



COPPE/UFRJ

**AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS ZEÓLITAS HZSM-5 E HMCM-22 NO
CRAQUEAMENTO DO N-OCTANO**

Adit Vicente Miranda

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador(es): Victor Luis dos Santos Teixeira
da Silva

Cristiane Assumpção Henriques

Rio de Janeiro

Maio de 2009

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS ZEÓLITAS HZSM-5 E HMCM-22 NO
CRAQUEAMENTO DO N-OCTANO

Adit Vicente Miranda

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Aprovada por:

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D. Sc.

Prof^a. Cristiane Assumpção Henriques, D. Sc.

Prof^a. Helen Conceição Ferraz, D. Sc.

Dr. Yiu Lau Lam, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

MAIO DE 2009

Miranda, Adit Vicente

Avaliação do desempenho das zeólitas HZSM-5 e HMCM-22 no craqueamento do n-octano/ Adit Vicente Miranda. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2009.

XVI, 117 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Cristiane Assumpção Henriques

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 99-111.

1. FCC Petroquímico 2. Zeólitas. 3. Eteno e Propeno.
I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Aos meus pais Ana Sara e José
Vicente, à minha irmã Ana
Vidhya e para minha família
espalhada ao redor do Mundo.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus, Jesus Cristo e N. Sra. do Perpétuo Socorro, por me conceder saúde e força durante todo o Mestrado, deixando-me alcançar os objetivos que tinha em mente

Aos meus pais, Ana Sara e José Vicente e à minha irmã Ana Vidhya, por toda a confiança transmitida nos momentos mais difíceis, pela nossa união nas situações críticas além das alegrias vividas em conjunto tanto em Curitiba quanto no Rio.

Aos meus orientadores Victor e Cristiane. Agradeço de coração pela ajuda concedida ao longo do trabalho, pelos valiosos ensinamentos que levarei comigo nesta vida, no campo pessoal e profissional e pela nossa excelente amizade. Vocês são pessoas em que eu posso me espelhar. Obrigado por tudo.

Aos meus amigos e irmãos Fábio Toniolo, Elisa Coutinho, André Alberton, Marcio Schwaab, Claudemir Azevedo e Liliane Pollo. Sem a ajuda de vocês, nada disso estaria sendo possível de realizar. Agradeço pela ajuda nos momentos de maior dificuldade que enfrentei, pela confiança e pela tranquilidade que vocês me passaram.

Aos meus colegas, com quem dividi moradia e diversas risadas, Leandro Sousa, Daniel Vareschini, Rafael Amaral, Caio Melo e Sandro Silva.

Agradeço aos amigos Mateus Soares, Angela Rocha, Bárbara Oliveira, Vinícius Menez e Karina Roseno pela ajuda concedida na parte teórica e experimental ao longo do Mestrado. Sem dúvida, as lições foram aprendidas e muito bem feitas.

Aos funcionários do NUCAT: Ayr (*Adit.KCL.BF*), Célio, Dora, Antônio Roberto, Marta, Macarrão, Reginaldo, Anacleto, Luciana, Margarida, Leila, Deborah, Bruno, Júnior, Ricardo, Sônia, Carlos André e Sidnei. Deixo os meus agradecimentos pela ajuda na parte prática e nas valiosas discussões das questões técnicas e teóricas.

À CAPES pela concessão da bolsa de Mestrado

À Helen Ferraz e ao Yiu Lau Lam por terem aceitado participar da banca.

Aos meus amigos do NUCAT: Rodrigo Sousa, Bianca Oliveira, Priscila Madela, Ivone Pereira e Leandro Sousa, a todos da minha turma de Mestrado/2007, ao corpo de professores do Programa e à comunidade PEQ que contribuiu de alguma forma para a elaboração deste trabalho.

Ni hannad nín emel nín adar long nín neth an sen gell

Estel or en i pan

Rochir en Rohan

“O Senhor é o meu pastor: nada me faltará.
Ele me faz repousar em pastos verdejantes.
Leva-me para junto das águas de descanso;
refrigera-me a alma.

Guia-me pelas veredas da justiça por amor do
seu nome.

Ainda que eu ande pelo vale da sombra da
morte, não temerei mal nenhum, porque tu
estás comigo: a tua vara e o teu cajado me
consolam.

Preparas-me uma mesa na presença dos meus
adversários, unges-me a cabeça com óleo; o
meu cálice transborda. Bondade e misericórdia
certamente me seguirão todos os dias da minha
vida; e habitarei na casa do Senhor para todo o
sempre”.

SALMO 23.1

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DAS ZEÓLITAS HZSM-5 E HMCM-22 NO CRAQUEAMENTO DO N-OCTANO

Adit Vicente Miranda

Maio/2009

Orientadores: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Cristiane Assumpção Henriques

Programa: Engenharia Química

Dentre as mais diversas aplicações, zeólitas são utilizadas na formulação de catalisadores de craqueamento a fim de produzir compostos leves com alto valor agregado a partir de compostos pesados com baixo valor comercial. Existe hoje em dia, uma alta demanda pela produção de eteno e propeno, e por isso, novos catalisadores e novas tecnologias estão sendo desenvolvidas sendo que, as zeólitas são as peças-chave na maximização de tais compostos. Avaliou-se a influência da acidez e da estrutura porosa de três zeólitas (HZSM-5 com SAR 25, HZSM-5 com SAR 80 e HMCM-22) além de uma mistura física (HZSM-5 (25)/HMCM-22) no desempenho catalítico da reação de craqueamento do n-octano, notadamente a seletividade na formação de alcenos. Os dados de atividade inicial a 773K para os três primeiros catalisadores mostraram razoável correlação com a concentração total de sítios ácidos. A elevação do SAR da HZSM-5 não influenciou na quantidade de olefinas produzidas, sendo igual aos demais catalisadores. Nas condições estudadas, a HZSM-5(25) foi o catalisador que se mostrou mais ativo e seletivo para a formação de propeno. A mistura física HZSM-5(25)/HMCM-22 apresentou propriedades físico-químicas e catalíticas intermediárias às das zeólitas puras assim como a zeólita HZSM-5 de SAR elevado

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

EVALUATION THE PERFORMANCE OF ZEOLITES HZSM-5 AND HMCM-22 IN
CRACKING OF N-OCTANE

Adit Vicente Miranda

May/2009

Advisors: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Cristiane Assumpção Henriques

Department: Chemical Engineering

Among the most diverse applications, zeolites are used in the formulation of cracking catalysts to produce lighter compounds with high added value from heavy compounds with low commercial value. There is now a high demand for the production of ethene and propene and therefore, new catalysts and new technologies are being developed, where zeolites play a key role in the maximization of such compounds. In this work, the influence of acidity and porous structure of three zeolites (HZSM-5 with SAR 25, HZSM-5 with SAR 80 and HMCM-22) and through physical mixing (HZSM-5 (25)/HMCM-22) were evaluated towards the performance in catalytic cracking of n-octane, especially the selectivity for alkenes formation. The data of initial activity of 773K for the first three catalysts showed reasonable correlation with the total concentration of acid sites. The elevation of the SAR of HZSM-5 not influence the amount of olefins produced being similar to the other catalysts. Under the conditions studied, the HZSM-5(25) was the catalysts was more active and selective for the formation of propene. The physical-mixing HZSM-5(25)/HMCM-22 presented physico-chemical and catalytic intermediate of the pure zeolites as zeolite HZSM-5 of high SAR.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
2.1 Panorama Petroquímico.....	6
2.2 Craqueamento Catalítico Fluido (<i>Fluid Catalytic Cracking</i> - FCC).....	8
2.2.1 O catalisador de FCC.....	10
2.3 FCC Petroquímico.....	12
2.4 Zeólitas.....	18
2.4.1 ZSM-5.....	22
2.4.2 MCM-22.....	23
2.5 Mecanismo de reação.....	24
2.5.1 Craqueamento de parafinas.....	30
2.5.2 Craqueamento catalítico empregando as zeólitas ZSM-5 e MCM-22...	32
2.5.3 Craqueamento catalítico do n-octano.....	46
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
3.1 Materiais empregados.....	50
3.2 Métodos.....	50
3.2.1 Preparação da zeólita MCM-22.....	50
3.2.2 Zeólitas ZSM-5.....	52
3.2.3 Preparação da mistura HZSM-5/HMCM-22.....	53
3.3 Caracterização dos catalisadores.....	53
3.3.1 Difratomia de Raios-X (DRX).....	53
3.3.2 Fluorescência de Raios-X (FRX).....	53
3.3.3 Fisissorção de Nitrogênio.....	54
3.3.4 Dessorção à Temperatura Programada (TPD de NH ₃).....	54
3.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Adsorção de Piridina.....	55
3.4 Avaliação Catalítica.....	57
3.4.1 Unidade de teste catalítico.....	57
3.4.2 Metodologia do teste catalítico.....	59
3.4.3 Condições reacionais estudadas.....	59
3.4.4 Identificação e quantificação dos produtos por cromatografia em fase gasosa.....	60

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
4.1 Caracterização físico-química e textural.....	64
4.1.1 Difração de Raios-X.....	64
4.1.2 Composição Elementar Global.....	66
4.1.3 Análise Textural.....	66
4.1.4 Caracterização das propriedades ácidas.....	69
4.1.4.1 Dessorção à temperatura programada de NH ₃	69
4.1.4.2 Espectroscopia no Infravermelho com Adsorção de Piridina...	72
4.2 Avaliação Catalítica.....	82
4. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....	98
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
6. APÊNDICE.....	112
6.1 Avaliação dos efeitos difusivos extra-partícula.....	112

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 – Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro – (PETROBRAS, 2006)...	3
Figura 2.1 – Relação demanda x oferta de eteno (BARROS, 2007).....	6
Figura 2.2 - Relação demanda x oferta de propeno (BARROS, 2007).....	7
Figura 2.3 – Demanda de propeno entre 1990 – 2010 (CORMA <i>et al.</i> , 2005).....	7
Figura 2.4 - Esquema de uma unidade de craqueamento catalítico “side by side” usado em refinarias de petróleo (USDL, 2007).....	8
Figura 2.5 - Composição média de um catalisador de FCC (ABADIE, 1999).....	11
Figura 2.6 – Unidade “stacked” de craqueamento catalítico (SECCHI <i>et al.</i> 2001).	13
Figura 2.7 – Comparação entre os processos FCC e HS-FCC (MAADHAD <i>et al.</i> 2008).....	15
Figura 2.8 - Estrutura dos tetraedros AlO_4^- na zeólita.....	18
Figura 2.9 – Estrutura porosa da ZSM-5 (BAERLOCHER <i>et al.</i> , 2001, KRISHNA e BAUR, 2003 Apud: QUEIPO, 2008).....	22
Figura 2.10 - Estrutura porosa da MCM-22 (PERGHER <i>et al.</i> , 2003, LAWTON <i>et al.</i> , 1998, Apud: QUEIPO, 2008).....	23
Figura 2.11 – Formação do íon carbênio (1).....	24
Figura 2.12 – Isomerização esquelética do íon carbênio (2).....	25
Figura 2.13 – Diferentes formas de atuação do íon carbênio (3) – abstração de um hidreto de outra molécula de alcano, (4) – desprotonação formando olefinas (5) – Cisão β	26
Figura 2.14 – Instabilidade do íon carbênio pentacoordenado produzindo o íon carbênio.....	27
Figura 2.15 – Diferentes formas de atuação do íon carbênio (1) – abstração de um hidreto de outra molécula de alcano, (2) – desprotonação formando olefinas (3) – Cisão β	28
Figura 2.16 – Índice de transferência de hidrogênio para diferentes tipos de zeólitas (ZHU <i>et al.</i> , 2005).....	29
Figura 2.17 – Comparação entre um sistema catalítico e um térmico. Conversão em função da temperatura de reação (A) e seletividade em função da temperatura de reação (B) (JUNG <i>et al.</i> 2005).....	33
Figura 2.18 – Diferentes esquemas dos reatores utilizados (CORMA <i>et al.</i> , 2005)..	36

Figura 2.19 – Influência na temperatura na produção dos compostos desejados (CORMA <i>et al.</i> , 2005).....	38
Figura 2.20 – Seletividade a eteno e propeno. T = 755K, TOS = 75s, 2,7% de aditivo (A). T=793K, TOS = 30s, 13,3% de aditivo (B), (CORMA e MARTÍNEZ-TRIGUERO, 1996).....	39
Figura 2.21 – Seletividade a eteno e propeno. T = 755K, TOS = 75s, 2,7% de aditivo (A). T=755K, TOS = 75s, 13,3% de aditivo (B), (CORMA e MARTÍNEZ-TRIGUERO, 1996).....	40
Figura 2.22 – Seletividade a eteno e propeno. T = 755K, TOS = 75s, 13,3% de aditivo, zeólita sem pré-tratamento (A). T=755K, TOS = 75s, 2,7% de aditivo, zeólita com tratamento prévio sob vapor (B), (CORMA e MARTÍNEZ-TRIGUERO, 1996).....	41
Figura 2.23 – Influencia do TOS na conversão de n-heptano para diferentes tempos de contato (MATIAS <i>et al.</i> , 2008).....	42
Figura 2.24 – Formação de alcenos na transformação do n-heptano sob a ação da HMC22 virgem (a); Razões molares Olefina/Parafina e Parafina/Aromáticos em função da conversão na transformação do n-heptano (b) (MATIAS <i>et al.</i> , 2008).....	44
Figura 2.25 – Influência do TOS na conversão do metilciclohexano em diferentes tempos de contato.....	45
Figura 2.26 – Distribuição dos produtos formados nas supercavidades, canais externos e canais sinusoidais (MATIAS <i>et al.</i> , 2008).	46
Figura 2.27 – Distribuição dos produtos do craqueamento do n-octano sobre a zeólita HZSM-5 (25) (JUNG <i>et al.</i> , 2005).....	48
Figura 2.28 – Variação da conversão e seletividade em função de WHSV (JUNG <i>et al.</i> , 2005).....	49
Figura 3.1- Célula e autoclave empregados na síntese da MCM-22.....	51
Figura 3.2 - Reator para calcinação.....	52
Figura 3.3 – Esquema de calcinação da zeólita MCM-22.....	52
Figura 3.4 - Esquema da unidade de TPD-NH ₃	55
Figura 3.5 – Esquema da unidade de teste de avaliação com Micro GC.....	57
Figura 4.1 - Difratoograma de raios-X da amostra MCM-22.....	64
Figura 4.2 – Difratoograma de raios-X da amostra HZSM-5 (25).....	65

Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X da amostra HZSM-5 (80).....	65
Figura 4.4 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para HZSM-5(25).....	68
Figura 4.5 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para MCM-22.....	68
Figura 4.6 – Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ para mistura física.....	69
Figura 4.7 - Perfis de TPD-NH ₃ para as zeólitas estudadas.....	70
Figura 4.8 – Espectro no IV da HZSM-5(25) na região das hidroxilas - Tratamento sob vácuo a 773 K por 3h (a); adsorção de piridina a 423 K seguida de tratamento sob vácuo (b); espectro (a) – espectro (b) (c).....	73
Figura 4.9: Espectro no IV da HZSM-5(80) na região das hidroxilas - Tratamento sob vácuo a 773 K por 3h (a); adsorção de piridina a 423 K seguida de tratamento sob vácuo (b); espectro (a) – espectro (b) (c).....	73
Figura 4.10 – Espectro no IV da HMCM-22 na região das hidroxilas - Tratamento sob vácuo à 773 K por 3h (a); adsorção de piridina a 423 K seguida de tratamento sob vácuo (b); espectro (a) – espectro (b) (c).....	74
Figura 4.11 – Espectro no IV da mistura física na região das hidroxilas - Tratamento sob vácuo à 773 K por 3h (a); adsorção de piridina a 423 K seguida de tratamento sob vácuo (b); espectro (a) – espectro (b) (c).....	75
Figura 4.12 – Espectros de IV da zeólita HZSM-5(25). Adsorção de piridina a 423K (a), seguida de aquecimento sob vácuo a 523K (b), 623K (c) e 723K (d).....	76
Figura 4.13 - Espectros de IV da zeólita HZSM-5(80). Adsorção de piridina a 423K (a), seguida de aquecimento sob vácuo a 523K (b) e 623K (c).....	77
Figura 4.14 – Espectros de IV da zeólita HMCM-22. adsorção de piridina à 423K (a), seguida de aquecimento sob vácuo à 523K (b), 623K (c) e 723K (d).....	78
Figura 4.15 - Espectros de IV da mistura física. Adsorção de piridina à 423K (a), seguida de aquecimento sob vácuo à 523K (b), 623K (c) e 723K (d).....	78
Figura 4.16 – Concentração dos sítios ácidos de Brønsted para as três zeólitas - adsorção de piridina a 423K (a), aquecimento sob vácuo a 523K (b), 623K (c) e 723K (d).....	80
Figura 4.17 – Concentração dos sítios ácidos de Lewis para as três zeólitas - adsorção de piridina a 423K (a), aquecimento sob vácuo a 523K (b), 623K (c) e 723K (d)	81
Figura 4.18 – Conversão do n-octano em função do tempo de reação para as zeólitas HZSM-5(25) e HZSM-5 (80) nas temperaturas de 773K e 873K.....	83

Figura 4.19 – Variação da conversão em função da variação da velocidade espacial para as amostras HZSM-5 (25) e HZSM-5 (80) a T = 773 e 873K.....	84
Figura 4.20 – Distribuição dos principais produtos formados no craqueamento do n-octano para HZSM-5(25) a 773K (A) e 873K (B).....	85
Figura 4.21 – Seletividade dos produtos na reação do craqueamento do n-octano sobre HZSM-5 a 773K e 873K. Dados comparativos entre o Presente Trabalho (X ≈ 72%) e JUNG <i>et al.</i> , 2004, 2005 (X ≈ 77%).....	86
Figura 4.22 - Figura 4.22 – Distribuição dos principais produtos formados no craqueamento do n-octano para ZSM-5 (80) à 773K (A) e 873K (B).....	87
Figura 4.23 – Efeito da temperatura sobre a seletividade na reação de craqueamento do n-octano sobre HZSM-5 (X ≈ 50%).....	88
Figura 4.24 – Conversão do n-octano em função do tempo de reação para a zeólita HMCM-22 na temperatura de 773K.....	89
Figura 4.25 – Variação da conversão em função da variação da velocidade espacial para a amostra HMCM-22 a 773K e 873K.....	90
Figura 4.26 – Distribuição dos principais produtos formados no craqueamento do n-octano para HMCM-22 à 773K (A) e 873K (B).....	90
Figura 4.27 – Conversão do n-octano em função do tempo de reação para a mistura física nas temperaturas de 773K e 873K.....	92
Figura 4.28 – Variação da conversão em função da variação da velocidade espacial para a amostra mistura física a 773K e 873K.....	93
Figura 4.29 - Distribuição dos principais produtos formados no craqueamento do n-octano para mistura física à 773K (A) e 873K (B).....	94
Figura 4.30 - Efeito das diferentes zeólitas na seletividade a eteno (X ≈ 50%).....	95
Figura 4.31 - Efeito do tipo de zeólita e efeito da temperatura reacional na seletividade a propeno (X ≈ 50%).....	96
Figura 4.32 – Seletividades específicas dos principais produtos para os catalisadores estudados na isoconversão (X ≈ 50%, T=773 K).....	97
Figura 4.33 – Seletividades específicas dos principais produtos para os catalisadores estudados na isoconversão (X ≈ 50%, T=873 K).....	97
Figura 6.1 – Análise do efeito de difusão extra-partícula para HZSM-5 (25).....	115
Figura 6.2 – Análise do efeito de difusão extra-partícula para HMCM-22.....	116

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Comparativo entre processos DCC e FCC.....	14
Tabela 2.2 – Diferentes tecnologias de FCC's Petroquímicos.....	17
Tabela 2.3 - Classificação das zeólitas de acordo com o diâmetro de poros (POLATO, 2000).....	20
Tabela 2.4 – Influência do tamanho da cadeia na energia de ativação para o craqueamento (WOJCIECHOWSKI e CORMA., 1986).....	30
Tabela 2.5 – Influência do tamanho da cadeia no grau de conversões em condições padrão (WOJCIECHOWSKI e CORMA., 1986).....	30
Tabela 2.6 – Influência da ramificação na conversão em condições padrões (WOJCIECHOWSKI e CORMA., 1986).....	31
Tabela 2.7 – Distribuição de produtos para o craqueamento do n-hexano em sílica-alumina (WOJCIECHOWSKI e CORMA., 1986).....	31
Tabela 2.8 – Produtos formados em diferentes temperaturas e conversão de 71% (AITANI <i>et al.</i> , 2001).....	35
Tabela 2.9 – Processamento da nafta de FCC com diferentes teores de ZSM-5 (CORMA <i>et al.</i> , 2005).....	37
Tabela 2.10 – Distribuição dos produtos (m%) para a transformação de n-heptano em TOS = 0,6 min e diferentes tempos espaciais (MATIAS <i>et al.</i> , 2008).....	43
Tabela 3.1 – Condições operacionais das colunas cromatográficas.....	58
Tabela 3.2 – Fatores de correção (DIETZ, 1967).....	60
Tabela 3.3 – Tempos de retenção Coluna Al ₂ O ₃ -KCl e Coluna CP Sil 5CB.....	63
Tabela 4.1 – Análise elementar dos catalisadores por FRX.....	66
Tabela 4.2 – Caracterização textural dos catalisadores estudados.....	67
Tabela 4.3 – Densidade total e distribuição de força ácida dos sítios.....	71
Tabela 4.4 – Quantificação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis.....	79
Tabela 4.5 - Comparação entre os valores das razões O/P e C ₃ ⁼ /C ₂ ⁼ para as zeólitas estudadas.....	95

ÍNDICE DE EQUAÇÕES

Equação 3.1 – Concentração dos sítios ácidos de Brønsted (μmol de piridina g^{-1} de zeólita).....	56
Equação 3.2 – Concentração dos sítios ácidos de Lewis (μmol de piridina g^{-1} de zeólita).....	56
Equação 3.3 – Cálculo das áreas dos picos de diferentes compostos.....	61
Equação 3.4 - Cálculo para área total.....	61
Equação 3.5 - Cálculo para área total sem n-octano.....	61
Equação 3.6 – Cálculo da seletividade para cada composto.....	61
Equação 3.7 - Cálculo clássico de conversão.....	61
Equação 3.8 - Cálculo através do balanço de carbono.....	61
Equação 3.9 – Razão Olefina/Parafina.....	61
Equação 6.1 - Reação Cinética de 1° ordem.....	112
Equação 6.2 – Cálculo da vazão molar total.....	112
Equação 6.3 – Razão vazão molar de n-C ₈ por razão molar de Hélio.....	113
Equação 6.4 – Cálculo da Vazão molar de n-C ₈	113
Equação 6.5 – Cálculo da vazão molar total em função da Lei dos Gases Ideais.....	113
Equação 6.6 – Vazão molar total pelo SI.....	113
Equação 6.7 – Cálculo do lambda.....	114
Equação 6.8 – Vazão molar de n-C ₈ (gmol min^{-1}).....	114

1. INTRODUÇÃO

Considerados como as matérias-primas que movimentam a economia mundial, o petróleo e seus derivados são as principais fontes na concepção da maioria dos produtos comercializados. A indústria do petróleo dentro das diversas linhas de produção fez com que o setor petroquímico se tornasse um dos principais mercados no cenário econômico mundial. Definida como uma atividade econômica dinâmica dotada de elevada elasticidade de renda, esta indústria está ligada diretamente ao Produto Interno Bruto (PIB) dos países, fazendo a economia crescer ou estagnar (MAIA, 2006).

No cenário petroquímico brasileiro, as parcerias entre as empresas do ramo são as apostas para a continuidade e crescimento do setor. Nesse sentido, a incorporação do Grupo Ipiranga, em 2007, conjuntamente pela Braskem S/A e PETROBRAS, na proporção de 60% e 40% respectivamente, causou uma reestruturação no pólo petroquímico do sul, uma vez que a Ipiranga detinha a Ipiranga Química (produtora de polietileno e polipropileno) e a Ipiranga Petroquímica (distribuidora de tintas e solventes); contribuiu, também, para esta reestruturação a incorporação da Copesul pela Braskem (que era controlada pelo Grupo Ipiranga) (VIANA, 2009). Outro acordo feito por essas duas empresas está relacionado ao aumento do capital social da Braskem, a partir de incorporações das participações detidas pela PETROBRAS na Copesul, Ipiranga Química, Petroquímica Paulínia S/A (produtora de polipropileno) e Petroquímica Triunfo (produtora de polietileno e EVA – copolímero de eteno com acetato de vinila), sendo que ao final dessas operações, a estatal ficou responsável por 30% do capital social da Braskem (VIANA, 2009).

A compra da Suzano Petroquímica feita pela PETROBRAS no ano de 2007 (setor de polipropileno) e o surgimento da Quattor no ano de 2008 em parceria da estatal com o Grupo Unipar foram medidas alternativas para alavancar o setor petroquímico brasileiro. Com 60% de participação da Unipar e 40% da PETROBRAS, a empresa criada assumiu o controle da Petroquímica União, da Suzano Petroquímica e da Polietileno União, no Estado de São Paulo, além da Rio Polímeros no Estado do Rio de Janeiro. O objetivo é produzir os compostos de segunda geração (polietileno e polipropileno) em escala nacional e internacional (VIANA, 2009).

O interesse geral deste setor é o contínuo crescimento na demanda de produtos, fazendo com que haja um aumento da capacidade das indústrias petroquímicas. No entanto, o crescimento econômico dos países indica que a demanda por estes produtos logo atingirá o máximo da capacidade de oferta, tornando-se uma preocupação geral. As principais matérias-primas petroquímicas consumidas nacionalmente e que compõem a cadeia de valor da indústria petroquímica são o gás natural, condensados, corrente do refino de petróleo (naftas, propeno, gás de refinaria, n-parafinas) além do próprio petróleo. A nafta petroquímica fornecida pelas refinarias ou importada para consumo nas centrais petroquímicas através do processo de pirólise gera matérias-primas petroquímicas como olefinas (eteno, propeno, butenos) e aromáticos

A baixa disponibilidade de nafta no país faz com que haja um crescente interesse por novas tecnologias que aumentem a produção de compostos como eteno e propeno, ajustando o perfil de produção em unidades de conversão e de tratamento de derivados a curto e médio prazo. A criação da tecnologia de FCC Petroquímico visa atender esse objetivo através de mudanças das variáveis operacionais em relação ao FCC tradicional, tais como aumento da temperatura, utilização de aditivos ao catalisador base e variação na relação catalisador/óleo, buscando aumentar a produção de eteno, propeno e aromáticos, minimizando a formação de gasolina, diesel e GLP.

A criação do Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ), localizado na cidade de Itaboraí (RJ) com previsão de inauguração para 2012, tem como objetivo processar petróleo pesado produzido na Bacia de Campos (RJ) e utilizar a tecnologia do FCC Petroquímico para produzir eteno e propeno. Um estudo realizado pela Empresa de Pesquisa Energética em 2007 mostrou que a carga de processamento no COMPERJ ficará em torno de 150 mil barris/dia de petróleo Marlim, produzindo 1,3 milhão de t/a de eteno, 881 mil t/a de propeno, 608 mil t/a de benzeno e 157 mil t/a de butadieno. O investimento previsto para o início das operações do parque petroquímico nacional está calculado em um montante aproximado de US\$ 4,2 bilhões, capacitando-o para atender ao crescimento da demanda. As grandes vantagens desse pólo petroquímico (Figura 1), serão a utilização de matéria prima nacional, diminuição dos custos de importação e agregar valor à matéria-prima. Além disso, aumentará a competitividade devido à integração de indústrias de primeira e segunda geração. O complexo reunirá, na mesma área industrial, a refinaria, a central petroquímica e as empresas de segunda geração,

havendo a possibilidade de instalação das empresas de terceira geração nas áreas vizinhas.

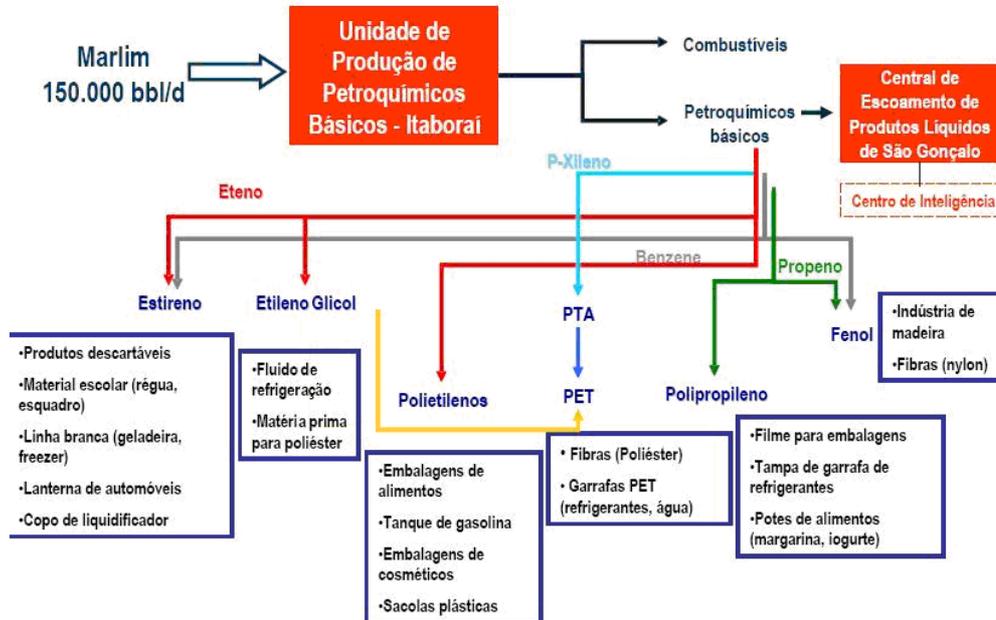


Figura 1.1 – Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro – (PETROBRAS, 2006)

No mercado petroquímico mundial, as perspectivas são em relação a diversos mega-projetos localizados no Oriente Médio para produção de olefinas leves com o início das operações programadas a partir do ano de 2010. Na Arábia Saudita, quatro indústrias estão instaladas a fim de produzir eteno a partir de etano e nafta. A companhia Jubail Chevron Philips Petrochemical Company tem a meta de produzir 300 milhões de toneladas de eteno partindo do processamento da nafta. Já as petroquímicas Eastern Petrochemical Company, PMD Petrochemical e Sahara Petrochemical Company querem produzir aproximadamente quatro milhões de toneladas de eteno nos próximos anos processando etano. No Irã, a Yanbu National Petrochemical Company projeta processar etano produzindo 1,3 milhões de eteno t/a (SE, 2006).

Outros três projetos petroquímicos de cunho internacional serão implementados na América do Sul, sendo o primeiro deles, resultado de uma parceria entre a Braskem do Brasil e a Pequim da Venezuela, através do Complexo Petroquímico de Olefinas “José”, no Estado de Anzoátegui na Venezuela, no qual produzirá-se 1,3 milhões de t/a

de eteno, 450 mil t/a de propeno, além de 1,21 milhões t/a de polietileno e 450 mil t/a de polipropileno a partir do gás natural, sendo que o investimento está orçado entre US\$ 1,5 bilhão e US\$ 3,5 bilhões (GRUBISICH e ALTIT., 2006, NUÑEZ, 2007., MME, 2007). O acordo firmado prevê também a implementação de planta de polietileno no Complexo Petroquímico de El Tablazo, no mesmo país, aumentando a produção dos atuais 360 mil t/a de polietileno para 1 milhão t/a. Outro pólo petroquímico na América do Sul, com previsão para início das obras em 2010, está para ser inaugurado em Pampa-Melchorita no Peru através de parcerias entre a Braskem e PETROBRAS do Brasil e a PetroPeru. Os acordos prevêem a criação de um pólo para a produção de eteno e polietileno com capacidade para 1,2 milhões t/a.

Os processos de FCC Petroquímicos têm em comum a alta severidade de operação: altas temperaturas de reação; altas relações catalisador/óleo; e grande quantidade de vapor utilizada no processo. A carga utilizada varia de acordo com o projeto, sendo empregadas desde cargas leves, como a nafta, a resíduos parafínicos. O catalisador empregado, em geral, é uma mistura de zeólita Y com zeólita ZSM-5, variando a proporção de acordo com a carga e o objetivo do processo. Além disso, dada a altíssima severidade do processo, pode-se afirmar que o rendimento em olefinas leves já atingiu o seu limite. Sendo assim, uma mudança no sistema catalítico poderia melhorar o rendimento a olefinas leves e reduzir a formação de aromáticos.

Neste sentido, pesquisas sobre a seletividade das zeólitas para a produção de olefinas leves têm recebido atenção especial por parte dos pesquisadores, com o objetivo de desenvolver aditivos para serem incorporados ao catalisador base do processo de FCC convencional. No catalisador de FCC, a zeólita Y ultraestabilizada (USY) é o principal componente ativo para o craqueamento das moléculas de hidrocarbonetos presentes na alimentação. A incorporação de aditivos teria como objetivo promover um “sobrecraqueamento” das moléculas geradas pelo craqueamento inicial, formando preferencialmente as olefinas leves. Assim, pesquisas estão sendo desenvolvidas com o objetivo de introduzir diferentes zeólitas como catalisadores de craqueamento ou como aditivos a estes catalisadores. A HZSM-5, uma zeólita de poros médios cuja estrutura porosa é constituída por dois sistemas de canais interconectados ($5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ e $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$), é tradicionalmente utilizada com aditivo nos catalisadores de FCC empregados em processos de refino nos quais há interesse em aumentar a

produção de propeno e a octanagem da gasolina. Uma outra zeólita que tem sido investigada é a HMCM-22. Ela apresenta uma estrutura porosa constituída por dois sistemas de poros independentes com abertura de 10 membros (10MR): o primeiro é formado por supercavidades cilíndricas (7,1 Å x 18,2 Å) interconectadas por aberturas elípticas (4,0 x 5,5 Å) e o segundo por canais sinuosos bidimensionais com abertura de 4,1 x 5,1 Å e que formam uma cavidade de 6,4 x 6,9 Å nas suas interseções. Além disso, a superfície externa dos cristais da zeólita apresenta “pockets” que correspondem à metade de uma supercavidade. A presença destes “pockets” justifica o comportamento catalítico da HMCM-22, intermediário entre as zeólitas de poros médios e grandes.

