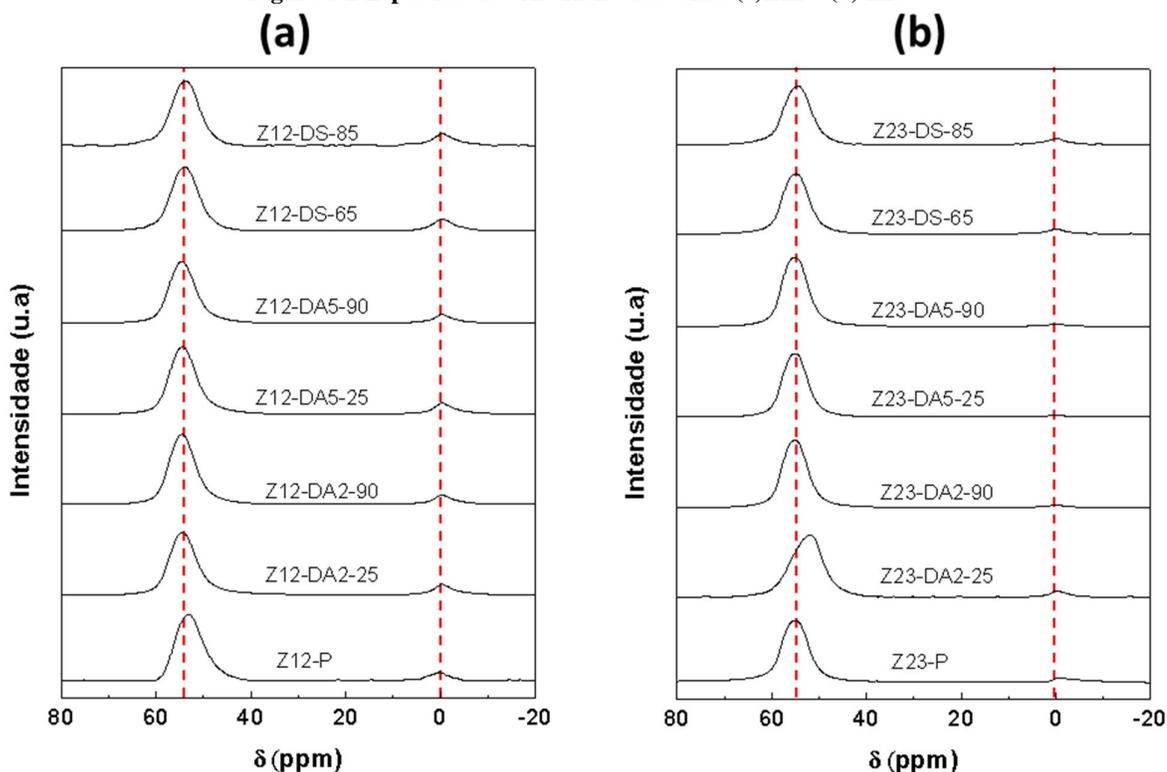
As amostras DS apresentaram cristalinidade menor que as respectivas amostras padrão tanto para a série Z12, quanto para a Z23, o que, segundo alguns autores, é devido à degradação parcial da estrutura do sólido pelo tratamento alcalino (JUNG; PARK; SEO, 2005; OGURA et al., 2001; YOU; PARK, 2014). Também pode-se verificar que nesse tipo de tratamento, o aumento de temperatura do tratamento apresenta grande influência para a redução da cristalinidade. Observa-se que para a série Z12, as zeólitas que possuem maior concentração de Al, a redução da cristalinidade pelo tratamento básico é menos evidente que para as zeólitas da série Z23. Podendo assim confirmar a influência da razão Si/Al nesse tipo de tratamento, pois como sugerido por Groen (2007), altas concentrações de alumínio (razões Si/Al < 20) impedem a extração de silício em razão da carga negativa do tetraedro  $(\text{AlO}_4)^-$  dificultar a hidrólise da ligação Si-O-Al na presença de  $\text{OH}^-$ , que é mais difícil quando comparada com a clivagem da ligação Si-O-Si na ausência de tetraedros de Al.

## 5.2 Ressonância magnética nuclear de $^{27}\text{Al}$ ( $^{27}\text{Al}$ -RMN)

Como mostra a Figura 5.2, os espectros de  $^{27}\text{Al}$ -RMN de ambas as séries de zeólitas apresentaram picos em deslocamento químico centrado em torno de 54 ppm com alta intensidade e um outro de baixa intensidade centrado em torno de 0 ppm. O pico próximo a 0 ppm é relacionado à coordenação octaédrica, referente ao alumínio extra-estrutural (EFAI). O pico em torno de 50 a 65 ppm está relacionado à coordenação tetraédrica que indica que o Al faz parte da estrutura cristalina da zeólita (JIAO et al., 2005).

Esse resultado indica que os tratamentos não afetaram de maneira significativa a coordenação do alumínio na estrutura do sólido.

Figura 5.2 Espectros de  $^{27}\text{Al}$ -RMN das séries (a) Z12 e (b) Z23.



Fonte: acervo pessoal.

A Tabela 5.2 apresenta os resultados quantitativos dos átomos de alumínio nas formas  $\text{Al}^{\text{IV}}$  e  $\text{Al}^{\text{VI}}$  das amostras P, DA-90 e DS-85 de cada série. Verifica-se que as amostras desaluminizadas apresentaram uma redução nos átomos de  $\text{Al}^{\text{VI}}$  em ambas as séries de zeólitas. Esses resultados são coerentes e justificam a tendência de melhoria da cristalinidade mostrada pelo DRX. A desaluminização ácida da ZSM-5 sob condições moderadas não destrói a estrutura da zeólita e consegue lixiviar o Al extra-rede, que se encontra

principalmente, na forma de alumina oligomérica (TRIANTAFILLIDIS et al., 2001; YOU; PARK, 2014).

**Tabela 5.2 Concentração de átomos de Alumínio nas formas  $Al^{IV}$  e  $Al^{VI}$ .**

Amostras	Z12		Z23	
	$Al^{IV}$	$Al^{VI}$	$Al^{IV}$	$Al^{VI}$
P	94%	6%	97%	3%
DA-90	96%	4%	98%	2%
DS-85	89%	11%	92%	8%

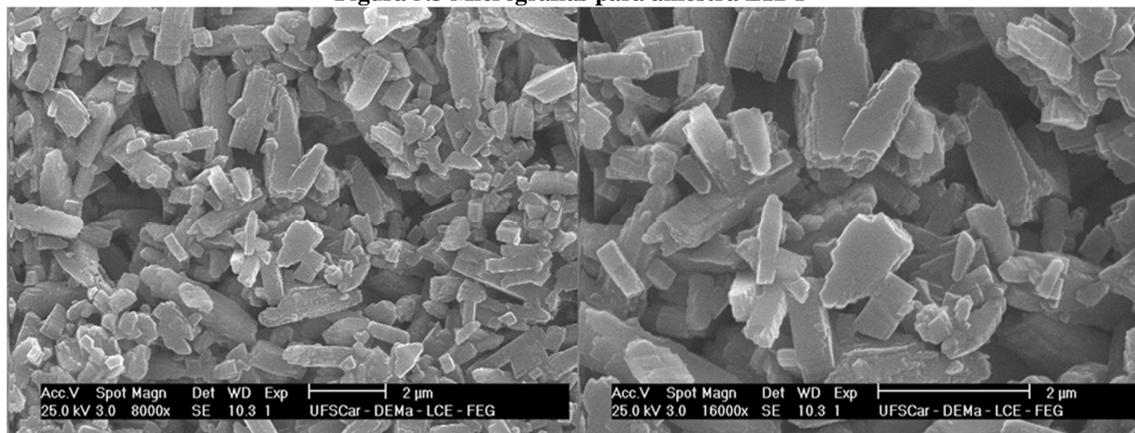
Fonte: acervo pessoal

Por outro lado, a proporção de alumínio com coordenação tetraédrica ( $Al^{IV}$ ) se reduz com a dessilicalização, conseqüentemente, gera mais alumínio extra-rede, concordando com os resultados de DRX, onde as amostras apresentaram menor cristalinidade. Por esse motivo, o método de dessilicalização com NaOH é bastante eficiente na degradação da estrutura zeolítica que resulta na formação de mesoporos (JUNG; PARK; SEO, 2005; MOCHIZUKI et al., 2012; YOU; PARK, 2014)

### 5.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

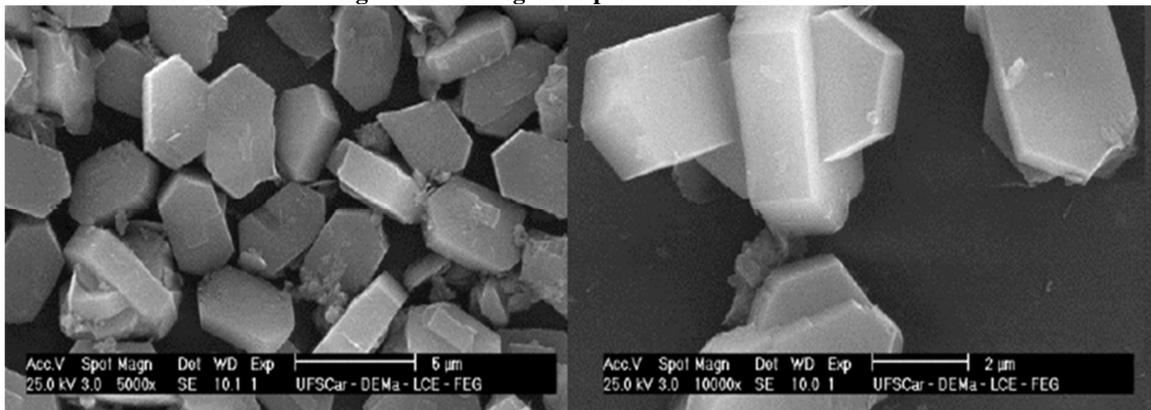
A Figura 5.3 e Figura 5.4 mostram as micrografias das zeólitas Z12-P e Z23-P, respectivamente. Observa-se que para ambos os grupos, os cristais estão relativamente isolados. Para amostra Z12-P, os cristais possuem diferentes tamanhos, variando entre 1 e 4  $\mu m$  e não apresentando uma forma definida. Por outro lado, os cristais da amostra Z23-P apresentam forma bem definida e com tamanhos mais homogêneos, os quais variam entre 4 e 6  $\mu m$ . As duas morfologias encontradas são comuns para zeólitas ZSM-5 (ZHANG et al., 2012).

**Figura 5.3 Micrografias para amostra Z12-P**



Fonte: acervo pessoal

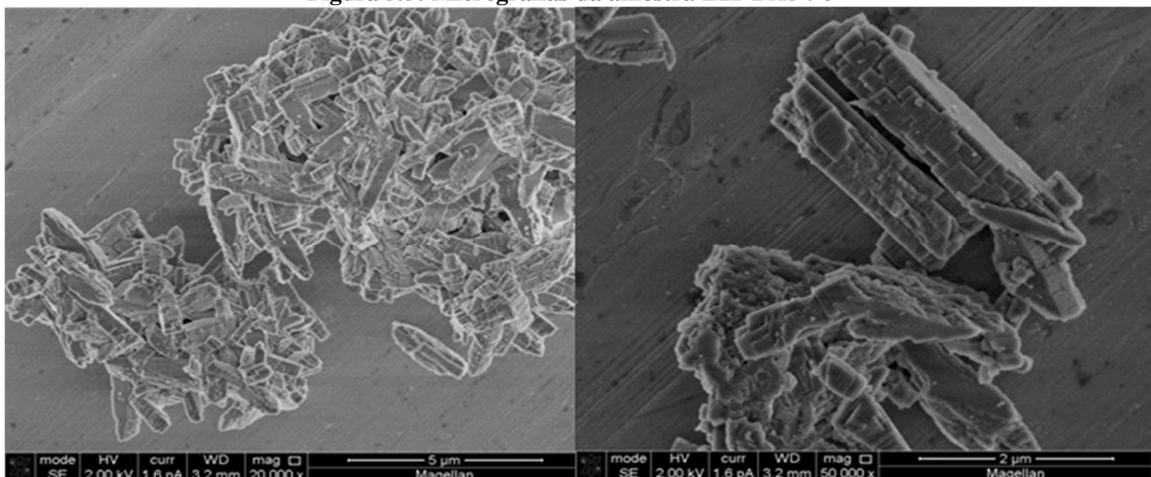
**Figura 5.4 Micrografias para amostra Z23-P**



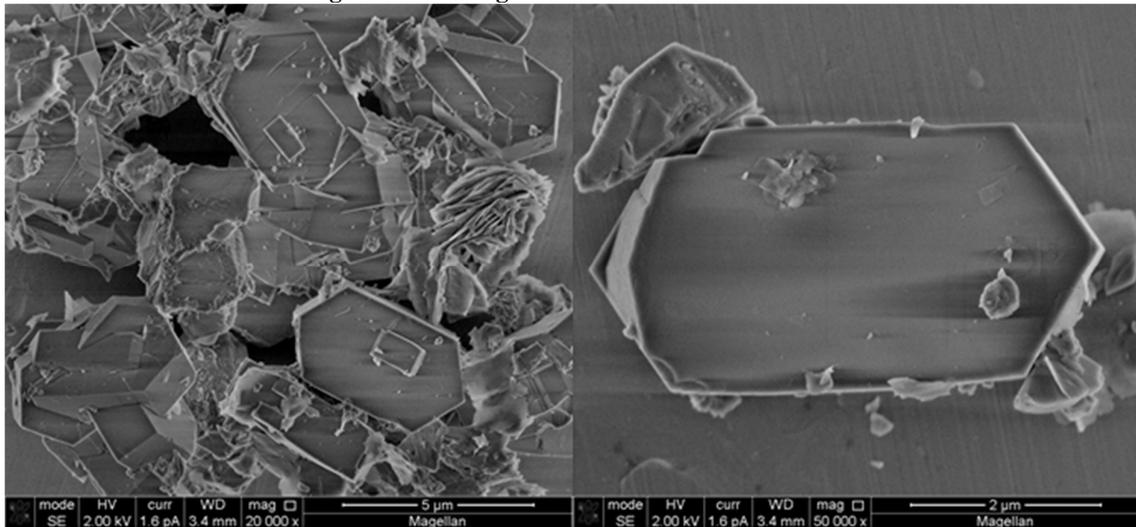
Fonte: acervo pessoal

As amostras desaluminizadas não apresentaram alterações significativas na morfologia independente da razão Si/Al da zeólita de partida. As Figura 5.5 e Figura 5.6 mostram respectivamente, as micrografias das amostras Z12-DA5-90 e da Z23-DA5-90, as quais sofreram o tratamento ácido mais severo. Pode-se observar que o tratamento ácido tende a aglomerar os cristais das zeólitas em ambas séries, porém não é observado nenhuma fratura nos sólidos.

**Figura 5.5: Micrografias da amostra Z12-DA5-90**

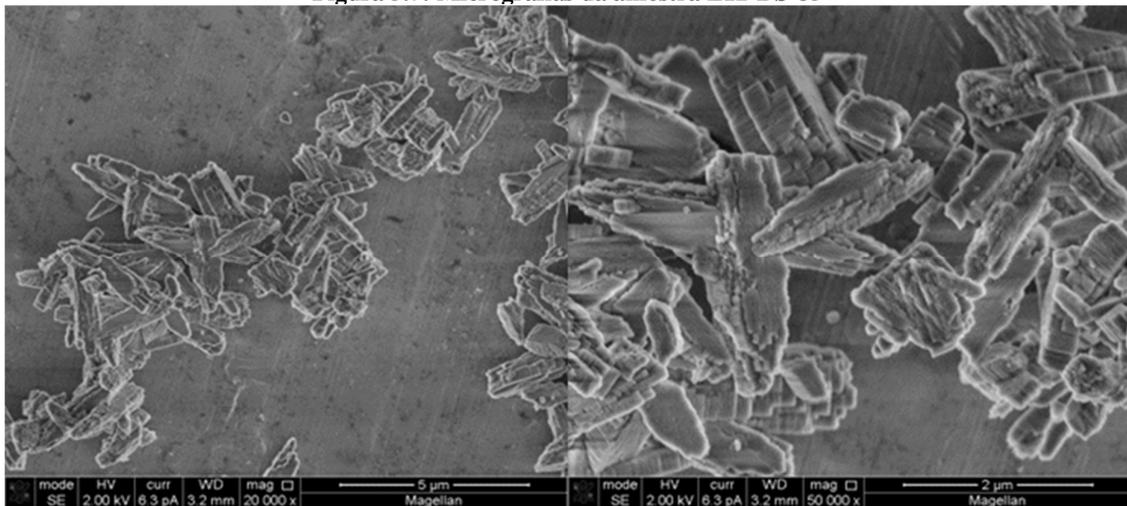


Fonte: acervo pessoal

**Figura 5.6: Micrografias da amostra Z23-DA5-90**

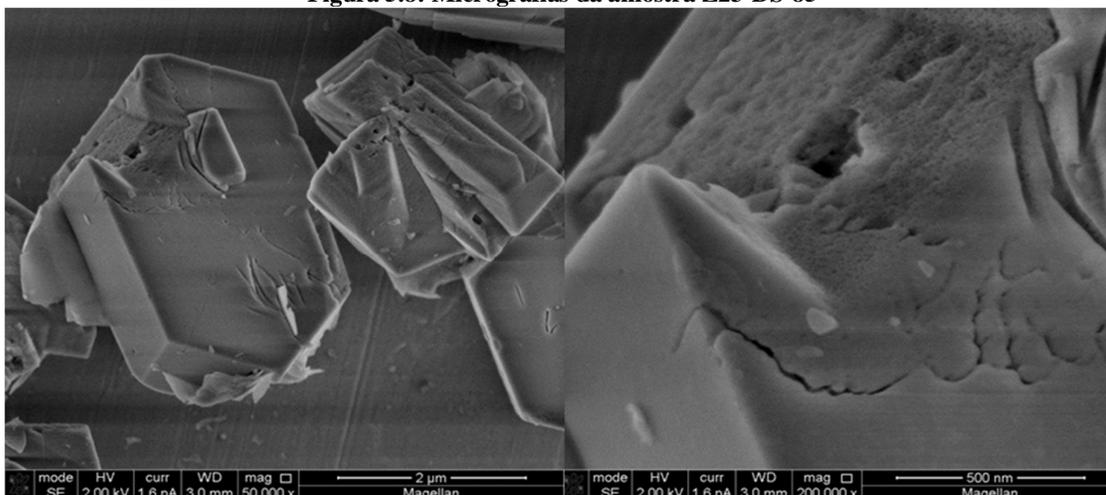
Fonte: acervo pessoal

A Figura 5.7 e Figura 5.8 mostram respectivamente zeólitas Z12-DS-85 e Z23-DS-85, as quais foram dessilicalizadas de maneira mais severa. Observa-se que assim como na desaluminização, na dessilicalização não são observadas alterações significativas para a amostra Z12-DS-85. Entretanto, para amostra Z23-DS-90, pode-se identificar fraturas nos cristais e deformações texturais nessas regiões.

**Figura 5.7: Micrografias da amostra Z12-DS-85**

Fonte: acervo pessoal

Figura 5.8: Micrografias da amostra Z23-DS-85



Fonte: acervo pessoal

## 5.4 Espectrometria de emissão atômica por plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

A Tabela 5.3 e Tabela 5.4 apresentam os resultados de análise química das série Z12 e da série Z23 respectivamente.

Para ambas as séries foram verificados um elevado grau de troca iônica, entretanto, foi observado que as zeólitas desaluminizadas apresentaram um menor teor de Na que as zeólitas padrão e dessilicalizadas de sua respectiva série. Esse resultado é decorrente ao reagente de troca iônica utilizado. Para as amostras desaluminizadas, foi utilizado o íon  $\text{H}_3\text{O}^+$  que possui raio iônico 0,150 nm (raio hidratado 0,282 nm) e para as zeólitas padrão e dessilicalizadas, foi realizada com íon  $\text{NH}_4^+$  com raio iônico de 0,148 nm (raio hidratado 0,331 nm) (NIGHTINGALE, 1959). Segundo Chu e Dwyer (1983), a seletividade  $\text{H}_3\text{O}^+$  é superior ao íon  $\text{NH}_4^+$  na troca iônica com a zeólita NaZSM-5, sendo esse fenômeno justificado pela elevada razão Si/Al das zeólitas ZSM-5, a qual proporciona um campo aniônico de baixa intensidade para o tetraedro  $(\text{AlO}_4)^-$  que favorece a seletividade dos íons com maior raio iônico e menor caráter hidrófilo (menor raio hidratado).

Como esperado, as zeólitas desaluminizadas apresentaram uma tendência na redução no teor de Al quando comparadas com as zeólitas padrão e dessilicalizadas, o que, conseqüentemente, aumentou a razão Si/Al destas amostras. Já a dessilicalização, que remove preferencialmente o Si da estrutura, foi observado uma redução na razão Si/Al somente na zeólita tratada sob temperatura de 85 °C, mostrando mais uma vez a influência da temperatura nesse tipo de tratamento.

**Tabela 5.3 Análise química global das zeólitas da série Z12.**

Amostras	Z12		
	Al%(m/m)	Na%(m/m)	Si/Al
Comercial	3,49	3,30	11,50
P	3,24	0,41	12,41
DA2-25	2,91	0,27	13,55
DA2-90	2,52	0,26	14,70
DA5-25	2,94	0,26	12,96
DA5-90	2,64	0,15	14,60
DS-65	3,65	0,46	12,37
DS-85	3,53	0,32	10,37

Fonte: acervo pessoal

**Tabela 5.4 Análise química global das zeólitas da série Z23.**

Amostras	Z23		
	Al%(m/m)	Na%(m/m)	Si/Al*
Comercial	1,78	1,90	22,31
P	1,87	0,20	21,60
DA2-25	1,70	0,16	24,55
DA2-90	1,64	0,13	24,94
DA5-25	1,77	0,10	22,32
DA5-90	1,49	0,13	25,68
DS-65	1,79	0,24	21,42
DS-85	2,07	0,29	19,46

Fonte: acervo pessoal

## 5.5 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas para as zeólitas ZSM-5 padrão e para as amostras desaluminizadas e dessilicalizadas de modo mais severo. O objetivo desta análise foi verificar se haveria alguma variação entre a razão Si/Al global e superficial nas amostras. A análise completa de cada amostra está apresentada no APÊNDICE-A.

A Tabela 5.5 mostra a concentração atômica, calculada pelo software CASAXPS, de cada elemento para as amostras analisadas, assim como sua respectiva razão Si/Al. Como esperado, para ambas as séries, as amostras desaluminizadas, por remover o Al da estrutura cristalina, apresentaram um aumento na razão Si/Al. Por outro lado, as amostras dessilicalizadas tiveram uma redução na razão Si/Al devido a remoção do silício.

Tabela 5.5 Concentrações atômicas de Al e Si calculadas por XPS.

% atômica	Amostra					
	Z12-P	Z12-DA5-90	Z12-DS-85	Z23-P	Z23-DA5-90	Z23-DS-85
Si	35,87	36,56	34,71	38,88	37,61	35,52
Al	3,06	2,29	3,59	1,67	1,33	2,37
Si/Al	11,72	15,96	9,67	23,28	28,28	14,99

Fonte: acervo pessoal

Comparando os resultados da razão Si/Al da tabela acima com os resultados da Tabela 5.3 e Tabela 5.4, conclui-se que tanto o tratamento ácido quanto o básico acontece preferencialmente na camada mais externa da zeólita, como observado também por Andera et al., (1985) e Ogura et al., (2001). Para ambas as séries, as zeólitas desaluminizadas apresentaram uma maior razão Si/Al no XPS que no ICP, por outro lado, nas zeólitas dessilicalizadas o resultado do XPS foi inferior ao ICP.

## 5.6 Dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH<sub>3</sub>)

O número de sítios ácidos para as zeólitas ZSM-5 padrão e tratadas foi determinado por dessorção de amônia à temperatura programada. A acidez foi obtida em micro-mol de NH<sub>3</sub> por grama de catalisador e definiu-se a força dos sítios ácidos em função da temperatura de dessorção da amônia como: fracos ( $T_{\max} \leq 250^{\circ}\text{C}$ ), médios ( $250^{\circ}\text{C} < T_{\max} < 350^{\circ}\text{C}$ ) e fortes ( $T_{\max} \geq 350^{\circ}\text{C}$ ) (CARVALHO; URQUIETA-GONZALEZ, 2015). Como mencionado na sessão 4.3.6, essa técnica não permite identificar qual a natureza do sítio ácido, Brønsted ou Lewis, podendo existir ambos a altas e baixas temperaturas de dessorção de amônia. Logo, obteve-se somente informações referentes à quantidade total e a força ácida desses sítios.

Verifica-se na Tabela 5.6 que as amostras da série Z12 desaluminizadas apresentaram um valor total de sítios ácidos superior ao encontrado para o material padrão, principalmente nos sítios ácidos fortes. Na Figura 5.9 observa-se de maneira mais clara esse comportamento pelas curvas de DTP-NH<sub>3</sub>. Nessa figura, identifica-se que as amostras dessilicalizadas dessa mesma série apresentaram um perfil mais próximo ao da zeólita padrão.

As propriedades ácidas da série Z23, como mostra a Tabela 5.7, são semelhantes à série Z12, com exceção da DS-85, a qual apresentou uma quantidade de sítios inferior ao da amostra padrão, com redução no número dos sítios ácidos fortes. Esse comportamento é justificado devido a maior relação Si/Al=23 que, segundo Groen (2007), a

extração de Si é mais intensa em tratamentos com temperaturas elevadas e pode danificar a estrutura do material e levar a extração também do Al, que é responsável pela formação dos sítios ácidos.

**Tabela 5.6** Quantificação da força ácida para as zeólitas da série Z12.

Amostras	Números de Sítios Ácidos ( $\mu\text{mol/g}$ )				Razão Fortes/(Médio+Fracos)
	Total	Fracos (120-250°C)	Médios (250-350°C)	Fortes (>350°C)	
Z12-DA2-25	1637	647	375	615	0,60
Z12-DA2-90	1592	613	364	615	0,63
Z12-DA5-25	1550	581	352	617	0,66
Z12-DA5-90	1575	596	365	614	0,64
Z12-DS-65	1435	642	379	414	0,41
Z12-DS-85	1324	569	370	385	0,41

Fonte: acervo pessoal

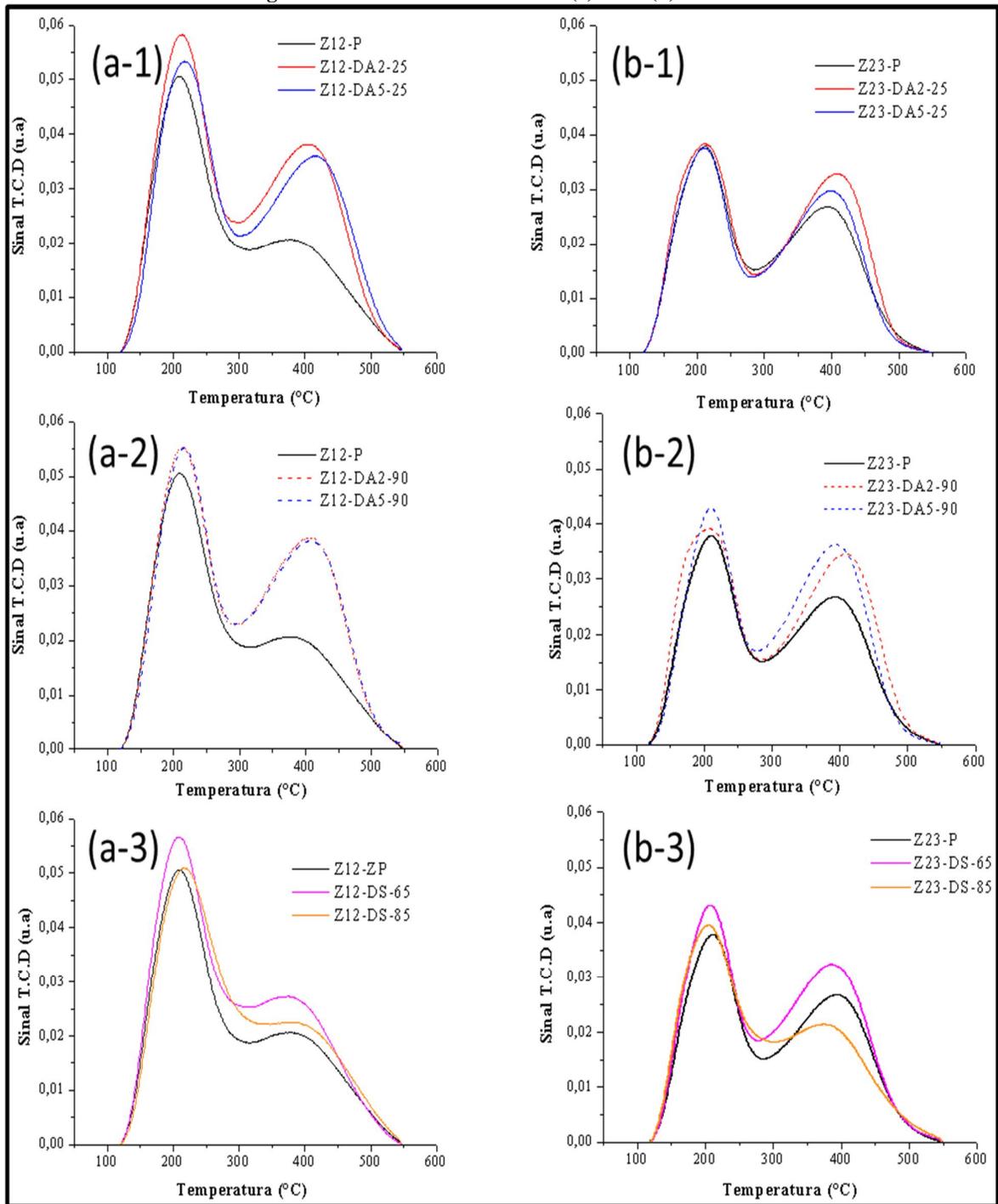
**Tabela 5.7** Quantificação da força ácida para as zeólitas da série Z23.

Amostras	Números de Sítios Ácidos ( $\mu\text{mol/g}$ )				Razão Fortes/(Médio+Fracos)
	Total	Fracos (120-250°C)	Médios (250-350°C)	Fortes (>350°C)	
Z23-DA2-25	1080	415	225	440	0,69
Z23-DA2-90	1160	415	225	520	0,81
Z23-DA5-25	1110	420	262	428	0,63
Z23-DA5-90	1135	404	243	488	0,75
Z23-DS-65	1130	440	276	414	0,58
Z23-DS-85	963	429	247	287	0,42

Fonte: acervo pessoal

Uma justificativa para maior quantidade de sítios ácidos fortes na zeólitas dasaluminizadas está relacionada com o tipo de tratamento feito. Além da lixiviação ácida, preferencialmente, extrair os átomos de Al das camadas mais externas, como confirmado nos resultados de ICP e XPS, esse tratamento também remove os Al extra-rede, como observado nos resultados de RMN, os quais podem bloquear os microporos da zeólita (KUMAR et al., 2000). Com o desbloqueio dos microporos, os sítios ácidos internos ficam mais expostos, os quais, segundo Kim et al. (2012), são relativamente mais fortes que os sítios externos.