Com o intuito avaliar o efeito das características ácidas e estruturais de zeólitas no craqueamento catalítico de cargas pesadas, esta dissertação teve como objetivo estudar o craqueamento n-octano, molécula modelo representativa de uma carga parafínica, catalisado pelas zeólitas HZSM-5 (SAR igual a 25), HZSM-5 (SAR igual a 80) e HMCM-22 (SAR igual a 27). A influência das propriedades ácidas e da estrutura porosa sobre a atividade, a estabilidade e a seletividade às olefinas leves (eteno e propeno) foi avaliada bem como o desempenho da mistura física entre a HZSM-5(25) e HMCM-22, em proporção 1:1.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A evolução da indústria do petróleo fez com que diversas tecnologias se atualizassem de maneira rápida, sendo o craqueamento catalítico uma delas. A sua primeira utilização data de 1913 através de sistema térmico (Burton) visando obter nafta de melhor qualidade (gasolina). Com o passar do tempo, descobriu-se que o uso de compostos sólidos (catalisadores) que facilitassem as reações, seja em relação ao tempo de contato da reação, seja em relação à melhora no controle das variáveis operacionais, era muito mais eficaz que o sistema térmico. Surgiu, assim, o sistema de craqueamento catalítico que inicialmente era realizado em reatores de leito fixo, passando, anos mais tarde, para reatores de leito móvel evoluindo, até aos atuais de leito fluidizado.

2.1 Panorama Petroquímico

A ABIQUIM (2006, Apud: BARROS, 2007) elaborou um estudo apresentando projeções até 2015 para o setor petroquímico brasileiro. Utilizando como base um crescimento médio do PIB de 3,1% ao ano, as projeções indicam que no ano de 2015 a demanda provável de eteno será da ordem de 6,5 milhões de toneladas anuais, enquanto que a oferta deverá situar-se em torno de seis milhões de toneladas anuais (BARROS, 2007). As Figuras 2.1 e 2.2 mostram as projeções de consumo e oferta para eteno e propeno no período 2005-2015, respectivamente.

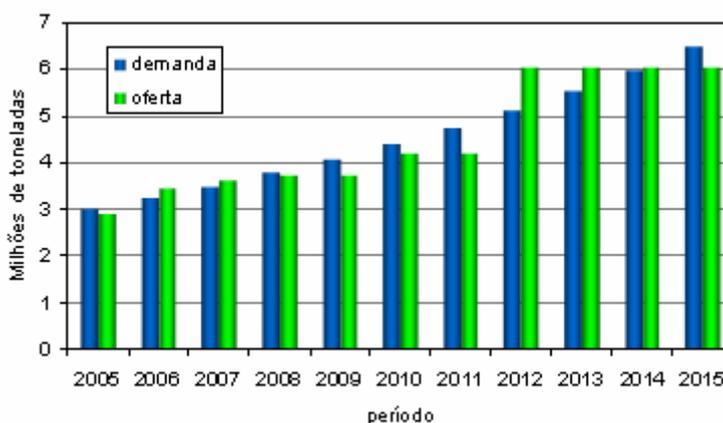


Figura 2.1 – Relação demanda x oferta de eteno no Brasil (BARROS, 2007).

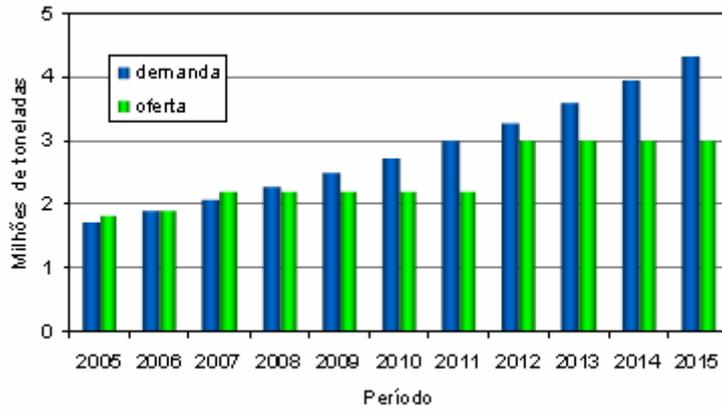


Figura 2.2 - Relação demanda x oferta de propeno no Brasil (BARROS, 2007).

O consumo de propeno também deverá apresentar um forte crescimento. Em 2015 é estimado que a demanda alcance algo em torno de 4,3 milhões de toneladas anuais, enquanto que a oferta deverá estar em torno de 3 milhões de toneladas anuais. CORMA *et al.* (2005) mostraram que a demanda de propeno no mundo teve um aumento de 5,7% desde 1990. No ano 2000, a produção de propeno atingiu a faixa de 53 milhões de toneladas e a projeção para o ano de 2010 estima uma produção da ordem de 84 milhões de toneladas por ano, conforme ilustrado na Figura 2.3.

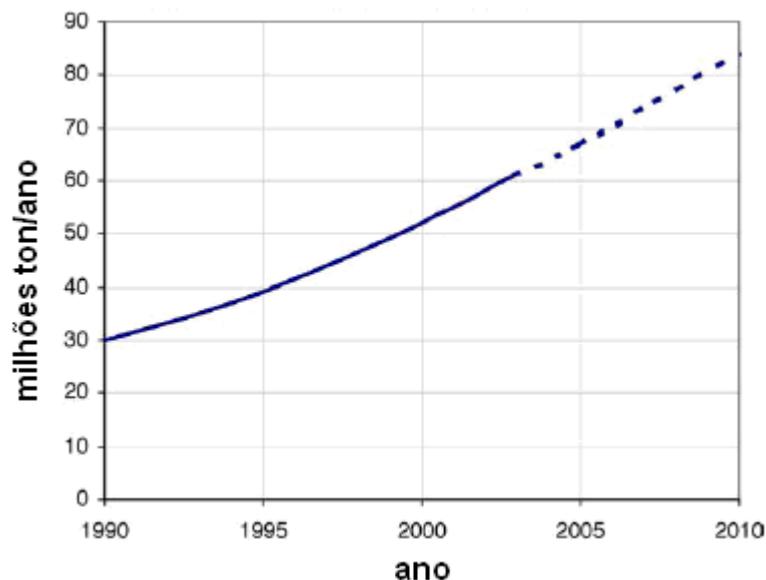


Figura 2.3 – Demanda mundial de propeno entre 1990 – 2010 (CORMA *et al.*, 2005).

Outras fontes de matéria-prima como o gás natural e a sua fração líquida (condensado do gás natural, fração C_5^+), veiculadas como substituintes à nafta, mostram-se inadequadas ao processamento direto para obtenção de insumos petroquímicos. No caso do gás natural, pelos baixos teores de etano presentes, no caso da fração C_5^+ , pelo fato de ser mais viável economicamente a sua mistura ao petróleo processado em refinarias (MME, 2007). Desta forma, têm sido intensificadas as pesquisas no mundo com o objetivo de descobrir ou melhorar as novas rotas para obtenção de petroquímicos básicos (BARROS, 2007).

2.2 Craqueamento Catalítico Fluido (*Fluid Catalytic Cracking - FCC*)

O processo utilizado em refinarias de petróleo na quebra de moléculas grandes e pesadas, em moléculas menores e leves é o FCC (*Fluid Catalytic Cracking*). É um dos processos mais importantes do refino do óleo, tendo como objetivos principais a produção de gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina e diesel, conforme ilustrado na Figura 2.4.

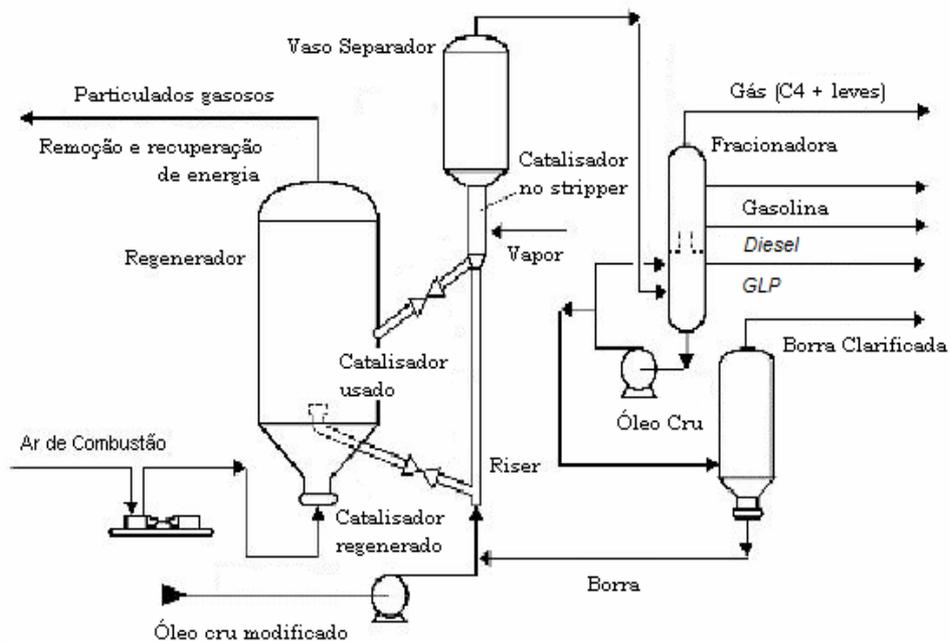


Figura 2.4: Esquema de uma unidade de craqueamento catalítico "side by side" usado em refinarias de petróleo (USDL, 2007).

Este processo é largamente utilizado em todo o mundo. Uma de suas características é a possibilidade de, através de alterações nas condições operacionais ou na formulação do catalisador, aumentar ou diminuir a produção de uma dada fração em função da demanda. Por exemplo, o aumento da produção de gasolina é praticado em países onde a sua demanda é superior à dos óleos combustíveis. Com uma capacidade de processamento de 625×10^6 ton/a de catalisador, é considerado o processo catalítico mais importante do mundo com uma rentabilidade de US\$ 600 mil/dia (ALTWASSER *et al.* 2005, BUENO, 2007). No Brasil, a maior unidade de craqueamento catalítico, pertencente ao Sistema PETROBRAS, encontra-se na cidade de São José dos Campos, São Paulo, na refinaria Vale do Paraíba (REVAP). Processa diariamente 14 mil m³ de carga, produzindo oito milhões de litros de gasolina e duas mil toneladas de GLP (CARBONO, 2008).

De um modo geral, a alimentação do FCC consiste em gasóleos pesados e resíduos, sendo que a reação de craqueamento acontece por intermédio de catalisadores (zeólita Y dispersa em matriz de aluminossilicatos) a altas temperaturas. No esquema tradicional de refino, o resíduo atmosférico, também conhecido como RAT (fração de petróleo proveniente da Unidade de Destilação Atmosférica) passa através de uma Unidade de Destilação a Vácuo produzindo gasóleo de vácuo e resíduo de vácuo. O resíduo normalmente é encaminhando para um sistema de desasfaltação a solvente e o produto gerado, óleo desasfaltado, alimenta a unidade de craqueamento catalítico que também recebe o gasóleo de vácuo. Dentre os compostos produzidos tem-se a gasolina, além de diesel e GLP.

O processo de craqueamento catalítico se inicia a partir do aquecimento da carga que é alimentada na base do *riser* com uma quantidade mínima de vapor. Esta carga encontra uma quantidade de catalisador quente, proveniente do regenerador, sendo rapidamente vaporizada, o que acelera os gases e partículas para a ascensão no *riser*. À medida que ascendem, os hidrocarbonetos vaporizados da carga sofrem craqueamento, ocorrendo uma expansão da corrente gasosa devido ao aumento do número de moles (COSTA *et al.*, 2007). Em paralelo, ocorre a desativação do catalisador pela deposição de coque. A mistura segue até o vaso separador onde os produtos se separam do catalisador. Como a carga de alimentação possui altos teores de contaminantes (compostos nitrogenados, sulfurados, oxigenados e metais), parte deles se deposita no

catalisador e parte permanece como contaminante nas diferentes frações geradas no craqueamento. Por exemplo, segundo GILBERT e RONCOLATTO, (2005), de 45 a 55% do enxofre presente na carga do FCC se direciona para o gás combustível, na forma de ácido sulfídrico (H_2S), 35 a 45% aparece nas frações líquidas e de 5 a 10% se deposita no catalisador. Para a remoção do ácido sulfídrico presente em correntes gasosas, existe um processo através do uso do solvente dietanolamina (DEA) que se combina ao ácido, formando produtos estáveis à temperatura ambiente. Quando aquecidos, esses produtos se decompõem, liberando o gás, que pode ser enviado a uma unidade de recuperação de enxofre. Para retirada dos mercaptanas da corrente de nafta de FCC, normalmente, utiliza-se o tratamento cáustico regenerativo (Merox) ou faz-se o hidrotreatamento (HDT), também utilizado para outras frações líquidas, tais como a gasolina e o diesel. O enxofre depositado no coque provoca emissões de SO_x no regenerador, causando sérios problemas ambientais. A redução destas emissões é conseguida pela adição de aditivos ao catalisador.

Após a reação, a superfície do catalisador fica impregnada de coque – compostos de carbono, aromáticos polinucleares que se depositam sobre a superfície ativa do catalisador em altas temperaturas. De acordo com GUISET e RAMÔA RIBEIRO, (2004), 5 a 6% da alimentação é convertida em coque. O catalisador coqueado segue por gravidade do vaso de separação para o regenerador onde, através de injeção de ar a altas temperaturas, ocorre a queima do coque. Regenerado, o catalisador retorna à base do riser (conversor), onde reagirá novamente com as próximas cargas a serem processadas. Dentro das particularidades desse processo, destacam-se a significativa produção de coque, desativando o catalisador de uma maneira rápida, e a formação de finos, devido ao desgaste do catalisador no processo. Em relação a este último, comumente adiciona-se catalisador virgem, processo esse conhecido como “make-up”.

2.2.1. O catalisador de FCC

Os catalisadores usados no craqueamento catalítico (catalisadores de FCC) apresentam-se na forma de microesferas de 60 μm de diâmetro, com alta área específica sendo constituídos por uma mistura de materiais que incluem uma zeólita Y (FAU), uma matriz constituída por frações não zeolíticas (geralmente, alumina), um diluente ou fase inerte, composto por um material argiloso, e um ligante para manter a coesão dos

diferentes componentes. Também são incluídos no catalisador diversos aditivos que têm diferentes finalidades, tais como aumentar a octanagem da gasolina e formação de olefinas leves (zeólita ZSM-5 - MFI), aumentar a seletividade no craqueamento dos hidrocarbonetos pesados, passivar os venenos metálicos de Ni e V presentes nas cargas, obter uma combustão total do coque e reduzir as emissões de SO_x e NO_x (GUISNET e RAMÔA RIBEIRO, 2004).

A utilização de catalisadores para promover o craqueamento permite que as reações químicas ocorram sob condições de pressão e temperatura mais baixas que as do craqueamento térmico. Além disso, ele atua como agente de transporte do coque depositado em sua superfície para o regenerador (onde ocorre geração de calor através da queima do coque) (DANTAS NETO e GURGEL, 2007).

A composição média dos catalisadores usados pela PETROBRAS é apresentada na Figura 2.5 (ABADIE, 1999).

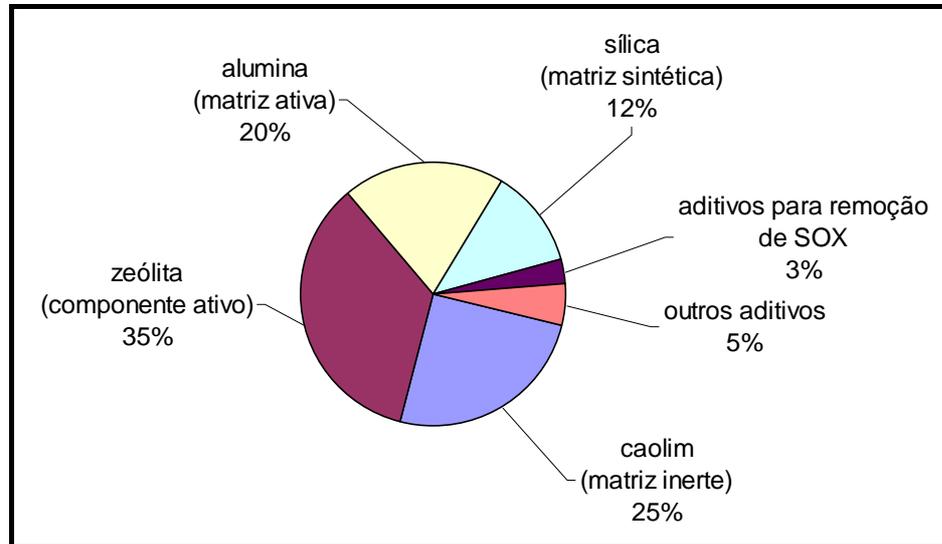


Figura 2.5: Composição média de um catalisador de FCC (ABADIE, 1999).

As condições severas de reação e, sobretudo, de regeneração, provocam não só um envelhecimento rápido dos catalisadores de FCC mas também a perda de força ácida após ciclos de regeneração. A perda da atividade se dá através da desaluminização da zeólita e do decréscimo da acidez de Brønsted (BLASCO *et al.* 2005). Além disso, os

choques no interior do equipamento levam à degradação mecânica do catalisador, produzindo-se finos que são arrastados com os produtos ou com os gases de combustão.

2.3. FCC Petroquímico.

Na indústria petroquímica, o processo de obtenção de eteno, propeno e aromáticos é feito através do processo de pirólise (craqueamento térmico) enquanto que nas refinarias, o craqueamento catalítico minimiza a obtenção destes produtos (olefinas leves) maximizando a produção de parafinas. O processo de FCC petroquímico é uma concepção moderna voltada para o aumento do rendimento na produção de olefinas leves. A diferença entre o processo de FCC convencional e o FCC petroquímico está na severidade das condições reacionais (temperaturas mais altas e maior circulação do catalisador). Enquanto que o primeiro é operado em condições de temperatura na faixa de 763 K a 823 K, o segundo trabalha com temperaturas maiores, sendo que a partir de 823 K, a produção de gás e GLP aumenta de maneira considerável devido ao craqueamento das cadeias da faixa da gasolina. Próximo a 873 K, inicia-se o craqueamento do GLP formado e existe o aumento da produção de eteno. Assim sendo, a maximização de propeno exige temperaturas de reação entre 833 K e 863 K, enquanto que a maximização de eteno exige temperaturas de reação ainda mais elevadas, maiores que 873 K (MOREIRA *et al.* 2007).

Atualmente algumas empresas estão desenvolvendo projetos nessa área, sendo que as licenciadoras se diferenciam pelas configurações de tecnologia. Empresas como ABB Lummus Global, Exxon Research and Engineering (ERE), Shell Global Solutions International, Stone & Webster Engineering Corporation e a Universal Oils Products (UOP LLC) detêm a tecnologia para craqueamento catalítico em modelos “side-by-side”. Já a Kellogg, Brown & Root (KBR) utiliza modelos “stacked” juntamente com a UOP LLC. O primeiro dos modelos utiliza um arranjo de vasos em paralelo, conforme ilustra a Figura 2.4 de modo a reutilizar o catalisador gasto devidamente regenerado garantindo uma continuidade nas operações de craqueamento. O segundo modelo, como o próprio nome diz, se encontra na forma empilhada (Figura 2.6) tornando-se um equipamento de maior flexibilidade e grande praticidade.

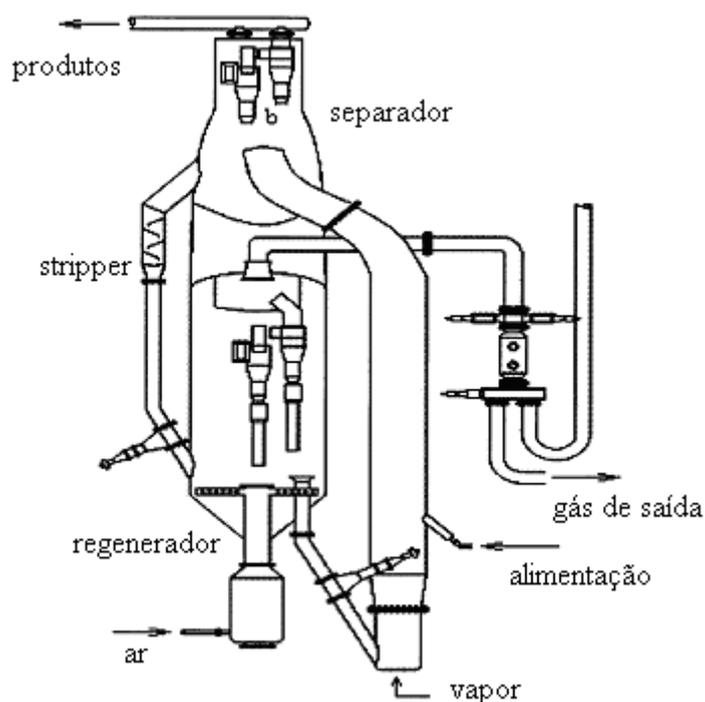


Figura 2.6 – Unidade “stacked” de craqueamento catalítico (Fonte: SECCHI *et al.* 2001)

A SINOPEC (China Petroleum & Chemical Corporation) e a Stone & Webster abordam duas temáticas diferentes, o processo catalítico através de leito fluidizado - Deep Catalytic Cracking (DCC), e o pirolítico - Catalytic Pyrolysis Process (CPP), utilizando como carga, gasóleos e resíduos parafínicos (BASTIANI, 2007). O primeiro deles tem como principal característica uma maior severidade nas condições operacionais (Tabela 2.1) produzindo, conseqüentemente, um maior teor de coque, devido principalmente, à reação acontecer a altas temperaturas, reduzindo as reações de transferência de hidrogênio, além de minimizar radicalmente o aparecimento de reações secundárias (DHARIA e CHAPIN, 2004).

Tabela 2.1 – Comparativo entre processos DCC e FCC.

	FCC	DCC
Temperatura reação (K)	773 – 823	778 – 848
Tempo de residência (s)	1 – 3	1 – 10
Pressão (atm)	1 – 2	0,7 – 1,5
Razão cat/óleo (m/m)	5 – 10	7 – 15
Taxa de valor diluído (m% da carga)	1 – 6	6 – 30

A UOP LLC desenvolveu o PetroFCC a partir do reciclo de catalisador no reator da unidade de craqueamento. Dados ainda não validados industrialmente mostram que a unidade terá capacidade de produção em torno de 35% em peso de propeno, 12% de eteno, 20% de buteno e 20% de benzeno, tornando-se uma tecnologia diferencial em relação a um FCC convencional (PLOTKIN, 2005).

A KBR desenvolveu inicialmente o processo MAXOFIN que se baseia na utilização de um duplo riser. A partir disso, a KBR em parceria com a Lyondell desenvolveu as tecnologias SUPERFLEX e SUPERFLEX Plus. O primeiro projeto da parceria teve a sua instalação concluída em 2007 na África do Sul pela SASOL, ainda sem resultados comerciais (BASTIANI, 2007).

A Indian Oil detém a tecnologia denominada INDMAX, que se baseia no aumento da severidade de um FCC normal, também sem resultados comerciais. Dados preliminares mostram que a unidade estará projetada para produzir entre 17 a 35% em peso de propeno com alta razão cat/óleo (15-25) (MAADHAD *et al.* 2008).

No Brasil, a indústria petroquímica com o processo de reestruturação e consolidação, busca criar empresas de grande porte capazes de competir em um negócio global que exige alta capacidade de investimentos. No entanto vive o desafio de viabilizar seu crescimento de forma competitiva a partir de matérias-primas alternativas, tendo em vista a escassez de nafta para atender a demanda do país, mesmo com a auto-suficiência da produção de petróleo (WONGTSCHOWSKI e DE SÁ, 2007). A PETROBRAS possui FCC's de tecnologia própria com duplo riser em operação e concluiu a engenharia básica de unidade com tecnologia Downflow que se baseia na inversão do sentido de fluxo do catalisador e hidrocarbonetos (GOMES *et al.* 2006). A tecnologia inovadora vai entrar em operação no Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro (COMPERJ), que será inaugurado em meados de 2012 com a produção voltada para a maximização de olefinas básicas e aromáticos. Dados projetados pela Empresa de Pesquisa Energética mostram que a produção de eteno terá um acréscimo de 1130 ton/a e propeno de 881 ton/a entre os anos de 2012 e 2016. Nesse mesmo período a produção de benzeno e butadieno também terá um aumento considerável, perto de 608 ton/a e 157 ton/a, respectivamente. A unidade de FCC Petroquímico utilizará como carga de

alimentação o gasóleo proveniente do Hidrocraqueamento catalítico (HCC) e hidrocarbonetos médios proveniente do HDT (EPE, 2008)

Projetada em parceria pelas japonesas Nippon Oil e Japan Cooperation Center Petroleum (JCCP) e as árabes King Fahd University of Petroleum and Minerals (KFUPM), e Saudi Aramco, o High-Severity FCC terá capacidade para produzir de 17 a 25% em peso de propeno com projeção para 500 BPD empregando altas severidades na operação (temperatura e razão cat/óleo). Com o objetivo de produzir quantidades significativas de propeno, a tecnologia estará voltada para trabalhar a altas temperaturas, em torno de 873 K, com rendimento de 2 a 4 vezes maior para produção de olefinas leves e com um menor teor na produção de gasolina, conforme ilustra a Figura 2.7. Além disso, a eficiência para a separação dos produtos diminuirá as reações secundárias como oligomerização e hidrogenação de leves (MAADHAD *et al.* 2008).

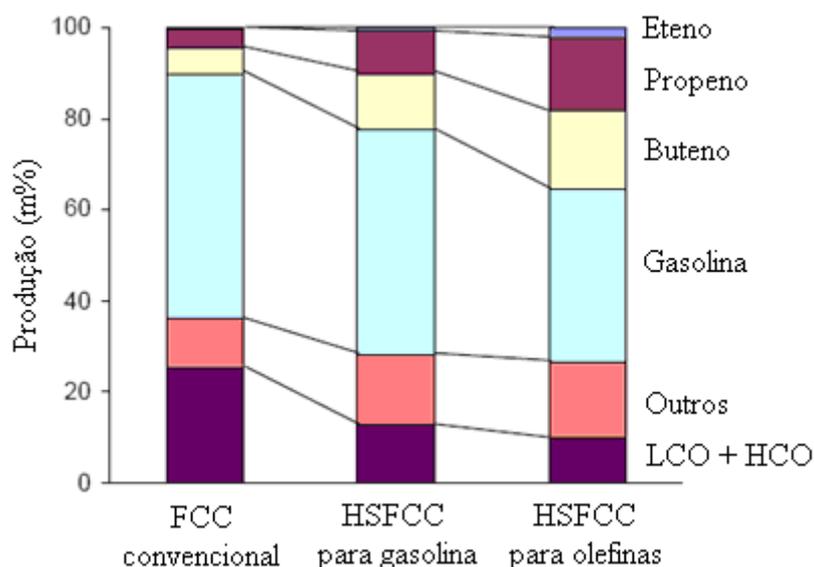


Figura 2.7 – Comparação entre os processos FCC e HS-FCC (MAADHAD *et al.* 2008).

A escala industrial pode trabalhar com diferentes variáveis operacionais, características intrínsecas do processo, como reator em formato *downer*, que permite operar em altas razões cat/óleo, controlando o tempo de reação e a temperatura utilizada, além de promover reações a altas temperaturas, em torno de 823 K a 923 K. O uso de altas razões cat/óleo (15 - 40) compensa a diminuição da conversão pelo baixo tempo de contato catalisador/carga. Nesse sentido, o uso deste, aumenta a conversão das

olefinas desejadas, minimizando a contribuição do sistema térmico (MAADHAD *et al.* 2008).

A Tabela 2.2 ilustra as principais características das diversas tecnologias de FCC's Petroquímicos que estão sendo projetados no mundo ou que já entraram em operação.

Outros projetos caminham em paralelo ao FCC Petroquímico a fim de produzir eteno e propeno, mas do mesmo modo que os estudos a respeito da tecnologia de craqueamento, ainda estão em fase de desenvolvimento como, por exemplo, o "OCT Process" da Toyo Engineering Corporation licenciado pela ABB Lummus Global Inc. a fim de produzir propeno a partir de eteno e 2-butenos usando a reação de metátese. Existem outros, como o processo MTO (transformação indireta do gás natural, via metanol).

Tabela 2.2 – Diferentes tecnologias de FCC's Petroquímicos

<i>Empresa</i>	<i>Nome da Tecnologia</i>	<i>Características de operação</i>	<i>Carga de alimentação</i>	<i>Produtos obtidos</i>	<i>Funcionamento</i>
SINOPEC / Stone & Webster	Deep Catalytic Cracking (DCC) ⁽¹⁾	Temperatura de reação na faixa (778 K– 848 K), razão cat/óleo entre 7 – 15 (w/w) e tempo de residência de 1s – 10s	Gasóleos e resíduos parafínicos	Eteno, propeno, isobuteno, nafta, LCO	Não, apenas testes em escala comercial
SINOPEC / Stone & Webster	Catalytic Pyrolysis Process (CPP) ⁽²⁾	Pressão de vapor dos HC's (0,15 a 0,4MPa), tempo de contato de 0,2s – 5s e temperatura de reação na faixa de (923 K – 1033 K)	Gasóleo de destilação direta, gasóleo de coque, óleo desasfaltado	Eteno e propeno, nafta e LCO	Não, apenas um teste comercial
UOP LLC	PetroFCC ⁽³⁾	Temperatura de reação (893 K – 913 K) reduzindo o efeito do processo térmico, utilização de catalisador gasto	Gasóleo pesado de vácuo	Eteno, propeno, butenos, nafta, LCO	Não, apenas testes em escala comercial
KBR	MAXOFIN ⁽⁴⁾	Uso de dois risers aumentando a produção de nafta leve rica em olefinas e parafinas, temperatura de reação (810 K – 866 K)	Gasóleos e resíduos	Eteno, propeno e aromáticos	Não, somente planta piloto
KBR / LYONDELL	SUPERFLEX ⁽⁵⁾	Temperatura de reação (873 K – 923 K), suprimento externo de calor, reciclo total com conversão de produtos não convertidos.	Correntes de hidrocarbonetos na faixa de C ₄ a C ₈ .	Eteno, propeno, gasolina nafta	Não
KBR / LYONDELL	SUPERFLEX PLUS ⁽⁶⁾	Altas temperaturas, reciclo total, dois risers para reação	Cargas leves (C ₄ a C ₈) e cargas pesadas (gasóleos e resíduos)	Propeno, parafinas e naftênicos	Não
INDIAN OIL CORP.	INDMAX ⁽⁷⁾	Temperatura reacional na faixa de 833 K e 873 K, razão cat/óleo entre 12 – 20 (w/w), strippers de alta eficiência.	Resíduo atmosférico produtos do coqueamento retardado	Eteno, propeno, GLP, gasolina	Não
JPEC / KFUPM	HSFCC ⁽⁸⁾	Temperaturas na casa dos 823 K a 923 K com elevada razão cat/óleo, 15 – 40 (w/w),	Gasóleo de vácuo árabe leve	Eteno, propeno, GLP, nafta	Não
PETROBRAS	FCC Petroquímico	Elevada razão cat/óleo, temperatura de reação (823K – 873K)	Petróleo Pesado	Eteno, propeno, aromáticos	Não

⁽¹⁾ LI *et al.* 1998., LI, 1999 ; ⁽²⁾ XIE *et al.* 2000., SHI, *et al.* 2001 ; ⁽³⁾ JACKSON, 2006, BASTIANI, 2008 ; ⁽⁴⁾ NICCUM e MILLER, 2001., KBR, 2004 ; ⁽⁵⁾ LESEMANN *et al.* 2006 ; ⁽⁶⁾ KBR, 2004 ; ⁽⁷⁾ INDIAN OIL, 2008 ; ⁽⁸⁾ MAADHAD *et al.* 2008 ;

2.4. Zeólitas

As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos compostos por uma rede tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos.

Os átomos de Al e Si ocupam o centro e os átomos de oxigênio ocupam os vértices dos tetraedros, originando uma estrutura microporosa que pode apresentar as mais diversas formas de acordo com o arranjo dos tetraedros. Os tetraedros AlO_4^- induzem cargas negativas na estrutura que são neutralizadas por cátions de compensação (Figura 2.8)

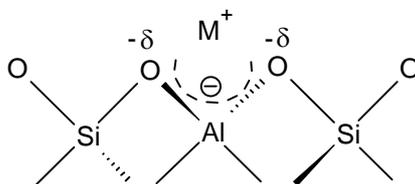


Figura 2.8 - Estrutura dos tetraedros AlO_4^- na zeólita.

A fórmula estrutural de uma zeólita baseia-se na sua cela unitária cristalográfica (menor unidade representativa da estrutura que apresenta todas as suas propriedades), sendo genericamente representada por:



onde n é a valência do cátion M , w é o número de moléculas de água por cela unitária, $x+y$ é o número total de tetraedros SiO_4 e AlO_4^- por malha elementar e y/x é a razão atômica Si/Al, que, de acordo com a regra de Löwestein, assume valor maior ou igual a 1 (GUISNET e RAMÔA RIBEIRO, 2004).

Os cátions presentes nas zeólitas e as moléculas de água estão localizados no interior dos canais e cavidades da estrutura, sendo dotados de mobilidade. Assim, os cátions podem ser trocados ionicamente, enquanto a água pode ser removida reversivelmente por aquecimento, deixando intacta a estrutura cristalina do catalisador

A estrutura cristalina das zeólitas é formada por um sistema de poros (e, em alguns casos cavidades) que conferem às mesmas elevadas áreas superficiais e limitam o tamanho e a forma das moléculas que podem penetrar ou se formar no seu interior.

Tendo em vista que a dimensão das aberturas dos poros e/ou cavidades zeolíticas é similar à de grande parte das moléculas orgânicas comumente processadas, as zeólitas comportam-se como peneiras moleculares, pois podem, em alguns casos, impedir o acesso ou dificultar a difusão de moléculas mais volumosas dentro da estrutura cristalina.

Este tipo de seletividade, típica das zeólitas, é denominado seletividade de forma ou seletividade geométrica e é a base de numerosos processos industriais de refino e petroquímica, por favorecer a formação do produto de interesse, evitando reações paralelas indesejadas.

O fenômeno de seletividade de forma nas zeólitas pode ocorrer devido à impossibilidade de certas moléculas reagentes penetrarem nos poros por apresentarem diâmetro cinético superior à abertura destes (seletividade de forma para os reagentes) ou pelo fato de certas moléculas de produtos formados no interior da estrutura porosa serem muito volumosas (ou possuírem coeficientes de difusão muito baixos em relação aos outros) para se difundir até o exterior dos poros e serem observadas como produtos (seletividade de forma para os produtos). Já a seletividade de forma ao estado de transição é observada quando certas reações deixam de acontecer pelo fato de seus estados intermediários de transição requererem mais espaço do que o disponível no interior dos poros e cavidades. Nem os reagentes nem os produtos sofrem restrições à sua difusão para o interior ou o exterior dos poros e apenas as reações com estados intermediários menores ocorrem (GUISNET e RAMÔA RIBEIRO, 2004).