Figura 5.9 Curvas de TPD-Amônia (a)Z12 e (b)Z23.

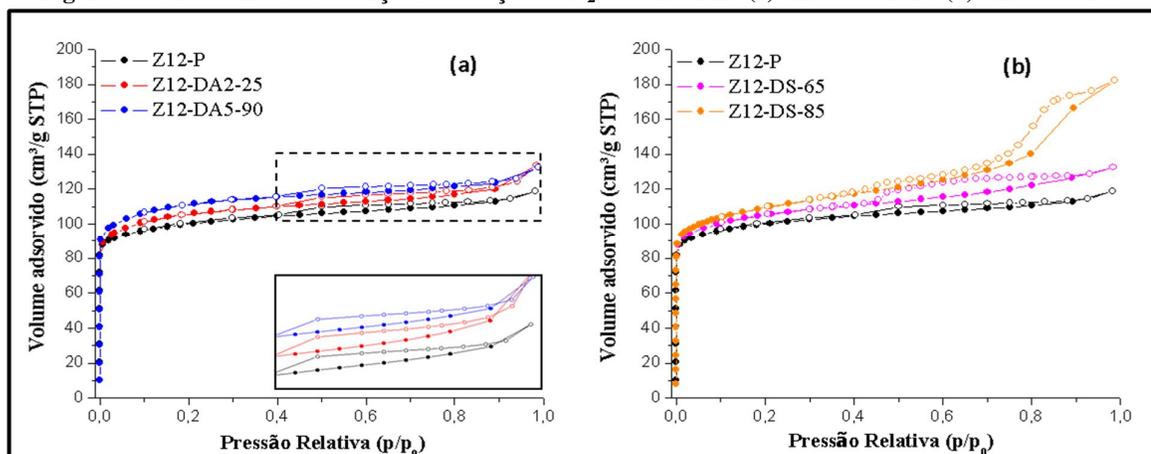


Fonte: acervo pessoal

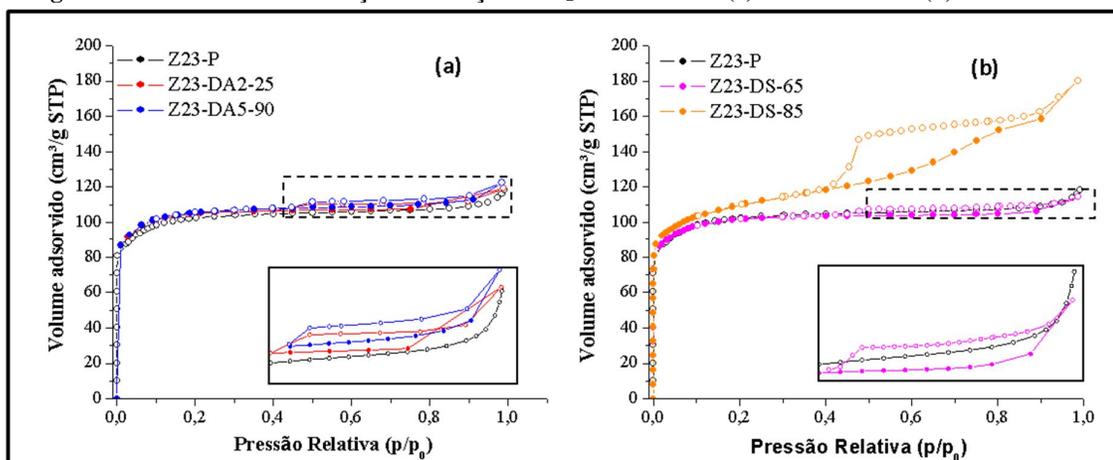
## 5.7 Fisissorção de nitrogênio

A Figura 5.10 e Figura 5.11 mostram as isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  das amostras da série Z12 e Z23 respectivamente. Observa-se que ambas as séries, as amostras padrão, todas DA e as DS-65 apresentaram isotermas do tipo I (SING, 1985), a qual apresenta uma adsorção muito grande em pressões relativas ( $p/p_0$ ) inferiores a 0,02, indicando o preenchimento dos microporos com adsorção limitada em pressões mais elevadas. Esses resultados demonstraram que não houve alterações significativas na estrutura zeolítica microporosa com as condições de tratamento utilizadas, mantendo assim a característica microporosa típica da ZSM-5. Entretanto, essas amostras também apresentam uma pequena histerese entre pressões relativas de 0,45 a 0,90, indicando a formação de mesoporos (BAI et al., 2009). Somente as amostras Z12 e Z23-DS-85 apresentaram claramente uma combinação das isotermas do tipo I e IV, sendo que essa última apresenta uma significativa histerese em pressões relativas maiores que 0,4, resultante da condensação capilar nos mesoporos intracristalinos dos materiais (ROUQUEROL et al., 1994). Portanto, a extração de Si com o tratamento básico a 85°C para ZSM-5 é bastante eficiente na geração de mesoporos, o que gerou uma redução da cristalinidade do material como mostraram os resultados de D.R.X (seção 5.1). (GROEN; MOULIJN; PÉREZ-RAMÍREZ, 2007).

Figura 5.10: Isotermas de adsorção /dessorção de  $N_2$  da série Z12: (a) amostras DA e (b) amostras DS.



Fonte: acervo pessoal

Figura 5.11 Isotermas de adsorção /dessorção de N<sub>2</sub> da série Z23: (a) amostras DA e (b) amostras DS.

Fonte: acervo pessoal

Na Tabela 5.8 e Tabela 5.9 encontram-se as propriedades texturais das zeólitas analisadas das série Z12 e Z23 respectivamente. Verifica-se que as amostras DA e a amostra DS-65, para ambas séries, apresentam propriedades texturais similares à zeólita padrão, sendo observado um leve aumento no volume de microporos para as amostras desaluminizadas. Esse fenômeno indica que, como observado nos resultados de <sup>27</sup>Al-RMN, o tratamento ácido nas condições utilizadas pode remover o alumínio extra-rede que bloqueia os canais microporosos da zeólita, o que não acontece com as amostras DS-65 que possui uma maior porcentagem de átomos de alumínio com coordenação octaédrica (Tabela 5.2) (BAI et al., 2009). Observa-se também que as amostras DA da série Z23 apresentaram uma área externa inferior a zeólita padrão, enquanto a série Z12 ocorreu um leve aumento nesse valores. Esse fato é justificado pela maior concentração átomos de Al da série Z12, o que deixa o material mais sensível ao tratamento ácido, principalmente nas regiões mais externa sendo esse mesmo efeito identificado por Bai et al., (2009).

As amostras Z12 e Z23-DS-85 apresentaram resultados diferenciados das outras zeólitas. Nas Tabela 5.8 e Tabela 5.9 pode-se verificar que houve um aumento significativo na área externa e no volume de mesoporos, por outro lado, observa-se uma aparente redução no volume de microporos devido a degradação parcial da estrutura do sólido e formação de mesoporosidade (MOCHIZUKI et al., 2012; ZHAO et al., 2008). Essas propriedades resultaram em menor cristalinidade para essas amostras como já mostrado nos resultados de D.R.X (Tabela 5.1).

Tabela 5.8 Propriedades texturais das zeólitas da série Z12.

Amostras	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)		Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g)		
	Externa <sup>a</sup>	Microporos <sup>a</sup>	Total <sup>b</sup>	Microporos <sup>a</sup>	Mesoporos
Z12-P	85	257	0,184	0,113	0,071
Z12-DA2-25	93	269	0,198	0,123	0,075
Z12-DA5-90	96	285	0,214	0,130	0,084
Z12-DS-65	100	248	0,205	0,119	0,086
Z12-DS-85	125	251	0,282	0,110	0,172

Fonte: acervo pessoal a-Método t-Plot b-Volume Adsorvido em P/P0 =0,99

Tabela 5.9 Propriedades texturais das zeólitas da série Z23.

Amostras	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)		Volume de Poros (cm <sup>3</sup> /g)		
	Externa <sup>a</sup>	Microporos <sup>a</sup>	Total <sup>b</sup>	Microporos <sup>a</sup>	Mesoporos
Z23-P	89	229	0,180	0,124	0,056
Z23-DA2-25	68	292	0,184	0,132	0,052
Z23-DA5-90	72	289	0,189	0,131	0,058
Z23-DS-65	89	272	0,177	0,123	0,054
Z23-DS-85	141	238	0,278	0,108	0,170

Fonte: acervo pessoal a-Método t-Plot b-Volume Adsorvido em P/P0 =0,99

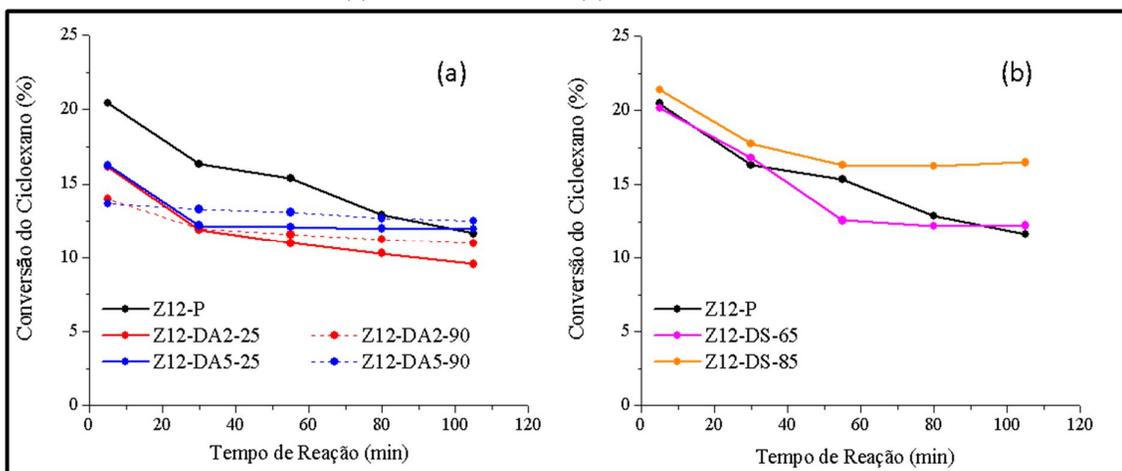
## 5.8 Testes Catalíticos

Nesta seção, serão apresentados os resultados da transformação do cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas ZSM-5 padrão, desaluminizadas e dessilicalizadas.

### 5.8.1 Transformação do Cicloexano (CH)

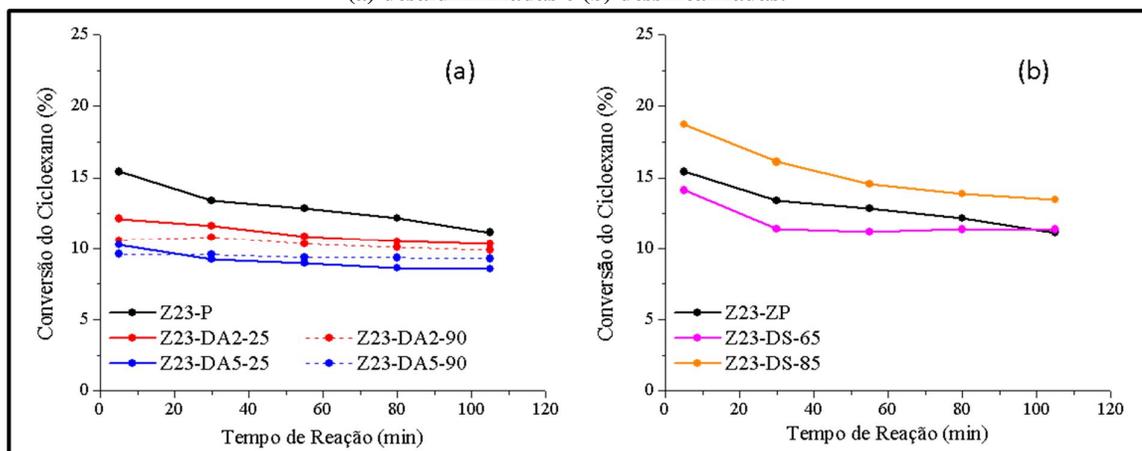
Uma série de fatores é responsável pela conversão de um reagente, dentre eles tem-se as propriedades físicas e químicas do catalisador. Assim, para que sejam avaliadas somente essas propriedades, os testes foram realizados nas mesmas condições de operação. Os valores de conversão foram calculados de acordo com a equação 4-1. Na Figura 5.12 e Figura 5.13 estão apresentadas as curvas de conversão em função do tempo para as zeólitas estudadas das séries Z12 e Z23, respectivamente.

**Figura 5.12** Conversão do cicloexano sobre as zeólitas da série Z12: (a) desaluminizadas e (b) dessilicalizadas.



Fonte: acervo pessoal

**Figura 5.13** Conversão do cicloexano sobre as zeólitas da série Z23: (a) desaluminizadas e (b) dessilicalizadas.



Fonte: acervo pessoal

Através dessas curvas, observa-se que as zeólitas da série Z12 (Figura 5.12) apresentaram maiores conversões que seu respectivo par da série Z23 (Figura 5.13). Como nas reações de abertura de anel, isomerização e craqueamento os sítios ácidos são responsáveis pela atividade catalítica, esse comportamento já era esperado, pois as zeólitas da série Z12 partem de uma zeólita com uma menor razão Si/Al, levando à formação de um maior número de sítios ácidos (Tabela 5.6) quando comparados com as zeólitas da série Z23 (Tabela 5.7).

Como no craqueamento catalítico industrial o processo ocorre em 3 segundos dentro do *riser*, foi realizado um ajuste exponencial nas curvas de conversão com objetivo de avaliar a conversão inicial em tempo zero. Os parâmetros utilizados para ajuste das curvas se

encontram no apêndice B. Na Tabela 5.10 verifica-se as conversões iniciais encontradas para todas as amostras estudadas. Essa mesma tabela apresenta a estabilidade (Equação 4-5) das amostras, onde quanto menor o valor de  $\Delta_{\text{estab}}$ , mais estável a amostra.

**Tabela 5.10 Conversão do cicloexano (tempo 0) e estabilidade das amostras estudadas.**

Amostras	Z12		Z23	
	Conversão ( $t_0$ )	$\Delta_{\text{estab}}$	Conversão ( $t_0$ )	$\Delta_{\text{estab}}$
P	21,0%	0,45	15,7%	0,29
DA2-25	17,4%	0,44	12,3%	0,16
DA2-90	14,6%	0,25	10,8%	0,08
DA5-25	19,8%	0,40	10,5%	0,19
DA5-90	13,7%	0,09	9,6%	0,04
DS-65	21,7%	0,43	17,2%	0,34
DS-85	23,0%	0,28	19,5%	0,21

Fonte: acervo pessoal

Pode-se observar na Tabela 5.10, que as amostras DA para ambas séries apresentaram conversões inferiores que sua respectiva amostra padrão, apesar da maior quantidade de sítios ácidos (Tabela 5.6 e Tabela 5.7). Esses resultados estão coerentes com a literatura, pois o cicloexano possui um diâmetro cinético de 0,60 nm e o maior tamanho de poros da ZSM-5 é de 0,53 x 0,56 nm, logo, as reações acontecem preferencialmente nos sítios externos (KARGE, 2001). Como verificado na análise de XPS, o tratamento ácido nas zeólitas estudadas levaram um aumento na razão Si/Al nas áreas mais externas (ANDÉRA et al., 1985; NAMBA; INAKA; YASHIMA, 1986) que, conseqüentemente, reduziu a acidez da camada superficial mais externa.

Observa-se na Tabela 5.10, que as zeólitas ZSM-5 dessilicalizadas apresentaram conversão em tempo zero superior à amostra padrão de sua respectiva série. Isso pode ser atribuído à maior densidade de sítios ácidos resultante da diminuição da relação Si/Al do sólido devido dessilicalização, sendo esses resultados verificados na análise de ICP e XPS (Tabela 5.3, Tabela 5.4 e Tabela 5.5). Outro fator a considerar é o efeito positivo do aumento da área externa observado nas amostras Z12 e Z23-DS-85 resultante do aumento no volume de mesoporos (Tabela 5.8 e Tabela 5.9) que melhora a difusão de cicloexano e seus produtos de craqueamento (MOCHIZUKI et al., 2012; OGURA et al., 2001). Esse resultado mostra o impacto da criação de mesoporos, pois, como se observa na Tabela 5.7, a amostra Z23-DS-85 apresentou menor quantidade de sítios ácidos que as amostras DA porém apresentou maior conversão.

Com relação à estabilidade das zeólitas estudadas, verifica-se na Tabela 5.10 que as zeólitas DA são mais estáveis que a amostra padrão e as DS dentro de cada série. Isso se explica pela possibilidade de formação preferencial de coque na área externa dos cristais (URATA; FURUKAWA; KOMATSU, 2014), e como verificado nos resultados de ICP e XPS, as amostras DA apresentaram um aumento na razão Si/Al, sendo mais acentuado nas camadas externas. Também, verifica-se que as amostras da série Z23 são mais estáveis que seu respectivo par da série Z12. Esse comportamento ocorre devido a maior razão Si/Al da série Z23 que, segundo Yamaguchi et al. (2014), leva a uma menor formação de coque na superfície. Pode-se verificar a comprovação desse comportamento pela menor redução dos sítios ácidos totais das zeólitas da série Z23 com seu respectivo par da série Z12 como mostra a Tabela 5.11.

Como forma de analisar a origem da desativação durante o a transformação do cicloexano, foi realizada a análise de DTP-NH<sub>3</sub> para amostras P, DA5-90 e DS-85 de cada série após a corrida catalítica. A Tabela 5.11 mostra a porcentagem de redução de sítios ácidos para cada amostra após 105 minutos de reação. (As curvas de DTP-NH<sub>3</sub> e a quantificação dos sítios após as reações se encontram no apêndice C).

**Tabela 5.11 Porcentagem de redução de sítios ácidos após 105 minutos de reação durante transformação do cicloexano.**

Amostras	Sítios ácidos totais (μmol/g)			
	Total	Sítios Fracos	Sítios Médios	Sítios Fortes
Z12-P	29%	25%	20%	43%
Z12-DA5-90	15%	10%	10%	24%
Z12-DS-85	13%	6%	12%	26%
Z23-P	15%	15%	3%	22%
Z23-DA5-90	11%	6%	3%	19%
Z23-DS-85	9%	7%	5%	16%

Fonte: acervo pessoal

Na Tabela 5.11 verifica-se também que a maior redução acontece nos sítios ácidos fortes que, de acordo com Groen, Mouljin e Péres-Ramírez (2005), são os principais responsáveis pela atividade ácida da zeólita ZSM-5 durante as reações que ocorrem na transformação de HCs.

O cicloexano apresenta reatividade frente aos sítios ácidos idêntica em todas suas ligações C-C e C-H, sendo considerada uma molécula interessante para ser estudada nas suas reações de transformação sobre sítios ácidos. Os resultados apresentados no Quadro 5-1

mostram os produtos formados durante a transformação do CH. Observa-se que os produtos são resultantes da abertura do anel, isomerização, desidrogenação e craqueamento, assim como as etapas de isomerização e desidrogenação do cicloexano. Em alguns casos se verificou a formação de 1,1-metil-etil-ciclobutano em tempos de reações mais longos. Não houve variação no tipo de produtos formados com o tratamento realizado na zeólita padrão, mas sim, pequenas variações no rendimento e seletividade dentre esses produtos.

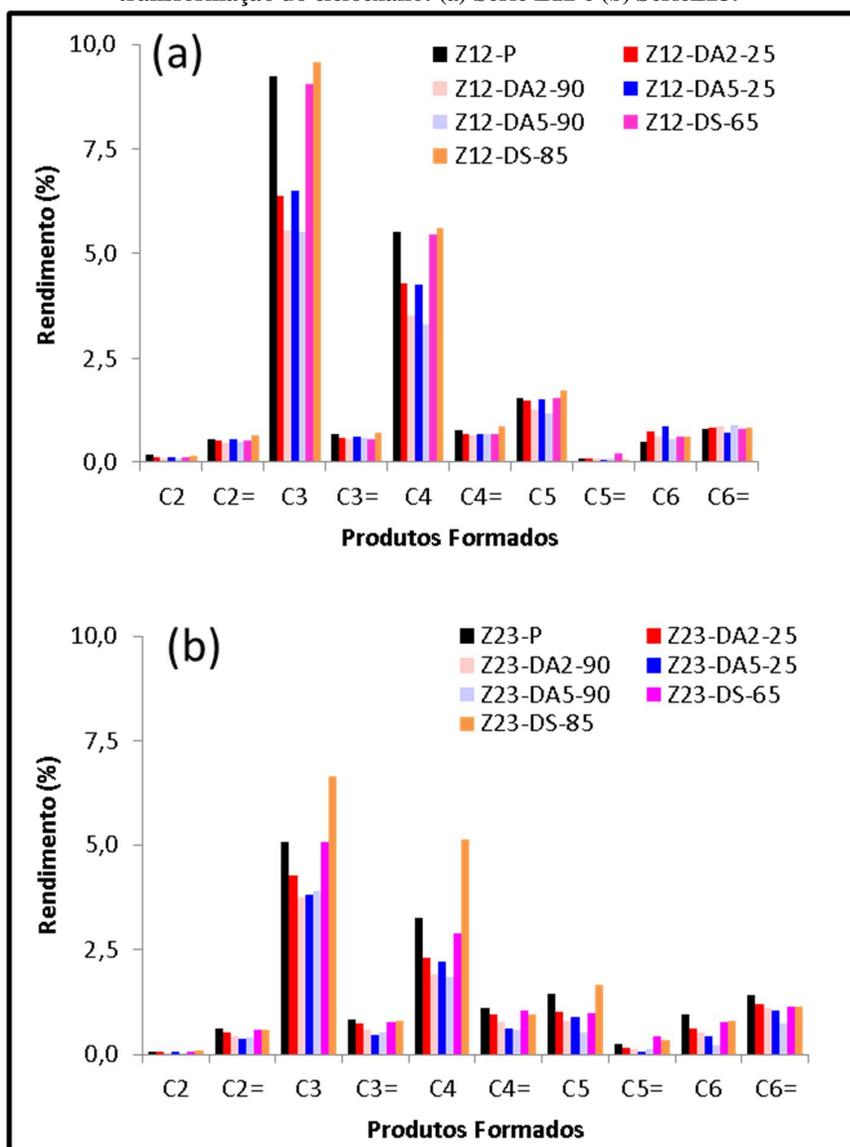
**Quadro 5-1 Produtos gerados na transformação do CH sobre as zeólitas utilizadas no estudo.**

C2	Etano
C2=	Etileno
C3	Propano
C3=	Propeno
C4	Isobutano Butano
C4=	Butenos
C5	Ciclopentano 2 Metil-Butano Pentano 1,2-Dimetil-Ciclopropano
C5=	Ciclopenteno 2-Metil-1-Buteno
C6	Metil-Ciclopentano 3-Metil-Pentano Hexano
C6=	3-Metil-Ciclopenteno 1-Metil-Ciclopenteno
C7	1,1-Metil-Etil-Ciclobutano

Fonte: acervo pessoal

As Figura 5.14 (a) e (b) apresentam, respectivamente, os rendimento aos produtos do Quadro 5-1 das zeólitas da série Z12 e série Z23 no tempo de reação de 5 minutos. Avaliando a distribuição dos produtos, observa-se que tanto a zeólita ZSM-5 padrão, quantas as amostras tratadas, independente da série analisada, apresentam grandes rendimentos a propano e a butano, sendo estes, produtos de craqueamento. Na sequência, temos produto C5 e hidrocarbonetos C6, estes últimos, provenientes principalmente de reações de isomerização do ciclo de 6 carbonos para 5 átomos pela contração do cicloexano e formação do isômero metilciclopentano (ROSSINSKII; GAIRBEKOV; KHADZIEV, 1985).

Figura 5.14 Rendimentos de produtos Ci aos 5 minutos de reação durante transformação do cicloexano: (a) Série Z12 e (b) Série Z23.

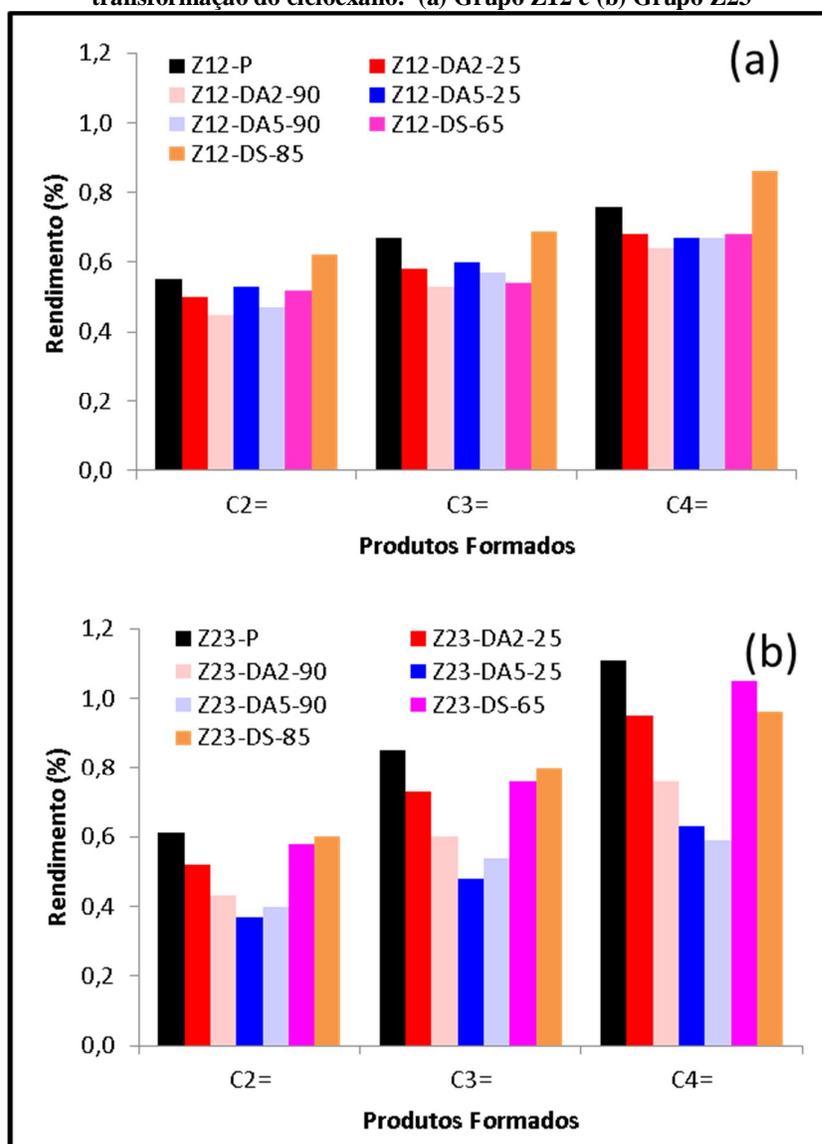


Fonte: acervo pessoal

As Figura 5.15-(a) e (b) destacam os resultados de rendimento a olefinas leves (C<sub>2</sub>=, C<sub>3</sub>= e C<sub>4</sub>=) para tempo de reação de 5 minutos, referentes as zeólitas da série Z12 e Z23, respectivamente. Observa-se na Figura 5.15-(a), que para série Z12, as zeólitas apresentaram rendimentos nessas olefinas muito próximos. Para a zeólita Z12-DS-85 os pequenos aumentos nos rendimentos podem ser atribuídos à maior presença de átomos de alumínio coordenados octoédricamente (Tabela 5.2), que podem gerar os sítios ácidos de Lewis, sendo que esses sítios favorecem o craqueamento de reações secundárias com formação de hexenos e pentenos, que ao sofrerem um novo craqueamento contribuem na formação de olefinas leves (YAN et al., 2003). Esse comportamento também foi observado

nas zeólitas dessilicalizadas durante o craqueamento de cargas típicas de FCC no trabalho de Zhao et al., (2008). Já para as zeólitas da série Z23, como mostra a Figura 5.15-(b), ocorreu uma redução no rendimento com a desaluminização à medida que a concentração da solução ácida e a temperatura de tratamento aumentaram na preparação das amostras. Esse fato pode estar relacionado à remoção preferencial do Al da área externa da zeólita quando comparada a composição global, como já verificado pelos dados de ICP e XPS, e pela pouca difusividade do reagente para o interior dos microporos do material, onde a formação de olefinas leves é favorecida (ZHAO et al., 2011).

**Figura 5.15: Rendimentos a olefinas leves com 5 minutos de reação durante transformação do cicloexano: (a) Grupo Z12 e (b) Grupo Z23**



Fonte: acervo pessoal

A Tabela 5.12 e Tabela 5.13 apresentam a variação da seletividade aos produtos nos tempos de reação de 5 e 105 minutos de todas amostras da série Z12. Pela análise dos resultados, verificam-se seletividades semelhantes para cada tipo de composto com predominância de hidrocarbonetos saturados com 3, 4 e 5 átomos de carbono. Verifica-se também que a seletividade a olefinas leves (C2=, C3= e C4=) das amostras DA apresentam uma tendência de maior seletividade no tempo inicial de 5 minutos comparados à amostra padrão. Esse fato é justificado pelo aumento da razão Si/Al, principalmente nas regiões externas, e devido a maior concentração de sítios ácidos fortes, como apresentados nos dados de DTP-NH<sub>3</sub> (Tabela 5.6), os quais em sua maioria podem ser do tipo Brønsted, sendo esses responsáveis pela formação das olefinas leves no interior dos microporos. Já as amostras DS, por apresentarem menor número de sítios ácidos fortes, apresentaram uma menor seletividade a olefinas leves que a zeólita padrão para o tempo de 5 minutos. Observa-se também que na maioria das amostras, com aumento do tempo de reação, ocorre uma redução nos produtos com 2, 3 e 4 átomos de carbono e um aumento para produtos de 5 e 6 átomos de carbonos. Esse comportamento ocorre devido ao aumento na concentração de coque na superfície do catalisador, o qual impede a entrada dos reagentes nos microporos da zeólita, aumentando assim as reações de transferência de hidrogênio na superfície do catalisador, favorecendo a formação de produtos mais pesados (CERQUEIRA et al., 2001).