As zeólitas podem ser classificadas de acordo com o número de átomos de oxigênio ou o número de tetraedros TO₄ (T=Si ou Al) na abertura dos poros, como mostrado na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Classificação das zeólitas de acordo com o diâmetro de poros (POLATO, 2000).

Classificação	Nº de átomos de oxigênio ou nº de tetraedros na abertura do poro	Diâmetro do poro (Å)
Extragrande	> 12	$d > 9$
Grande	12	$6 < d < 9$
Médio	10	$4,5 < d < 6$
Pequeno	8	$3 < d < 4,5$

Uma outra classificação é baseada no arranjo dos canais e cavidades da zeólita desidratada, que vai influenciar diretamente o modo de circulação das moléculas dentro da estrutura porosa. Têm-se, assim, três tipos de estruturas zeolíticas:

- Unidimensional, formada por canais que não se interceptam;
- Bidimensional, formada por dois sistemas de canais que se interceptam em duas direções;
- Tridimensional, formada por canais que se interceptam em três direções.

Uma característica importante das zeólitas é a razão Sílica/Alumina (SAR) – *Sílica/Alumina Ratio* – um parâmetro que pode ser relacionado a diversas propriedades físico-químicas das zeólitas, tais como a estabilidade térmica e química, a capacidade de troca iônica, que diminui, e a densidade de sítios ácidos de Brønsted, que diminui com o aumento da SAR de rede da zeólita.

As zeólitas são conhecidas por suas propriedades ácidas. A diferença entre os sítios ácidos de Brønsted e Lewis está relacionada à forma como os átomos de Si e Al estão estruturados na rede cristalina da zeólita. Os sítios ácidos de Brønsted são doadores de prótons e ocorrem quando os cátions que balanceiam a carga da estrutura da zeólita são prótons (H^+), enquanto que os sítios ácidos de Lewis são aceptores de elétrons. Desta forma, um átomo de Al com coordenação trigonal pode aceitar um par de elétrons sendo, portanto, um ácido de Lewis. A acidez de Brønsted é associada à presença de prótons como cátions de compensação da carga negativa na estrutura.

Portanto, está relacionada com os prótons associados às pontes Si-O(H⁺)-Al (hidroxilas ácidas) (NAGY *et al.*, 1998).

A atividade catalítica e a seletividade das zeólitas numa dada reação química dependem da força, da localização e da densidade de sítios ativos, que são parâmetros utilizados para descrever as propriedades ácidas da zeólita. A densidade total de sítios ácidos é função do número total de tetraedros de alumínio presentes na estrutura da zeólita, aumentando com o aumento do teor de alumínio (diminuição da SAR). Por outro lado, a força dos sítios ácidos da zeólita depende da densidade de sítios, havendo uma tendência de aumento da força ácida dos sítios individuais com a diminuição deste parâmetro, uma vez que dois sítios ácidos próximos podem interagir diminuindo suas forças.

Outro fator que pode afetar a força ácida dos sítios de uma zeólita é a geração de espécies de Al extra-rede (ALER). Assim, uma leve desaluminização, por meio de tratamentos hidrotérmicos e/ou químicos, tende a aumentar a atividade catalítica, devido à sinergia entre os grupos Si-OH-Al (sítios ácidos de Brønsted) e as espécies de alumínio geradas na desaluminização. Segundo NARBESHUBER *et al.* (1996) este aumento na força ácida poderia ocasionar um aumento da atividade catalítica de até 45 vezes. Por outro lado, no caso de condições severas de desaluminização, o resultado é um alto grau de remoção de Al estrutural e a formação de grande quantidade de ALER. Neste caso, predominariam os efeitos de redução da densidade total de sítios ácidos e/ou o bloqueio da estrutura porosa pela ALER, que tenderiam a reduzir a atividade catalítica.

A desativação por coqueamento é uma outra característica das zeólitas e pode ocorrer por recobrimento dos sítios ácidos ou por bloqueio do acesso aos sítios localizados no interior dos poros. Neste último caso, o efeito desativador do coque é mais acentuado e fortemente dependente da estrutura porosa da zeólita. O termo coque é relacionado aos compostos de carbono, policondensados ou não, que são formados durante a reação e são responsáveis pela desativação das zeólitas, por permanecerem retidos no interior dos seus poros ou na superfície externa. A retenção das moléculas de coque deve-se à sua forte adsorção sobre os centros ácidos, à sua baixa volatilidade ou

ao bloqueio estérico à sua difusão para o exterior dos poros. A taxa de formação de coque depende da natureza da carga processada (alcenos e aromáticos polinucleares são importantes precursores de coque), das condições reacionais (temperatura, principalmente), das propriedades ácidas e da estrutura porosa da zeólita (GUISNET e RAMÔA RIBEIRO, 2004).

2.4.1. ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil*, onde “5” refere-se à abertura média, em Å, dos seus poros) é uma zeólita sintética da família pentasil, correspondente ao tipo estrutural MFI, de acordo com a classificação da International Zeolite Association (IZA). É utilizada nos campos do refino de petróleo e petroquímica, devido às suas propriedades ácidas e estruturais.

A estrutura porosa desta zeólita é constituída por dois sistemas de canais interconectados. Um deles aparece na forma reta e paralelo à direção [010], enquanto que o segundo avança na direção [100] de forma senoidal, interceptando perpendicularmente o primeiro, conforme ilustra a Figura 2.9. Esta interconexão define a estrutura tridimensional de canais, acessíveis através de janelas de 10 membros ($5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ e $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$, respectivamente).

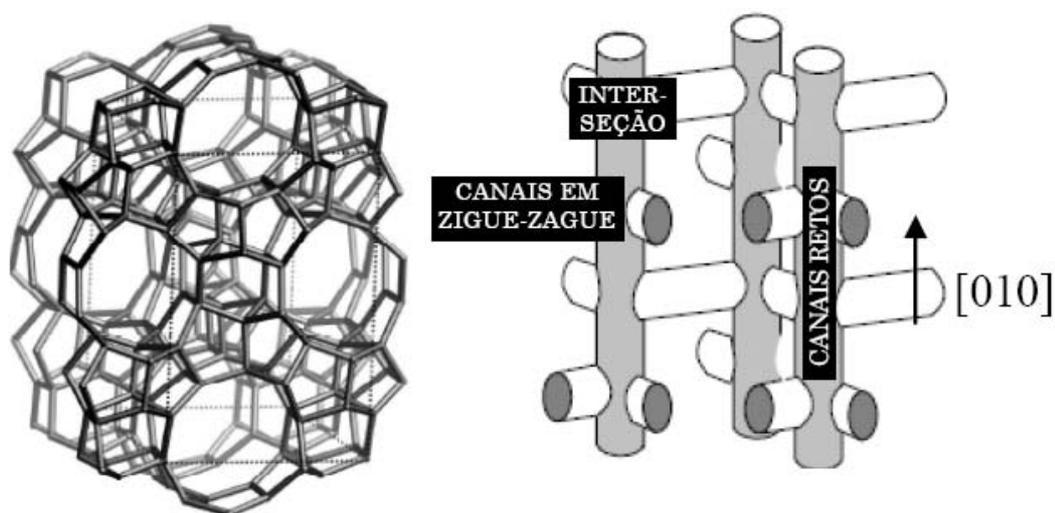


Figura 2.9 – Estrutura porosa da ZSM-5 (BAERLOCHER *et al.*, 2001, KRISHNA e BAUR, 2003 Apud: QUEIPO, 2008).

2.4.2. MCM-22

A zeólita MCM-22 (*Mobil Composition of Matter – 22*) é uma zeólita utilizada no processo EBmax[®] da Exxon Mobil para produção de etilbenzeno a partir de eteno e benzeno. Catalogada sob o código MWW pela IZA, a estrutura desta zeólita possui uma complexidade maior que a da ZSM-5.

Neste catalisador, existem dois sistemas independentes de canais, ambos acessíveis por aberturas de anéis de 10 átomos T (T= Si, Al, B). Um dos sistemas é formado por canais sinuosos (4,1 x 5,1 Å) com interseções de 6,4 x 6,9 Å, enquanto que o outro é composto por supercavidades com 7,1 Å de diâmetro livre definido por um anel de 12 membros e com altura interna de 18,2 Å, que são conectadas por janelas com abertura 4,1 x 5,5 Å. Os dois sistemas não se interconectam, uma vez que o sistema de canais sinuosos está na forma de camadas e as supercavidades estão entre essas camadas (GRAZIUSO 2000), conforme ilustra a Figura 2.10.

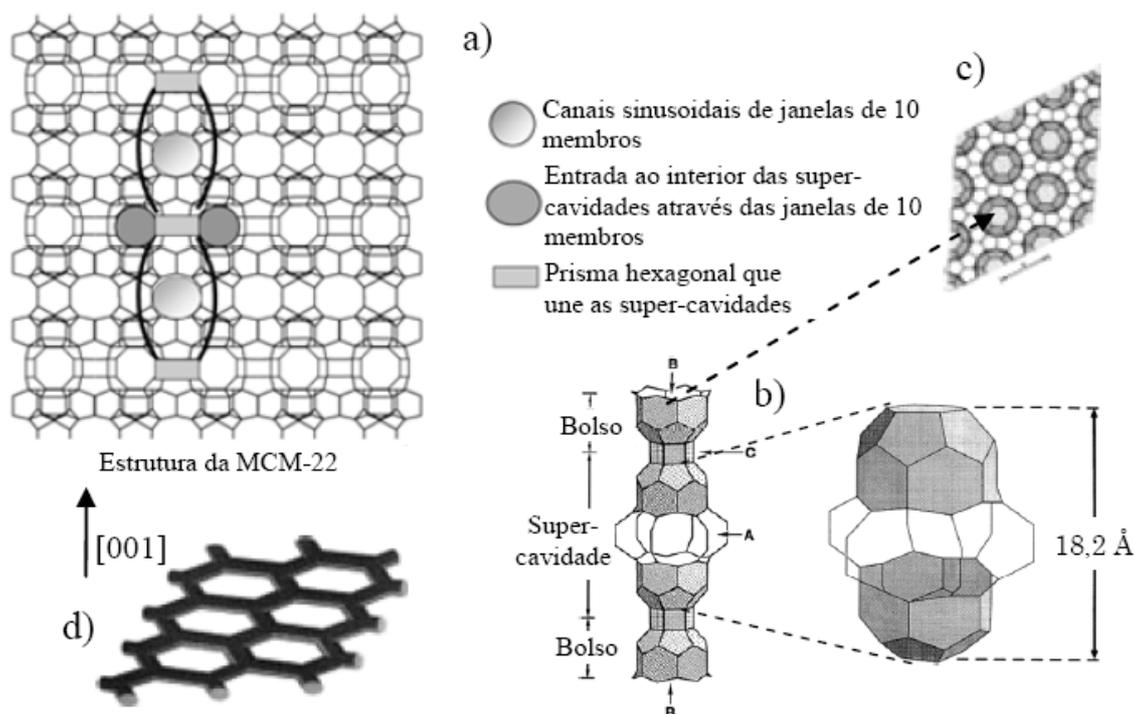


Figura 2.10 - Estrutura porosa da MCM-22 (PERGHER et al., 2003, LAWTON et al., 1998, Apud: QUEIPO, 2008).

2.5 Mecanismos de reação

As reações de craqueamento catalítico são termodinamicamente favorecidas a altas temperaturas, no entanto não atingem o equilíbrio termodinâmico uma vez que o tempo de contato entre o catalisador e a carga de alimentação é muito curto e a reação se processa de maneira muito rápida. Nos primeiros estudos a respeito do mecanismo dessa reação, GAYER (1933, Apud: WOJCIECHOWSKI e CORMA, 1986) mostrou a influência da acidez de catalisadores sólidos, quando comprovou que um catalisador de alumina suportado em sílica possuía propriedades ácidas. Ao mesmo tempo, trabalhos como os de WHITMORE (1934), HANSFORD (1947) e THOMAS (1949) nortearam as pesquisas sobre sítios ácidos como centros ativos de reações explicando de maneira mais detalhada o mecanismo de craqueamento catalítico.

Atualmente, há um consenso de que o craqueamento de alcanos sobre zeólitas está associado a dois tipos de mecanismo: bimolecular e monomolecular. O mecanismo bimolecular envolve a participação de carbocátions do tipo íons carbênio na forma R_3C^+ (R = H ou radical alquil), cuja origem ainda é objeto de controvérsias. Dentre as hipóteses para a formação destas espécies tem-se a abstração de hidreto em um sítio ácido de Bronsted ou de Lewis, a protonação de uma olefina presente na carga ou gerada por craqueamento térmico e o craqueamento protolítico de uma molécula reagente.

De acordo com as teorias modernas, os sítios ácidos de Brønsted ($*H^+$) ou de Lewis (*), que são fortemente deficientes de elétrons, podem estabilizar um dos hidrogênios da molécula de parafina na forma de um hidreto (H), com a formação do íon carbênio (DECROCQ, 1984), como ilustrado na Figura 2.11. Como a ligação C–H é covalente, sua ionização, em termos de energia não é favorecida, e pode somente ocorrer em sítios ácidos fortes.

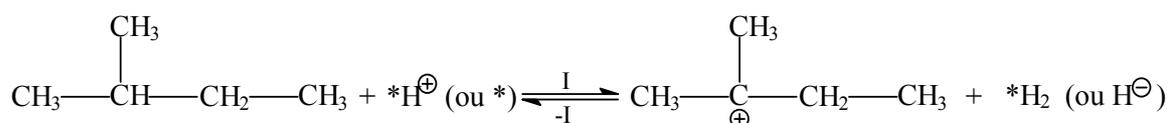


Figura 2.11 – Formação do íon carbênio (1).

O íon carbênio adsorvido na superfície do catalisador pode então sofrer isomerização esquelética (Figura 2.12), craqueamento via cisão β ou abstrair um hidreto de uma outra molécula de alcano reagente, dessorvendo-se como parafina e gerando um novo íon carbênio adsorvido, que pode craquear-se via cisão β (mecanismo de reações em cadeia). A Figura 2.13 ilustra um possível esquema destas reações para o cátion terc-pentil:

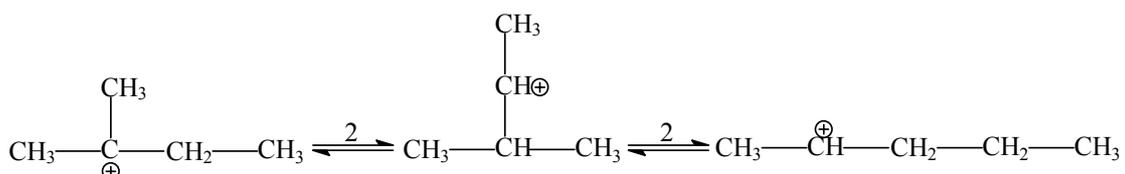


Figura 2.12 – Isomerização esquelética do íon carbênio (2)

A maior densidade de sítios ácidos (baixa relação Si/Al) favorece este mecanismo, pois a transferência de hidrogênio é facilitada pela presença de dois sítios próximos produzindo um número maior de isoalcanos, em virtude da isomerização esquelética dos íons carbênio adsorvidos, formando os íons terciários mais estáveis (FERNANDES, 1992). Este tipo de mecanismo é favorecido por elevadas pressões parciais de hidrocarbonetos e predomina nas conversões mais elevadas. Tem associado maiores taxas de reação e menores energias de ativação. A distribuição de produtos é diferente do craqueamento monomolecular, com um maior grau de complexidade em função da ocorrência de reações em paralelo, tais como dimerização, oligomerização, isomerização, etc (BABITZ *et al.*, 1999, XU *et al.*, 2006). As reações via mecanismo bimolecular são limitadas pela difusão nos microporos, portanto, estas são favorecidas quando há aumento da área superficial externa, como por exemplo, aquele causado pela destruição da cristalinidade no tratamento com vapor (HOPKINS *et al.*, 1996).

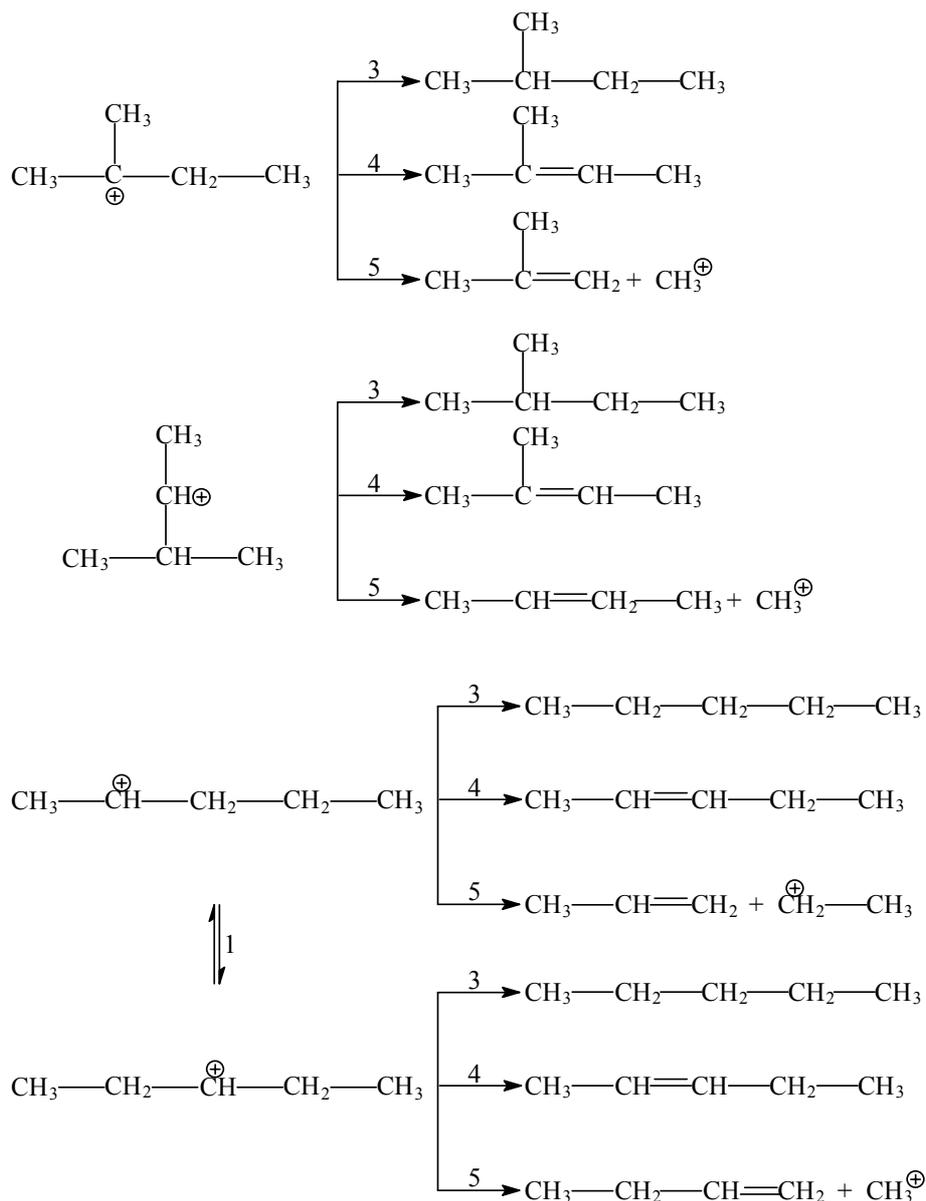


Figura 2.13 – Diferentes formas de atuação do íon carbênio (3) – abstração de um hidreto de outra molécula de alcano, (4) – desprotonação formando olefinas (5) – Cisão β

O segundo mecanismo foi sugerido décadas mais tarde e baseia-se na protonação de uma molécula de parafina em um sítio ácido de Brönsted formando um carbocátion penta-coordenado (R_4CH^+ , $\text{R} + \text{H}$ ou radical alquil). Neste caso, o catalisador funcionaria como um superácido. Esse mecanismo é conhecido como mecanismo monomolecular ou mecanismo de Haag-Dessau (HAAG e DESSAU, 1984, JENTOFT e GATES., 1997, KOTREL et al., 2000) e envolve a interação de uma molécula de alcano com o sítio ativo. Tendo em vista que o íon carbônio pentacoordenado formado é instável, ele tende a sofrer colapso produzindo um íon carbênio, um alcano e algumas

vezes H₂ (Figura 2.14). Este mecanismo ocorre predominantemente em baixas pressões parciais do reagente e a baixas conversões. Além disso, o aumento de temperatura favorece o mecanismo monomolecular, pois a energia de ativação para o craqueamento protolítico é maior que para a transferência de hidrogênio (FERNANDES, 1992).

Como o intermediário associado ao mecanismo monomolecular é menos volumoso, ele é favorecido em zeólitas de poros médios, como a ZSM-5. Por outro lado, a etapa transferência de hidrogênio, presente no mecanismo bimolecular, tem associado um estado de transição volumoso, o que faz com que este tipo de mecanismo predomine em zeólitas de poros grandes, como a Y (FERNANDES, 1992)

No caso do isopentano, o mecanismo monomolecular se processa de acordo com a ilustração da Figura 2.14

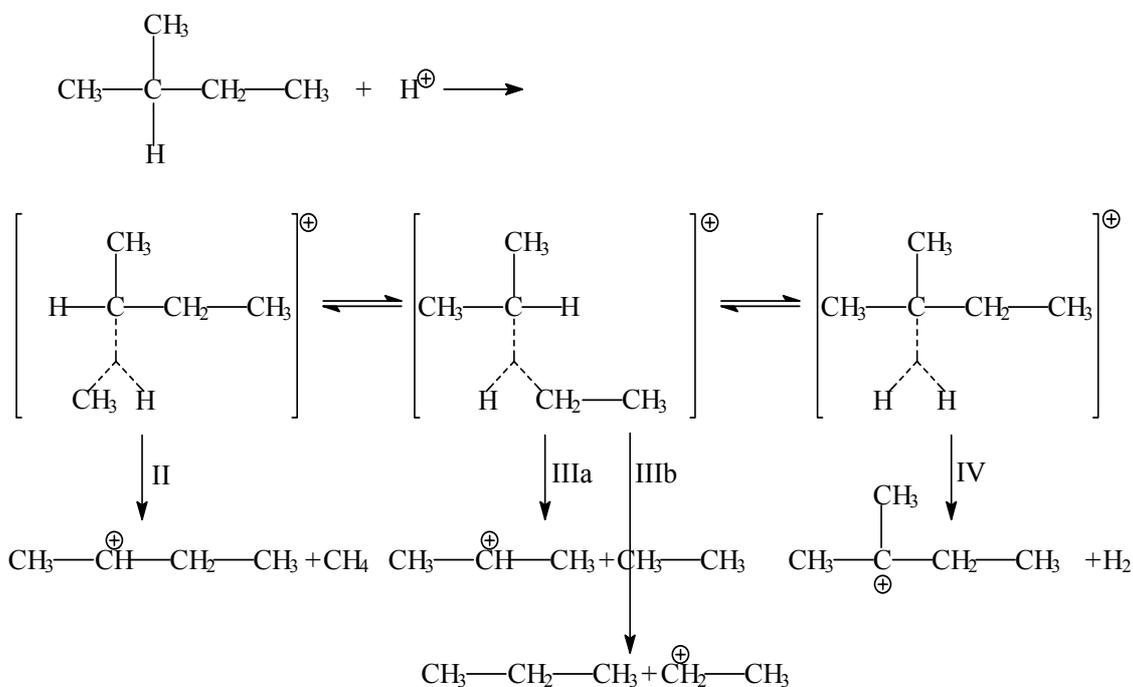


Figura 2.14 – Instabilidade do íon carbônio pentacoordenado produzindo o íon carbênio.

Da mesma forma que no mecanismo bimolecular, o íon carbênio pode sofrer a abstração de um hidreto de outra molécula de alcano (1), a desprotonação formando olefinas (2) ou ainda a cisão β (3), conforme ilustra a Figura 2.15. O mecanismo monomolecular pode se tornar proporcionalmente mais importante quando o teor de alumínio da rede cristalina da zeólita diminui (redução na densidade de sítios ácidos). Este mecanismo pode explicar também o forte aumento na formação do eteno, e pode

contribuir para o decréscimo observado na relação ramificado/linear da fração C₄ no gasóleo craqueado com o aumento da desaluminação nas zeólitas com células unitárias menores do que 24,30 Å. Nas zeólitas fortemente desaluminizadas a contribuição do craqueamento do tipo radical torna-se importante. E este tipo de craqueamento favorece olefinas versus parafinas, C₁, C₂ e produtos não-ramificados (CORMA, 1989)

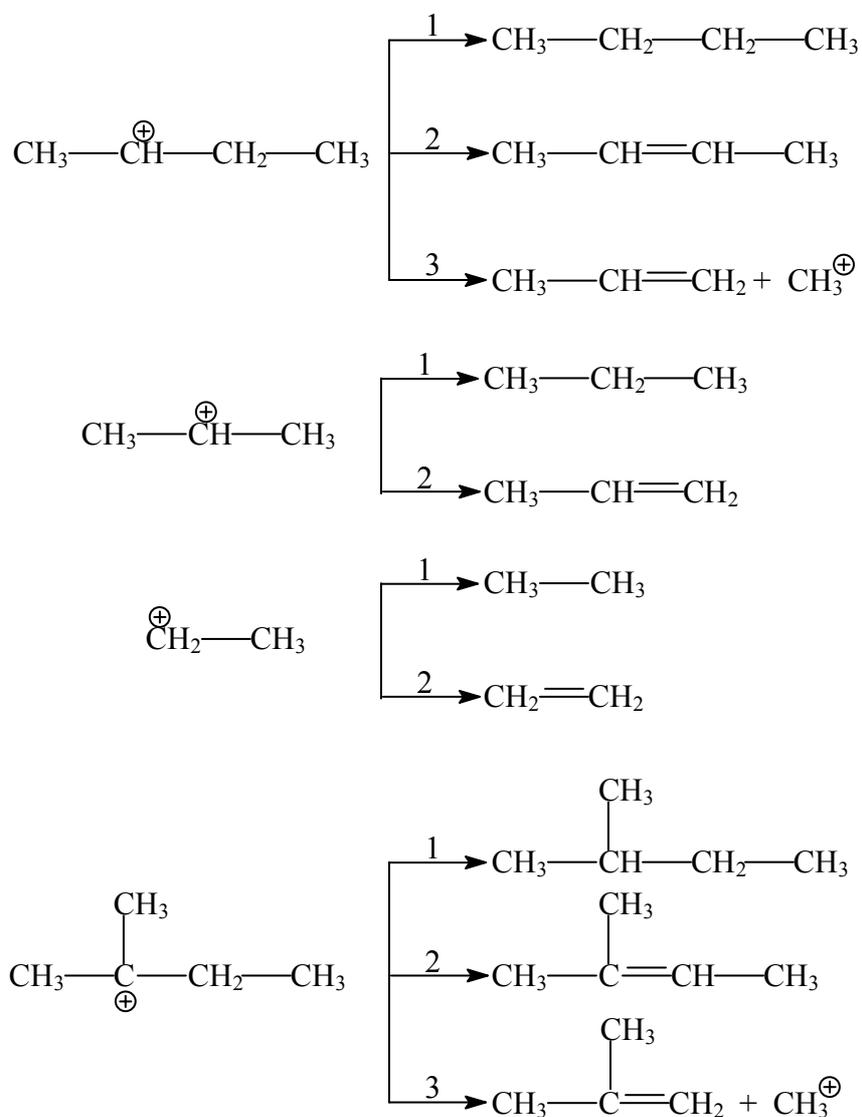


Figura 2.15 – Diferentes formas de atuação do íon carbênio (1) – abstração de um hidreto de outra molécula de alcano, (2) – desprotonação formando olefinas (3) – Cisão β.

O craqueamento catalítico de parafinas ocorre através da combinação desses dois mecanismos, sendo que a participação de um ou de outro dependerá das condições de reação.

A transferência de hidrogênio é uma importante rota no craqueamento catalítico de hidrocarbonetos, uma vez que aborda a reação entre as moléculas de alcanos e os íons carbênicos. Esta reação é bastante usada para explicar a transferência de cargas na cadeia uma vez que compostos olefínicos são ávidos aceptores de hidrogênio, saturando a molécula e transformando-a em uma parafina. WOJCIECHOWSKI e CORMA, (1986) explicaram que a transferência de hidrogênio leva a uma seqüência de reações de desidrogenação e a uma conseqüente formação de coque no catalisador.

Na comparação entre zeólitas com diferentes tamanhos de poros, mas com teores de alumínio na rede, tamanho dos cristais e grau de troca amoniacal similares, o decréscimo na dimensão dos poros aumentou a importância do mecanismo monomolecular frente ao bimolecular. Este fato foi associado à formação de intermediários mais volumosos no caso do mecanismo bimolecular (ALTWASSER *et al.*, 2005). Tendências similares foram relatadas por ZHU *et al.* (2005) ao compararem a atividade de zeólitas com diferentes tamanhos de poros para reações de transferência de hidrogênio, conforme ilustra a Figura 2.16.

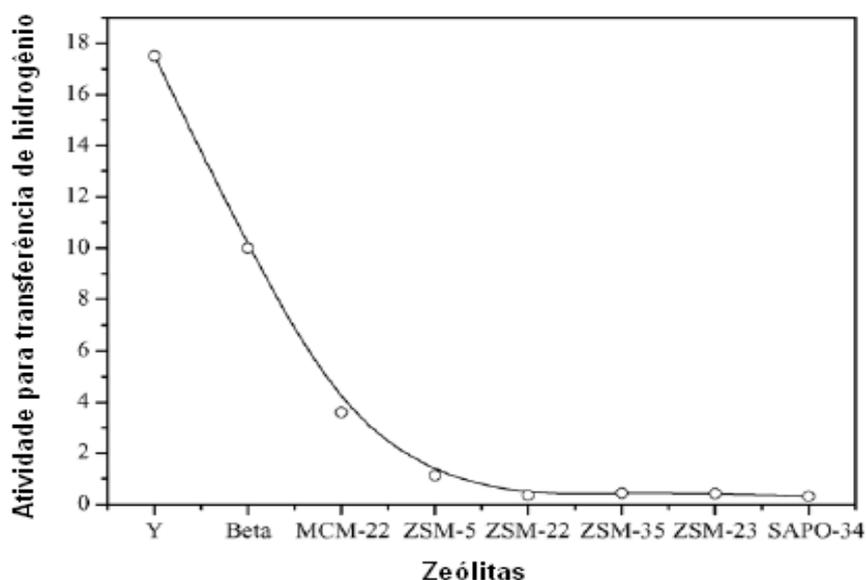


Figura 2.16 – Índice de transferência de hidrogênio para diferentes tipos de zeólitas (ZHU *et al.*, 2005).

2.5.1 Craqueamento de parafinas

Em cadeias parafínicas pequenas, WOJCIECHOWSKI e CORMA, (1986) observaram que o comprimento da cadeia tem uma influência na energia de ativação da reação de craqueamento, como mostra a Tabela 2.4

Tabela 2.4 – Influência do tamanho da cadeia na energia de ativação para o craqueamento (WOJCIECHOWSKI e CORMA., 1986).

Hydrocarboneto	Energia de ativação (kcal/g·mol)
n-C ₆ H ₁₄	36,6
n-C ₇ H ₁₆	29,4
n-C ₈ H ₁₈	24,9

A formação do carbocátion é favorecida nos carbonos interiores das moléculas lineares. Desse modo VOGÉ (Apud: WOJCIECHOWSKI e CORMA, 1986) chegou a uma conclusão similar comparando a conversão de várias parafinas sobre sílica-alumina-zircônia em condição padrão a 773K, como mostra a Tabela 2.5

Tabela 2.5 – Influência do comprimento da cadeia no grau de conversão em condições padrão (WOJCIECHOWSKI e CORMA., 1986).

Parafina	Conversão em percentagem
n-C ₅ H ₁₂	1
n-C ₇ H ₁₆	3
n-C ₁₂ H ₂₆	18
n-C ₁₆ H ₃₄	42

No estudo da influência da ramificação na taxa de reação dos compostos parafínicos C₆ a 823 K, GOOD *et al.*, (Apud: WOJCIECHOWSKI e CORMA, 1986), mostraram que nem todas as ligações carbono-carbono são igualmente fáceis de craquear, conforme ilustra a Tabela 2.6

Tabela 2.6 – Influência da ramificação na conversão em condições padrões
(WOJCIECHOWSKI e CORMA., 1986).

Isômero	Porcentagem de conversão
$\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$	13,8
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	24,9
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	25,4
$\begin{array}{c} \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array}$	31,7
$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$	9,9

Os autores utilizaram sílica-alumina como catalisador e observaram que a reação predominante era o craqueamento, com contribuições menores das reações de isomerização, desidrociclicização e desidrogenação. A distribuição dos produtos no craqueamento do n-hexano a 823K após 1 hora de reação é mostrada na Tabela 2.7.

Tabela 2.7 – Distribuição de produtos para o craqueamento do n-hexano em sílica-alumina (WOJCIECHOWSKI e CORMA., 1986).

H ₂	CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅
9,4	12,5	19,5	49,1	8,5	1,0

Algumas observações podem ser feitas com base nesta distribuição. Primeiro, a inesperada quantidade de hidrogênio. Segundo, a alta relação C₂/C₄, indicando que o craqueamento primário não foi a única reação. De modo similar, a alta

relação C_1/C_5 confirma que reações de craqueamento secundário estariam ocorrendo neste catalisador. Os altos níveis de hidrogênio, metano e produtos C_2 mostram que uma quantidade significativa de craqueamento térmico poderia estar ocorrendo neste experimento. Além disso, há dificuldade na análise desses resultados, que, em função do alto nível de conversão e pelo curto tempo de análise, poderiam estar influenciados pela deposição de coque no catalisador. EMMETT e outros, citados por WOJCIECHOWSKI e CORMA, (1986), encontraram que as olefinas formadas na reações de craqueamento primário sofrem um número maior de reações secundárias (paralelas ou consecutivas) do que as parafinas, que quando apresentam cadeia curta são geralmente pouco reativas. As olefinas com seis ou mais átomos de carbono tendem a sofrer craqueamento, enquanto as olefinas C_4 e C_5 tendem a sofrer oligomerização formando compostos com pesos moleculares maiores, aromáticos e coque. Eteno e benzeno não sofrem craqueamento.