**Tabela 5.12 Seletividades a produtos sobre as zeólitas da série das amostras Z12 desaluminizadas durante transformação do cicloexano.**

Amostra	P		DA2-25		DA2-90		DA5-25		DA5-90	
	5	105	5	105	5	105	5	105	5	105
<b>C2</b>	0,80	0,58	0,72	0,60	0,69	0,61	0,65	0,64	0,70	0,69
<b>C2=</b>	2,78	2,00	3,20	2,90	3,32	2,81	3,37	2,84	3,54	3,46
<b>C3</b>	46,76	41,41	40,73	36,67	40,86	39,03	41,34	39,75	41,53	40,81
<b>C3=</b>	3,39	3,21	3,71	3,65	3,91	3,56	3,81	3,53	4,29	4,08
<b>C4</b>	27,88	23,77	27,45	20,93	25,90	22,95	26,98	23,43	24,86	22,97
<b>C4=</b>	3,84	3,18	4,34	4,72	4,72	4,49	4,25	4,56	5,04	4,35
<b>C5</b>	7,68	10,04	9,40	9,63	9,26	9,85	9,47	9,65	8,73	9,50
<b>C5=</b>	0,46	1,89	0,51	1,08	0,59	1,04	0,32	0,86	0,68	1,74
<b>C6</b>	2,47	4,93	4,65	7,16	4,48	5,88	5,32	6,35	3,98	4,61
<b>C6=</b>	3,94	8,91	5,30	12,65	6,27	9,78	4,49	8,38	6,64	7,79
Conversão(%)	20,50	11,66	16,14	9,55	13,98	10,98	16,24	11,95	13,68	12,51

Fonte: acervo pessoal

**Tabela 5.13 Seletividades a produtos sobre as zeólitas da série das amostras Z12 dessilicalizadas durante transformação do cicloexano.**

Amostra	P		DS-65		DS-85	
	5	105	5	105	5	105
<b>T<sub>reação</sub>(min)</b>						
<b>C2</b>	0,80	0,58	0,57	0,47	0,63	0,58
<b>C2=</b>	2,78	2,50	2,67	2,18	2,50	2,88
<b>C3</b>	46,76	41,91	46,54	37,06	46,89	43,37
<b>C3=</b>	3,39	2,71	2,77	2,35	3,34	3,04
<b>C4</b>	27,88	23,77	27,95	23,00	27,18	25,05
<b>C4=</b>	3,84	3,68	3,49	3,35	3,16	3,94
<b>C5</b>	7,68	9,64	7,80	11,20	8,70	8,77
<b>C5=</b>	0,46	0,89	1,08	2,19	0,34	0,82
<b>C6</b>	2,47	4,93	3,12	6,52	2,94	4,89
<b>C6=</b>	3,94	8,41	4,00	10,23	4,12	6,66
<b>C7</b>				1,46		
<b>Conversão(%)</b>	20,45	11,66	20,14	12,24	21,37	16,49

Fonte: acervo pessoal

A Tabela 5.14 e Tabela 5.15 apresentam a seletividade a produtos em tempos de reação de 5 e 105 minutos na transformação de CH sobre as zeólitas da série Z23. Pela análise dos resultados, verificam-se seletividades semelhantes entre elas, houve uma predominância de hidrocarbonetos saturados com 3, 4, 5 átomos de carbono e um valor elevado de olefina C6=. Como já apresentado pela da série Z12, a seletividade a olefinas leves (C2=, C3= e C4=) nas amostras DA da série Z23 teve uma tendência de melhoria enquanto para zeólitas dessilicalizadas houve uma redução. Como já verificado para a série Z12, a série Z23 apresentou também, na maioria das amostras, uma redução nos produtos de 2, 3 e 4 átomos de carbono e um aumento para produtos de 5 e 6 átomos de carbono com o aumento do tempo de reação.

**Tabela 5.14 Seletividades a produtos sobre as zeólitas da série das amostras Z23 desaluminizadas durante transformação do cicloexano.**

Amostra	ZP		DA2-25		DA2-90		DA5-25		DA5-90	
	5	105	5	105	5	105	5	105	5	105
<b>T<sub>reação</sub>(min)</b>										
<b>C2</b>	0,50	0,47	0,47	0,46	0,54	0,58	0,56	0,56	0,52	0,62
<b>C2=</b>	4,05	4,02	4,39	4,26	4,16	4,05	4,20	3,48	4,47	3,77
<b>C3</b>	33,74	33,17	36,11	36,06	39,83	39,01	38,05	37,05	43,07	42,53
<b>C3=</b>	5,65	5,31	6,17	5,95	6,18	5,92	5,80	4,44	6,03	4,99
<b>C4</b>	21,75	19,75	19,49	18,94	20,06	10,14	19,50	19,99	20,69	21,43
<b>C4=</b>	7,37	7,99	8,02	7,53	7,84	7,06	7,30	6,00	7,59	5,77
<b>C5</b>	9,72	9,89	8,64	8,11	5,91	6,47	8,86	8,93	5,88	6,49
<b>C5=</b>	1,60	1,86	1,45	1,40	2,61	3,20	0,80	1,34	1,45	1,89
<b>C6</b>	6,29	6,59	5,14	5,83	3,76	4,33	4,38	5,90	2,07	3,32
<b>C6=</b>	9,33	11,04	10,13	11,46	9,11	9,75	9,55	12,31	8,24	9,19
<b>Conversão(%)</b>	15,42	11,48	12,13	9,89	10,62	9,27	10,27	8,54	9,21	9,27

Fonte: acervo pessoal

**Tabela 5.15** Seletividades a produtos sobre as zeólitas da série das amostras Z23 dessilicalizadas durante transformação do cicloexano.

Amostra	P		DS-65		DS-85	
	5	105	5	105	5	105
<b>T<sub>reacão</sub>(min)</b>						
C2	0,50	0,47	0,41	0,34	0,56	0,50
C2=	4,05	4,12	3,21	3,68	3,30	3,12
C3	33,74	33,97	36,77	32,72	36,51	33,61
C3=	5,65	4,81	5,51	4,67	4,40	3,96
C4	21,75	19,75	22,02	18,63	28,12	24,97
C4=	7,37	6,99	7,32	6,91	5,28	5,17
C5	9,72	9,69	7,45	9,19	9,11	9,27
C5=	1,60	2,36	3,28	3,72	1,92	2,75
C6	6,29	6,79	5,64	7,43	4,49	6,07
C6=	9,33	11,04	8,40	10,51	6,31	10,60
C7				2,20		
Conversão(%)	15,42	11,48	14,13	11,38	18,72	13,48

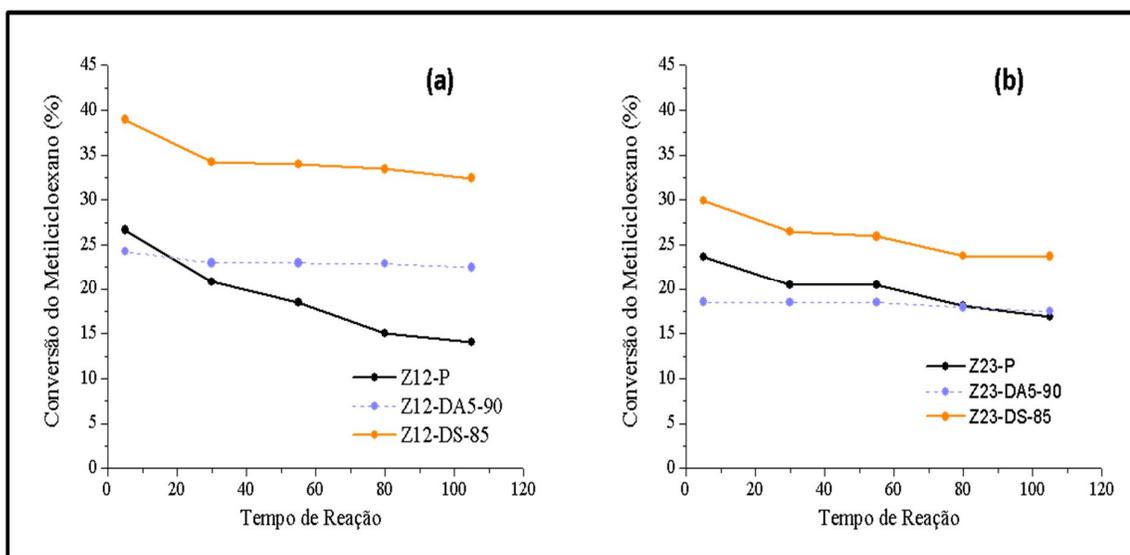
Fonte: acervo pessoal

### 5.8.2 Transformação do metilcicloexano

Para os testes catalíticos do metilcicloexano foram selecionadas as amostras padrão e as amostras que sofreram tratamento mais severo, que são DA5-90 e DS-85 de ambas séries.

As Figura 5.16-(a) e (b) apresentam as curvas de conversão de MCH em função do tempo sobre essas zeólitas.

**Figura 5.16** Conversão do MCH sobre algumas ZSM-5 das séries: (a) Z12 e (b) Z23.



Fonte: acervo pessoal

Da mesma maneira como feito para o CH, para as curvas de conversões do MCH foi realizado também um ajuste exponencial dos pontos com objetivo de avaliar a conversão inicial no tempo zero. Os parâmetros utilizados para ajuste das curvas encontra-se no apêndice B. Na Tabela 5.16 pode-se verificar as conversões iniciais e a estabilidade ( $\Delta_{\text{estab.}}$ ) (Equação 4-5) para as amostras estudadas. Observa-se que para ambas as séries, as amostras dessilicalizadas apresentaram valores maiores de conversão, seguidas na ordem as amostras padrão e amostras desaluminizadas. As amostras da série Z12, por possuir menor razão Si/Al, apresentaram maior conversão que seu respectivo par da série Z23. Entretanto, os valores de conversão alcançados para todas as amostras na transformação do MCH foram superiores aos obtidos pelo CH. Esse fenômeno se dá provavelmente pela presença do carbono terciário na molécula do metilcicloexano, que é mais susceptível ao ataque protônico dos sítios ácidos de Brønsted (MARTENS; JACOBS, 2001).

**Tabela 5.16 Conversão do metilcicloexano (tempo 0) e estabilidade das amostras estudadas.**

Amostras	Z12		Z23	
	Conversão ( $t_0$ )	$\Delta_{\text{estab}}$	Conversão ( $t_0$ )	$\Delta_{\text{estab}}$
P	27,9%	0,50	23,8%	0,29
DA5-90	24,7%	0,09	18,7%	0,07
DS-85	40,7%	0,23	30,6%	0,20

Fonte: acervo pessoal

Para as amostras testadas na transformação do MCH, também foi realizada a análise de DTP-NH<sub>3</sub> após 105 minutos de reação. Os resultados da redução de porcentagem dos sítios ácidos estão apresentados na Tabela 5.17. (As curvas de DTP-NH<sub>3</sub> e a quantificação dos sítios após as reações se encontram no apêndice C).

**Tabela 5.17 Porcentagem de redução de sítios ácidos após 105 minutos de reação durante transformação do metilcicloexano.**

Amostras	Sítios ácidos			
	Total	Sítios Fracos	Sítios Médios	Sítios Fortes
Z12-P	24%	19%	15%	38%
Z12-DA5-90	14%	9%	7%	24%
Z12-DS-85	12%	5%	10%	23%
Z23-P	18%	16%	6%	27%
Z23-DA5-90	12%	8%	1%	21%
Z23-DS-85	11%	10%	7%	19%

Fonte: acervo pessoal

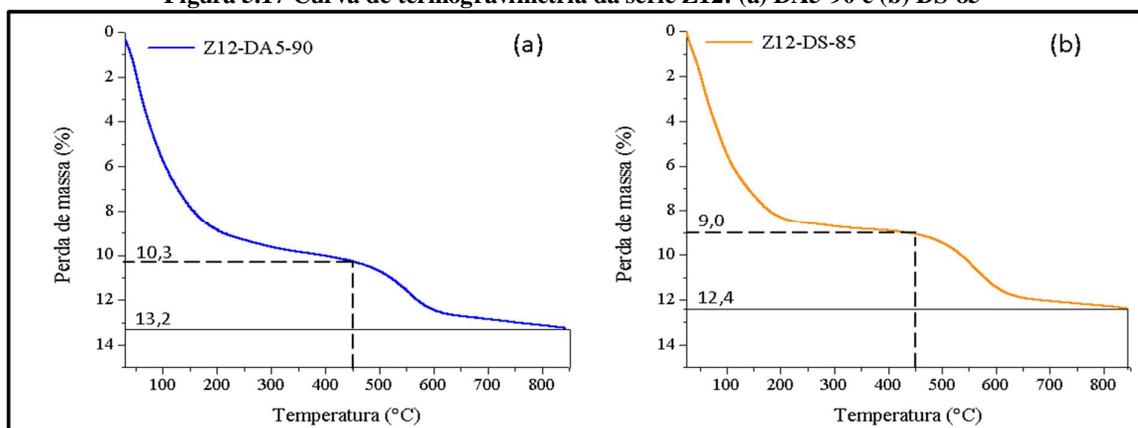
Identifica-se na Tabela 5.17 que, assim como na transformação do ciclohexano, na transformação do metilciclohexano, as amostras da série Z12 apresentaram maior redução total de sítios ácidos devido a menor razão Si/Al (YAMAGUCHI et al., 2014). Nesta mesma tabela, pode-se verificar que a maior redução é a de sítios ácidos fortes em ambas séries.

A maior estabilidade, independente do grupo, como mostrado a Tabela 5.16, foram das amostras DA. Como mencionado anteriormente, isso ocorre em virtude do aumento da razão Si/Al da superfície externa do material, o qual possibilita uma baixa formação de coque nessa superfície (CASTAÑO et al., 2011).

Como objetivo de quantificar o coque formado na superfície da zeólita ZSM-5, foi realizado o teste de termogravimetria para as amostras desativadas DA5-90 e DS-85 de ambas as séries após 105 min de reação durante a transformação do metilciclohexano. Considerou-se que a perda de massa até 450°C foi atribuída à eliminação de água, produtos voláteis e decomposição de compostos orgânicos ocluídos nos microporos das amostras e que a perda entre 450°C e 850°C é referente ao coque depositado na superfície da zeólita (BIBBY et al., 1986). A Figura 5.17 e Figura 5.18 mostram a relação da perda de massa com a elevação da temperatura das séries Z12 e Z23 respectivamente.

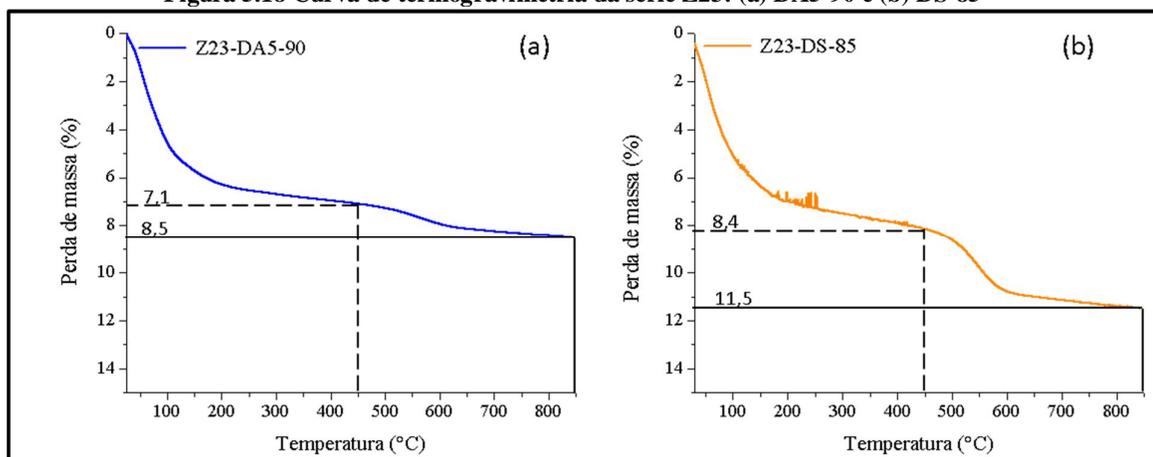
A Tabela 5.18 mostra a porcentagem de coque identificada em cada amostra analisada. Verifica-se que, em ambas as séries, a amostra DA apresentam um menor porcentagem de coque que a DS, justificando a melhor estabilidade dos materiais que sofreram tratamento ácido (Tabela 5.16). Ao mesmo tempo, observa-se que as amostras da série Z23 apresentam um menor teor de coque que seus respectivos pares da série Z12, o que levou a uma menor redução dos sítios ácidos totais após 105 min de reação (Tabela 5.17).

Figura 5.17 Curva de termogravimetria da série Z12: (a) DA5-90 e (b) DS-85



Fonte: acervo pessoal

Figura 5.18 Curva de termogravimetria da série Z23: (a) DA5-90 e (b) DS-85



Fonte: acervo pessoal

Tabela 5.18 Teor de coque presente nas amostras DA5-90 e DS-85

	Z12	Z23
DA5-90	2,9%	1,4%
DS-85	3,4%	3,1%

Fonte: acervo pessoal

Segundo Corma et al. (1990), o metilcicloexano é uma excelente molécula modelo na avaliação de zeólitas ácidas, especialmente pela análise quantitativa das reações que ocorrem como, abertura do anel, transferência de hidrogênio e/ou hidreto e craqueamento protolítico. O Quadro 5-2 mostra os produtos gerados durante a transformação do metilcicloexano sobre as zeólitas ZSM-5. Observa-se a formação de produtos provenientes da abertura do anel (C6) e produtos de craqueamento.

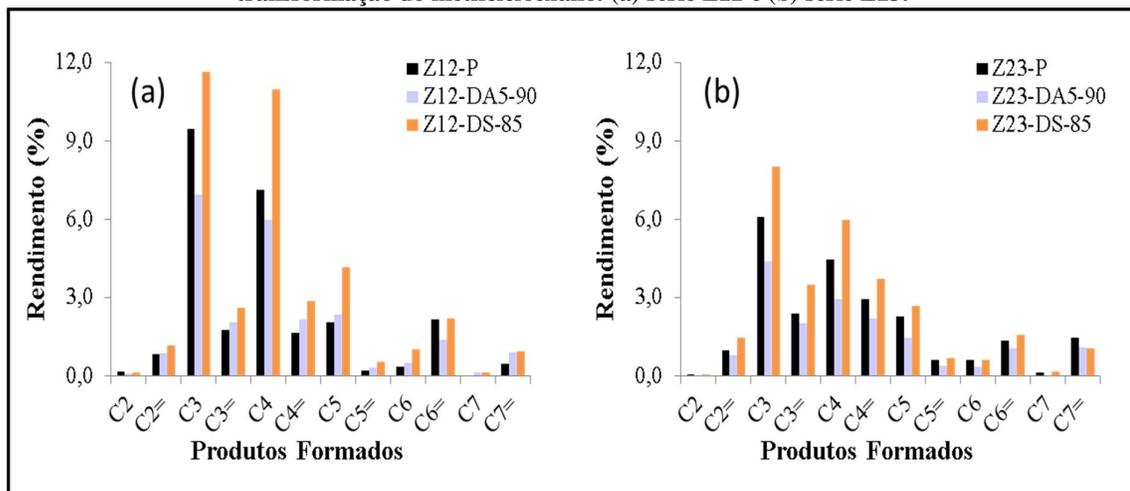
A Figura 5.19 apresenta os rendimentos sobre as amostras Z12 e Z23 a produtos na transformação do metilcicloexano para o tempo de reação de 5 minutos. Da mesma forma que no craqueamento do cicloexano, na transformação do metilcicloexano, os maiores rendimentos foram de produtos saturados propano (C3) e butanos (C4). Para esse mesmo tempo de reação, pode-se observar na Figura 5.20, que o maior rendimento a olefinas leves (C2=, C3= e C4=) foi gerado pelas amostras dessilicalizadas. Esse resultado se deve pela melhor difusividade do reagente devido aos mesoporos gerados, como verificado nas Tabela 5.8 e Tabela 5.9 para amostra Z12 e Z23-DS-85. A mesoporosidade facilita o acesso aos sítios ácidos fortes no interior dos microporos, os quais são responsáveis pela formação das olefinas leves em virtude de restrições estéricas (LERCHER; JENTYS, 2002).

**Quadro 5-2 Produtos gerados na transformação do MCH sobre as zeólitas utilizadas no estudo.**

C2	Etano
C2=	Etileno
C3	Propano
C3=	Propeno
C4	Isobutano Butano
C4=	2-Metil-1-Propeno Buteno
C5	Ciclopentano 2-metil-Butano Pentano 1,2-Dimetil-Ciclopropano
C5=	Ciclopenteno 2-Penteno 2-Metil-1-buteno
C6	Metil-Ciclopentano 2-metil-Pentano Hexano
C6=	3-Metil-Ciclopenteno 2,3-Dimetil-2-Buteno 1-Metil-Ciclopenteno Benzeno
C7	1,3-Dimetil-Ciclopetano 3,5-Dimetil-Ciclopenteno
C7=	1-Etilciclopenteno 1-Metil-Cicloexeno 1-Metiletilideno-Ciclobutano Tolueno

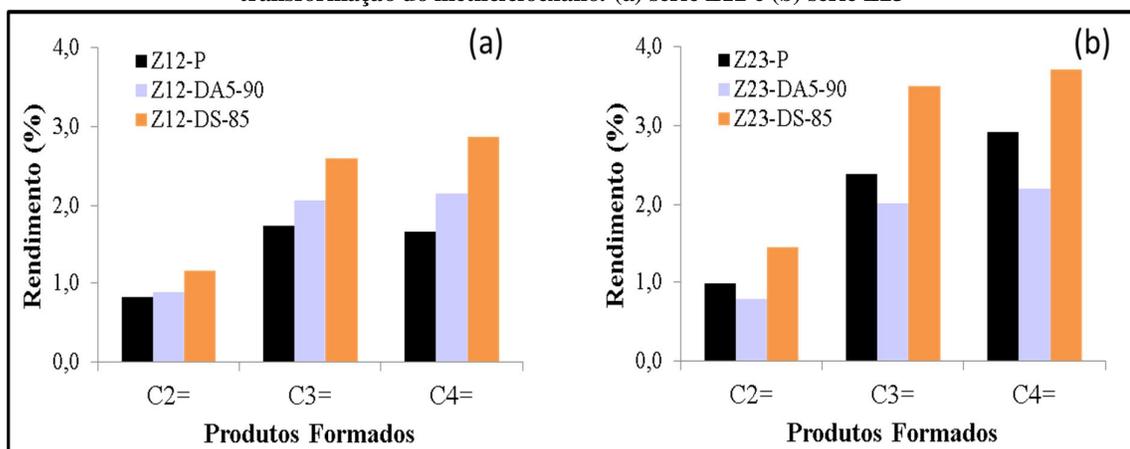
Fonte: acervo pessoal

Figura 5.19 Rendimento a produtos Ci aos 5 minutos de reação durante a transformação do metilciclohexano: (a) série Z12 e (b) série Z23.



Fonte: acervo pessoal

Figura 5.20 Rendimento a olefinas aos 5 minutos de reação durante a transformação do metilciclohexano: (a) série Z12 e (b) série Z23



Fonte: acervo pessoal

A Tabela 5.19 apresenta a seletividade a produtos sobre as amostras Z12 e Z23 para tempos de reação de 5 e 105 minutos. Observa-se um aumento na seletividade a olefinas leves para amostras desaluminizadas e uma redução para as zeólitas dessilicalizadas no tempo de reação de 5 minutos. Também é identificado uma grande seletividade a C7=, principalmente tolueno, para o tempo de reação de 105 minutos. Esse comportamento está relacionado com aumento da concentração de coque na superfície do catalisador, ocasionando o bloqueio dos microporos, fazendo com que as reações ocorram preferencialmente nos sítios externos, os quais intensificam as reações de transferência de hidrogênio que, segundo Cerqueira et al. (2001), são responsáveis pela formação de aromáticos.

Tabela 5.19: Seletividade a produtos para tempo de reação de 5 e 105 minutos na transformação do metilcicloexano

Amostra	Z12						Z23					
	ZP		DA5-90		DS-85		ZP		DA5-90		DS-85	
	5	105	5	105	5	105	5	105	5	105	5	105
<b>C2</b>	0,61	0,41	0,43	0,24	0,37	0,26	0,24	0,22	0,22	0,07	0,25	0,17
<b>C2=</b>	3,15	3,99	3,71	1,87	3,02	2,50	4,22	4,21	4,68	2,13	4,01	3,12
<b>C3</b>	36,13	31,32	29,25	16,58	31,37	23,59	26,13	23,78	26,17	14,26	27,14	18,59
<b>C3=</b>	6,65	8,71	8,64	4,37	6,06	5,81	10,25	10,53	12,06	5,23	10,05	7,82
<b>C4</b>	27,24	21,38	25,19	12,17	28,59	21,84	19,12	15,81	17,50	10,22	20,32	13,89
<b>C4=</b>	6,30	9,66	9,02	5,23	6,09	7,38	12,53	13,60	13,14	6,58	12,60	10,12
<b>C5</b>	7,78	8,90	9,91	5,52	10,83	9,86	9,73	9,54	8,80	4,68	9,97	7,76
<b>C5=</b>	0,73	1,61	1,35	1,01	2,10	1,58	2,59	3,02	2,41	1,29	2,32	2,20
<b>C6</b>	1,29	0,71	2,17	1,03	2,65	1,81	2,56	2,16	2,15	3,89	2,10	4,58
<b>C6=</b>	8,29	6,64	5,86	3,80	5,71	5,11	5,75	6,01	6,43	2,57	5,28	3,90
<b>C7</b>	0,00	0,15	0,63	0,40	0,37	0,45	0,65	0,72	0,00	0,00	0,58	0,61
<b>C7=</b>	1,81	6,52	3,83	47,80	2,44	19,80	6,24	10,39	6,43	49,08	5,38	27,24
Conversão(%)	26,6	14,1	24,2	23,0	38,9	32,4	23,6	16,8	16,9	18,3	29,9	23,7

Fonte: acervo pessoal

## 6 CONCLUSÕES

Os tratamentos de desaluminização (DA) e dessilicalização(DS) foram responsáveis por alterações físico-químicas na zeólita ZSM-5, as quais foram influenciadas pela razão Si/Al da zeólita de partida (12 ou 23). As amostras DA de ambas séries apresentaram uma melhoria na cristalinidade devido a redução da concentração do Al extra-rede, por outro lado, as amostras DS reduziram a cristalinidade, sendo mais evidente na série Z23 na temperatura de tratamento 85°C.

Apesar de não ter efeito significativo na geração de mesoporosidade, o tratamento de DA proporcionou um leve aumento na microporosidade das amostras, o que levou uma maior concentração de sítios ácidos fortes. Em contrapartida, o tratamento DS em temperatura mais elevada foi bastante eficiente na geração de mesoporosidade.

Observou-se um aumento na razão Si/Al para amostras DA e uma redução dessa razão para amostras DS, sendo essas alterações melhor evidenciadas na camada externa do material.

Todas as zeólitas HZSM-5 analisadas foram ativas na transformação do cicloexano e metilcicloexano, com sua atividade, em termos de conversão, seletividade e rendimento sendo dependente da razão Si/Al e do tipo de tratamento de lixiviação utilizado. A molécula de metilcicloexano, por apresentar um carbono terciário em sua estrutura, foi mais reativa sobre os sítios ácidos presentes, gerando maiores conversões quando comparadas às do cicloexano. Por outro lado, as maiores conversões de ambos reagentes foram obtidas sobre as zeólitas da série Z12 devido a menor razão Si/Al.

Devido à maior relação de sítios ácidos fortes/sítios ácidos totais, as amostras DA proporcionaram um ligeiro aumento da seletividade a olefinas leves (C2=, C3= e C4=) na transformação do CH e MCH.

A geração de mesoporosidade nas amostras DS tratadas na temperatura de 85°C melhorou a difusividade interna do cicloexano e do metilcicloexano, o que justificou a maior atividade dessas zeólitas na conversão desses reagentes e rendimento a olefinas leves.

Os sítios ácidos fortes foram os maiores responsáveis pela atividade das zeólitas HZSM-5 estudadas, pois esse tipo de sítio foi o que apresentou maior desativação. As amostras DA apresentaram maior estabilidade devido à menor concentração de coque na superfície quando comparada com as amostras DS durante a transformação do metilcicloexano.

## 7 REFERÊNCIAS

- ABADIE, E. **Processos de refino I**, Rio de Janeiro: Petrobras, 2003, 76 p. Apostila.
- ABBOT, J. Active sites and intermediates for isomerization and cracking of cyclohexane on HY. **Journal of Catalysis**, v. 123, n. 2, p. 383–395, jun. 1990.
- Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM). **Demanda de matérias primas petroquímicas e provável prigem 2005 a 2015**. São Paulo, 2005.100 p
- Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUIM). **Demanda de matérias primas petroquímicas e provável origem 2006 a 2020**. São Paulo, 2008.120 p.
- AITANI, A.; YOSHIKAWA, T.; INO, T. Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition. **Catalysis Today**, v. 60, n. 1–2, p. 111–117, 10 jul. 2000.
- ALVES, I. C. et al. Mesopore generation in ZSM-5 zeolites and their effects on conversion of ethanol to olefins. **Química Nova**, v. 35, n. 8, p. 1554–1559, jan. 2012.
- ANDĚRA, V. et al. Aluminium-to-silicon ratio on the surface of zeolites dealuminated using silicon tetrachloride vapour and acid leaching. **Zeolites**, v. 5, n. 2, p. 67–69, mar. 1985.
- BAI, X. et al. Methylation of naphthalene to prepare 2,6-dimethylnaphthalene over acid-dealuminated HZSM-12 zeolites. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 314, n. 1–2, p. 81–87, dez. 2009.
- BARBOSA, L. C. Alquenos: estrutura e reatividade . In: **Introdução À Química Orgânica**. Viçosa: UFV, 2004. p.71-92.
- BRASIL. Ministério de Minas e Energia. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2012**. Rio de Janeiro, 2013, 250 p.
- BIBBY, D. M. et al. Coke formation in zeolite ZSM-5. **Journal of Catalysis**, v. 97, n. 2, p. 493–502, fev. 1986.
- CARVALHO, K. T. G. **Zeólitas ZSM-12 mesoporosas – Textura, cristalinidade, e atividade ácida para o craqueamento de cicloexano**.2013. 110 p — Tese (Doutorado em Engenharia Química)- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, set. 2013.
- CARVALHO, K. T. G.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. Microporous–mesoporous ZSM-12 zeolites: Synthesis by using a soft template and textural, acid and catalytic properties. **Catalysis Today**, v. 243, p. 92–102, 1 abr. 2015.
- CASTAÑO, P. et al. Insights into the coke deposited on HZSM-5, H $\beta$  and HY zeolites during the cracking of polyethylene. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 104, n. 1–2, p. 91–100, 27 abr. 2011.
- CERQUEIRA, H. S. et al. Methylcyclohexane transformation over HFAU, HBEA, and HMF1 zeolites: I. Reaction scheme and mechanisms. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, n. 4, p. 1032–1041, 1 fev. 2001.

CHESTER, A. W.; DEROUANE, E. G. **Zeolite characterization and catalysis: A tutorial**. EUA. Springer, 2009.

CICLOEXANO – **Wikipédia, a enciclopédia livre**. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Cicloexano>>. Acesso em: 23 nov. 2014.