GREENSFELDER, (1949) propôs que a formação dos carbocátions poderia ser processada com uma taxa aproximadamente igual para todos os grupos CH_2 , e em taxa muito menor para os grupos CH_3 terminais. Em paralelo, VOGEL, Apud: WOJCIECHOWSKI e CORMA (1986), propôs a existência de um rápido equilíbrio entre todos os íons carbênios secundários, com subsequente craqueamento desses vários íons de acordo com a cisão β até o comprimento da cadeia ser reduzido a espécies de C_6 ou menores. Além disso, as olefinas produzidas na reação poderão seguir regras de craqueamento similares.

2.5.2 Craqueamento catalítico empregando as zeólitas ZSM-5 e MCM-22

A incorporação da zeólita ZSM-5 (MFI) aos catalisadores de FCC, com o intuito de maximizar a produção de olefinas leves, como propeno, e de melhorar a octanagem da gasolina é um fato conhecido. As suas características ácidas favorecem as reações de craqueamento, alquilação e isomerização de hidrocarbonetos, enquanto que a sua estrutura porosa restringe a formação de compostos com cadeias carbônicas volumosas, contribuindo para uma menor formação de coque, o que resulta em uma maior estabilidade catalítica (COSTA *et al.*2007).

JUNG *et al.* 2005, estudando o craqueamento do n-octano empregando uma zeólita MFI, constataram que há um favorecimento da conversão e seletividade para alcenos em relação ao processo térmico. A Figura 2.17 ilustra que a reação térmica não atinge altos valores de conversão (Figura 2.17A), além de ser observada apenas a temperaturas superiores a 773 K. Para a reação catalisada pela zeólita MFI observa-se conversões tanto mais elevadas quanto maior a temperatura de reação, que também favorece a seletividade a alcenos.

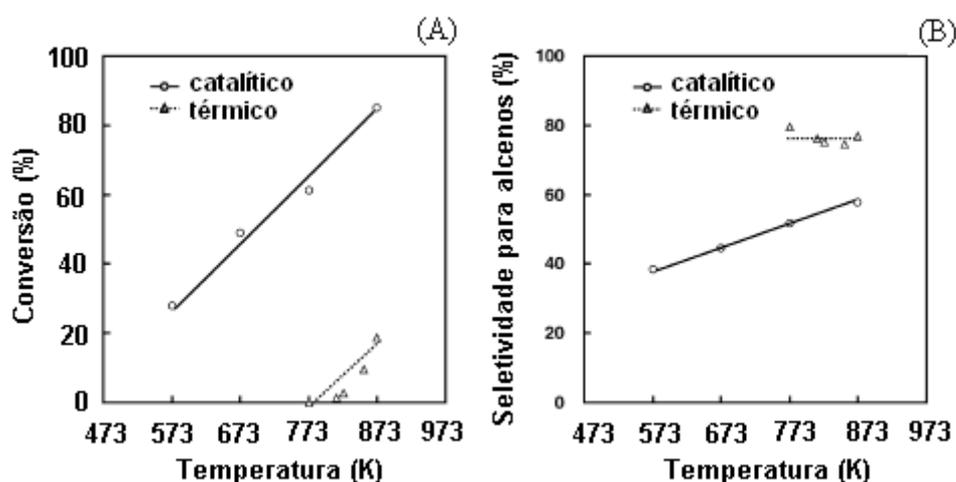


Figura 2.17 – Comparação entre um sistema catalítico e um térmico. Conversão em função da temperatura de reação (A) e seletividade em função da temperatura de reação (B) (JUNG *et al.* 2005).

Assim, a introdução de zeólita MFI aos catalisadores de FCC provoca o craqueamento preferencial das moléculas de n-alcenos e n-alcenos, e conduz a uma melhoria no índice de octano de gasolina residual. O tamanho de partículas das zeólitas determina o tempo de residência dos produtos craqueados alterando também a distribuição dos produtos (JUNG *et al.* 2005).

O tratamento hidrotérmico de catalisadores de craqueamento leva a uma desaluminização da estrutura da zeólita e à formação de espécies de alumínio extra-rede (ALER). Dependendo do nível de desaluminização, os alumínios estruturais restantes podem se tornar mais ácidos. O efeito da presença da ALER sobre a atividade para as reações de craqueamento é, ainda, controverso. De acordo com SHERTUKDE *et al.* (1992), KUEHNE *et al.* (1998) e BLAGLOW *et al.* (1994), reduzindo-se o número de

sítios ácidos associados aos átomos de alumínio na rede, não haveria um efeito significativo sobre a atividade, uma vez que a força dos sítios ácidos de Lewis associados às espécies de ALER poderia proporcionar rotas mais favoráveis para as reações de craqueamento. Por outro lado, BABITZ *et al.* (1999) propuseram que a força dos sítios ácidos de Lewis em zeólitas desaluminizadas teria pouco efeito na atividade de craqueamento ou na desativação catalítica. Uma outra proposta foi apresentada por NARBESHUBER *et al.* (1996), segundo os quais a baixa concentração de espécies fora da estrutura cristalina resultaria em características negativas na atividade de craqueamento, principalmente em relação ao bloqueio e acessibilidade dos reagentes aos poros das zeólitas

AITANI *et al.* (2001) estudaram os efeitos da adição de ZSM-5 ao catalisador de FCC para maximizar a formação de olefinas a altas temperaturas usando gasóleo de vácuo como carga de alimentação e zeólita Y como catalisador base, incorporando a zeólita ZSM-5 em teores iguais a 5% e 20% (m/m).

Sabe-se que a reação de transferência de hidrogênio ocorre quando as olefinas ficam propensas à saturação com hidrogênio em excesso no meio, convertendo-se em parafinas. No entanto, o uso de catalisadores com menor tamanho de partícula limita essa reação (ALTWASSER *et al.*, 2005). O trabalho desenvolvido por AITANI *et al.* (2001) explica que o favorecimento na formação de olefinas acontece em detrimento à formação de parafinas e conseqüentemente na diminuição do teor de gasolina produzida, conforme ilustra a Tabela 2.8

Tabela 2.8 – Produtos formados em diferentes temperaturas e conversão de 71%
(AITANI *et al.*, 2001).

773 K	Aditivo (%m)			
	0.0	5.0	10.0	20.0
Razão cat/óleo (g/g)	4,5	4,5	4,3	4,0
Produtos formados (%m)				
Propeno	4,5	9,7	10,9	10,8
Total C ₃	5,1	11,2	12,8	13,4
Buteno	6,3	9,1	10,3	10,1
Total C ₄	11,6	16,8	18,8	19,4
Gasolina	51,5	39,2	35,2	33,9
873 K	Aditivo (%m)			
	0.0	5.0	10.0	20.0
Razão cat/óleo (g/g)	2,7	2,4	2,0	4,0
Produtos formados (%m)				
Propeno	7,5	12,6	13,0	17,3
Total C ₃	8,5	13,5	14,3	19,4
Buteno	8,8	12,4	13,6	11,9
Total C ₄	12,2	15,8	15,8	15,6
Gasolina	43,4	34,5	34,1	26,8
923 K	Aditivo (%m)			
	0.0	5.0	10.0	20.0
Razão cat/óleo (g/g)	2,0	1,0	1,2	3,2
Produtos formados (%m)				
Propeno	8,7	15,9	16,5	18,2
Total C ₃	9,7	17,3	18,2	19,8
Buteno	9,6	12,5	12,6	12,8
Total C ₄	11,0	15,6	15,0	15,1
Gasolina	40,0	27,7	26,7	24,4

A adição da zeólita MFI dobra o teor de propeno produzido em qualquer temperatura. Paralelamente, a quantidade de gasolina formada diminui igualmente para as três condições de temperatura, fato este que pode ser atribuído à minimização da reação de transferência de hidrogênio,

Outro trabalho que mostra que o uso de altas temperaturas favorece a formação de compostos leves (olefinas) partindo de uma carga pesada (nafta de FCC) foi desenvolvido por CORMA *et al.* (2005), no qual os autores se basearam no uso de um catalisador de FCC, com 5% de zeólita ZSM-5 como aditivo. A grande diferença em relação à maioria dos trabalhos desenvolvidos nessa área está relacionada ao reator utilizado, conforme ilustra a Figura 2.18.

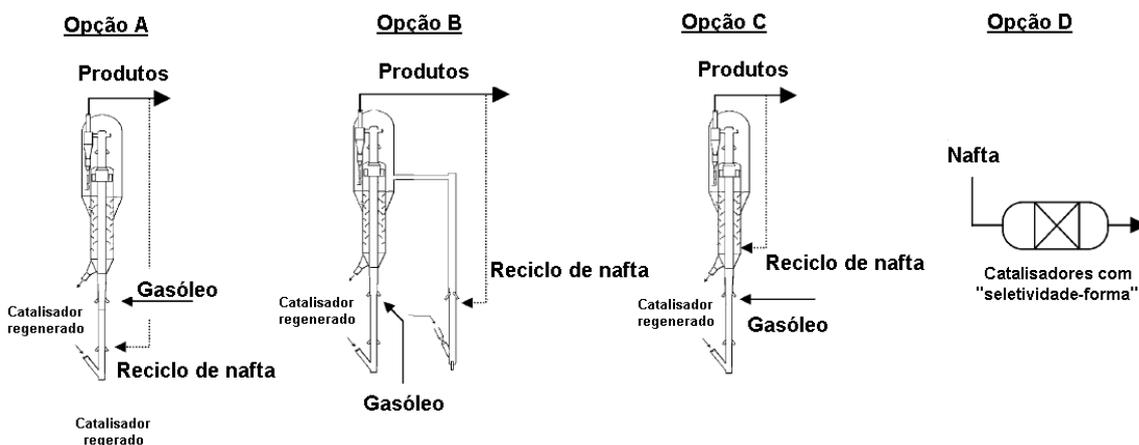


Figura 2.18 – Diferentes esquemas dos reatores utilizados (CORMA *et al.*, 2005).

Como pode ser visto, o primeiro reator funciona com alimentação de nafta abaixo do *riser* antes da injeção do gásóleo (opção A), enquanto que a opção B, se baseia no processamento da nafta em um *riser* paralelo. A opção C está relacionada ao processamento da nafta em um *stripper* e o último caso trata do processamento de maneira separada com catalisadores que possuem “seletividade de forma” (opção D).

Os autores observaram que o reprocessamento da nafta aumenta o teor de olefinas produzidas em cerca de 25%. Dentro das diferentes tecnologias aplicadas, o processamento da nafta através do *stripper* foi considerado uma boa alternativa na

maximização das olefinas produzidas. Além deste caso, todos os outros obtiveram uma alta seletividade na formação dos alcenos desejados, conforme ilustra a Tabela 2.9:

Tabela 2.9 – Processamento da nafta de FCC com diferentes teores de ZSM-5 (CORMA *et al.*, 2005).

Processamento Nafta	Y + 5(%m) ZSM-5				ZSM-5 pura
	Somente Zeólita Y	Opção A	Opção B	Opção C	Opção D
Produtos formados (%m)					
Gás seco	2,4	4,4	2,8	2,5	3,8
GLP	23,6	30,8	28,2	27,3	30,7
Propeno	8,6	12,5	10,6	10,0	12,7
Buteno	10,6	12,9	12,2	12,5	13,2
Gasolina	47,3	37,7	41,9	43,1	38,6
Coque	3,9	4,2	4,4	4,3	4,0
Seletividade no craqueamento da nafta para					
Olefinas GLP	-	65	67	79	77
Propeno	-	40	37	33	47
Composição da gasolina					
Parafinas	33	35	41	40	39
Olefinas	25	12	11	14	11
Naftênicos	10	9	10	10	10
Aromáticos	32	44	39	37	40

Outra maneira encontrada pelos autores foi utilizar a zeólita ZSM-5 na forma pura e comparar o resultado obtido com os resultados da mistura (95% do catalisador base e 5% de ZSM-5). Observa-se, na Tabela 2.9, que a zeólita MFI possui resultados iguais ou melhores que em relação ao catalisador base, sendo que nos principais aspectos como seletividade a propeno e produção de gasolina, o aditivo aparece com uma produção 1,2 vezes maior em relação aos outros tipos de processamentos e com um teor 10% menor para o segundo, também em comparação com as diferentes tecnologias

utilizadas. Isso pode ser explicado também através da Figura 2.19, que mostra a contribuição do efeito da temperatura na formação dos principais produtos formados.

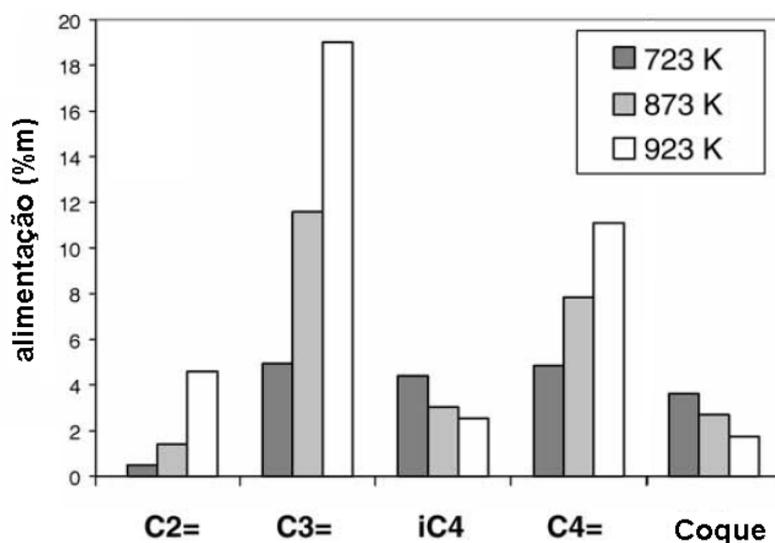


Figura 2.19 – Influência na temperatura na produção dos compostos desejados (CORMA *et al.*, 2005).

O uso de altas temperaturas faz aumentar a produção de compostos com ligação dupla (eteno, propeno, buteno) diminuindo a formação de alcanos como i-butano entre outros. Além disso, a formação de coque pôde ser desprezada em todas as condições empregadas, uma vez que o teor de carbono depositado na superfície do catalisador, não ultrapassou a casa dos 5%.

A utilização da zeólita MCM-22 como catalisador de craqueamento catalítico ainda é pouco estudada. Por ser um catalisador diferente contendo anéis grandes em seu interior, e possuindo anéis similares aos da ZSM-5 na superfície externa, 10 membros, a grande inovação através deste catalisador está relacionado à sua seletividade na formação dos alcenos partindo de cargas pesadas de hidrocarbonetos. O trabalho pioneiro desenvolvido por CORMA e MARTÍNEZ-TRIGUERO em 1997 utilizou inicialmente a zeólita MCM-22 como catalisador de FCC partindo de gásóleo de vácuo como carga de alimentação e o resultado obtido constatou que a baixa atividade apresentada no craqueamento de moléculas grandes e pesadas aconteceu em função do seu tipo de estrutura.

Desse modo, os autores optaram por utilizar tal zeólita como aditivo de catalisador de FCC, misturado em proporções definidas ao catalisador base de FCC (zeólita Y). Como comparativo, usou-se a zeólita ZSM-5 misturada à matriz ativa. Dentre as variáveis operacionais importantes, teve-se a mistura com o catalisador base em proporções variando de 2,7% a 13,3% (p/p), além da utilização de temperaturas entre 755K e 793K e variação da razão catalisador/óleo entre 0,6 e 2 (g/g). Os resultados estão ilustrados na Figura 2.20.

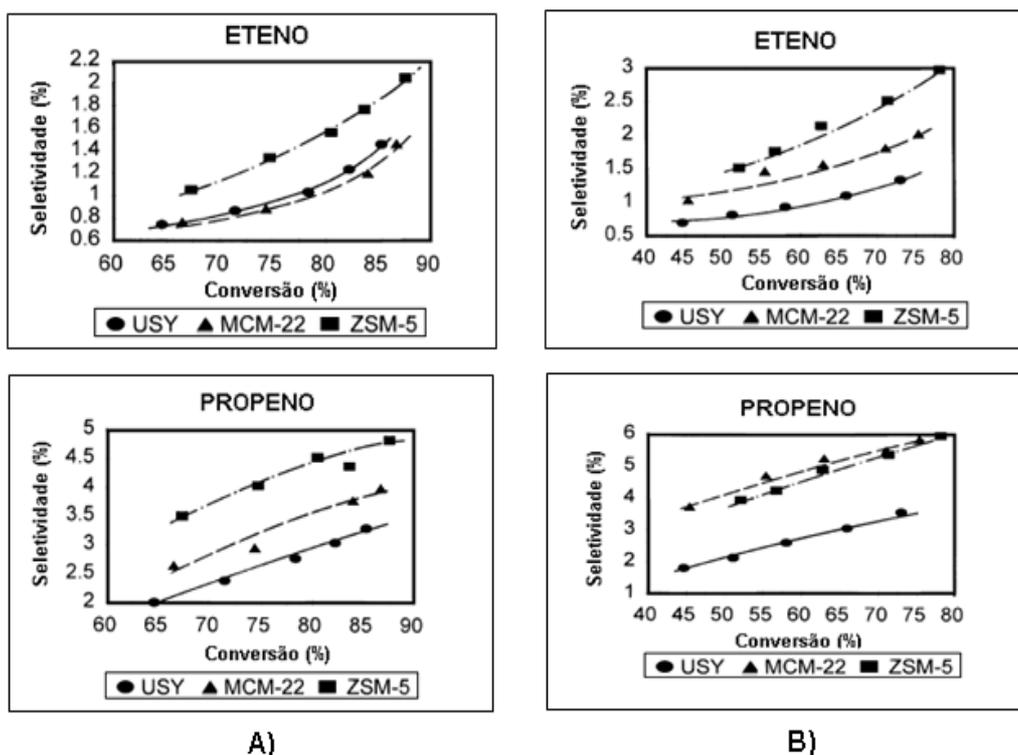


Figura 2.20 – Seletividade a eteno e propeno. T = 755K, TOS = 75s, 2,7% de aditivo (A). T=793K, TOS = 30s, 13,3% de aditivo (B), (CORMA e MARTÍNEZ-TRIGUERO, 1996)

O efeito térmico associado à quantidade de aditivo adicionado mostrou que a zeólita MCM-22 apresentou resultados importantes tanto na seletividade a eteno quanto a propeno, uma vez que os níveis produzidos destes compostos tiveram um aumento, inclusive maiores que os zeólita ZSM-5 e do catalisador base de FCC.

Outra condição verificada pelos autores foi realizar um comparativo em função do acréscimo de aditivo utilizado, mantendo-se constantes a temperatura e TOS (*time on stream*). A Figura 2.21 mostra isso.

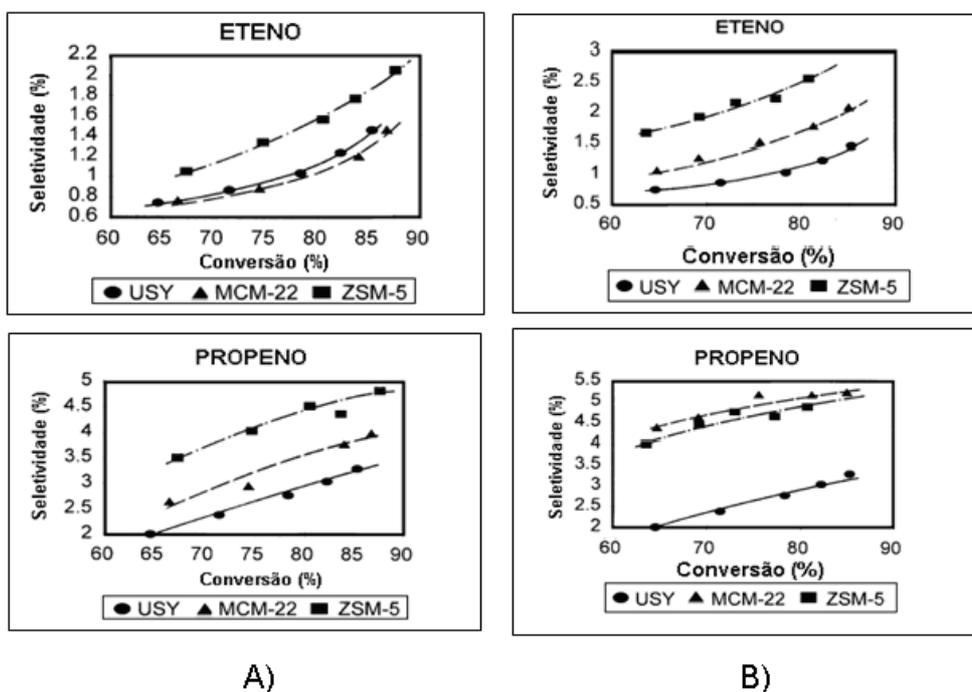


Figura 2.21 – Seletividade a eteno e propeno. T = 755K, TOS = 75s, 2,7% de aditivo (A). T=755K, TOS = 75s, 13,3% de aditivo (B), (CORMA e MARTÍNEZ-TRIGUERO, 1996)

A adição de aditivos, sendo ela somente a única variável reacional, não influenciou diretamente a formação de eteno e propeno para todos os catalisadores, mas observando-se o desempenho da zeólita MCM-22, a sua seletividade na formação de propeno com 13,3% de adição (opção B), aumentou cerca de 1,4 vezes em relação à opção (A), sendo que o desempenho da zeólita Y sempre ficou abaixo dos resultados com a mistura. Todos os catalisadores analisados até agora foram preparados sem um tratamento prévio sob vapor. No entanto, para verificar se isso poderia influenciar de maneira direta nos resultados do craqueamento do gasóleo de vácuo, foi feita uma comparação entre catalisadores sem aquecimento prévio e catalisadores com aquecimento sob vapor, conforme ilustra a Figura 2.22

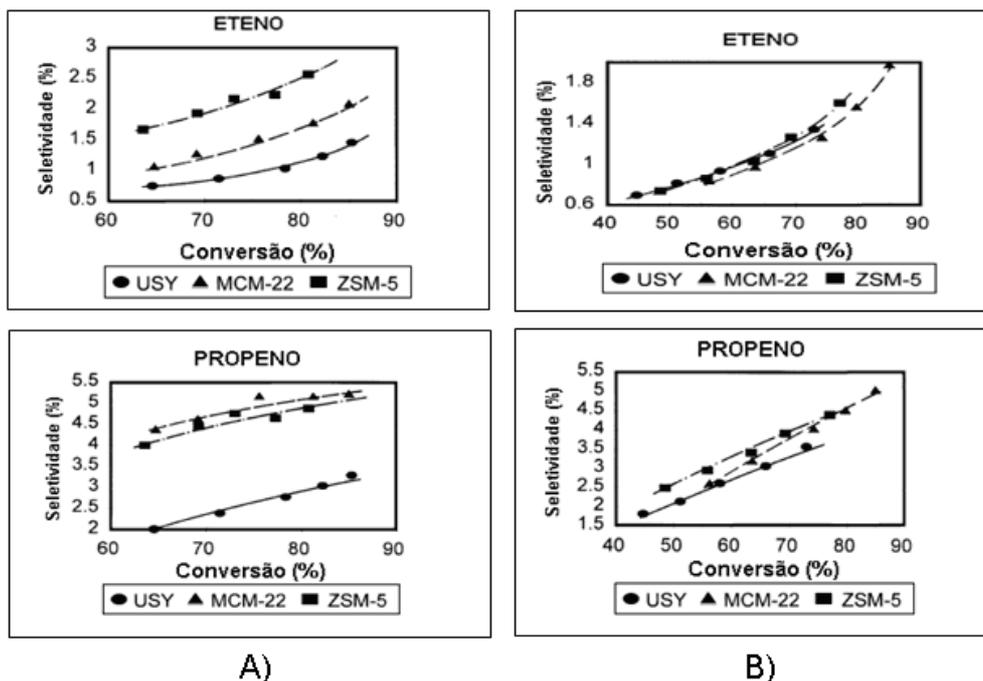


Figura 2.22 – Seletividade a eteno e propeno. T = 755K, TOS = 75s, 13,3% de aditivo, zeólita sem pré-tratamento (A). T=755K, TOS = 75s, 2,7% de aditivo, zeólita com tratamento prévio sob vapor (B), (CORMA e MARTÍNEZ-TRIGUERO, 1996)

Os resultados apresentados na Figura 2.22 mostraram que os catalisadores que foram mantidos em aquecimento sob vapor não tiveram uma influencia significativa na formação de eteno e propeno.

MATIAS *et al.* (2008) estudando a reação de craqueamento do n-heptano na HMC-22 observaram que utilizando a zeólita MCM-22 na sua forma pura e na forma de catalisador virgem, a reação ocorreu essencialmente nas supercavidades pelo fato desta cavidade possuir uma grande quantidade de sítios ácidos. Em função do tamanho dos poros nesse local ser maior, o tempo de residência foi mais longo, facilitando a formação de coque e a conseqüente desativação do catalisador. Além disso, os autores observaram que as reações que ocorreram nos canais externos e nos canais sinusoidais, não formaram significativas deposições de coque uma vez que a dessorção aconteceu de maneira mais rápida, por não existirem barreiras de difusão que limitaram as transformações secundárias.

Nos resultados obtidos pelos autores, conforme ilustra a Figura 2.23, observa-se que nos primeiros dez minutos de reação, houve uma rápida desativação, possivelmente devido à formação de coque nos sítios de maior força da zeólita.

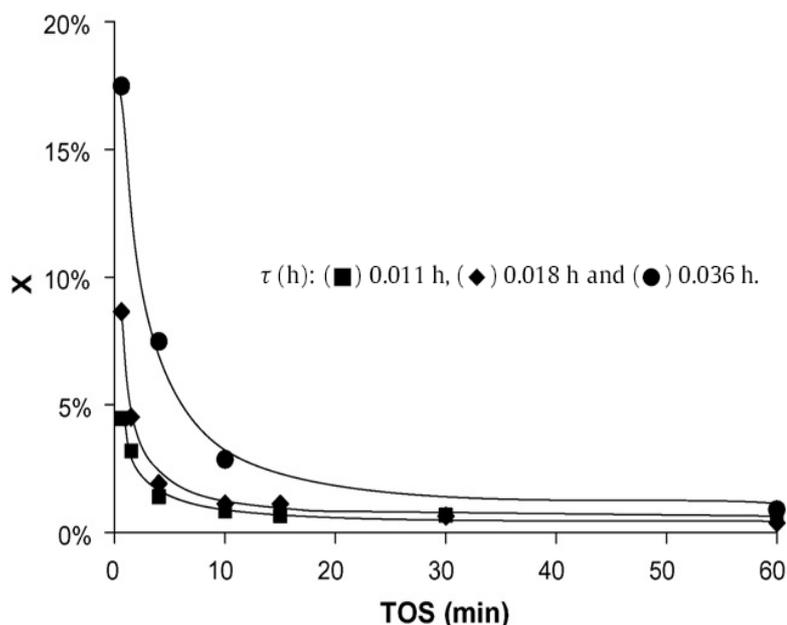


Figura 2.23 – Influencia do TOS na conversão de n-heptano para diferentes tempos de contato (MATIAS *et al.*, 2008).

Os resultados obtidos para uma distribuição inicial dos produtos ($X = 0\%$) estão ilustrados nas Figuras 2.24.a e 2.24.b e mostram que em diferentes tempos de contato, a seletividade para os alcanos (propano e butano) diminuiu acentuadamente. A partir da diversidade de produtos primários obtidos, os autores observaram que a transformação de n-heptano envolveram um complexo sistema de reações.

A Tabela 2.10 mostra que a reação de transferência de hidrogênio ocorre de maneira muito rápida na transformação do n-heptano em função da deposição de coque, obstruindo os poros da zeólita. .

Tabela 2.10 – Distribuição dos produtos (m%) para a transformação de n-heptano em TOS = 0,6 min e diferentes tempos espaciais (MATIAS *et al.*, 2008)

Tempo espacial (h)	0,145	0,036	0,018	0,011	0
X (%)	48,2	16,85	8,5	4,6	0
Metano	0,01	0,01	0,03	0,05	0,04
Etano	0,05	0,06	0,10	0,16	0,17
Eteno	0,34	0,37	0,35	0,38	0,37
Propano	20,1	17,8	15,5	12,6	11,25
Propeno	2,25	8,8	13,3	17,0	19,15
Butano	57,7	49,4	44,6	37,0	34,7
Buteno	1,2	3,9	5,7	7,7	8,6
Pentano	10,9	9,1	8,3	5,5	4,6
Penteno	0,36	1,00	1,3	1,4	1,6
Hexano	3,1	3,3	3,5	2,6	2,6
Hexeno	0,19	0,9	0,6	0,8	0,95
Hepteno	0,07	0,22	0,35	0,8	0,8
Octanos	0,11	0,21	0,16	0,17	0,07
Isômeros	2,1	3,3	4,7	11,8	13,0
Benzeno	0,06	0,17	0,3	0,3	0,38
Tolueno	0,37	0,45	0,45	0,6	0,56
(m-p) Xileno	0,84	1,0	1,0	1,2	1,16
o-Xileno	0,11	0	0	0	0
TMB	0,22	0	0	0	0
<i>Distribuição (m%)</i>					
Isômeros	2,1	3,3	4,7	11,8	13,0
Craqueamento	96,3	95,1	93,5	86,1	84,9
Aromáticos	1,6	1,6	1,8	2,1	2,1
<i>Razões Molares</i>					
i-C ₄ / n-C ₄	6,0	5,1	5,3	4,7	4,7
C ₃ / C ₄	0,50	0,67	0,76	0,88	0,93
C ₂ / C ₅	0,09	0,11	0,12	0,20	0,22
olefinas/parafinas	0,06	0,22	0,34	0,55	0,67
parafinas/aromáticos	115	94	76	53	48

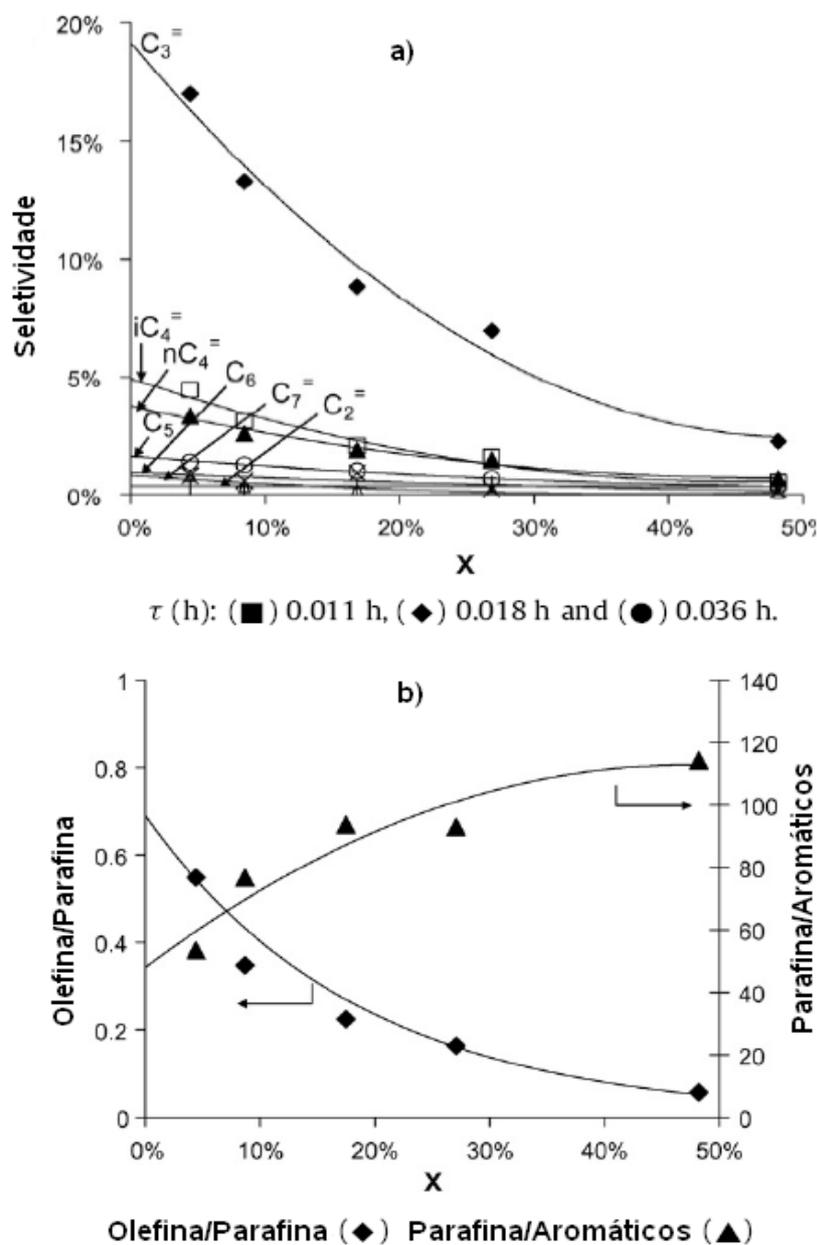


Figura 2.24 – Formação de alcenos na transformação do n-heptano sob a ação da HMCM-22 virgem (a); Razões molares Olefina/Parafina e Parafina/Aromáticos em função da conversão na transformação do n-heptano (b) (MATIAS *et al.*, 2008).

Os autores explicaram que as supercavidades são responsáveis pela maior parte das transformações do n-heptano (97%) sendo que os canais sinusoidais formam o restante (produtos formados diretamente do craqueamento – 3%) e não havendo a formação de isômeros. A presença de compostos das famílias C_2 , C_3 , C_4 , C_5 na distribuição dos produtos mostra que há o predomínio da reação de craqueamento e que

as reações de desidrogenação ocorrem de maneira acentuada em função dos altos valores das razões olefinas/parafina.

MATIAS *et al.* (2008) em um outro trabalho, estudaram a reação de transformação do metilciclohexano utilizando a zeólita HMCM-22 como catalisador e observaram que a reação gerou isômeros, hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos benzênicos e coque, com 85% dessas transformações ocorrendo nas supercavidades, 11% acontecendo nos canais externos, também chamados de copos externos – *cups externals*, e somente 2% acontecem em canais sinusoidais. Os autores levaram em conta que o mecanismo de formação do íon carbênio (mecanismo clássico) rege a formação nas supercavidades e nos canais externos enquanto que os produtos formados nos canais sinusoidais levam em conta o mecanismo protolítico.