CIOLA, R. **Introdução à cromatografia em fase gasosa**. 1. ed. São Paulo: Edgard. Blücher, 1973. 120 p

CORMA, A. et al. Methylcyclohexane and methylcyclohexene cracking over zeolite Y catalysts. **Applied Catalysis**, v. 67, n. 1, p. 307–324, 1990.

CORMA, A. et al. Cracking activity and hydrothermal stability of MCM-41 and its comparison with amorphous silica-alumina and a USY zeolite. **Journal of Catalysis**, v. 159, n. 2, p. 375–382, abr. 1996.

CORMA, A.; ORCHILLÉS, A. V. Formation of products responsible for motor and research octane of gasolines produced by cracking: The implication of framework Si/Al ratio and operation variables. **Journal of Catalysis**, v. 115, n. 2, p. 551–566, fev. 1989.

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

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise heterogênea**. 1. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

GIANNETTO, G. **Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales**. 1.ed.Caracas: Editorial Innovacín Tecnológica, 2000.

GONÇALVES, A. **Craqueamento de cicloexano sobre zeólitas ácidas: Atividade, seletividade e influência da presença de mesoporosidade**. 2012. 130 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.

GRECCO, S. DE T. F.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A.; RANGEL. Hierarchically structured zeolites. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 131–142, jan. 2013.

GROEN, J. . et al. Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 241, n. 1–3, p. 53–58, 14 jul. 2004.

GROEN, J. C. **Mesoporous zeolites obtained by desilication**. 2007. 160 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Technische Universiteit, Delft, 2007.

GROEN, J. C. et al. Alkaline-mediated mesoporous mordenite zeolites for acid-catalyzed conversions. **Journal of Catalysis**, v. 251, n. 1, p. 21–27, 1 out. 2007.

GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication–dealumination. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 87, n. 2, p. 153–161, 27 dez. 2005.

GROEN, J. C.; MOULIJN, J. A.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. Alkaline posttreatment of MFI zeolites. from accelerated screening to scale-up. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 46, n. 12, p. 4193–4201, 1 jun. 2007.

GUISNET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos: um nanomundo ao serviço da catálise**. 1. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

HABIB, E. et al. Advances in fluid catalytic cracking. In: **Zeolites for Cleaner Technologies**. Catalytic Science Series, 2002. v. 3p. 105–130.

HITZ, S.; PRINS, R. Influence of template extraction on structure, activity, and stability of MCM-41 catalysts. **Journal of Catalysis**, v. 168, n. 2, p. 194–206, jun. 1997.

**IZA Structure Commission**. Disponível em: <<http://www.iza-structure.org/default.htm>>. Acesso em: 25 jan. 2015.

JIAO, J. et al. Characterization of framework and extra-framework aluminum species in non-hydrated zeolites Y by <sup>27</sup>Al spin-echo, high-speed MAS, and MQMAS NMR spectroscopy at B<sub>0</sub> = 9.4 to 17.6 T. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 7, n. 17, p. 3221–3226, 12 ago. 2005.

JUNG, J. S.; PARK, J. W.; SEO, G. Catalytic cracking of n-octane over alkali-treated MFI zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 288, n. 1–2, p. 149–157, 15 jul. 2005.

KARGE, H. G. Chapter 16 Coke formation on zeolites. In: H. VAN BEKKUM, E. M. F., P. A. JACOBS AND J. C. JANSEN (Ed.). **Studies in Surface Science and Catalysis**. Introduction to Zeolite Science and Practice. EUA, Elsevier, 2001. v. Volume 137p. 707–746.

KIM, K. et al. Spatial distribution, strength, and dealumination behavior of acid sites in nanocrystalline MFI zeolites and their catalytic consequences. **Journal of Catalysis**, v. 288, p. 115–123, abr. 2012.

KOKOTAILO, G. T. et al. Structure of synthetic zeolite ZSM-5. **Nature**, v. 272, n. 5652, p. 437–438, 30 mar. 1978.

KOO, J.-B. et al. Direct synthesis of carbon-templating mesoporous ZSM-5 using microwave heating. **Journal of Catalysis**, v. 276, n. 2, p. 327–334, 15 dez. 2010.

KUMAR, S. et al. Influence of mild dealumination on physicochemical, acidic and catalytic properties of H-ZSM-5. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 154, n. 1–2, p. 115–120, 20 mar. 2000.

LERCHER, J. A.; JENTYS, A. Application of Microporous Solids as Catalysts. In: SCHÜTH, F.; SING, K. S. W.; WEITKAMP, J. **Handbook of Porous Solids**. EUA, Wiley-VCH Verlag GmbH, 2002. p. 1097–1156.

LETZSCH, W. Fluid catalytic cracking (FCC). In: JONES, D. S. J. S.; PUJADÓ, P. R. **Handbook of Petroleum Processing**. Holanda, Springer, 2006. p. 239–286.

LETZSCH, W. S. Chapter 3 DEEP CATALYTIC CRACKING, THE NEW LIGHT OLEFIN GENERATOR. In: **Handbook of Petroleum Refining Process**. 3°. ed. EUA: 2008.

LI, S. et al. Extra-framework aluminium species in hydrated faujasite zeolite as investigated by two-dimensional solid-state NMR spectroscopy and theoretical calculations. **Physical chemistry chemical physics: PCCP**, v. 12, n. 15, p. 3895–3903, 21 abr. 2010.

LÓNYI, F.; VALYON, J. On the interpretation of the NH<sub>3</sub>-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 47, n. 2–3, p. 293–301, out. 2001.

LUZ, A. B. DA. **Zeólitas: propriedades e usos industriais**. [s.l.] CETEM, 1994.

MAJANO, G. et al. Zeolite Beta nanosized assemblies. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 80, n. 1–3, p. 227–235, 2 maio 2005.

MARCILLY, C. Evolution of refining and petrochemicals. What is the place of zeolites. In: A. GALARNEAU, F. F., F. DI RENZO AND J. VEDRINE (Ed.). . **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 135, p. 37–60. 2001.

MARQUES, J. P. et al. Methylcyclohexane transformation over dealuminated HBEA samples: Mechanisms and active sites. **Applied Catalysis A: General**, v. 301, n. 1, p. 96–105, 10 fev. 2006.

MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Evidence for branching of long-chain n-alkanes via protonated cycloalkanes larger than cyclopropane. **Journal of Catalysis**, v. 124, n. 2, p. 357–366, ago. 1990.

MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Chapter 14 Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions. In: H. VAN BEKKUM, E. M. F., P.A. JACOBS AND J.C. JANSEN (Ed.). . **Studies in Surface Science and Catalysis**. Introduction to Zeolite Science and Practice. EUA, Elsevier, 2001. v. Volume 137p. 633–671.

MAXWELL, I. E.; STORK, W. H. J. Chapter 17 Hydrocarbon processing with zeolites. In: H. VAN BEKKUM, E. M. F., P. A. JACOBS AND J. C. JANSEN. **Studies in Surface Science and Catalysis**. Introduction to Zeolite Science and Practice. EUA, Elsevier, 2001. v. Volume 137p. 747–819.

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

METILCICLOEXANO – **Wikipédia, a enciclopédia livre**. Disponível em: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Metilcicloexano>>. Acesso em: 23 nov. 2014.

MIER, D. et al. Kinetic Modeling of n-Butane Cracking on HZSM-5 Zeolite Catalyst. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 49, n. 18, p. 8415–8423, 15 set. 2010.

MOCHIZUKI, H. et al. Effect of desilication of H-ZSM-5 by alkali treatment on catalytic performance in hexane cracking. **Applied Catalysis A: General**, v. 449, p. 188–197, 27 dez. 2012.

MOREIRA, P.; SEIDL, P.; GUIMARÃES, M. J. **O Papel da inovação tecnológica na integração do refino petroquímico no Brasil – Anais...** In: 4<sup>o</sup> CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS. Campinas: out. 2007

NA, K.; CHOI, M.; RYOO, R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 166, p. 3–19, 15 jan. 2013a.

NA, K.; CHOI, M.; RYOO, R. Recent advances in the synthesis of hierarchically nanoporous zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 166, p. 3–19, 15 jan. 2013b.

NAMBA, S.; INAKA, A.; YASHIMA, T. Effect of selective removal of aluminium from external surfaces of HZSM-5 zeolite on shape selectivity. **Zeolites**, v. 6, n. 2, p. 107–110, mar. 1986.

NEIMARK, A. V. et al. Pore Size Analysis of MCM-41 Type Adsorbents by Means of Nitrogen and Argon Adsorption. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 207, n. 1, p. 159–169, 1 nov. 1998.

NIGHTINGALE, E. R. Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 9, p. 1381–1387, 1 set. 1959.

O'CONNOR, P.; IMHOF, P.; YANIK, S. J. Catalyst assembly technology in FCC. Part I: A review of the concept, history and developments. In: M.L. GEHRKOCCELLIE AND P. O'CONNOR. **Studies in Surface Science and Catalysis**. Fluid Catalytic Cracking V Materials and Technological Innovations. EUA, Elsevier, 2001. v. Volume 134p. 299–310.

OGURA, M. et al. Formation of uniform mesopores in ZSM-5 zeolite through treatment in alkaline solution. **Chemistry Letters**, v. 29, n. 8, p. 882–883, 2000.

OGURA, M. et al. Alkali-treatment technique — new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 219, n. 1–2, p. 33–43, 5 out. 2001.

**OSHA Technical Manual (OTM) - Section IV: Chapter 2 - Petroleum Refining Processes**. Disponível em: <[https://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm\\_iv/otm\\_iv\\_2.html](https://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm_iv/otm_iv_2.html)>. Acesso em: 13 set. 2014.

P. CHU; F. G. DWYER. Inorganic Cation Exchange Properties of Zeolite ZSM-5. In: **Intrazeolite Chemistry**. ACS Symposium Series. American Chemical Society, 1983. v.218 p. 59–78.

PEREIRA, R. A. **Análise dos principais processos práticos para produção de insumos petroquímicos e sua evolução tecnológica**. 2010, 135 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

PIETERSE, J. **Low Temperature alkene activation over zeolites** - 2007, 163 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Technische Universiteit, Delft, 2007.

QUINTANA-SOLÓRZANO, R. **Single-event microkinetics for coking in catalytic cracking: Development and application**. 2007, 147 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química Universidade) - Gent University, Gent, 2007.

REDWAN, D. S.; ALL, S. A. Recent advances in fluid catalytic cracking process. **Fuel Science and Technology International**, v. 10, n. 2, p. 141–172, 1 jan. 1992.

- ROSSINSKII, A. M.; GAIRBEKOV, T. M.; KHADZIEV, S. N. Some peculiarities of cyclohexane conversion on zeolite catalysts. **Reaction Kinetics and Catalysis Letters**, v. 28, n. 2, p. 347–352, 1 set. 1985.
- ROUQUEROL, J. et al. Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 66, n. 8, 1 jan. 1994.
- ROZWADOWSKI, M. et al. Al-MCM-48 as a template for synthesis of porous carbons-adsorption study. In: J. ČEJKA, N. Ž. AND P. N. (Ed.). . **Studies in Surface Science and Catalysis**. Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications Proceedings of the 3rd International Zeolite Symposium (3rd FEZA). Elsevier, 2005. v. 158, Part Ap. 447–454.
- SADEGHBEIGI, R. **Fluid catalytic cracking handbook design, operation, and troubleshooting of FCC facilities**. Houston: Gulf, 2000.
- SANTOS, L. R. .; LACHTER, E. .; LAM, Y. . **Caracterização da carga de FCC petroquímico por cromatografia gasosa bidimensional abrangente e outras técnicas analíticas**. In: 4º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS – 1. **Anais...** Campinas: out. 2007
- SCHERER, E. K. **Transformação de cicloexano e metilcicloexano sobre as zeólitas HMCM-22, HZSM-5 e HUSY rendimento e seletividade a hidrocarbonetos leves**. 2009, 120 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- SCOFIELD, C. F. et al. Methylcyclohexane conversion to light olefins. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 15, n. 2, jun. 1998.
- SIE, S. T. Acid-catalyzed cracking of paraffinic hydrocarbons. 1. Discussion of existing mechanisms and proposal of a new mechanism. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 31, n. 8, p. 1881–1889, 1 ago. 1992.
- SILVA, E. D. DA. **Formação de mesoporosidade em zeólitas ZSM-5: avaliação do método de preparação e do potencial como catalisador ácido através do craqueamento de cicloexano**. 2012. 140 p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2012.
- SING, K. S. W. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Recommendations 1984). **Pure and Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, 1 jan. 1985.
- SOMMER, S. et al. Transport of C6 isomers through ZSM-5 zeolite membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 224, n. 1–2, p. 51–67, 15 out. 2003.
- STÖCKER, M. et al. **Advanced Zeolite Science and Applications**. EUA, Elsevier, 1994.
- STÖCKER, M. Gas phase catalysis by zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 82, n. 3, p. 257–292, 1 ago. 2005.
- TAO, Y.; KANO, H.; KANEKO, K. Developments and structures of mesopores in alkaline-treated ZSM-5 zeolites. **Adsorption**, v. 12, n. 5-6, p. 309–316, 1 set. 2006.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. MFI - ZSM-5, Calcined. In: TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. (Eds.). . **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites (fifth)**. Amsterdam: Elsevier Science B.V., 2007. p. 278–279.

TRIANTAFILLIDIS, C. S. et al. Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 47, n. 2–3, p. 369–388, out. 2001.

ULLER, V. C.; SZKLO, A. S. **Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia**. Rio de Janeiro, Petrobrás, 2006.

URATA, K.; FURUKAWA, S.; KOMATSU, T. Location of coke on H-ZSM-5 zeolite formed in the cracking of n-hexane. **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 335–340, 5 abr. 2014.

VAN DONK, S. et al. Generation, Characterization, and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts. **Catalysis Reviews**, v. 45, n. 2, p. 297–319, 2003.

VENUTO, P. B.; HABIB, T. Catalyst-Feedstock-Engineering Interactions in Fluid Catalytic Cracking. **Catalysis Reviews**, v. 18, n. 1, p. 1–150, 1 jan. 1978.

WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. **Solid State Ionics**, v. 131, n. 1–2, p. 175–188, 1 jun. 2000.

WOJCIECHOWSKI, B. W.; CORMA, A. Catalytic cracking: Catalysts, chemistry, and kinetics. p. 1581–1817, 1 jan. 1986.

WOLFGANG, H.; PETER, W.; THOMAS, G. **Isomer free p-Cymol prepn from turpentine or terpenes in turpentine**, 1995.

XIAO, F.-S. et al. Catalytic Properties of Hierarchical Mesoporous Zeolites Templated with a Mixture of Small Organic Ammonium Salts and Mesoscale Cationic Polymers. **Angewandte Chemie**, v. 118, n. 19, p. 3162–3165, 5 maio 2006.

YAMAGUCHI, A. et al. Deactivation of ZSM-5 zeolite during catalytic steam cracking of n-hexane. **Fuel Processing Technology**, v. 126, p. 343–349, out. 2014.

YAN, Z. et al. On the acid-dealumination of USY zeolite: a solid state NMR investigation. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 194, n. 1–2, p. 153–167, 3 mar. 2003.

YOU, S. J.; PARK, E. D. Effects of dealumination and desilication of H-ZSM-5 on xylose dehydration. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 186, p. 121–129, 1 mar. 2014.

ZHANG, L. et al. Organic template-free synthesis of ZSM-5/ZSM-11 co-crystalline zeolite. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 147, n. 1, p. 117–126, jan. 2012.

ZHAO, L. et al. Investigation on the mechanism of diffusion in mesopore structured ZSM-5 and improved heavy oil conversion. **Journal of Catalysis**, v. 258, n. 1, p. 228–234, 15 ago. 2008.