Os autores observaram que na reação envolvendo o craqueamento do n-heptano, houve uma desativação inicial acentuada mantendo-se uma estabilidade depois disso, muito provavelmente em função da formação de coque, conforme ilustra a Figura 2.25

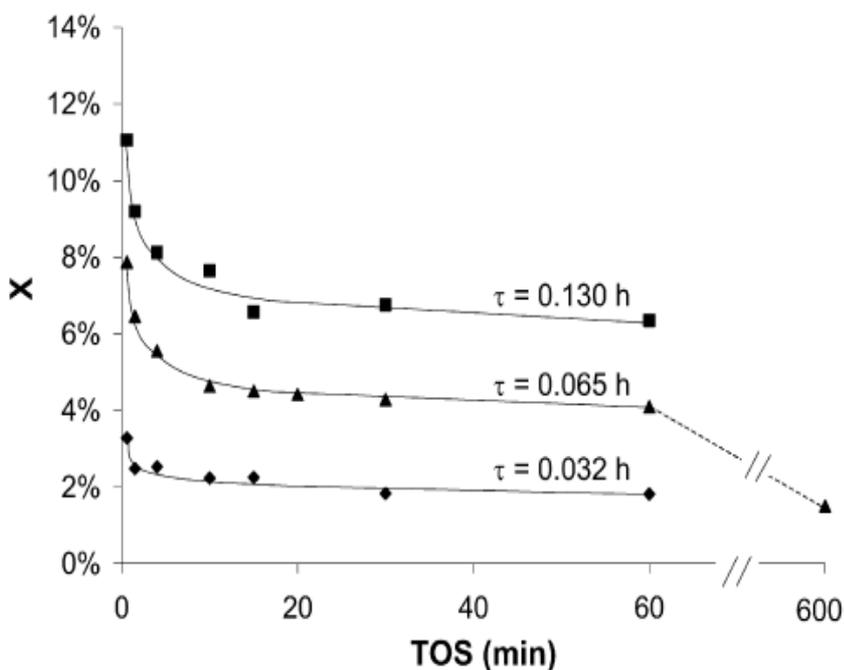


Figura 2.25 – Influência do TOS na conversão do metilciclohexano em diferentes tempos de contato (MATIAS *et al.*, 2008).

Outra observação feita pelos autores consistiu em sucessivas desativações na zeólita HMCM-22 por cerca de 10 horas através de 2-4-dimetilquinolina como molécula modelo em determinados tempos de contato. Os resultados obtidos para as supercavidades indicaram que houve uma formação de coque, o que causou uma completa desativação destes sítios devido ao longo tempo de residência dessas moléculas nas cavidades sendo que após isso, a atividade se manteve estável, diferenciando-se dos canais sinusoidais que não sofreram desativações ao longo da reação. Esses canais, agem como fatores limitantes na transformação (faixa de 2% para os produtos dessorvidos). Os autores observaram que os produtos das supercavidades são constituídos basicamente por compostos das famílias C₂ – C₆ enquanto que os formados nos canais sinusoidais são das famílias C₁ – C₈ (essencialmente C₃, C₄ e C₇), conforme ilustra a Figura 2.26

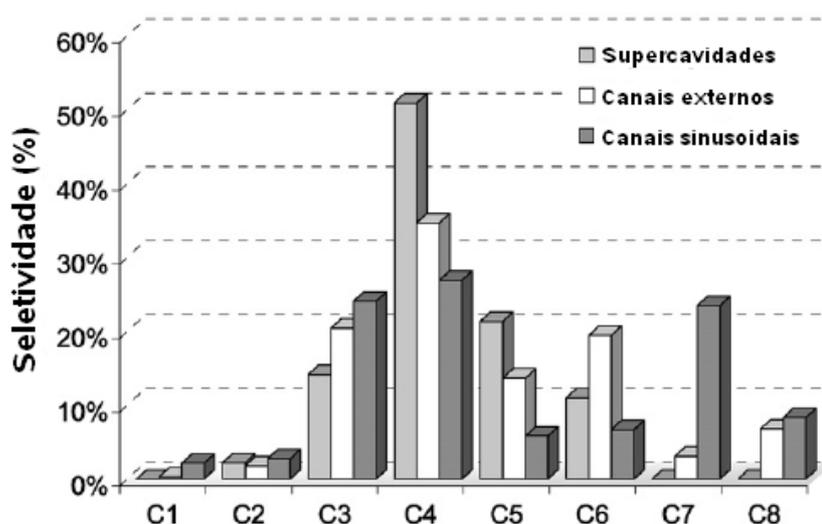


Figura 2.26 – Distribuição dos produtos formados nas supercavidades, canais externos e canais sinusoidais (MATIAS *et al.*, 2008).

2.5.3 Craqueamento catalítico do n-octano

As parafinas são compostos importantes usados nas refinarias de petróleo como cargas de alimentação ou então como produtos oriundos de craqueamento, sendo importantes na avaliação dos efeitos de estrutura molecular de reagentes e produtos e também na avaliação dos catalisadores utilizados nas reações a fim de determinar a atividade, seletividade e a estabilidade.

O uso de reações modelo é uma alternativa aos métodos analíticos sofisticados, pois o uso desta reação facilita o entendimento para uma caracterização da estrutura porosa, através da obtenção rápida do tamanho, dimensão e forma aproximada dos poros e/ou cavidade da zeólita além de uma caracterização da acidez, que possibilita avaliar a força e densidade de sítios ácidos efetivamente ativos na reação e analisar a potencialidade do catalisador num dado processo com condições reacionais definidas e produtos obtidos conhecidos que se igualem às condições industriais (DA SILVA, 2007). Outra característica importante dentro de uma reação modelo é que o diâmetro cinético dos reagentes, produtos e dos outros compostos que podem ser obtidos nos estados de transição são conhecidos com exatidão.

A grande vantagem em utilizar moléculas de n-alcenos com 8 átomos de carbono na estrutura é a possibilidade desta molécula sofrer diversos tipos de cisão β , conforme a natureza do íon carbênio envolvido (tipo A, tipo B₁ e tipo B₂, tipo C e tipo D). Quanto mais substituições acontecerem na cadeia, maior será a velocidade de craqueamento (GUINET e RAMÔA RIBEIRO, 2004), além disso, esta molécula é usada como carga de alimentação, uma vez que é uma molécula representativa de processos industriais como isomerização e craqueamento, facilitando o entendimento nas etapas de reação dos íons carbênios envolvidos.

Poucos trabalhos utilizando essa molécula sonda e com o uso destes catalisadores são encontrados na literatura, deixando a discussão um pouco restritiva em relação ao desempenho das zeólitas em função do uso de diferentes variáveis operacionais. No estudo do craqueamento catalítico do n-octano em zeólitas de poros pequenos, ALTWASSER *et al.*, (2005) reportaram que, sobre estas zeólitas, havia a grande contribuição do mecanismo monomolecular, em função das altas seletividades para os compostos C₁-C₃ e baixa seletividade para compostos de cadeias ramificadas, com um baixo teor de transferência de hidrogênio. Eles também detectaram que, com o decréscimo na dimensão dos poros das zeólitas, há uma grande contribuição para o mecanismo de Haag-Dessau em relação ao mecanismo de craqueamento clássico, desde que sejam mantidos similares os valores de alumínio na rede, tamanho de cristais e grau de troca amoniacal.

JUNG *et al.* (2004) estudaram o craqueamento catalítico do n-octano sobre zeólitas com diferentes estruturas porosas e acidez e constataram que a conversão de n-octano é dependente da quantidade de sítios ácidos presentes no catalisador, sendo que a estrutura porosa determina a taxa de desativação catalítica. Como exemplo, os autores utilizaram uma zeólita HZSM-5 com SAR igual a 25 e explicaram que um alto teor de alumínio na estrutura acelera a quebra das ligações C-C. A Figura 2.27 ilustra o desempenho do catalisador na formação dos produtos com o efeito da temperatura.

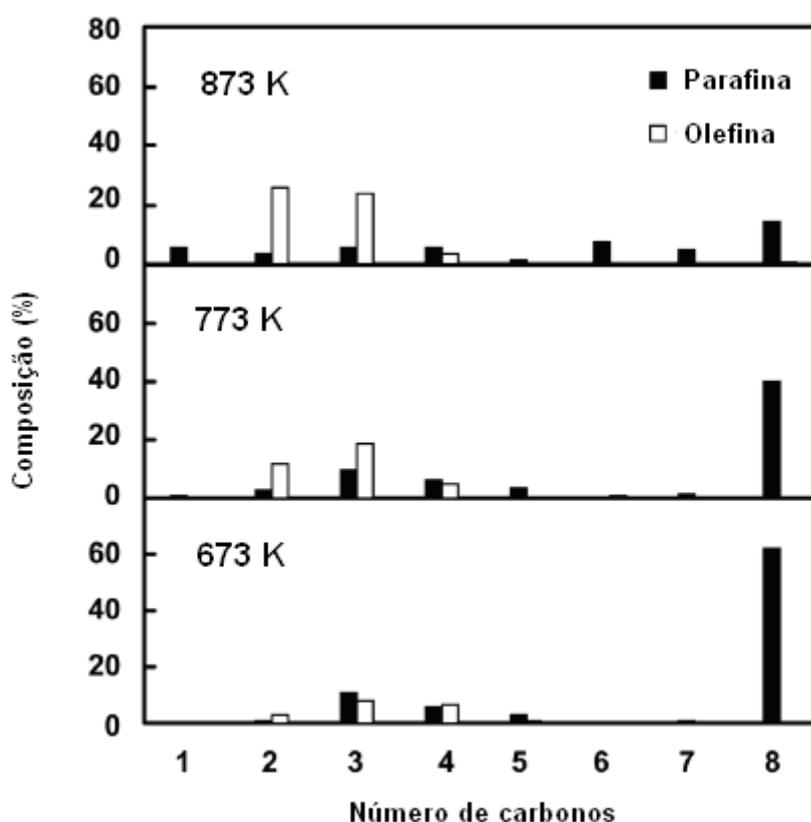


Figura 2.27 – Distribuição dos produtos do craqueamento do n-octano sobre a zeólita HZSM-5 (25) (JUNG *et al.*, 2005)

Observa-se que o aumento da temperatura influencia de maneira acentuada na produção dos compostos desejados. Em 773 e 873 K nota-se uma alta conversão de n-octano com uma distribuição de produtos na faixa de C₁- C₇, tendo destaque para a produção de eteno e propeno, diferentemente da reação à 673 K, que produz mais propano. Com relação à variação da conversão em função da velocidade espacial à 773K, os autores reportaram que o aumento da velocidade espacial não altera a seletividade das olefinas produzidas, conforme apresenta a Figura 2.28.

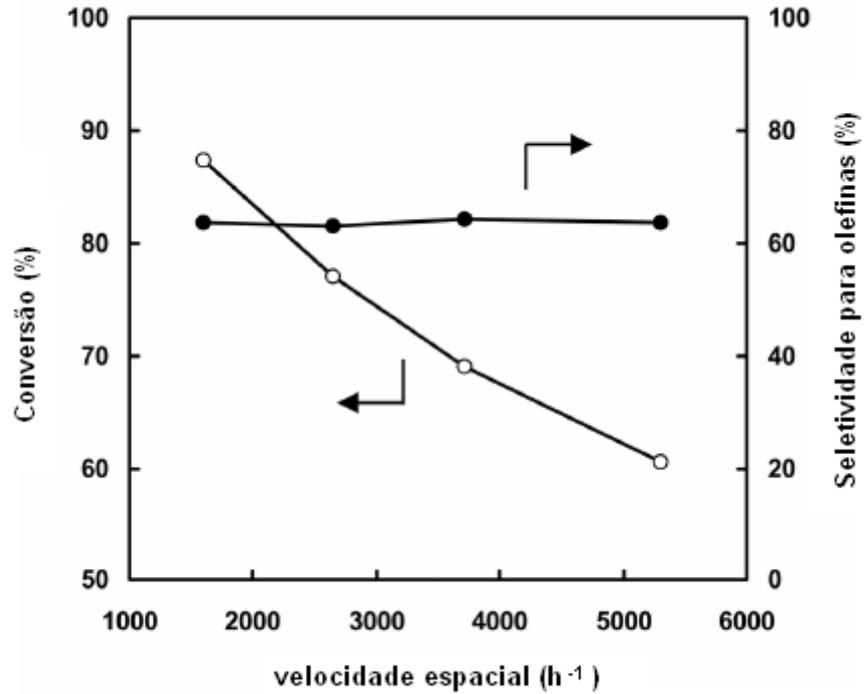


Figura 2.28 – Variação da conversão e seletividade em função de WHSV
(JUNG *et al.*, 2005)

Apesar de a conversão diminuir acentuadamente com o aumento da velocidade espacial, a seletividade se mantém constante, indicando que, mesmo com a mudança de variáveis operacionais (massa e vazão), a seletividade dos alcenos continua a mesma.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo trata dos procedimentos envolvidos no preparo e no tratamento pós-síntese das zeólitas estudadas, bem como a sua caracterização química, físico-química e textural, além da avaliação catalítica. Inicialmente, apresenta-se o procedimento de síntese da zeólita MCM-22 e de obtenção dos demais catalisadores, em seguida são descritas as técnicas de caracterização utilizadas e, finalmente, é explicada a metodologia de realização dos testes de avaliação catalítica.

3.1 – Materiais empregados

Para o preparo da MCM-22 e realização dos testes catalíticos foram empregados os seguintes reagentes químicos:

- Hexametilenamina (ACROS, 99%)
- Aluminato de sódio (STREM CHEMICALS, 99,9%)
- Hidróxido de Sódio (ALDRICH 99,9%)
- Sílica (DEGUSSA)
- Hélio (A.P. AGA)
- Hélio (U.P , AGA)
- n-octano (99%, VETEC)
- HZSM-5 SAR = 80 (PQ Corporation)
- HZSM-5 SAR = 25 (CENPES/PETROBRAS)

3.2 Métodos

3.2.1 Preparação da zeólita MCM-22

A síntese da zeólita MCM-22 foi efetuada empregando-se a metodologia proposta por CORMA *et al.* (1996). Inicialmente foi preparada uma solução formada por 155 mL de água deionizada, 1,15 g de aluminato de sódio e 0,75 g de hidróxido de sódio. O sistema foi mantido sob agitação até dissolução completa. Em seguida, acrescentou-se 10,8 mL de hexametilenamina, sob agitação constante. Logo depois,

11,5 g de sílica foram adicionados e o sistema foi mantido sob agitação até completa homogeneização.

O gel formado foi, então, transferido para quatro recipientes de politetrafluoretileno de 60 mL, que foram colocados no interior de autoclaves de aço inox. Os autoclaves foram, então, colocados em estufa dotada de sistema de rotação. Os recipientes e autoclaves são mostrados na Figura 3.1.



Figura 3.1: Célula e autoclave empregados na síntese da MCM-22.

A etapa de cristalização foi realizada à temperatura constante de 423 K, com os autoclaves mantidos sob agitação constante de 60 rotações por minuto (rpm) por 168 h. Após esse período, o produto foi removido dos autoclaves, com auxílio de cerca de 1 L de água deionizada a fim de dissolver todo o gel, sendo então, lavado e armazenado em um béquer. Para a separação do sólido formado, a suspensão aquosa foi transferida para funil de Buchner e submetida a filtração sob vácuo, por 30 min. A aplicação do vácuo foi, então, suspensa e o restante da filtração ocorreu sob ação da gravidade, sendo finalizada após 12 h. O sólido seco foi transferido para uma cápsula de porcelana e levado à estufa (Quimis) e mantido a temperatura constante (393 K) por 2 h.

A amostra foi, então, transferida para um gral e, com o auxílio de um pistilo foi macerada até completa pulverização, tendo-se obtido uma massa total de 11,6944 g de sólido. Em seguida, o sólido (6 g) foi calcinado em célula de vidro de 35 mm de diâmetro com uma placa porosa como suporte e poço para termopar no centro do leito (Figura 3.2). O aquecimento foi feito através de uma programação com diversos

estágios de temperatura e diferentes tempos de permanência em cada estágio, como esquematizado na Figura 3.3. Durante as primeiras 20 h, o tratamento térmico foi realizado sob N_2 (100 mL min^{-1}) e nas 26 h finais, sob fluxo de ar (100 mL min^{-1}).



Figura 3.2 Reator para calcinação.

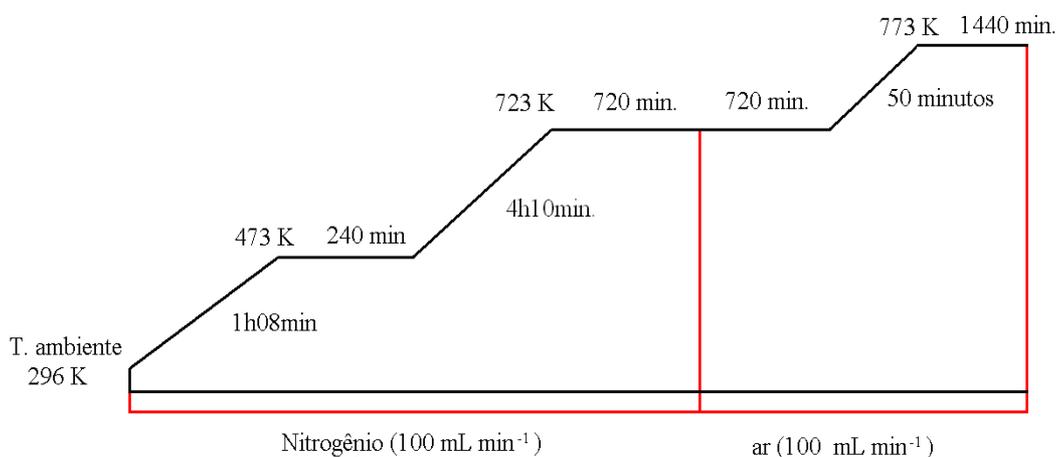


Figura 3.3 – Esquema de calcinação da zeólita MCM-22.

3.2.2 Zeólitas ZSM-5

Foram usadas duas zeólitas ZSM-5. A primeira, com $SAR = 25$, foi fornecida pelo CENPES/PETROBRAS na forma amoniacal, tendo sido submetida a um tratamento térmico com ar sintético seco (100 mL min^{-1}) a 873 K , por 1 h , para obtenção da forma protônica e, assim, ser utilizada nos testes de avaliação catalítica e na

preparação de mistura física com a HMCM-22. A forma calcinada da amostra foi denominada HZSM-5(25). A segunda, do tipo CBV8020, foi fornecida pela PQ Corporation, na forma ácida com SAR global 80 (nominal). Ela não sofreu nenhum tratamento adicional e foi denominada HZSM-5(80).

3.2.3 Preparação da mistura HZSM-5/HMCM-22

A mistura física das zeólitas HZSM-5(25) e HMCM-22 consistiu em, numa primeira etapa, pesar massas iguais de cada uma delas separadamente. Em seguida, as duas zeólitas foram colocadas em uma placa de porcelana e, então, misturadas com auxílio de um bastão de vidro por um período de 5 min, de modo ininterrupto. Não foi preparada mistura física envolvendo a HZSM-5 de SAR mais elevado.

3.3 Caracterização dos Catalisadores

3.3.1 Difractometria de Raios-X (DRX)

A estrutura cristalina das zeólitas estudadas foi verificada pela técnica de difratometria de raios-X, utilizando-se um difratômetro Rigaku, modelo Miniflex, empregando-se a radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$ $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram adquiridos com variação de ângulo de Bragg (2θ) entre 5° e 90° , com passo de $0,05$ e 1 segundo de contagem por passo em modo semi-contínuo.

3.3.2 Fluorescência de Raios-X (FRX)

A composição química das diversas amostras foi determinada por Fluorescência de Raios-X, sendo as análises realizadas em um espectrômetro Rigaku, modelo RIX 300, com tubo de Ródio. As amostras foram analisadas sob a forma de pastilhas auto-suportadas, preparadas através da colocação da amostra, sob a forma de pó, em um empastilhador e aplicando-se uma força de 3000 kgf cm^{-2} usando uma prensa Carver Laboratory Press – Modelo C.

3.3.3 Fisissorção de Nitrogênio

A área específica e o volume de poros dos catalisadores foram determinados pela adsorção de nitrogênio em um equipamento ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) modelo 2020 – Micromeritics. Numa análise típica, aproximadamente 0,20 g de amostra foram submetidas a aquecimento sob vácuo (0,005 torr) a 573 K durante 12 h para remoção de água e gases adsorvidos. As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ foram obtidas a 77 K, para valores de pressão relativa entre 0,001 e 0,993.

O valor da área específica foi calculado a partir da linearização empregando-se a equação B.E.T. utilizando-se os valores de pressão relativa entre 0,06 e 0,22 (BRUNAUER *et al.*, 1938 Apud: QUEIPO, 2008). Para os cálculos, adotou-se uma área ocupada de 0,162 nm² por molécula de N₂ adsorvida. A área externa e o volume de microporos foram determinados pelo método t, enquanto o volume e a área de mesoporos foram calculados pelo método BJH (BARRETT *et al.*, 1951).

3.3.4 Dessorção à Temperatura Programada (TPD de NH₃)

Para a determinação da distribuição de força e da densidade dos sítios ácidos das zeólitas utilizou-se a técnica de dessorção de amônia a temperatura programada (TPD de NH₃). Para a realização das medidas, empregou-se uma unidade experimental que consiste de um micro-reator de quartzo em U, que é colocado no interior de um forno cujo aquecimento é controlado por meio de um programador/controlador de temperatura (Therma). As medições das temperaturas do forno e reator são feitas por meio de termopares conectados a um leitor de temperatura (ECB) e as vazões de gases (He e mistura He/NH₃) são controladas por meio de um controlador de vazão mássica (MKS – modelo 1179A). A corrente de saída do reator é monitorada por meio de um espectrômetro de massas quadrupolar (Pfeiffer Vacuum) acoplado em linha com o reator, conforme representado na Figura 3.4. As linhas que conectam a saída do reator ao quadrupolo foram mantidas a 383 K.

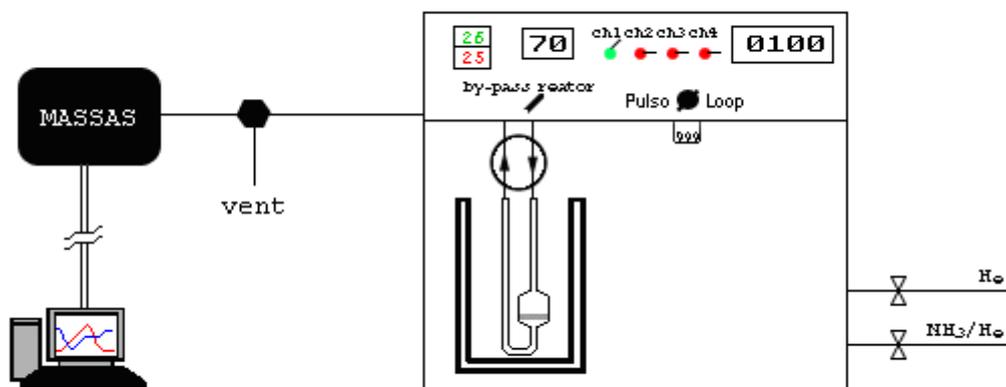


Figura 3.4: Esquema da unidade de TPD-NH₃.

Num procedimento de análise típico, cerca de 0,1 g de amostra foram colocados no reator e submetidos a tratamento térmico ($0,5 \text{ K min}^{-1}$) sob He, (60 mL min^{-1}) a 523 K, por 30 min, e a 773 K, por 90 min, de modo a eliminar possíveis contaminantes adsorvidos no catalisador. Uma vez resfriada, a amostra foi saturada com NH₃ a 393 K, utilizando-se uma mistura 4% NH₃/He (60 mL min^{-1}), durante 30 min. Em seguida, purgou-se o excesso de NH₃ fisissorvida através de tratamento com He a 393 K durante 1 h, até estabilização da linha de base. Finalmente, foi efetuada a dessorção a temperatura programada da amônia adsorvida, sob fluxo de hélio (60 mL min^{-1}), com taxa de aquecimento de 10 K min^{-1} até 873 K. O acompanhamento, por espectrometria de massas, do sinal do íon $m/z = 15$ (fragmento da NH₃) foi realizado para a interpretação dos resultados. A integração da área sobre os picos observados no perfil de dessorção da amônia forneceu a informações sobre a quantidade de NH₃ quimissorvida, enquanto a posição dos picos foi indicativa da força ácida relativa dos sítios presentes.

3.3.5 Espectroscopia no Infravermelho com Adsorção de Piridina.

A natureza dos sítios ácidos presentes nos catalisadores foi determinada através da espectroscopia no IV com adsorção de piridina. Os espectros obtidos foram coletados em um espectrômetro FTIR Perkin Elmer (Spectrum 100 Series), utilizando detector DTGS-CsI com janela de fluoreto de cálcio. Os espectros foram adquiridos com

resolução de 4 cm⁻¹ e cada varredura foi composta por 150 leituras. Para obtenção das pastilhas auto-suportadas (18 mm, 50 - 60 mg), utilizou-se uma fração com tamanho de partícula menor que 44 µm, prensando-se o material sob 3000 kgf cm⁻² de pressão. A análise teve início com o pré-tratamento da amostra sob vácuo (0,9976 torr) a 773 K (10 K·min⁻¹) por 3 horas, para remover a água e gases adsorvidos. Em seguida, a amostra foi colocada em contato com vapor de piridina (2×10⁻³ torr) à temperatura ambiente durante aproximadamente 5 min, tempo necessário para se atingir o equilíbrio de adsorção.

A temperatura da amostra foi elevada para 523 K a 10 K min⁻¹ e, uma vez alcançada essa temperatura, a piridina foi dessorvida sob vácuo (0,9976 torr) durante um período de uma hora. Após resfriamento até à temperatura ambiente, foi adquirido o espectro. Esse procedimento foi repetido para as temperaturas de dessorção de 623 e 723 K. A varredura do espectro compreendeu a faixa de 400 – 4000 cm⁻¹.

A quantificação dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis foi efetuada através das áreas correspondentes a cada tipo de sítio, empregando-se valores de absorvidade molar obtido por EMEIS (1993), conforme descrito abaixo nas equações 3.1 e 3.2.

$$C_{BRONSTED} = IA(B) \cdot \frac{\pi \cdot r^2}{1,67 \cdot w} \quad (3.1)$$

$$C_{LEWIS} = IA(L) \cdot \frac{\pi \cdot r^2}{2,22 \cdot w} \quad (3.2)$$

onde,

r, raio da pastilha (cm)

w, massa da pastilha (mg)

IA(B,L), absorvância integrada das bandas de Brønsted ou Lewis

[C], µmol de piridina/g de zeólita

3.4 Avaliação Catalítica

3.4.1 Unidade de teste catalítico

Os testes de avaliação catalítica foram efetuados na unidade mostrada na Figura 3.5 que é formada basicamente por microrreator aquecido por meio de forno de resistência elétrica, programador/controlador de temperatura para controle do aquecimento do reator e linhas, termopares para medidas de temperaturas em diferentes pontos da unidade (reator, forno, saturador e linhas) e um saturador, mantido a temperatura controlada por auxílio de um banho termostático, para alimentação do reagente líquido. A unidade possui uma válvula de quatro vias que possibilita a passagem ou não de uma corrente gasosa pelo saturador, e uma segunda válvula idêntica, que direciona a mistura reacional para o microrreator ou então para a saída da unidade. A unidade possui também um medidor/controlador de vazão mássica, para ajuste das vazões das correntes gasosas e um Cromatógrafo Micro GC com detectores de condutividade térmica (TCD), acoplado em linha para análise dos efluentes do reator.

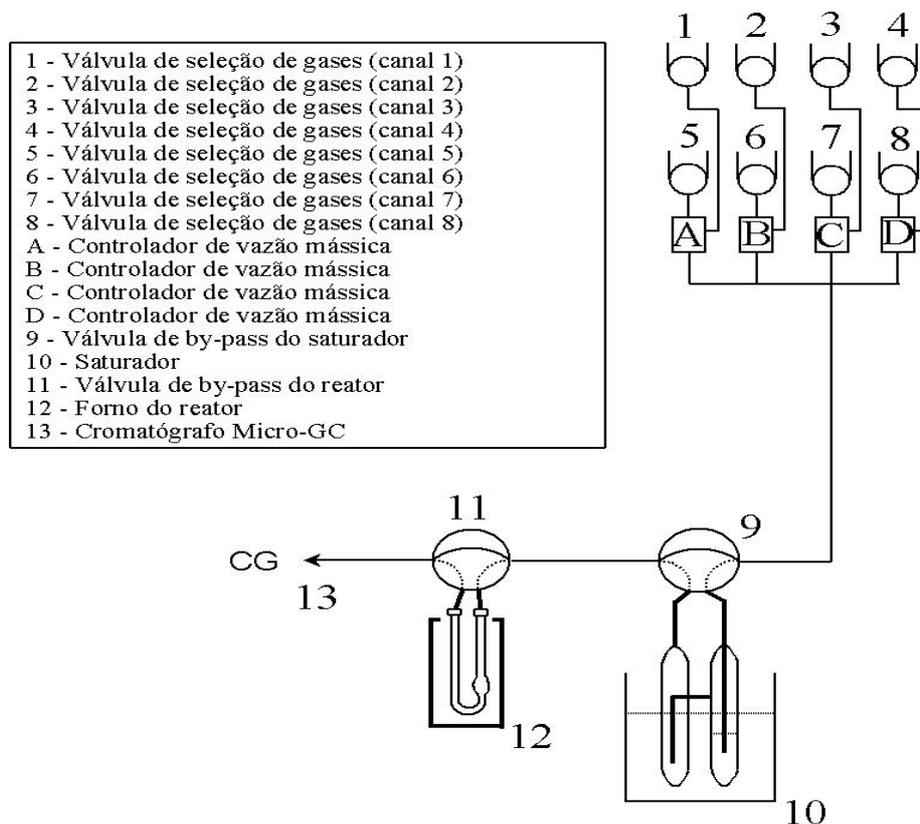


Figura 3.5 – Esquema da unidade de teste de avaliação com Micro GC.

A identificação e quantificação dos produtos reacionais foram realizadas através da utilização de duas colunas cromatográficas, Al₂O₃-KCl (10 m) e CP-Sil 5CB (8 m). A coluna Al₂O₃-KCl (10 m) foi empregada para a separação dos compostos leves (faixa de C₁ a C₄) e a coluna CP-Sil 5CB (8 m) para separação dos compostos pesados (faixa de C₅ a C₈). A fim de identificar cada um dos possíveis produtos de reação, foi necessário determinar o tempo de retenção de cada um individualmente, o que foi feito através da injeção de componentes puros. Em função dos tempos de retenção observados para os componentes puros e visando uma boa separação quando misturados foi desenvolvida uma metodologia de análise que é apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Condições operacionais das colunas cromatográficas.

Tempo de amostragem (s): 20	Tempo de estabilização (s): 5	<i>Tempo de espera (s): 0</i>
Tempo da análise (s): 600	Temperatura da linha da amostra. (K): 333	<i>Intervalo entre as injeções (min): 30</i>
<i>Al₂O₃-KCl</i>		<i>CP Sil 5CB</i>
Temperatura coluna (K): 333		<i>Temperatura coluna (K): 318</i>
Temperatura injetor (K): 333		<i>Temperatura injetor (K): 333</i>
Tempo injeção (ms): 50		<i>Tempo injeção (ms): 100</i>
Tempo do “BackFlush” (s): 90		<i>Tempo do “BackFlush” (s): N/A</i>
<i>Pressão inicial (psi): 20</i>		<i>Pressão inicial (psi): 30</i>

Com a definição das variáveis da coluna, fez-se a injeção de metano, eteno, etano, propano, propeno, butano, 1-buteno, isobuteno, n-pentano, n-hexano, n-heptano e n-octano a fim de determinar os tempos de retenção tanto para a coluna Al₂O₃-KCl quanto para a coluna CPSil 5CB. A fim de confirmar os tempos de retenção determinados, amostras de misturas contendo gás natural e alcenos com composições conhecidas foram analisadas.

Além de possibilitar a confirmação dos tempos de retenção determinados, a análise do gás natural permitiu a identificação de dois compostos adicionais: isobutano e isopentano.

3.4.2 Metodologia do teste catalítico

A reação de craqueamento do n-octano foi realizada empregando-se um micro-reator de quartzo, no qual o catalisador, previamente pesado, era colocado sobre um tampão de lã de quartzo. O reator era posicionado no interior de um forno de resistência elétrica, aquecido linearmente de 273 K até 523 K, sob passagem contínua de He, durante 30 min (50 mL min^{-1} , 10 K min^{-1}), permanecendo por 30 min nessa mesma condição e, em seguida, novamente aquecido linearmente de 523 K até a temperatura de reação (773 K ou 873 K) por 50 min (50 mL min^{-1} , 10 K min^{-1}), permanecendo nesta temperatura por 24 horas. O objetivo principal desse pré-tratamento foi eliminar água e outros compostos que pudessem estar adsorvidos no catalisador. Com o reator isolado (válvula em posição “by-pass”), era feita a saturação do He com n-octano.

Antes de iniciar a reação, a corrente He/n-octano era direcionada para o cromatógrafo e analisada, com o objetivo de determinar a composição da carga de alimentação. A seguir, a válvula do reator era posicionada de modo a direcionar a carga para o reator, iniciando a reação de craqueamento. Os pontos experimentais começaram a ser adquiridos 20 minutos após o início de reação, com 30 minutos de intervalo entre as injeções.

3.4.3 Condições reacionais estudadas

As variáveis experimentais utilizadas para a comparação do desempenho das diferentes zeólitas estudadas no presente trabalho foram a temperatura de reação, com valores iguais a 773K e 873K, e a velocidade espacial (WHSV), que variou entre $0,114 \text{ mL min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$ e $7,94 \text{ mL min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$, através da modificação na massa de catalisador e/ou vazão de alimentação de n-octano. A pressão parcial do n-octano foi mantida constante e igual a 0,01032 atm.

Os testes realizados sem a utilização de catalisador no leito do reator, a 773K e 873K, mostraram que a reação de craqueamento térmico é desprezível. Testes preliminares com WHSV constante, mas variando-se simultaneamente a massa de catalisador e a vazão de reagentes, indicaram que os experimentos foram realizados em

regime cinético, ou seja, não houve influência de transferência de massa extra-partícula durante a reação. Os resultados podem ser verificados no Apêndice 1.

Na análise da estabilidade dos catalisadores, a zeólita HZSM-5(25) e a mistura física apresentaram valores de atividade que se mantiveram constantes ao longo da reação. Já para a zeólita HMCM-22 e para a zeólita HZSM-5(80), foi observada uma desativação inicial, porém, após oito horas de reação a atividade manteve-se constante. Assim, considerou-se que todos os catalisadores estudados não sofriam desativação adicional após oito horas de reação, de modo que a partir de uma determinada massa de catalisador utilizada, diferentes condições de velocidade espacial foram exploradas, sem a necessidade de interrupção da operação e colocação de nova carga de catalisador.