ZHAO, L. et al. Alkali-treatment of ZSM-5 zeolites with different SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ratios and light olefin production by heavy oil cracking. **Fuel Processing Technology**, v. 92, n. 3, p. 414–420, mar. 2011.

## ANEXO

### Anexo A – Grau-API e fator KUOP

A classificação do petróleo cru mais adotada atualmente é a do *American Petroleum Institute* – API, que classifica os óleos de acordo com Grau API, o qual expressa a densidade do petróleo através de um índice adimensional. Quanto maior for a densidade do petróleo, menor será seu Grau API, ou mais pesado será o petróleo, como mostra a expressão abaixo:

$$API = \frac{141,5}{dr(60/60)} - 131,5$$

Onde:  $dr(60/60)$  é a densidade da amostra em 60°F, em relação à densidade da água a 60°F (densidade relativa).

Petróleos Leves: Grau API superior a 31,1.

Petróleos Médios: Grau API entre 22,3 - 31,1.

Petróleos Pesados : Grau API entre 10,0 – 22,3.

Petróleos Extra-Pesados: Grau API inferior 10,0

O Fator de Caracterização (KUOP) é um fator proposto pela *Universal Oil Products* (UOP), que indica a natureza do óleo. Valores iguais ou superiores a 12,0 indicam predominância parafínica, enquanto a predominância aromática é dada por valores iguais ou inferiores a 10,0. Petróleos naftênicos têm KUOP inferior a 11,8. Este índice é dado pela expressão abaixo.

$$KUOP = \sqrt[3]{Tb/d}$$

Onde  $Tb$  é o ponto de ebulição médio molar em graus Rankine e  $d$  é a densidade 60/60°F

# APÊNDICES

## Apêndice A – Espectros e análise atômica de XPS

Figura A.1 Espectros e análises atômicas de XPS para amostras da série Z12

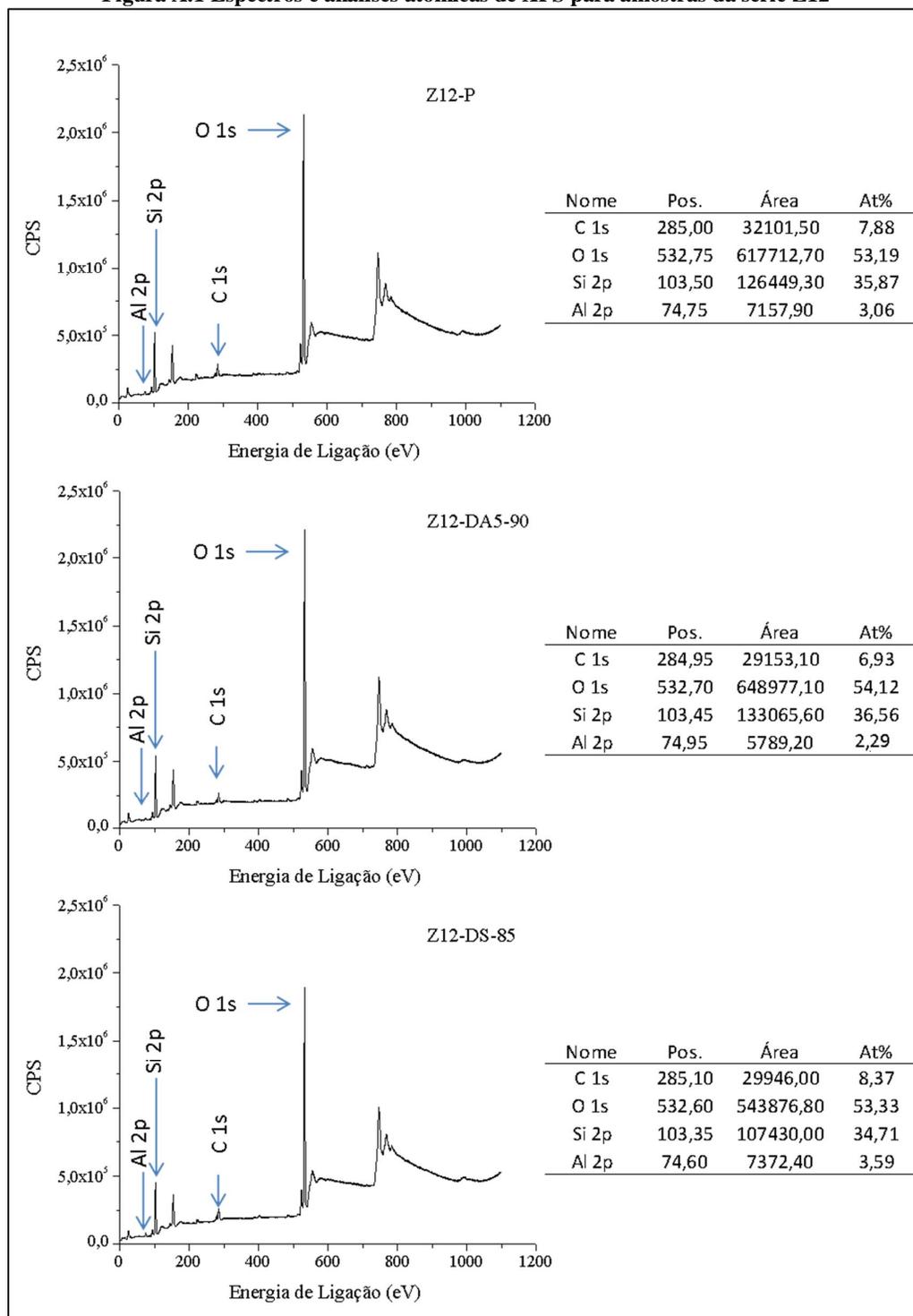
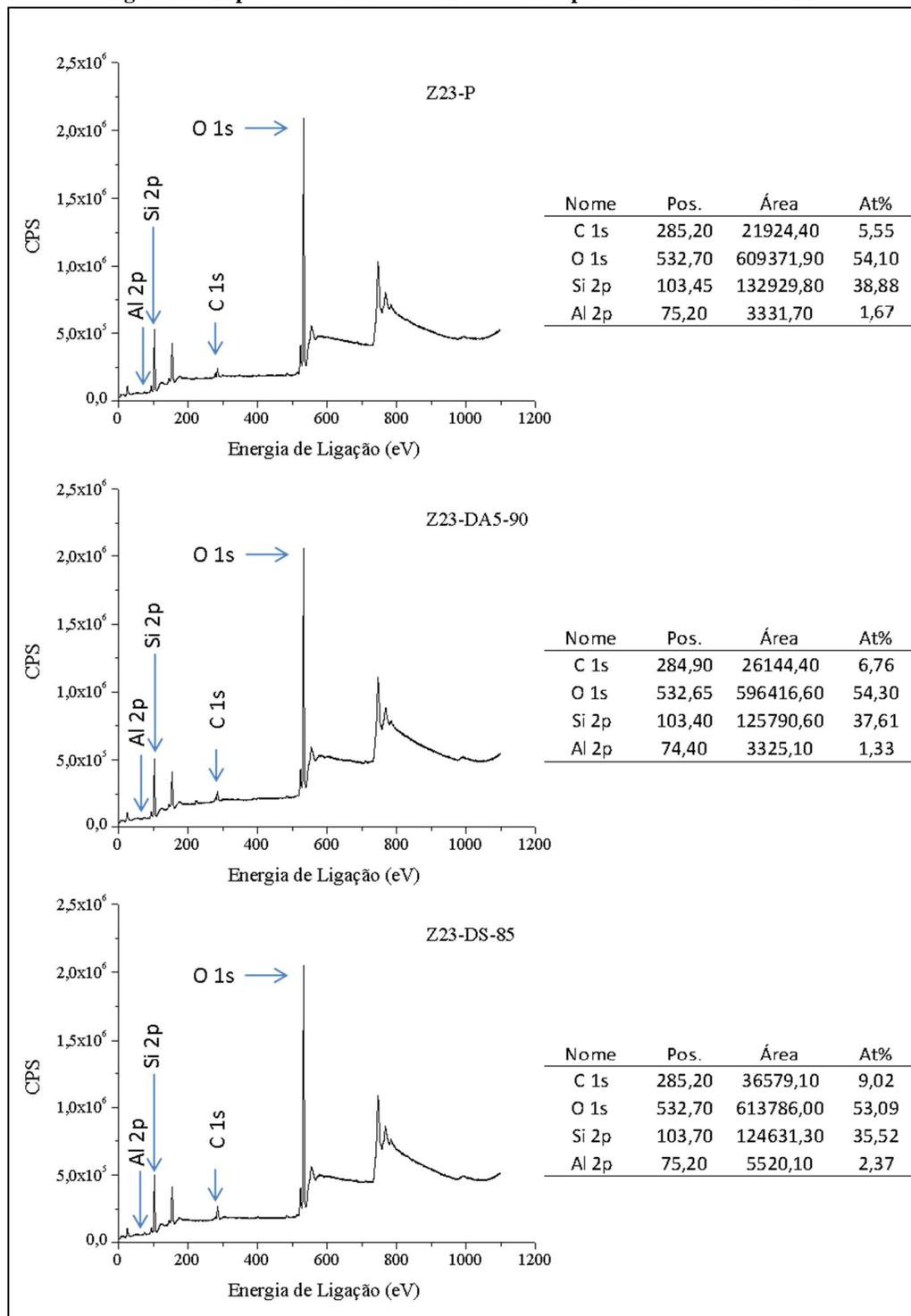


Figura A.2 Espectros e análises atômicas de XPS para amostras da série Z23



## Apêndice B – Parâmetros de ajuste exponencial para curvas de conversão da zeólitas ZSM-5.

**Tabela B.1 Parâmetros de conversão na transformação do cicloexano para tempo 0.**

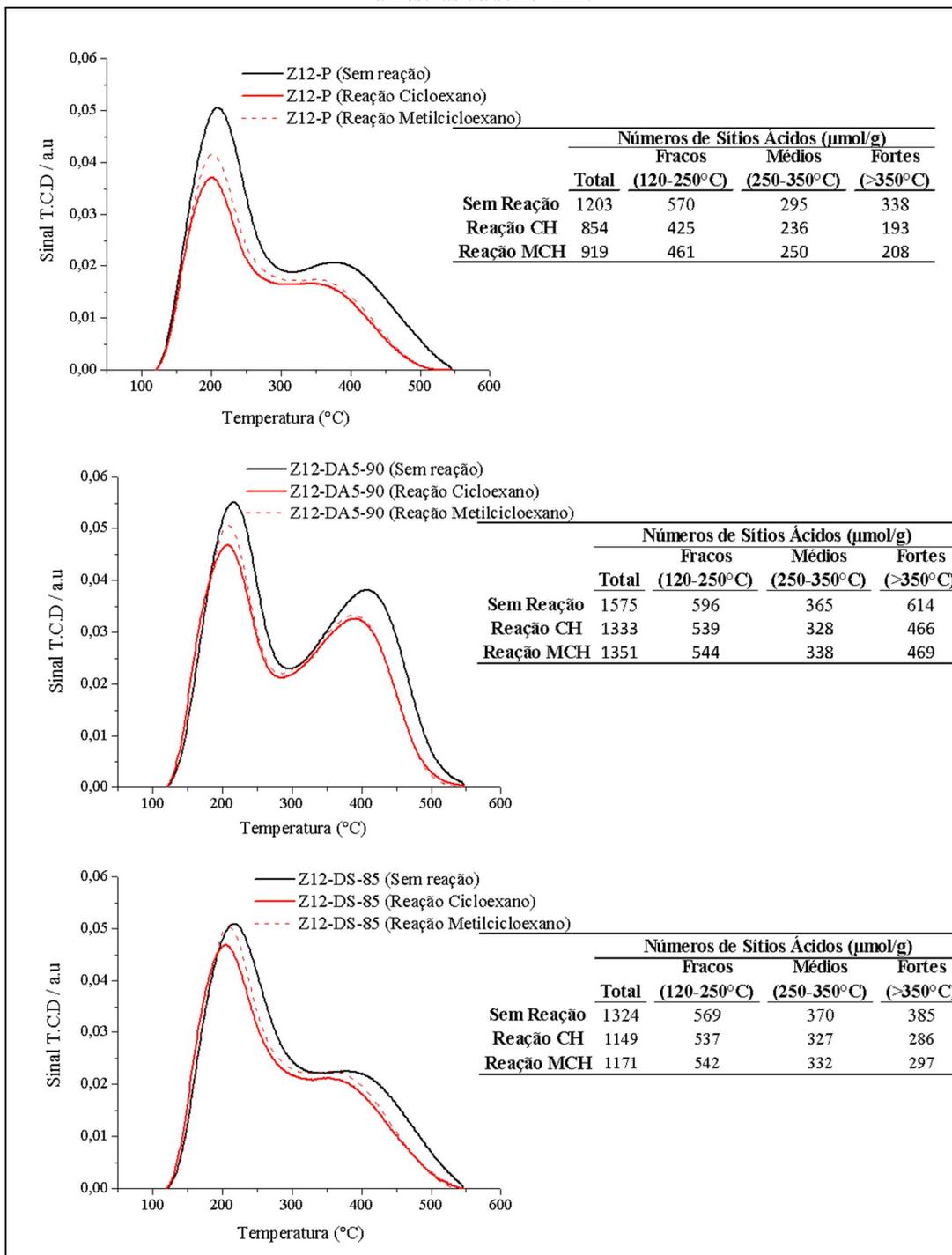
Amostras	Y=A1*exp(-tempo/A2)+y0				Conversão (Tempo 0)
	y0	A1	A2	r <sup>2</sup>	
Z12-P	8,64	12,40	76,32	0,96	21,0%
Z12-DA2-25	9,73	7,71	25,85	0,98	17,4%
Z12-DA2-90	11,05	3,56	24,47	0,98	14,6%
Z12-DA5-25	12,01	7,79	8,19	1,00	19,8%
Z12-DA5-90	9,90	3,85	265,34	0,98	13,7%
Z12-DS-65	11,09	10,56	38,13	0,92	21,7%
Z12-DS-85	16,23	6,73	18,75	0,98	23,0%
Z23-ZP	10,16	5,53	69,72	0,94	15,7%
Z23-DA2-25	9,43	2,91	86,11	0,97	12,3%
Z23-DA2-90	11,24	-0,48	-98,33	0,72	10,8%
Z23-DA5-25	8,47	2,08	33,40	0,99	10,5%
Z23-DA5-90	8,76	0,88	191,02	0,87	9,6%
Z23-DS-65	11,33	5,84	6,79	0,99	17,2%
Z23-DS-85	13,00	6,50	39,44	1,00	19,5%

**Tabela B.2 Parâmetros de conversão na transformação do metilcicloexano para tempo 0.**

Amostras	Y=A1*exp(-tempo/A2)+y0				Conversão (Tempo 0)
	y0	A1	A2	r <sup>2</sup>	
Z12-P	10,99	16,86	60,49	0,98	27,9%
Z12-DA5-90	22,71	2,00	17,42	0,86	24,7%
Z12-DS-85	33,01	7,73	18,14	0,93	40,7%
Z23-ZP	10,05	13,71	153,31	0,88	23,8%
Z23-DA5-90	18,93	-0,24	-40,83	0,92	18,7%
Z23-DS-85	22,73	7,86	47,88	0,93	30,6%

## Apêndice C – Curvas de adsorção de NH<sub>3</sub> e quantificação de sítios ácidos das amostras após 105 minutos de reação.

Figura C.1 Curvas DTP e quantificação de sítios ácidos após 105 minutos de reação para amostras da série Z12.



**Figura C.2** Curvas DTP e quantificação de sítios ácidos após 105 minutos de reação para amostras da série Z23.