3.4.4 Identificação e quantificação dos produtos por cromatografia em fase gasosa

No processo de quantificação utilizou-se o procedimento denominado Método de Normalização, no qual são aplicados diferentes fatores de resposta (DIETZ, 1967) às áreas dos picos para compensar as respostas no detector, devido às características individuais de cada composto (BARROS, 2007). Os valores estão ilustrados na Tabela 3.2 correspondendo aos fatores de correção utilizados.

Tabela 3.2 – Fatores de correção (DIETZ, 1967).

Composto	Valor Fator	Massa Molar	Composto	Valor Fator	Massa Molar
Metano	0,45	16	Isobuteno	0,683	56
Etano	0,59	30	Trans 2-Buteno	0,658	56
Eteno	0,585	28	Cis 2-Buteno	0,643	56
Propano	0,68	44	i-Pentano	0,707	72
Propeno	0,65	42	n-Pentano	0,69	72
i-Butano	0,71	58	n-Hexano	0,7	86
n-Butano	0,58	58	n-Heptano	0,7	100
1-Buteno	0,697	56	n-Octano	0,71	114

Para calcular as áreas dos picos de diferentes compostos compensando as respostas no detector, utilizou-se a Equação 3.3.

$$A_{CORR} = \frac{A_{OBTIDA} \cdot Fator}{MassaMolar} \quad (3.3)$$

No cálculo necessário para obtenção da área total (Equação 3.4), fez-se o somatório das áreas corrigidas para cada composto. Já o cálculo feito para obtenção da área total sem o n-octano está ilustrado na Equação 3.5

$$A_{TOTAL} = \sum_{C1}^{C8} A_{CORR} \quad (3.4)$$

$$A_{S/C8} = \sum_{C1}^{C8} A_{CORR} - A_{CORR-C8} \quad (3.5)$$

A seletividade para cada composto foi calculada pela razão entre a área corrigida para o determinado composto pelo somatório das áreas dos compostos sem o n-C₈ (Equação 3.6).

$$Selet.(%) = \left(\frac{A_{CORR-Cn}}{A_{S/C8}} \right) \cdot 100 \quad (3.6)$$

O cálculo da conversão foi feito através do balanço de carbono conforme exemplifica a Equação 3.8. No entanto, para confirmação dos valores obtidos, fez-se uma analogia com o cálculo clássico de conversão ilustrado na Equação 3.7.

$$X = \left(\frac{A_o - A_f}{A_o} \right) \cdot 100 \quad (3.7)$$

A equação 3.9 apresenta a razão olefina/parafina, fator importante para determinação da taxa na reação de transferência de hidrogênio.

$$\frac{Olefina}{Parafina} = \frac{C2^= + C3^= + C4^=}{C2 + C3 + C4} \quad (3.9)$$

Equação (3.8)

$$\bar{X} = \frac{\left[\begin{aligned} &\frac{7}{8}A_{CORR-C7} - \frac{6}{8}A_{CORR-C6} + \frac{5}{8}(A_{CORR-IC5} + A_{CORR-NC5}) + \frac{4}{8}(A_{CORR-IC4} + A_{CORR-NC4} + A_{CORR-IC4} + A_{CORR-isoC4} + A_{CORR-transG} + A_{CORR-cisC4}) \\ &+ \frac{3}{8}(A_{CORR-C3} + A_{CORR-C3+}) + \frac{2}{8}(A_{CORR-C2} + A_{CORR-C2+}) + \frac{1}{8}(A_{CORR-C1}) \end{aligned} \right]}{\left[\begin{aligned} &A_{CORR-C8} + \frac{7}{8}A_{CORR-C7} + \frac{6}{8}A_{CORR-C6} + \frac{5}{8}(A_{CORR-IC5} + A_{CORR-NC5}) + \frac{4}{8}(A_{CORR-IC4} + A_{CORR-NC4} + A_{CORR-IC4} + A_{CORR-isoC4} + A_{CORR-transG} + A_{CORR-cisC4}) \\ &+ \frac{3}{8}(A_{CORR-C3} + A_{CORR-C3+}) + \frac{2}{8}(A_{CORR-C2} + A_{CORR-C2+}) + \frac{1}{8}(A_{CORR-C1}) \end{aligned} \right]} \cdot 100$$

Os tempos de retenção para os compostos analisados tanto na coluna Al₂O₃-KCl quanto na coluna CPSil 5CB estão listados na Tabela 3.3

Tabela 3.3 – Tempos de retenção Coluna Al₂O₃-KCl e Coluna CP Sil 5CB.

Composto	Tempo de retenção Coluna Al₂O₃-KCl (min)	Tempo de retenção Coluna CPSil 5CB (min)
Metano	0,336	0,224
Etano	0,360	0,247
Eteno	0,374	0,239
Propano	0,447	0,292
Propeno	0,546	0,292
i-Butano	0,745	0,372
n-Butano	0,801	0,433
Trans 2-Buteno	1,187	0,453
1-Buteno	1,207	0,412
Isobuteno	1,320	-
Cis 2-Buteno	1,443	0,488
i-Pentano	-	0,583
n-Pentano	-	0,762
n-Hexano	-	1,562
n-Heptano	-	3,492
n-Octano	-	8,076

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nesta Dissertação. Primeiramente, é abordada a caracterização físico-química dos catalisadores estudados, empregando-se as técnicas de difração de raios-X (DRX), fluorescência de raios-X (FRX), fisissorção de N_2 , dessorção de amônia a temperatura programada (TPD de NH_3) e espectroscopia no infravermelho com adsorção de piridina. Em seguida, é abordada a avaliação catalítica das zeólitas HZSM-5(25), HZSM-5(80) e HMCM-22, isoladamente, e da mistura física entre a HZSM-5(25) e a HMCM-22, na proporção (1:1). Os resultados da avaliação catalítica foram discutidos com bases nas características físico-químicas das zeólitas.

4.1 Caracterização físico-química e textural.

4.1.1 Difração de Raios-X

Os difratogramas de raios-X das zeólitas HMCM-22, HZSM-5(25) e HZSM-5(80) são apresentados nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 respectivamente e, para fins de comparação foram incluídos os difratogramas simulados das zeólitas puras (IZA)

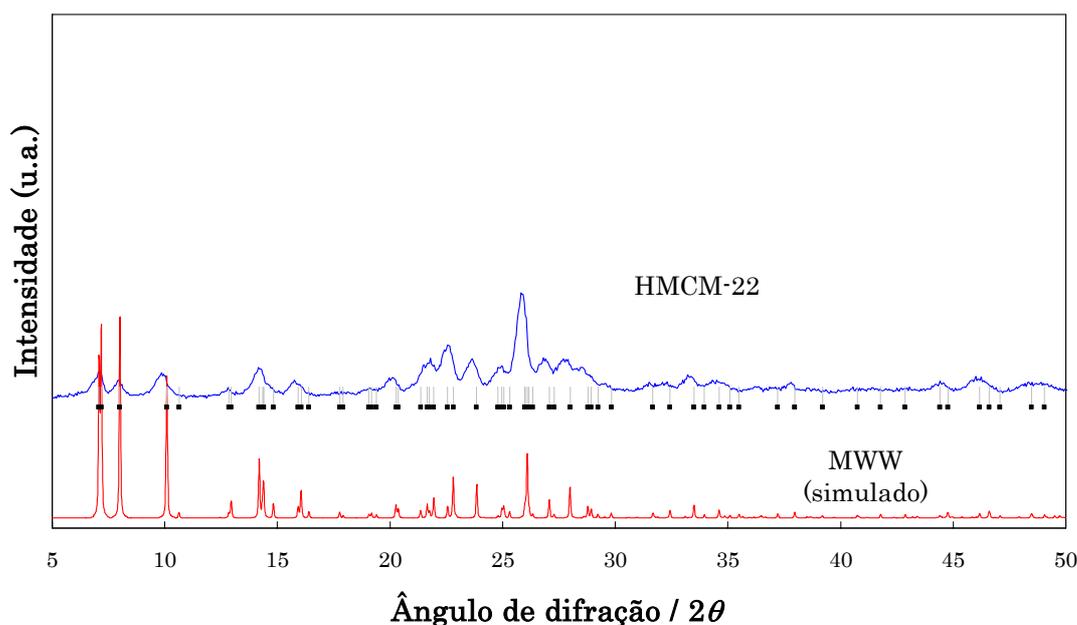


Figura 4.1 - Difratograma de raios-X da amostra MCM-22.

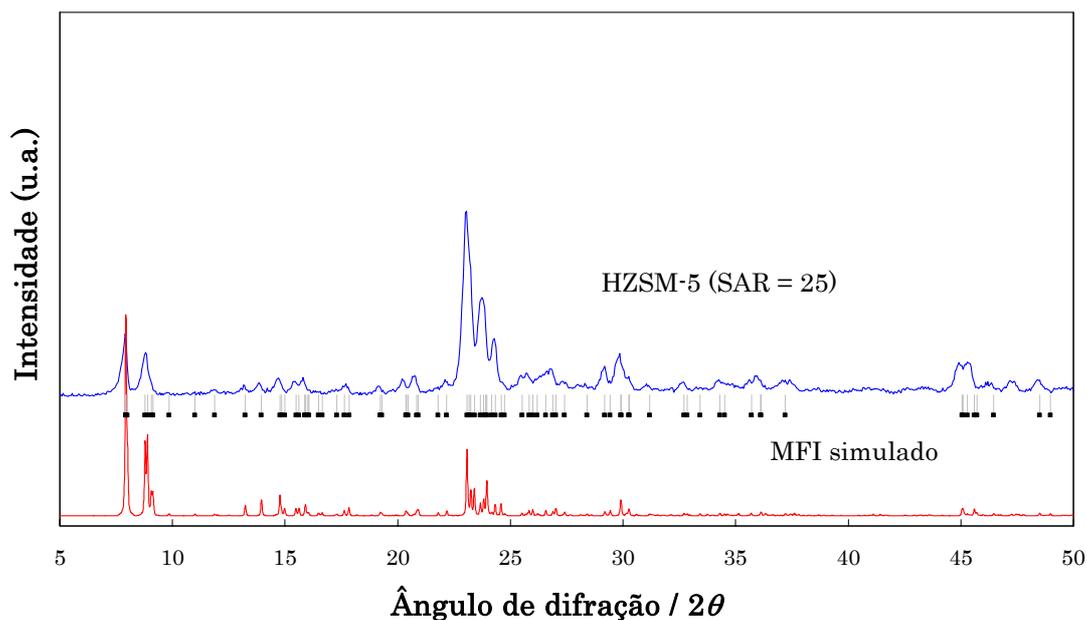


Figura 4.2 – Difratoograma de raios-X da amostra HZSM-5 (25).

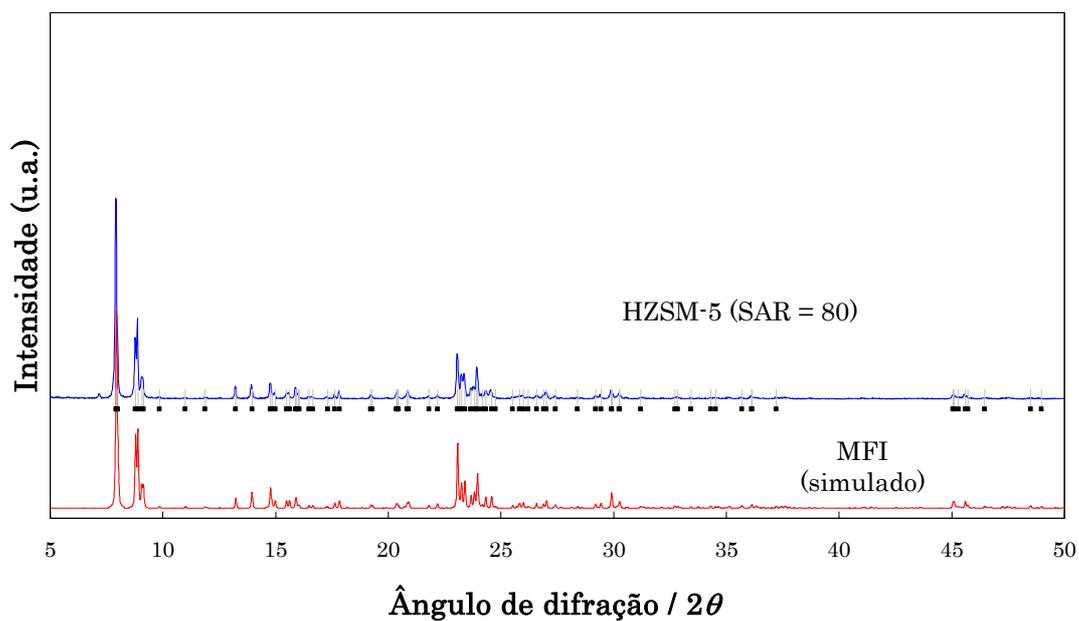


Figura 4.3 – Difratoograma de raios-X da amostra HZSM-5 (80).

Os difratogramas obtidos para as zeólitas estudadas indicam que as estruturas estão de acordo com os trabalhos reportados em literatura (JUNG *et al.*, 2005, CORMA *et al.*, 1996, MERIAUDEAU *et al.*, 1999, KUMAR *et al.*, 2007). Nos três casos estudados são observados apenas os picos associados à fase ZSM-5 ou à fase MCM-22, o que indica que os materiais encontram-se em suas formas puras, sem a presença de

fases estranhas ou impurezas. O padrão de difração da zeólita MCM-22 remete a uma estrutura cristalina, embora o seu ordenamento seja composto por camadas bidimensionais. Estes “cristais” de MCM-22 podem ser sintetizados numa variedade de formas, tais como discos de 2 a 5 μm , cilindros de 15 μm ou como filmes de até 5 μm de espessura empilhando-se os discos na direção [001] (QUEIPO, 2008., SANTOS MARQUES *et al.* 1999).

4.1.2 Composição Elementar Global

Os resultados das análises de composição global obtidos através da técnica de Fluorescência por Raios-X, apresentados na Tabela 4.1, indicaram uma baixa presença de sódio para as zeólitas fornecidas comercialmente (HZSM-5(25) e HZSM-5(80)), diferentemente da zeólita HMCM-22 (sintetizada neste trabalho) que apresentou um teor de sódio cerca de quatro vezes maior.

A presença destes níveis de sódio residual tem sido típica nos materiais sintetizados pelo grupo.

Tabela 4.1 – Análise elementar dos catalisadores por FRX.

	Zeólita ZSM-5 (25)	Zeólita MCM-22	Zeólita ZSM-5 (80)
SiO₂ (% p/p)	93,4	93,6	98,0
Al₂O₃ (% p/p)	6,4	5,8	2,0
Na₂O (% p/p)	0,15	0,6	< 0,1
SAR⁽¹⁾	25	27	82
NAR⁽²⁾	0,04	0,18	<0,1

(1) SAR= SiO₂/Al₂O₃ (molar);

(2) NAR= Na₂O/Al₂O₃ (molar)

4.1.3 Análise Textural

A Tabela 4.2 apresenta os resultados de área específica e volume de poros das zeólitas estudadas e que foram obtidos através da fisissorção de nitrogênio a 77 K.

Tabela 4.2 – Caracterização textural dos catalisadores estudados

Amostra	Área B.E.T (m ² /g)	Área Externa ⁽¹⁾ (m ² /g)	Volume de microporos ⁽¹⁾ (cm ³ /g)	Volume de mesoporos ⁽²⁾ (cm ³ /g)
HZSM-5 (25)	341	87	0,118	0,080
HMCM-22	517	131	0,179	0,420
MISTURA	425	116	0,143	0,252
HZSM-5 (80)	413	53	0,173	0,098

(1) método t ; (2) método BJH

No caso da zeólita HZSM-5(25), o valor do volume de microporos é um pouco inferior ao reportado na literatura para este tipo de material (0,16-0,17 cm³/g), sugerindo um leve bloqueio dos microporos, por material residual proveniente da síntese ou por espécies extra-rede formadas durante a etapa de calcinação para geração da forma ácida. Esta etapa de calcinação parece ter gerado também um sistema mesoporoso incipiente, como indicado pelas isotermas de adsorção-dessorção (Figura 4.4.).

Como relatado por POLATO (2001), no caso da amostra HZSM-5(80), também foi observada a presença de um ciclo de histerese na isoterma, indicando a presença incipiente de mesoporos, como confirmado pelo volume mesoporoso determinado pelo método BJH e pela maior área específica B.E.T. BLASCO *et al.*(2006) trabalhando com uma amostra similar reportaram valores semelhantes para a área específica B.E.T (409 m²/g) e para o volume de microporos (0,174 cm³/g).

Para a zeólita HMCM-22, os resultados de área específica BET e de volume de microporos (Tabela 4.2) mostram-se consistentes com os esperados para este tipo de material quando sintetizado com boa cristalinidade, conforme discutido por CORMA *et al.* (1996), SANTOS MARQUES *et al.* (1999) e KUMAR *et al.* (2007). O tratamento dos dados pelo método BJH indicou um valor significativo para o volume mesoporoso, o que indicaria a presença de mesoporos. No entanto, a análise das isotermas da Figura 4.5 não mostra a presença do ciclo de histerese característico de materiais mesoporosos. Por outro lado, observa-se um crescimento assintótico dos volumes adsorvidos para pressões parciais próximas a 1, o que sugere o preenchimento do espaço interpartículas pelo N₂ o que justificaria o valor elevado encontrado para o volume de mesoporos.

Com relação à mistura física das zeólitas HZSM-5(25) e HMCM-22 (1:1), os valores das propriedades texturais foram intermediários aos observados para cada zeólita individualmente, o mesmo ocorrendo com as isotermas de adsorção-dessorção (Figura 4.6).

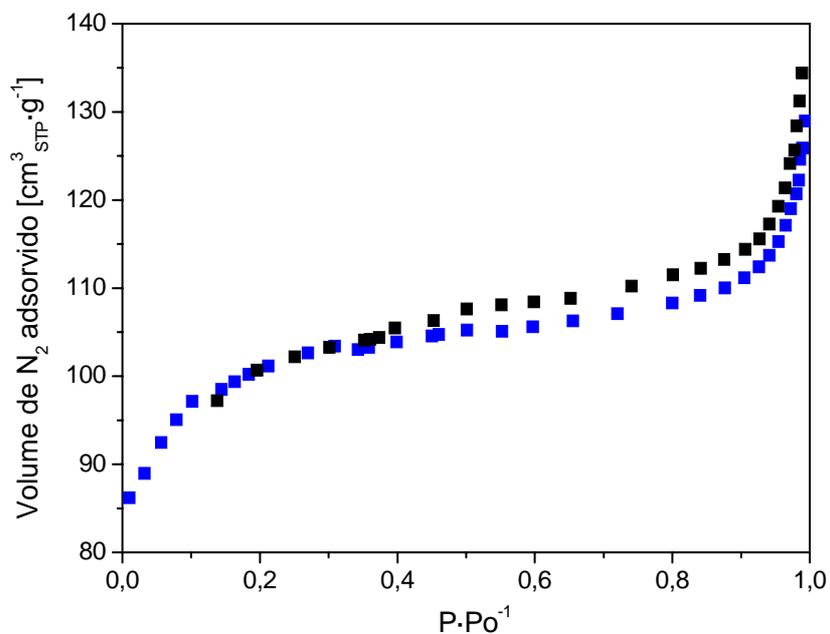


Figura 4.4 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para HZSM-5(25).

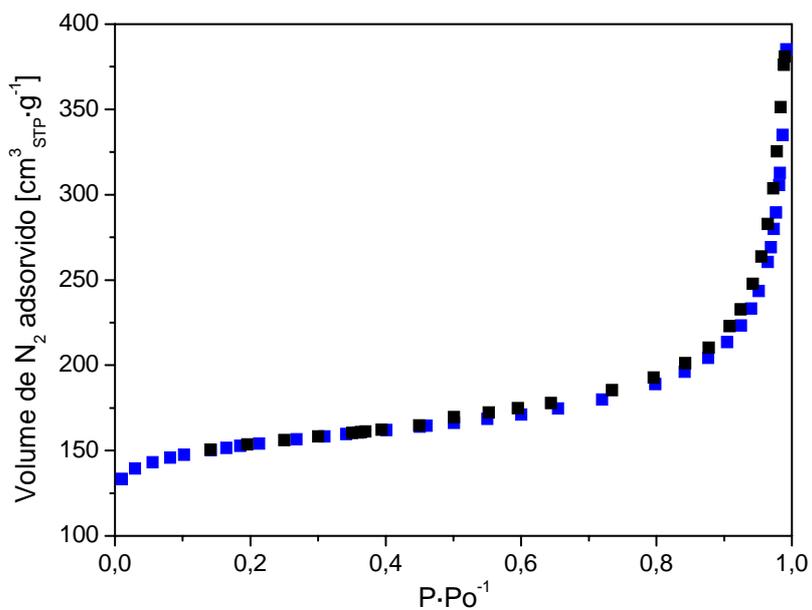


Figura 4.5 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para MCM-22.

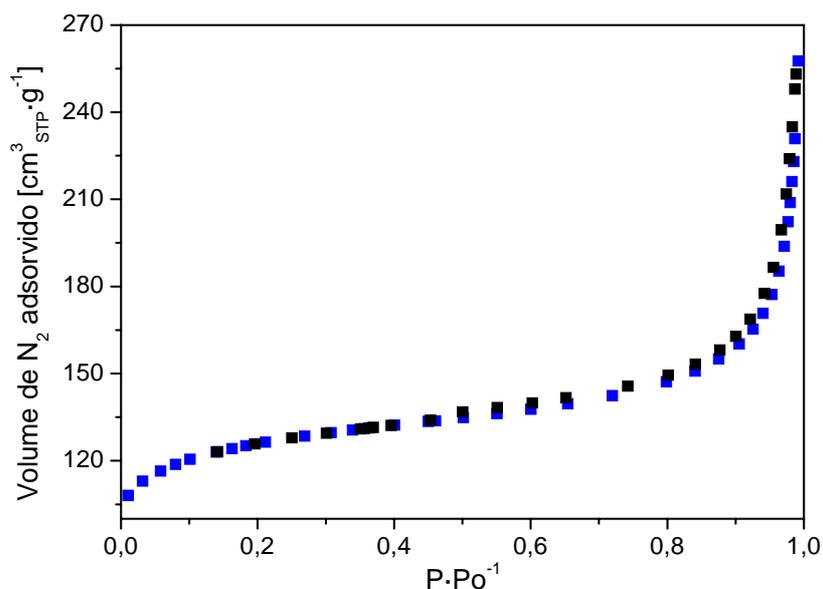


Figura 4.6 – Isotermas de adsorção e dessorção de N₂ para mistura física.

4.1.4 . Caracterização das propriedades ácidas

A caracterização das propriedades ácidas das amostras estudadas foi realizada através das técnicas de dessorção de amônia a temperatura programada, para determinação da densidade total e distribuição de força dos sítios ácidos, e de adsorção de piridina acompanhada por espectrometria no infravermelho, para identificação da natureza dos sítios ácidos presentes, a partir da posição das bandas de vibração das espécies de piridina adsorvidas. Esta técnica permite também a identificação dos tipos de hidroxilas superficiais, pela análise dos espectros nas região de vibração destes grupos (3800-3400 cm⁻¹).

4.1.4.1. Dessorção à temperatura programada de NH₃

A amônia (NH₃) caracteriza-se pelo fato de ser uma molécula sonda pequena e que possui uma forte basicidade, reagindo tanto com sítios ácidos de Brønsted quanto com sítios ácidos de Lewis, podendo ser dessorvida sem sofrer decomposição. A técnica de TPD de NH₃ não permite a discriminação da natureza de cada tipo de sítio, apenas o estabelecimento de uma distribuição relativa de força dos sítios totais presentes.

Os perfis de TPD de NH_3 para as zeólitas HZSM-5(25), HZSM-5(80) e HMCM-22, assim como para mistura física, são ilustrados na Figura 4.7. Para as quatro amostras estudadas, observa-se a presença de dois picos. O primeiro, com máximo de dessorção na faixa 553-557 K, pode ser associado aos sítios ácidos fracos e, o segundo, com máximos de dessorção na faixa 724-762 K, aos sítios de maior força ácida.

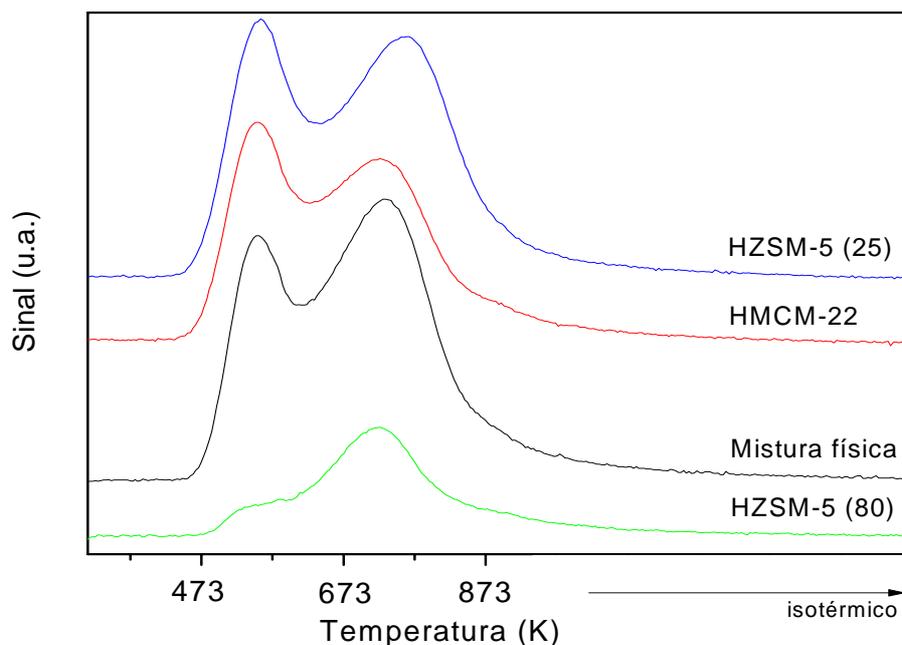


Figura 4.7 - Perfis de TPD-NH₃ para as zeólitas estudadas.

A Tabela 4.3 compara os resultados obtidos para a densidade total de sítios, calculada a partir da integração das áreas sobre os picos, e para a distribuição relativa de força dos sítios, determinada pela decomposição dos perfis em dois picos, sendo o de temperatura mais baixa, associado aos sítios de menor força e os picos de maior temperatura, aos sítios mais fortes

Tabela 4.3 – Densidade total e distribuição de força ácida dos sítios.

Amostra	Densidade total de sítios ($\mu\text{mol}_{\text{NH}_3}/\text{gcat}$)	Sítios com menor força		Sítios com maior força	
		T_{MAX} (K)	Percentual %	T_{MAX} (K)	Percentual %
HZSM-5(25)	3292	283	32%	489	68%
HMCM-22	3015	280	29%	451	72%
Mistura	2994	281	24%	459	76%
HZSM-5(80)	817	284	7%	451	93%

A análise dos resultados da Tabela 4.3 indica que a densidade total dos sítios ácidos é similar para as zeólitas HZSM-5(25) e HMCM-22, assim como para a sua mistura física. Por outro lado, a zeólita HZSM-5(80), apresenta uma densidade de sítios ácidos mais fortes significativamente menor, o que estaria consistente com o menor teor de átomos de alumínio estruturais, associados aos sítios ácidos de Brönsted. Os resultados da Tabela 4.3 mostram, ainda, que para a zeólita com SAR 80 (HZSM-5(80)), 93% dos sítios presentes podem ser classificados como fortes, enquanto que para a HZSM-5(25), HMCM-22 e para a mistura entre ambas a fração de sítios fortes é próxima a 70%.

A comparação das temperaturas associadas à taxa máxima de dessorção de NH_3 para cada pico indica que, para os quatro materiais estudados, não há diferença significativa quanto à força dos sítios mais fracos, enquanto a força dos sítios fortes parece ser um pouco maior para a HZSM-5(25).

Os resultados obtidos no presente trabalho (Tabela 4.3 e Figura 4.7) mostram-se consistentes com os relatados por CORMA *et al.*, (1995), JUNG *et al.*, (2004), PERGHER *et al.*, (2003) e por LÓNYI e VALYON, (2001) que observaram a presença de dois picos de dessorção no perfil de TPD de NH_3 tanto para a zeólita HMCM-22 quanto para a HZSM-5. Segundo os autores, os sítios ácidos de menor força estariam presentes em menor quantidade e dessorveriam a amônia a temperaturas inferiores a 673 K, enquanto os sítios com maior força ácida seriam capazes de reter a amônia a temperaturas acima deste valor.

Segundo BAGNASCO, (1996) o pico associado à dessorção do NH_3 a altas temperaturas poderia ser relacionado à acidez protônica, enquanto aquele observado a baixas temperaturas poderia ser associado à coordenação da amônia com espécies de alumínio (sítios de Lewis) ou adsorvida por ligações do tipo pontes de hidrogênio.

4.1.4.2. Espectroscopia no Infravermelho com Adsorção de Piridina

A vibração dos grupos hidroxilas presentes na superfície da zeólita pode ser observada por espectroscopia no infravermelho na região entre $3800\text{-}3400\text{cm}^{-1}$. A comparação dos espectros, antes e após a adsorção de piridina, permite identificar, dentre os diferentes tipos de hidroxilas presentes, aquelas que apresentam caráter ácido.

As Figuras 4.8 a 4.11 apresentam os espectros de absorção no IV na região das hidroxilas para os quatro materiais estudados. O espectro (a) das figuras foi obtido após o tratamento térmico sob vácuo a 773 K e o espectro (b) após a adsorção de piridina a 423 K, seguida de tratamento térmico sob vácuo na mesma temperatura. O espectro (c) corresponde à diferença entre os espectros (a) e (b) e evidencia as bandas associadas às hidroxilas com caráter ácido.

A análise das figuras referentes às zeólitas HZSM-5(25) e HZSM-5(80) indica a presença de bandas em $3611\text{-}3612\text{ cm}^{-1}$ correspondentes às hidroxilas associadas aos sítios ácidos de Brønsted (grupos OH em ponte do tipo Si(OH)Al) e em 3745 cm^{-1} , atribuídas às hidroxilas dos grupos silanol. Se presentes, grupos hidroxilas associados a espécies de Al extra rede (ALER) determinariam a presença de banda de absorção em torno de 3665 cm^{-1} (ZHAO *et al.*, 2007; BLASCO *et al.*, 2006), o que não foi observado para as amostras estudadas. Assim, a hipótese anteriormente levantada para a zeólita HZSM-5 (25) de que o seu menor volume de microporos poderia estar associado à formação de ALER durante a calcinação pode ser descartada.

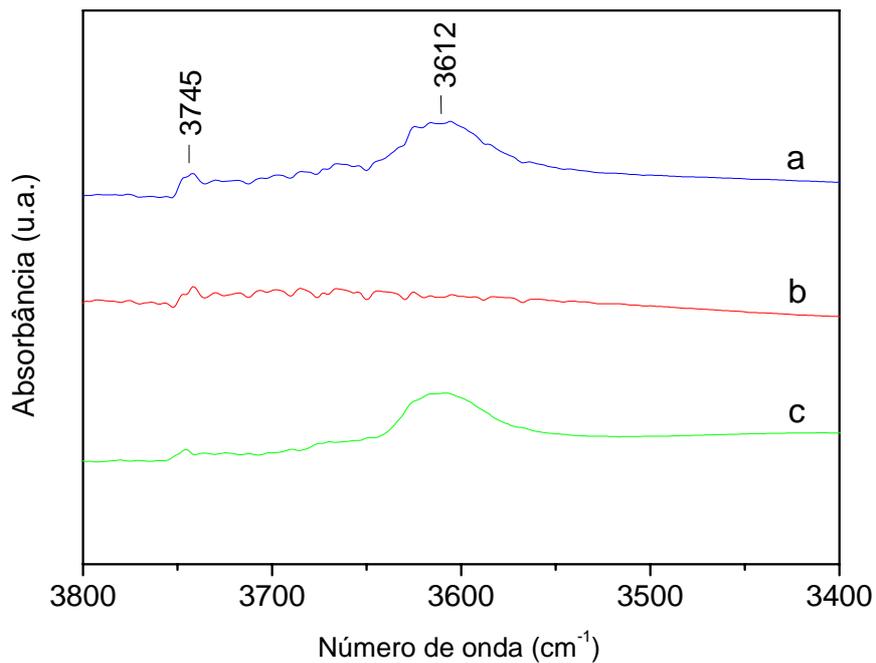


Figura 4.8 – Espectro no IV da HZSM-5(25) na região das hidroxilas - Tratamento sob vácuo a 773 K por 3h (a); adsorção de piridina a 423 K seguida de tratamento sob vácuo (b); espectro (a) – espectro (b) (c).

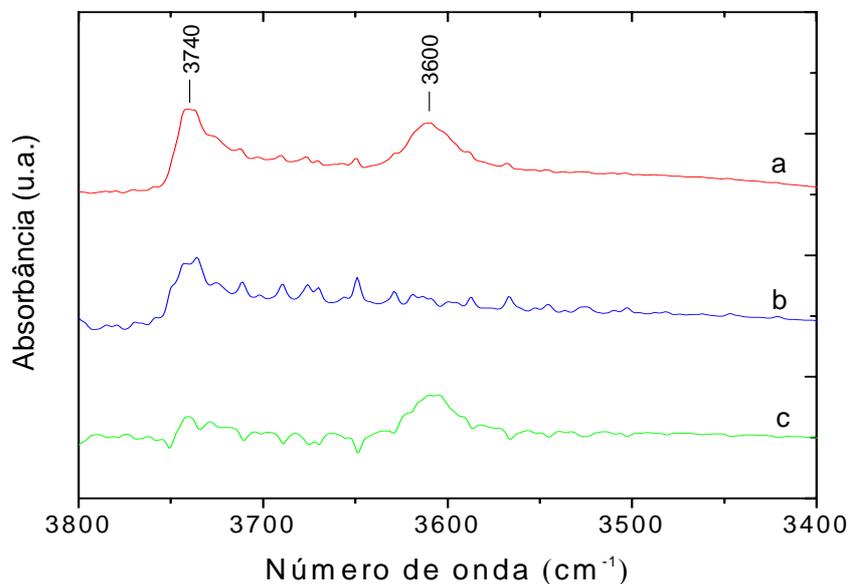


Figura 4.9: Espectro no IV da HZSM-5(80) na região das hidroxilas - Tratamento sob vácuo a 773 K por 3h (a); adsorção de piridina a 423 K seguida de tratamento sob vácuo (b); espectro (a) – espectro (b) (c).

No caso da amostra HZSM-5(25), a banda a 3745 cm^{-1} é muito pouco intensa frente àquela observada a 3612 cm^{-1} , indicando tratar-se de uma amostra perfeitamente sintetizada, com poucos defeitos estruturais. Já para a amostra HZSM-5(80), a intensidade da banda associada aos grupos silanol é superior à observada para a HZSM-5(25), indicando a presença importante de defeitos estruturais na amostra. Constata-se, também, que para as duas amostras, uma pequena parte destas hidroxilas é capaz de quimissorver piridina, apresentando, assim, caráter ácido.

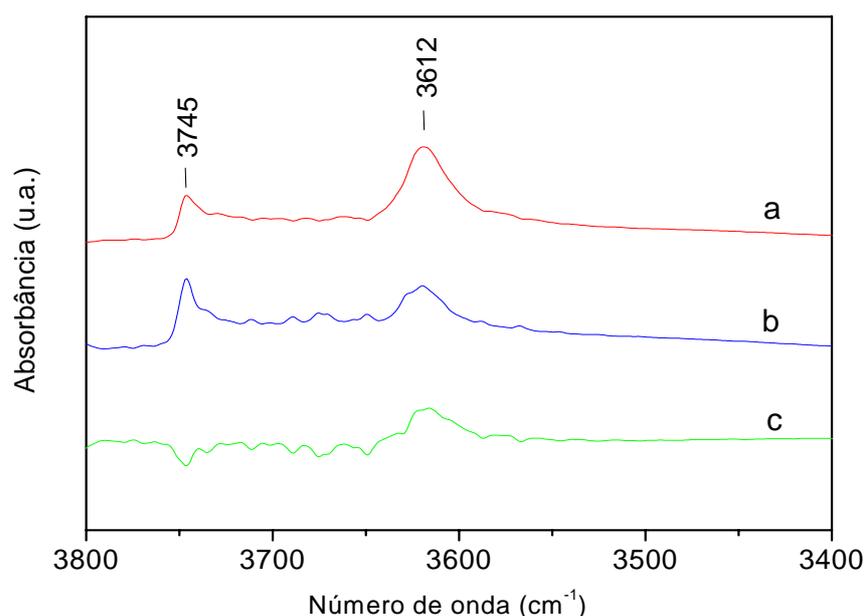


Figura 4.10 – Espectro no IV da HMCM-22 na região das hidroxilas - Tratamento sob vácuo à 773 K por 3h (a); adsorção de piridina a 423 K seguida de tratamento sob vácuo (b); espectro (a) – espectro (b) (c).

Para a zeólita HMCM-22 (Figura 4.10), o espectro apresenta duas bandas principais localizadas em 3612 cm^{-1} e 3745 cm^{-1} , relacionadas às hidroxilas associadas aos sítios ácidos de Brønsted (grupos OH em ponte do tipo Si(OH)Al) e às hidroxilas dos grupos silanol externos na superfície dos cristais, respectivamente (CORMA *et al.* 1995). Diferentemente do observado para as zeólitas ZSM-5, para a HMCM-22, parte das hidroxilas associadas aos sítios de Brønsted não apresentaram caráter ácido, o que sugere que pudessem estar localizadas em posições inacessíveis às moléculas de piridina. Os grupos silanol presentes também não apresentaram caráter ácido.

Os resultados observados para a zeólita HMCM-22 diferem dos relatados por CORMA *et al* (1995), para amostra sintetizada segundo a mesma metodologia que a utilizada no presente trabalho e com composição similar. Segundo esses autores, o tratamento térmico sob ar desaluminizaria parcialmente a estrutura, gerando espécies de ALER (presença de banda a 3670 cm^{-1}). Além disso, não foram observadas hidroxilas ácidas em posições inacessíveis à piridina.

Os espectros de absorção na região das hidroxilas para a mistura física mostraram-se similares aos da HZSM-5(25), com uma pequena fração dos grupos silanol apresentando caráter ácido e não tendo sido observadas hidroxilas em posições inacessíveis à piridina.

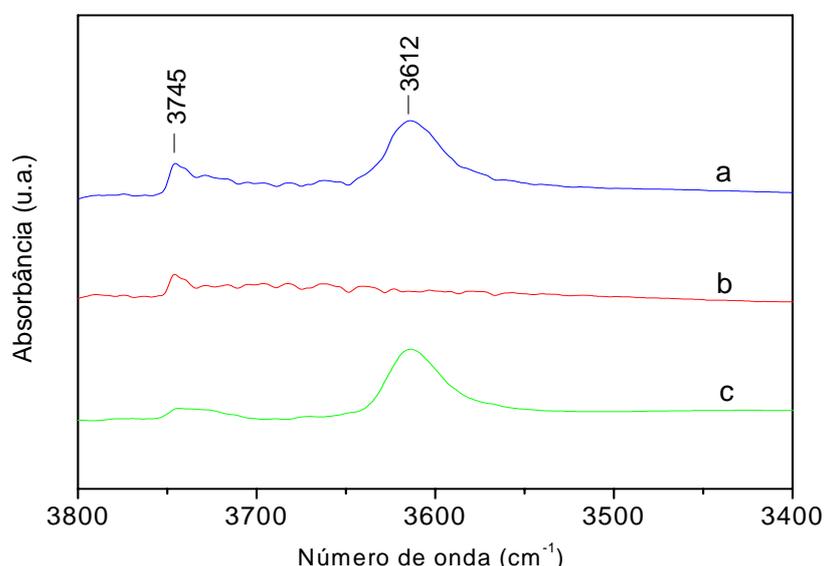


Figura 4.11 – Espectro no IV da mistura física na região das hidroxilas - Tratamento sob vácuo à 773 K por 3h (a); adsorção de piridina a 423 K seguida de tratamento sob vácuo (b); espectro (a) – espectro (b) (c).

As Figuras 4.12 e 4.13 apresentam os espectros de IV para as zeólitas HZSM-5(25) e HZSM-5(80), respectivamente, na região entre 1700 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} após a adsorção de piridina a 423K (a), seguida de aquecimento sob vácuo a 523K (b), 623K (c) e 723K (d). Os picos a 1548 cm^{-1} e 1453 cm^{-1} indicam a piridina adsorvida nos sítios de Brønsted (íons piridínio) e de Lewis (piridina ligada por ligação covalente coordenada), respectivamente. Já o pico localizado em 1490 cm^{-1} corresponde à adsorção da piridina em sítios de Brønsted e de Lewis. Estes resultados concordam com os reportados na literatura para zeólitas HZSM-5 (BLASCO *et al.*, 2006; ZHAO *et al.*,

2007; VEDRINE *et al.*, 1979; POLATO, 2000; REQUEJO *et al.*, 1999, ROSENO *et al.*, 2008, SALGUERO *et al.*, 1997).

Tanto para a HZSM-5(25) quanto para a HZSM-5(80) os sítios ácidos são predominantemente do tipo Brønsted. Uma avaliação qualitativa sugere que estes sítios são mais fortes que os de Lewis, uma vez que mantêm uma maior quantidade relativa de piridina adsorvida a 623 K e a 723 K.

A comparação dos espectros (a) das Figuras 4.12 e 4.13 mostra uma redução na intensidade das bandas associadas às espécies de piridina adsorvidas com o aumento da SAR da zeólita, refletindo a menor densidade de sítios ácidos para a amostra com maior teor de alumínio. Tendência similar foi observada nas análises por TPD de NH_3 .

Para as duas amostras observa-se, ainda, uma banda a $1445\text{-}1447\text{ cm}^{-1}$, mais nítida na amostra HZSM-5(80), que pode ser atribuída, juntamente com aquela a 1600 cm^{-1} , à piridina fracamente associada aos hidrogênios do grupo silanol. Outras bandas foram identificadas a 1637 cm^{-1} , atribuída aos íons piridínio formados nos sítios ácidos de Brønsted, e a 1625 cm^{-1} , associada a sítios ácidos de Lewis (VEDRINE *et al.*, 1979).

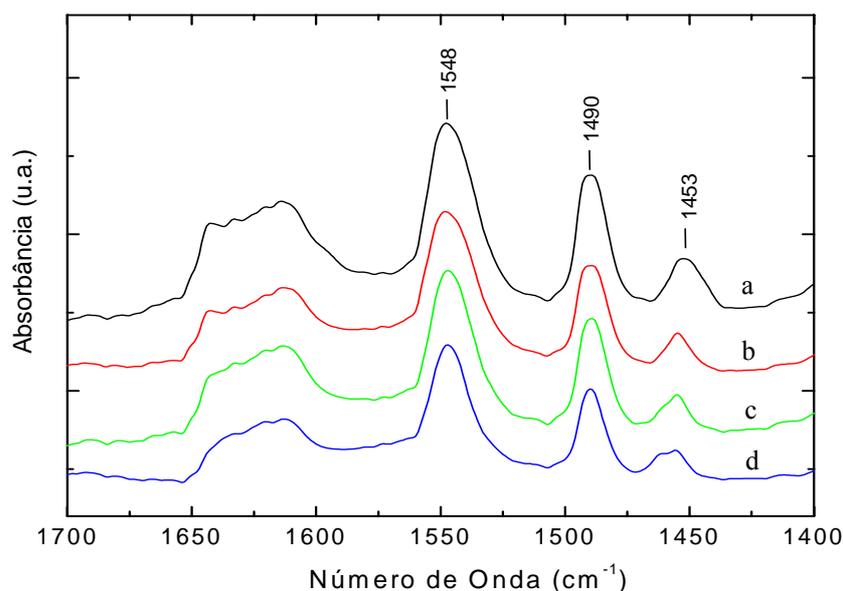


Figura 4.12 – Espectros de IV da zeólita HZSM-5(25). Adsorção de piridina a 423K (a), seguida de aquecimento sob vácuo a 523K (b), 623K (c) e 723K (d).

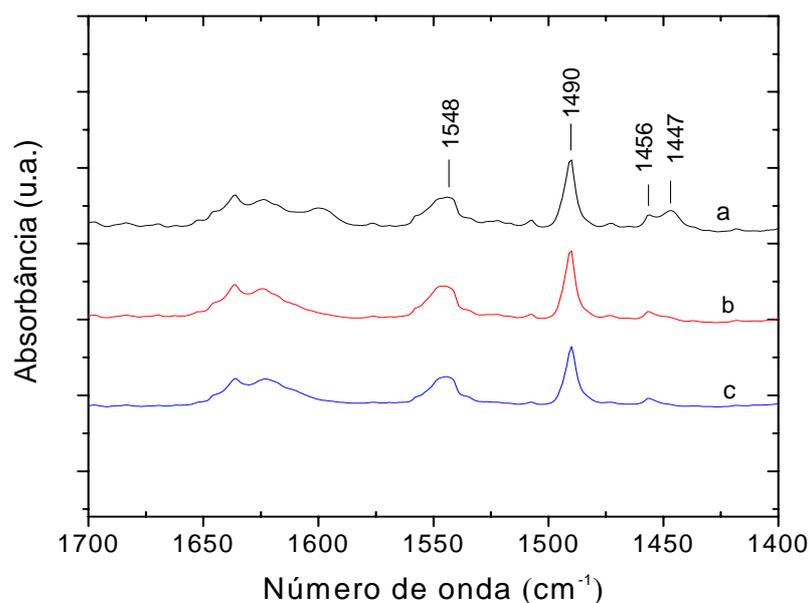


Figura 4.13 - Espectros de IV da zeólita HZSM-5(80). Adsorção de piridina a 423K (a), seguida de aquecimento sob vácuo a 523K (b) e 623K (c).

Os espectros das espécies de piridina adsorvidas na zeólita HMCM-22 são mostrados na Figura 4.14. Como no caso das HZSM-5, há um predomínio dos sítios ácidos de Brønsted (1544 cm^{-1}). No entanto, na região entre 1460 cm^{-1} e 1440 cm^{-1} , além da banda associada aos sítios ácidos de Lewis, em 1454 cm^{-1} , nota-se a presença de um outro pico em 1442 cm^{-1} , que pode ser relacionado à piridina coordenada aos íons Na^+ , cuja presença em quantidades não desprezíveis foi indicada pela análise química (GRAZIUSO, 2000, MARTINS *et al.* 2005, WARD, 1976). Esta interação entre a piridina e os íons Na^+ é fraca, uma vez que deixa de ser observada quando a amostra é tratada a temperaturas superiores a 523 K.

O pico a 1490 cm^{-1} , corresponde à adsorção da piridina em sítios de Brønsted e de Lewis, enquanto as bandas na região entre $1600\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$, recebem atribuições similares às realizadas para a HZSM-5.

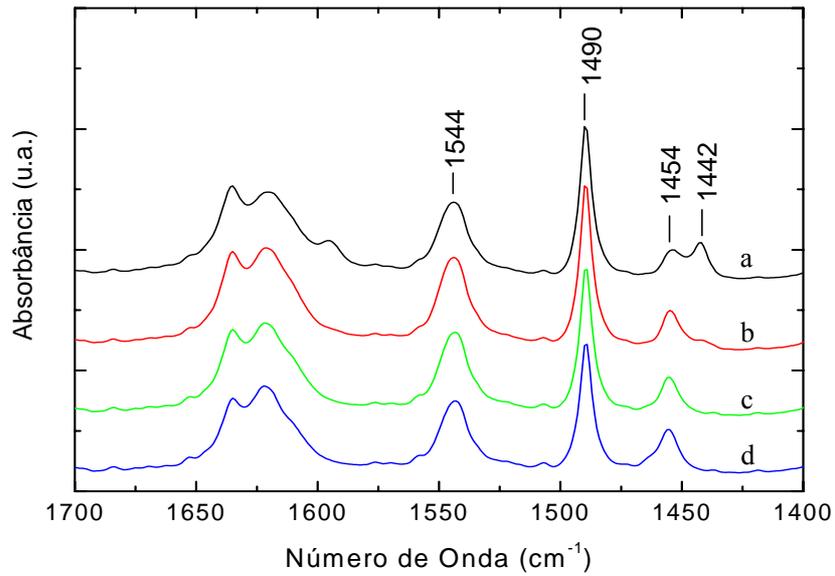


Figura 4.14 – Espectros de IV da zeólita HMCM-22. adsorção de piridina à 423K (a), seguida de aquecimento sob vácuo à 523K (b), 623K (c) e 723K (d).

Os espectros para a mistura física entre (Figura 4.15) indicam a adsorção de piridina em sítios ácidos de Brønsted e Lewis, com predomínio dos primeiros. Devido à presença da HMCM-22, o pico localizado em 1444 cm^{-1} , e relacionado à piridina fracamente coordenada aos cátions Na^+ , é também observado.

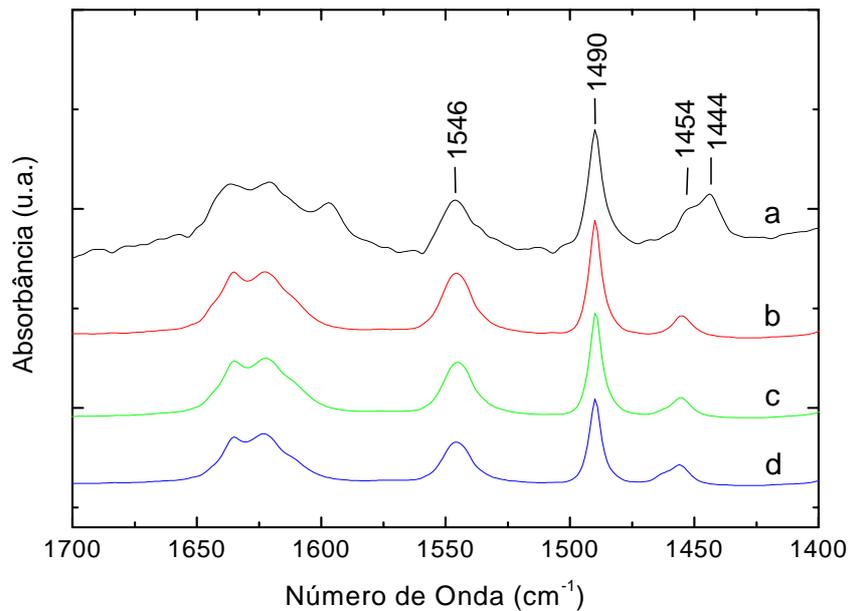


Figura 4.15 - Espectros de IV da mistura física. Adsorção de piridina à 423K (a), seguida de aquecimento sob vácuo à 523K (b), 623K (c) e 723K (d).

Para o tratamento quantitativo da acidez de Brønsted e de Lewis, foram calculadas as áreas dos picos correspondentes a estes sítios e utilizados os valores de absorvidade molares propostos por EMEIS (1993). No caso da zeólita HMCM-22 e da mistura física, para os espectros (a), o pico na região entre 1440-1460 cm^{-1} foi decomposto em dois e a área sobre aquele observado a 1554 cm^{-1} associada aos sítios de Lewis. Os valores das concentrações dos sítios ácidos de Brønsted e de Lewis, expressos em μmol de piridina por miligrama de zeólita estão expressos na Tabela 4.4

Tabela 4.4 – Quantificação dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis.

Amostra	T (K)	Sítios ácidos de Bronsted ($\mu\text{mol}/\text{mg}$)	Sítios ácidos de Lewis ($\mu\text{mol}/\text{mg}$)	Sítios ácidos totais ($\mu\text{mol}/\text{mg}$)	B/L
HZSM-5(25)	423	281	42	323	6,7
	523	215	23	238	9,3
	623	219	17	236	12,9
	723	159	19	178	8,4
HZSM-5(80)	423	232	22	254	10,6
	523	223	9	232	24,8
	623	195	8	203	24,4
	723	nd	nd	nd	nd
HMCM-22	423	215	36	251	6,0
	523	179	37	216	4,8
	623	165	35	200	4,7
	723	135	35	170	3,9
Mistura HZSM-5(25) + HMCM-22	423	231	41	272	5,6
	523	191	39	230	4,9
	623	184	35	219	5,3
	723	165	36	201	4,6

nd = análise não realizada

Os resultados obtidos em relação às concentrações de Brønsted (μmol de piridina/g amostra.) em diferentes temperaturas de análise estão na Figura 4.16.

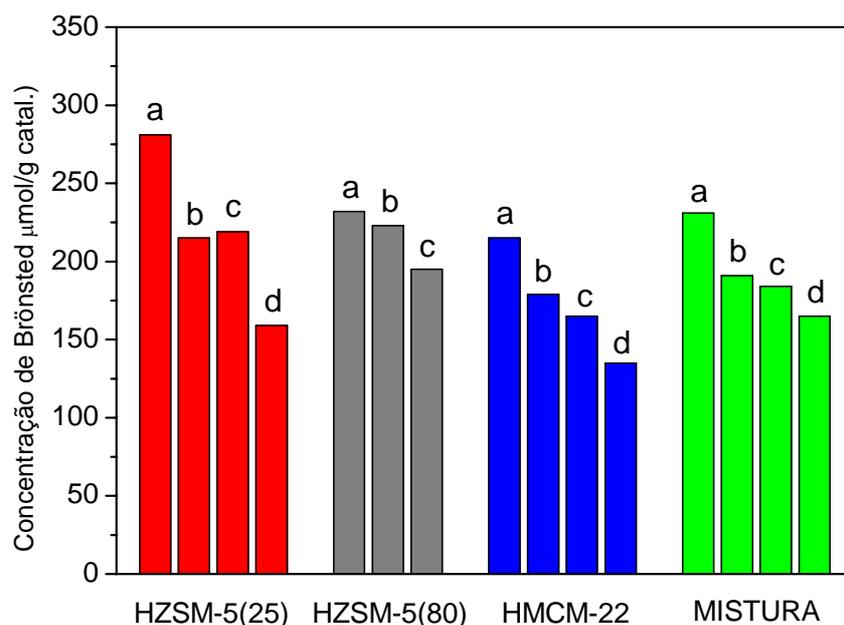


Figura 4.16 – Concentração dos sítios ácidos de Brønsted para as três zeólitas - adsorção de piridina a 423K (a), aquecimento sob vácuo a 523K (b), 623K (c) e 723K (d)

Os resultados obtidos mostram que há um decréscimo regular da quantidade de piridina adsorvida com o aumento da temperatura de dessorção para os sítios ácidos de Bronsted, sugerindo a existência de sítios com força ácida diferente. As zeólitas HZSM-5, apesar de possuírem diferentes valores de SAR, apresentam a mesma tendência na dessorção da piridina para os sítios de Brønsted. No caso dos sítios de Lewis (Figura 4.17) observa-se para as zeólitas HZSM-5 que esta redução é significativa apenas quando a temperatura aumenta de 423 K para 523 K. Elevações subseqüentes da temperatura de dessorção têm efeito pouco importante sobre a quantidade de piridina adsorvida, uma fração maior de sítios com força similar.

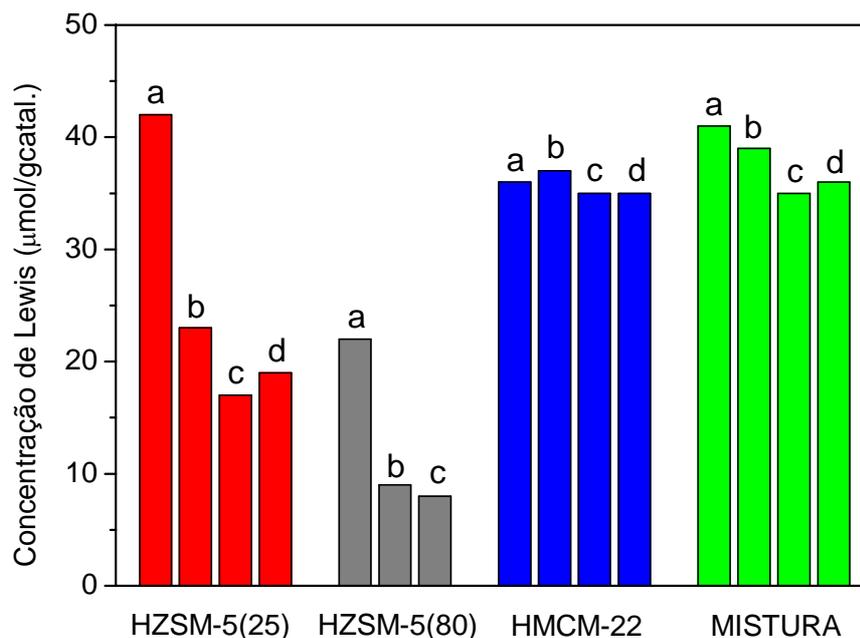


Figura 4.17 – Concentração dos sítios ácidos de Lewis para as três zeólitas - adsorção de piridina a 423K (a), aquecimento sob vácuo a 523K (b), 623K (c) e 723K (d)

Estes resultados mostram-se consistentes com os reportados na literatura (MERIAUDEAU *et al.*, 1999, CORMA *et al.*, 1996). Observa-se na Figura 4.16 que a distribuição de força dos sítios de Brönsted para a zeólita HZSM-5 é superior à da zeólita HMCM-22 e à da mistura física em qualquer temperatura. Já para a fração de sítios de Lewis, nota-se uma queda acentuada na quantidade de piridina adsorvida com o aumento de temperatura para a zeólita HZSM-5 (25), indicando a maior força relativa dos sítios de Brönsted, resultado bem diferente do encontrado para a zeólita HMCM-22 que apesar de apresentar uma força ácida dos sítios de Brönsted superior à dos de Lewis, não se observa uma acentuada diminuição da piridina adsorvida nestes sítios, indicando que a força ácida dos sítios de Brönsted é superior porém não tão representativa quanto para a zeólita HZSM-5. A mistura física apresenta um valor intermediário, em relação às duas zeólitas puras observando-se que com o aumento da temperatura os sítios ácidos de Brönsted seguem uma tendência semelhante à HZSM-5, enquanto que a variação dos sítios ácidos de Lewis é semelhante à da MCM-22.

4.2 Avaliação Catalítica

O desempenho das zeólitas estudadas foi avaliado no craqueamento catalítico do n-octano nas temperaturas de 773K e 873K, de modo a verificar a sua atividade, estabilidade e seletividade.

Os testes sem a utilização de catalisador no reator, a 773K e 873K, mostraram que a reação de craqueamento térmico é desprezível já que conversões inferiores a 5% foram encontradas.

Testes preliminares empregando as zeólitas HZSM-5(25) e MCM-22 indicaram que, nas condições de reação empregadas o sistema se encontrava em regime cinético, ou seja, não havendo influência de transferência de massa extra-partícula durante a reação, conforme apresentado no Apêndice 1.

Testes de longa duração a 773 K e a 873 K com as zeólitas HZSM-5(25) e HZSM-5(80) (WHSV = 3,29 e 1,02 mL min⁻¹ mg⁻¹, para HZSM-5(25), 4,37 e 1,09 mL min⁻¹ mg⁻¹ para HZSM-5(80)), mostraram que os dois catalisadores apresentaram uma elevada estabilidade na reação, não tendo sido observadas variações significativas de conversão ao longo de 800 minutos de reação, conforme apresentado na Figura 4.18.

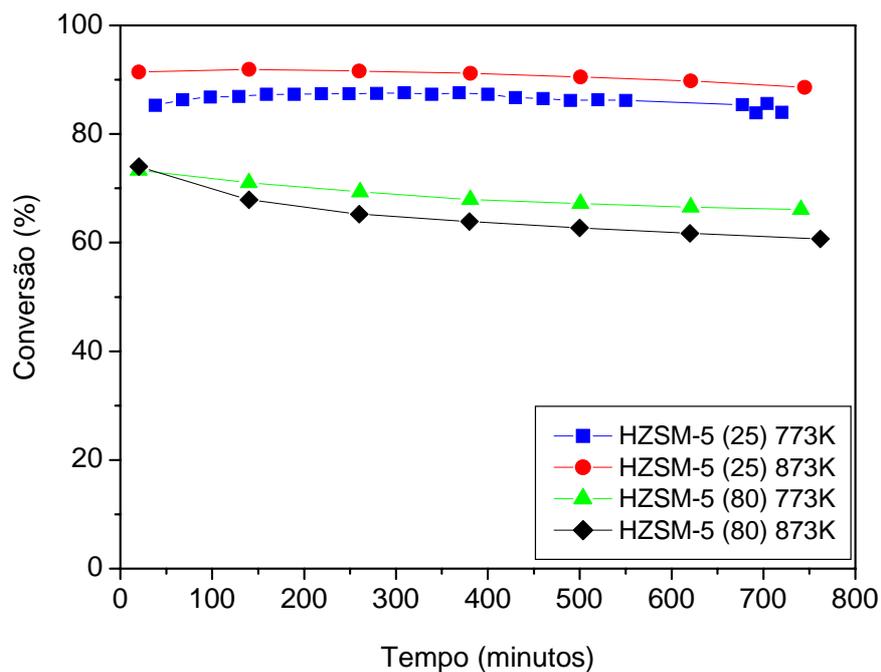


Figura 4.18 – Conversão do n-octano em função do tempo de reação para as zeólitas HZSM-5(25) e HZSM-5 (80) nas temperaturas de 773K e 873K.

Considerando-se a estabilidade da HZSM-5(25), diversos testes de avaliação empregando um menor tempo de duração (≈ 120 min) foram efetuados, variando-se a velocidade espacial e a temperatura reacional, com uma mesma carga de catalisador, de modo a se investigar a influência desses parâmetros sobre a atividade e a seletividade.

A zeólita HZSM-5(80) a 773 e 873K apresentou uma desativação inicial de 5% e 9%, respectivamente, mas no decorrer da reação, a atividade teve uma tendência à estabilização após 250 minutos de reação. Desse modo, os testes catalíticos foram conduzidos a partir desse tempo de reação. Os valores de velocidade espacial foram variados de modo a permitir a variação da conversão em uma ampla faixa (20-95%) em ambas as temperaturas.

A atividade catalítica, expressa pela conversão do n-octano, para as duas zeólitas a 773K e 873K em função da variação da velocidade espacial está representada na Figura 4.19 e mostra que a zeólita HZSM-5 (25) apresentou uma maior atividade do que a HZSM-5 (80), o que provavelmente está associado à uma maior quantidade de sítios

ácidos da zeólita HZSM-5(25), conforme constatado nas análises de TPD de amônia (Tabela 4.3) e espectroscopia no infravermelho de piridina adsorvida (Tabela 4.4)

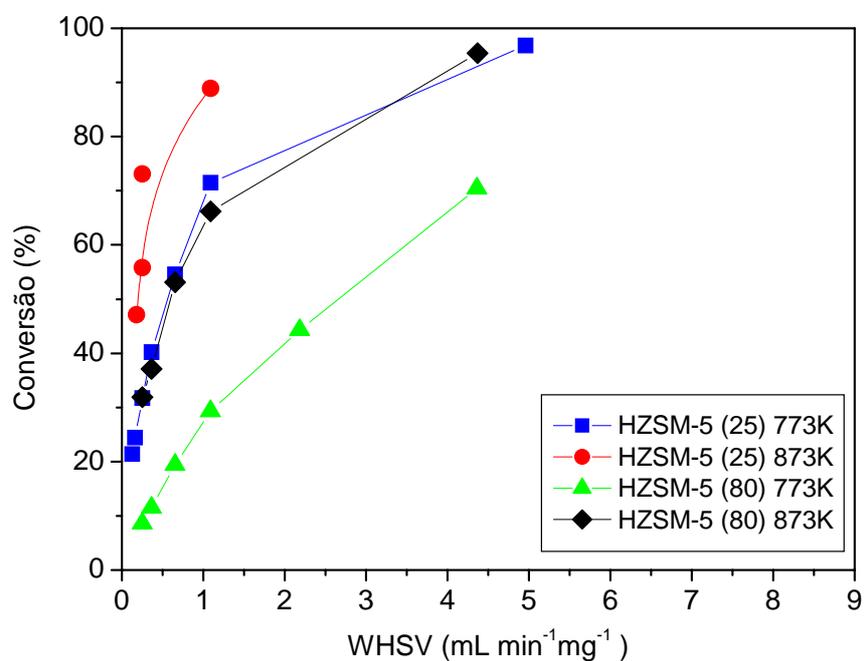


Figura 4.19 – Variação da conversão em função da variação da velocidade espacial para as amostras HZSM-5 (25) e HZSM-5 (80) a T = 773 e 873K.

A distribuição dos produtos de reação para a HZSM-5(25) a 773K e 873K, (Figura 4.20 (A) e (B)) respectivamente revelou que em ambas as temperaturas, o aumento da conversão conduziu a uma pequena diminuição da seletividade a propeno e a um aumento considerável de eteno.

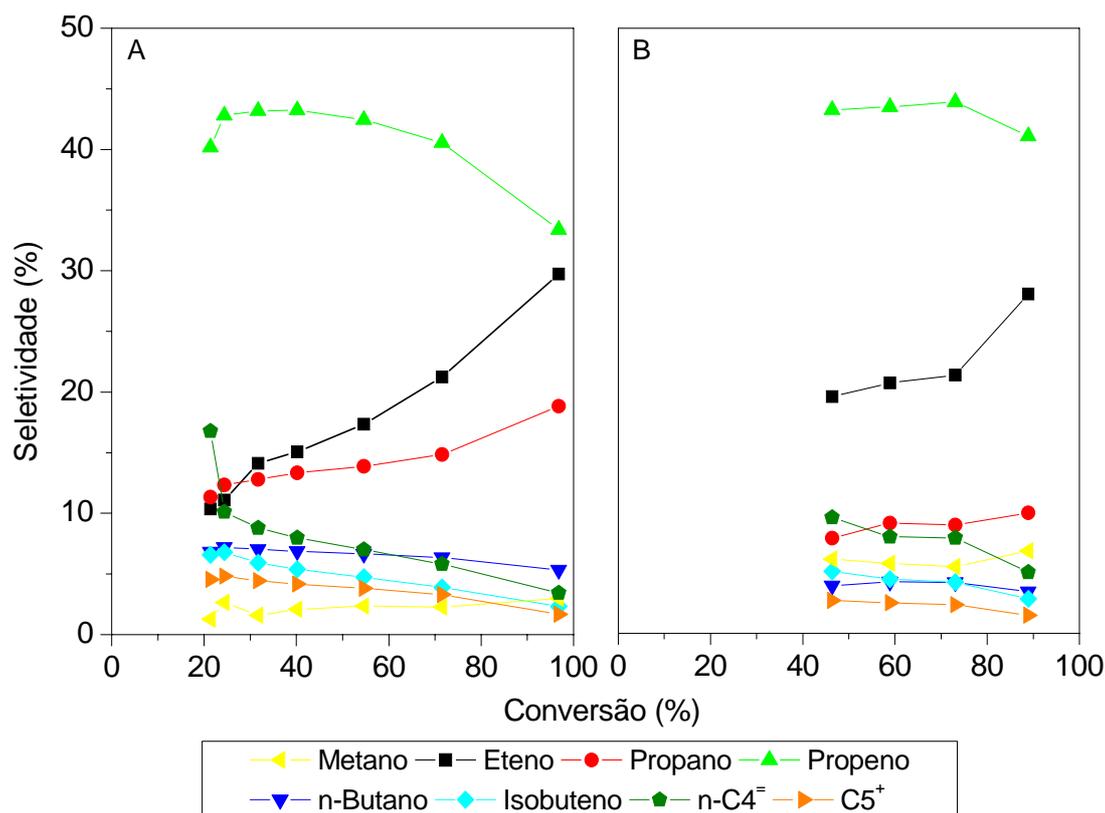


Figura 4.20 – Distribuição dos principais produtos formados no craqueamento do n-octano para HZSM-5(25) a 773K (A) e 873K (B).

Tomou-se como base um ponto específico de conversão ($\approx 50\%$), e observou-se que o aumento da temperatura não favoreceu o aumento da formação de eteno e propeno, uma vez que o primeiro composto atinge até 30% de formação e o segundo não ultrapassa a faixa dos 43%. A 873K, o aumento de eteno pode estar relacionado ao craqueamento da molécula de propano. Este favorecimento também pode ter contribuído para o aumento do teor de metano. BUCHANAN e ADEWUYI (1996) explicaram que a influência da zeólita ZSM-5 em baixos teores ao catalisador de FCC, favorece cineticamente a formação de eteno como produto primário no craqueamento sob zeólitas, desde que a sua formação envolva um intermediário instável (ion carbênio primário). A influência do mecanismo monomolecular nesta reação além de características como altas temperaturas e baixas pressões, utilizadas nessa reação, pôde ser confirmada em função do aumento de formação de metano.

JUNG *et al.* (2004, 2005) estudaram a reação de craqueamento do n-octano envolvendo a zeólita MFI (SAR igual a 25) a 773K e 873K com uma conversão de 77%. Comparativamente, dados deste trabalho em uma conversão próxima (72%) foram utilizados de maneira a avaliar o desempenho da zeólita HZSM-5(25). Os resultados estão ilustrados na Figura 4.21.

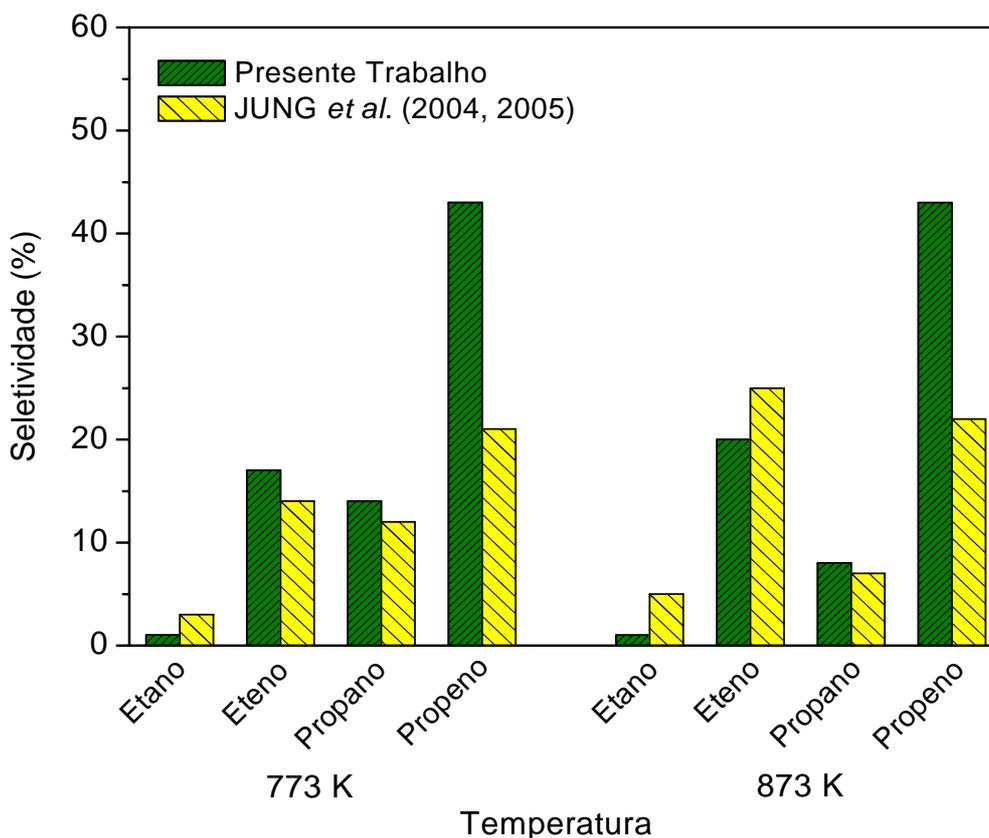


Figura 4.21 – Seletividade dos produtos na reação do craqueamento do n-octano sobre HZSM-5 a 773K e 873K. Dados comparativos entre o Presente Trabalho ($X \approx 72\%$) e JUNG *et al.*, 2004, 2005 ($X \approx 77\%$)

Observou-se que a seletividade a propeno nos resultados desta dissertação tanto a 773K quanto em 873K tiveram um valor quase duas vezes maior quando comparado com os trabalhos de JUNG *et al.*, (2004, 2005), da mesma forma que a eteno a 773K. É importante ressaltar que o somatório dos outros compostos (metano e famílias C_4 , C_5 , C_6 , C_7 , C_8 ficou igual a 48,4% a 773K e 39% a 823K).

O aumento da razão Si/Al (SAR) normalmente está relacionado à diminuição da

acidez, em função da baixa densidade de sítios ácidos na zeólita. O desempenho da zeólita HZSM-5(80) pode ser observado através da Figura 4.22, a qual ilustra que a formação de eteno e propeno para esse catalisador teve resultados parecidos com os da HZSM-5(25) Figura 4.20, mesmo com o aumento da temperatura.

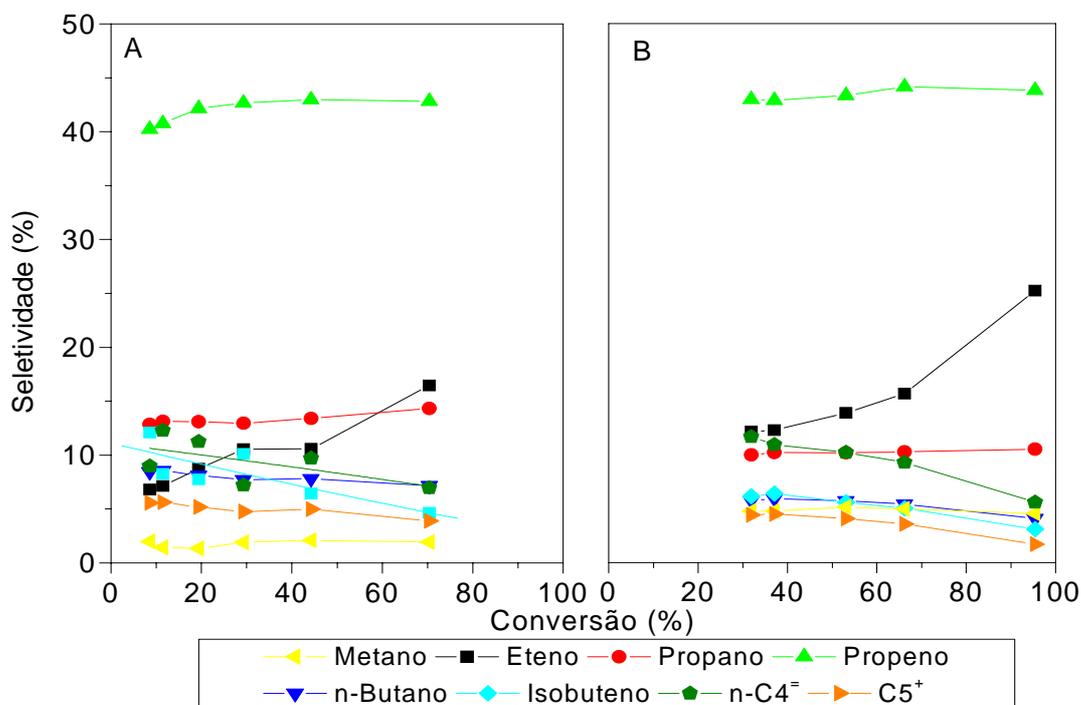


Figura 4.22 – Distribuição dos principais produtos formados no craqueamento do n-octano para ZSM-5 (80) à 773K (A) e 873K (B)

Na maior temperatura, 873K, notou-se que o aumento da formação de eteno ocorre principalmente pelo craqueamento das moléculas de C₄⁼, sendo que a formação de propeno não ultrapassou a faixa dos 45%.

A partir dos resultados obtidos para as zeólitas HZSM-5, foi feito um comparativo entre as duas conforme ilustra a Figura 4.23. Em condições de isoconversão, observou-se que a seletividade a propeno para ambas as zeólitas é praticamente a mesma, com uma variação na formação de eteno, sendo que a HZSM-5(25) foi mais seletiva pelo aumento da temperatura. Para os dois catalisadores, a alta formação de olefinas tornou desprezível a reação de transferência de hidrogênio, sendo que para ambas as zeólitas a influência do mecanismo monomolecular foi atuante.

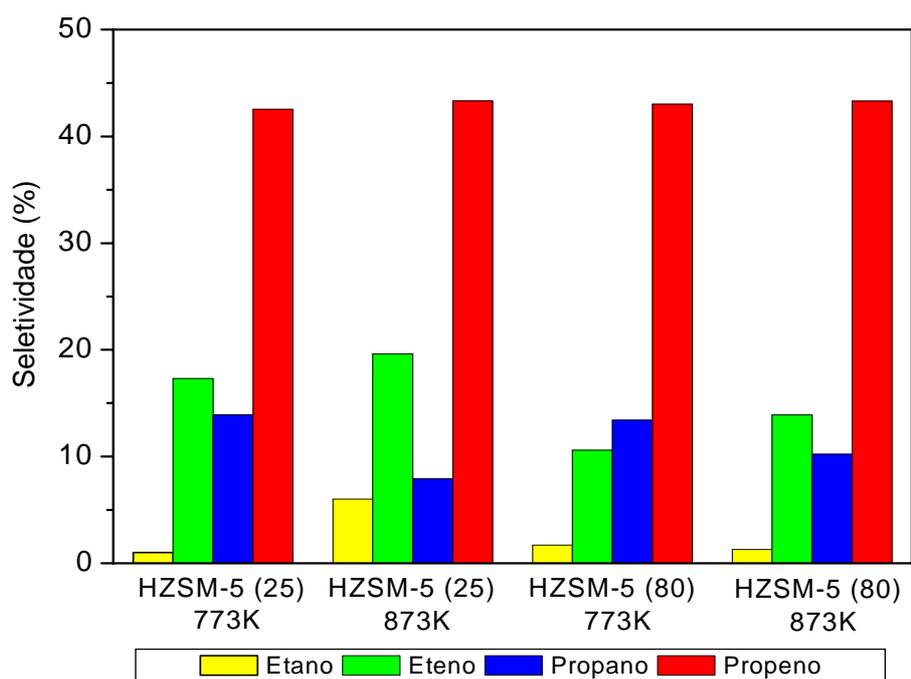


Figura 4.23 – Efeito da temperatura sobre a seletividade na reação de craqueamento do n-octano sobre HZSM-5 ($X \approx 50\%$)

Outro catalisador estudado no craqueamento do n-octano foi a zeólita HMCM-22. Utilizando-se duas temperaturas de reação distintas (773K e 873K), o seu desempenho foi avaliado em relação à atividade, seletividade dos produtos obtidos e estabilidade durante a reação. Avaliando-se a estabilidade desta zeólita, foi feito um teste reacional de longa duração, conforme apresentado na Figura 4.24.

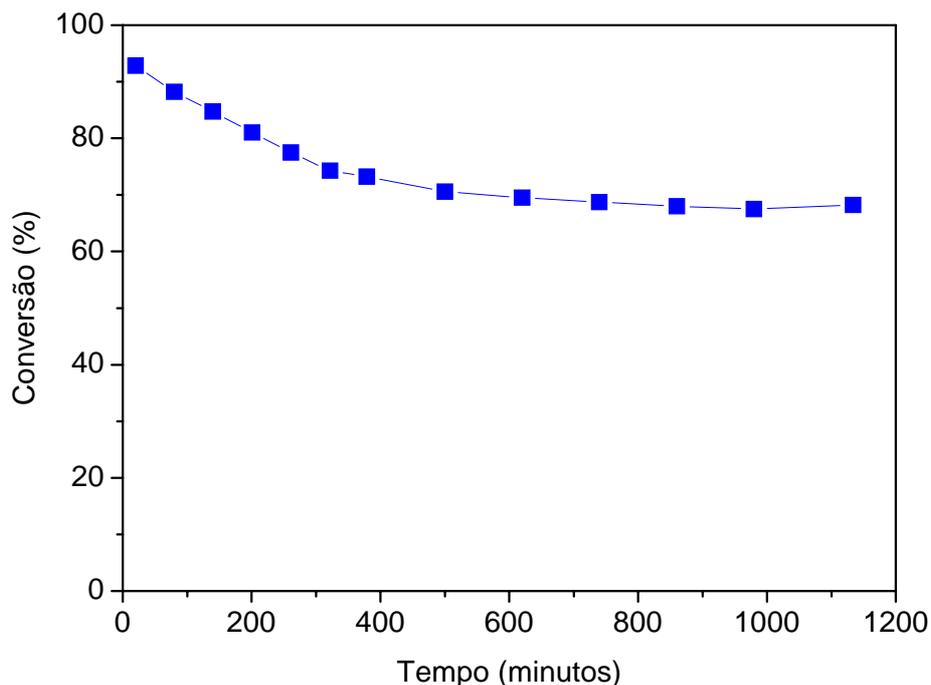


Figura 4.24 – Conversão do n-octano em função do tempo de reação para a zeólita HMCM-22 na temperatura de 773K

A zeólita HMCM-22 apresentou uma desativação mais acentuada que as zeólitas HZSM-5, tendo sido observada a estabilização da atividade apenas após 700 minutos de reação. Deste modo, para a realização dos testes catalíticos, aguardou-se inicialmente a atividade da zeólita se estabilizar, para em seguida, se iniciarem os experimentos sob diversas condições experimentais. Estes testes foram conduzidos nas temperaturas de 773K e 873K, variando-se a velocidade espacial de modo a se conseguir uma ampla faixa de conversão do n-octano, como mostrado na Figura 4.25. Como esperado, a atividade da zeólita foi maior a 873 K.

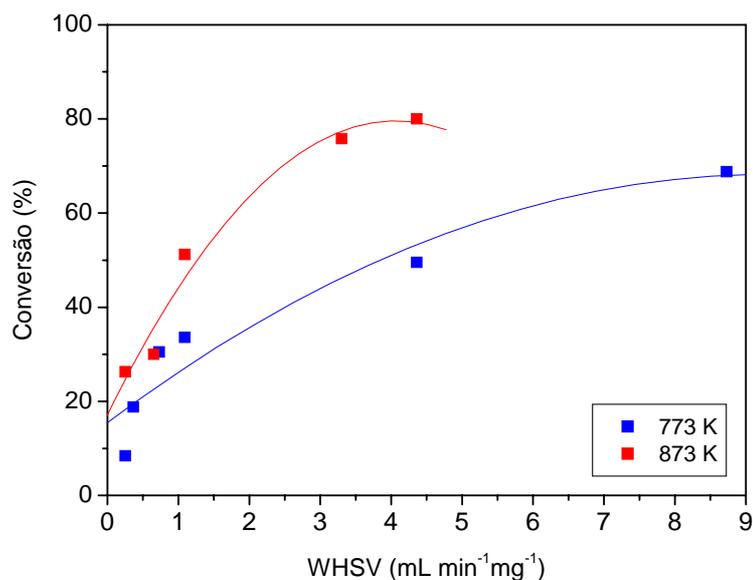


Figura 4.25 – Variação da conversão em função da variação da velocidade espacial para a amostra HMCM-22 a 773K e 873K

Na análise de seletividade para olefinas a 773K e 873K, o desempenho deste catalisador se mostrou favorável principalmente a propeno, sendo que o efeito da variação da temperatura também favoreceu a formação de eteno (Figura 4.26)

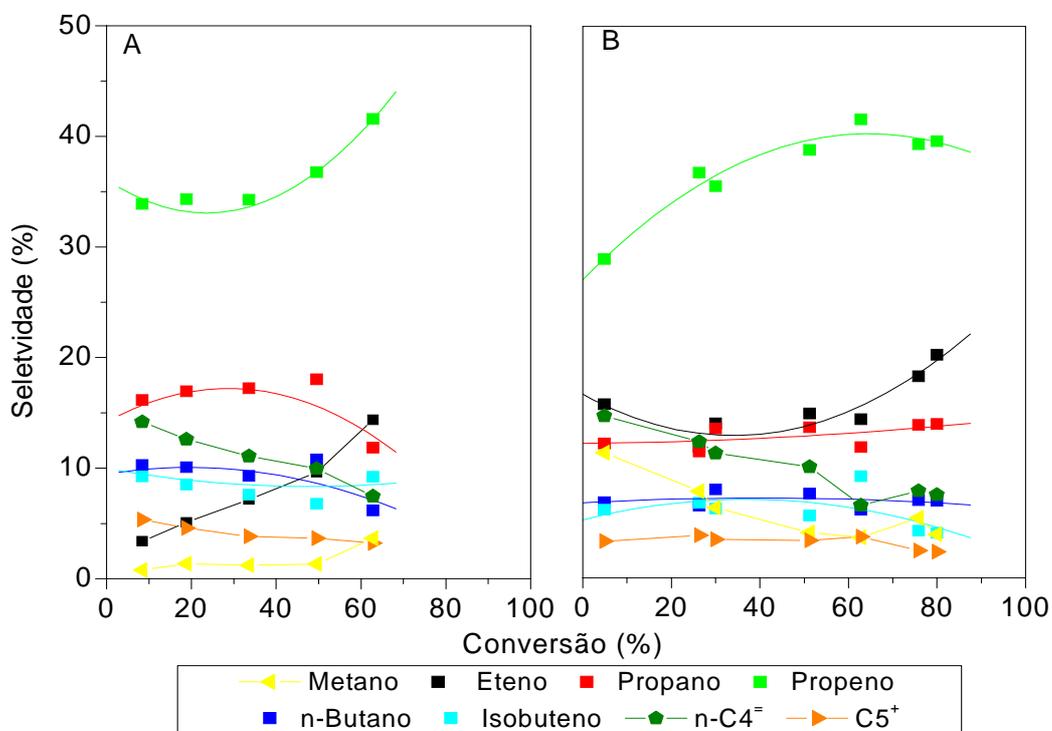


Figura 4.26 – Distribuição dos principais produtos formados no craqueamento do n-octano para HMCM-22 à 773K (A) e 873K (B)

Analisado-se um ponto específico de conversão (50%) observou-se um teor de 10% para eteno e 37% para propeno formado. De uma maneira geral, em função do uso de altas temperaturas e baixas pressões, pode-se dizer que houve a influência do mecanismo monomolecular nessa reação. Outro indício para o favorecimento a esse tipo de mecanismo é o uso de uma zeólita de poros médios. FERNANDES (1992) explicou que devido ao intermediário associado ao mecanismo monomolecular ser menos volumoso, o mesmo é favorecido em zeólitas de poros médios. Como a zeólita HMCM-22 possui uma abertura com anéis de 10 átomos, o mesmo estaria sendo mais importante que o anel de 12 átomos que também compõe a sua estrutura.

CORMA e MARTÍNEZ-TRIGUERO, (1997) explicaram que o favorecimento a olefinas neste catalisador depende, sobretudo, da heterogeneidade dos poros. O fato de esta zeólita apresentar poros médios e grandes, faz com que haja o craqueamento da molécula de alimentação, aumentando o teor de olefinas produzidas e diminuindo a influência da reação de transferência de hidrogênio em função da menor quantidade de parafinas formadas.

O objetivo de utilizar a mistura física partindo das zeólitas HZSM-5(25) e HMCM-22 em proporção (1:1) foi produzir um teor maior de olefinas em função das características físico-químicas de cada uma. Deste modo, fez-se a reação de craqueamento do n-octano com as mesmas variáveis utilizadas nas reações anteriores. Os testes de estabilidade a 773K e 873K (WHSV = 3,29 e 0,204 mL min⁻¹ mg⁻¹, respectivamente) foram realizados ao longo de mais de 600 minutos de reação e estão ilustrados na Figura 4.27.

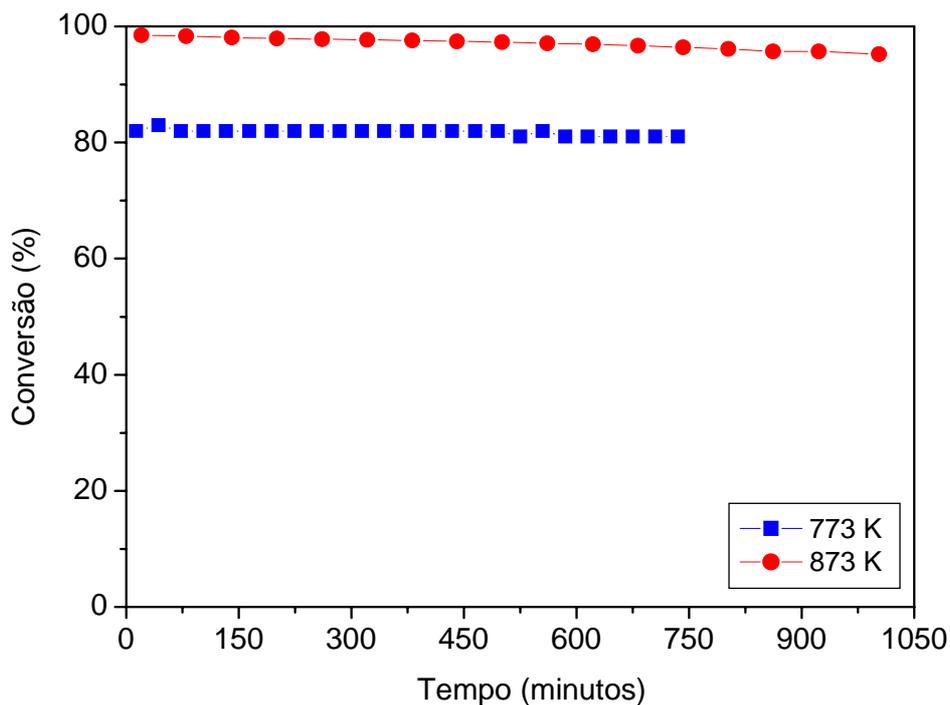


Figura 4.27 – Conversão do n-octano em função do tempo de reação para a mistura física nas temperaturas de 773K e 873K.

Apesar desta mistura conter teores de HMCM-22, catalisador este que apresentou uma desativação no decorrer da reação (Figura 4.24), a mistura não mostrou indícios de formação de coque que prejudicasse a atividade. Nesse sentido, diversos testes nas temperaturas de 773K e 873K foram realizados variando-se a velocidade espacial de modo a obter diferentes valores de atividade e verificar a seletividade dos produtos formados. A influência da temperatura na atividade da zeólita HMCM-22 foi comprovada em função do aumento da temperatura (Figura 4.28).

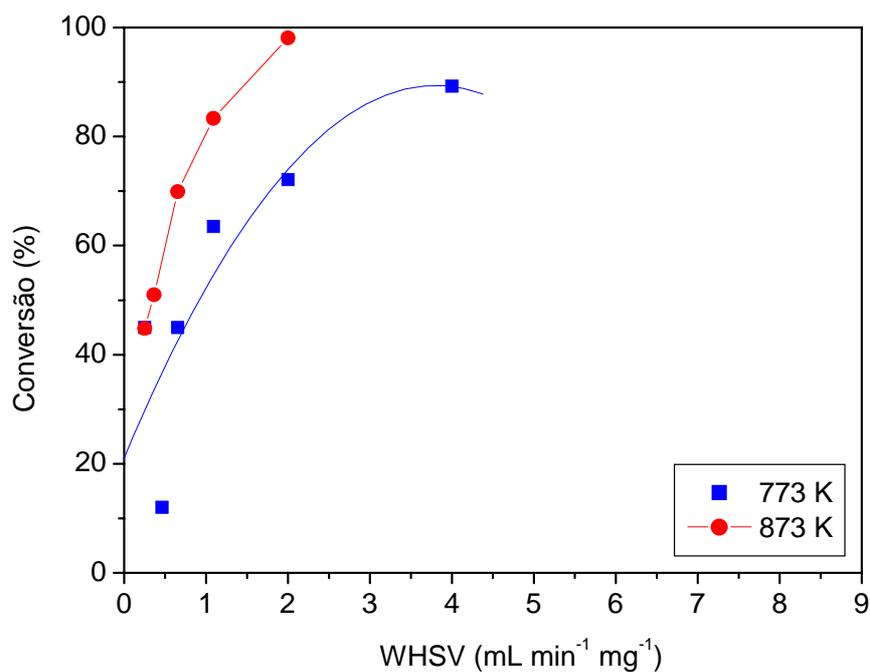


Figura 4.28 – Variação da conversão em função da variação da velocidade espacial para a amostra mistura física a 773K e 873K

Na seletividade das olefinas formadas, observou-se que a mistura formou uma elevada quantidade de propeno em ambas as temperaturas (Figura 4.29). O aumento do teor de eteno e metano a 873K pode ter acontecido em função craqueamento da molécula de propano e das moléculas de $C_4^=$. A presença da MCM-22 na mistura, apesar de sua menor atividade intrínseca, poderia estar influenciando sinergicamente a ação da HZSM-5(25) em função de poros maiores na MCM-22 com menor restrição difusional, facilitando, deste modo, a formação de substratos olefinicos e favorecendo a formação de propeno na ZSM-5 em detrimento de outros produtos.

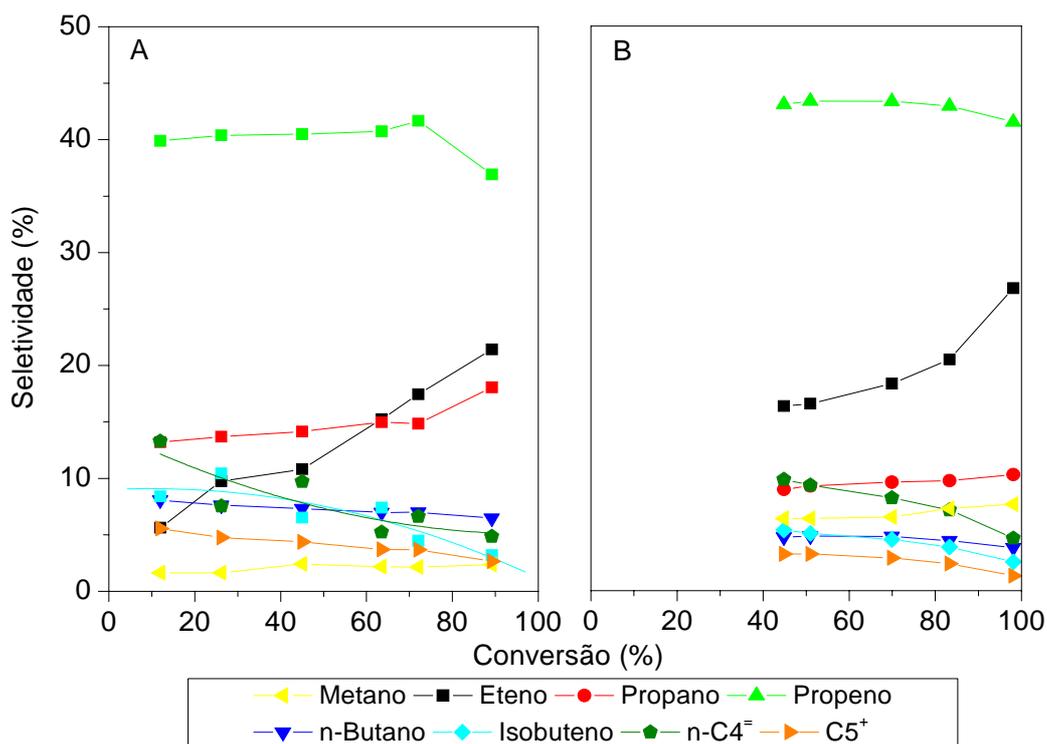


Figura 4.29 - Distribuição dos principais produtos formados no craqueamento do n-octano para mistura física à 773K (A) e 873K (B)

A Tabela 4.5 compara os valores das razões olefina/parafina (O/P) propeno/eteno para as zeólitas estudadas em condição de isoconversão de 50% nas duas temperaturas exploradas.

Para os quatro catalisadores observa-se um aumento da razão O/P com o aumento da temperatura, refletindo o efeito negativo desta sobre as reações de transferência de hidrogênio. Estas reações foram favorecidas na HMCM-22, o que pode ser justificado pelo maior espaço disponível no interior da estrutura porosa deste material para acomodar os intermediários bimoleculares associados às reações de transferência de hidrogênio. A comparação dos valores de razão propeno/eteno indica que a formação de eteno é favorecida na HZSM-5 e também pela elevação na temperatura de reação. Além disso, o aumento da SAR neste catalisador não indicou mudanças significativas nos resultados. Como observado para as características físico-químicas e para os resultados da atividade catalítica, a mistura HZSM-5/HMCM-22 apresentou comportamento intermediário ao das zeólitas puras.

Tabela 4.5 - Comparação entre os valores das razões O/P e $C_3^=/C_2^=$ para as zeólitas estudadas.

	T (K)	HZSM-5(25)	HZSM-5(80)	HMCM-22	MISTURA
O/P	773	3,1	3,0	2,0	2,7
	873	5,5	4,3	3,0	4,6
$C_3^=/C_2^=$	773	2,5	3,9	3,7	3,6
	873	2,1	3,1	2,6	2,5

A partir dos resultados obtidos para todos os catalisadores realizou-se uma comparação entre os produtos de interesse formados nas reações a 773K e 873K, na isoconversão. Para o eteno, a zeólita HZSM-5(25) apresentou o melhor desempenho em ambas as temperaturas, conforme ilustra na Figura 4.30.

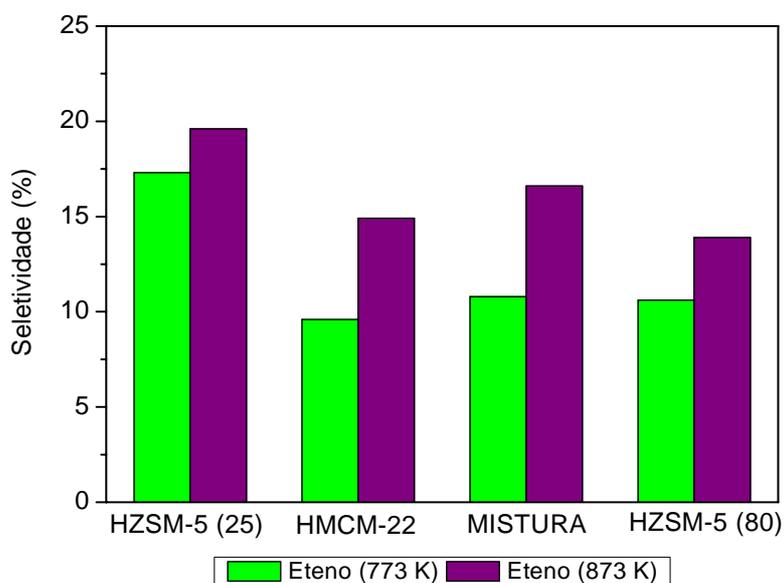


Figura 4.30 - Efeito das diferentes zeólitas na seletividade a eteno ($X \approx 50\%$).

Os resultados da zeólita HZSM-5(80) mostraram que a seletividade a eteno teve influência direta pelo teor de alumínio na rede, uma vez que em ambas as temperaturas, a formação do referido composto foi inferior à HZSM-5(25). A elevação da temperatura também teve um efeito preponderante para as zeólitas HMCM-22 e mistura física, uma vez que houve um aumento na produção de eteno em 5 e 6% respectivamente.

Na seletividade a propeno (Figura 4.31), todos os catalisadores apresentaram uma produção similar, mesmo com o aumento da temperatura reacional.

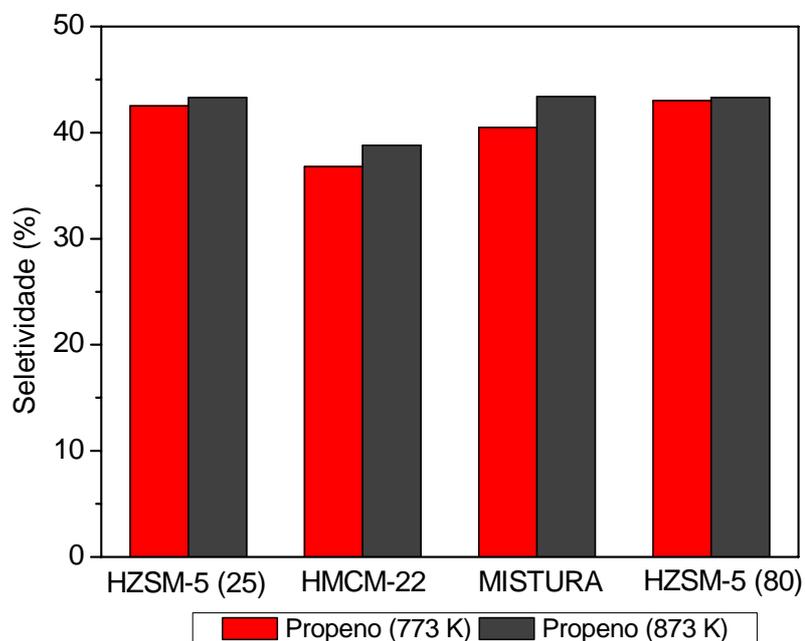


Figura 4.31 - Efeito do tipo de zeólita e efeito da temperatura reacional na seletividade a propeno ($X \approx 50\%$).

De uma maneira geral, foi feita uma análise na formação dos principais compostos onde notou-se que todas as zeólitas favoreceram a formação de eteno e propeno. A Figura 4.32 ilustra o desempenho das zeólitas na temperatura de 773K.

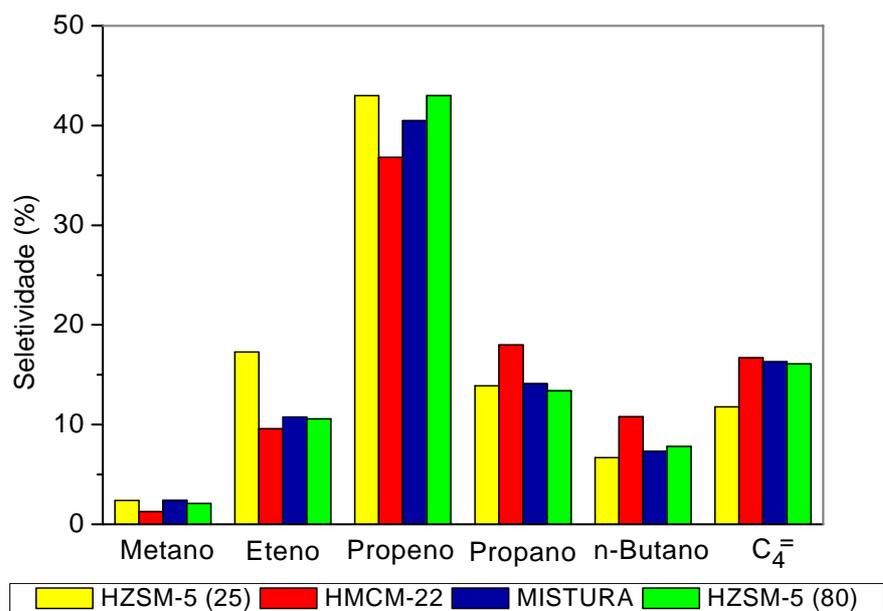


Figura 4.32 – Seletividades específicas dos principais produtos para os catalisadores estudados na isoconversão ($X \approx 50\%$, $T=773\text{ K}$)

Os resultados apresentados mostraram uma alta influência do mecanismo monomolecular uma vez que a formação de olefinas é superior a formação de parafinas, desprezando a taxa da reação de transferência de hidrogênio. O aumento da temperatura, para 873K, mostrou o mesmo resultado, conforme pode ser observado na Figura 4.33.

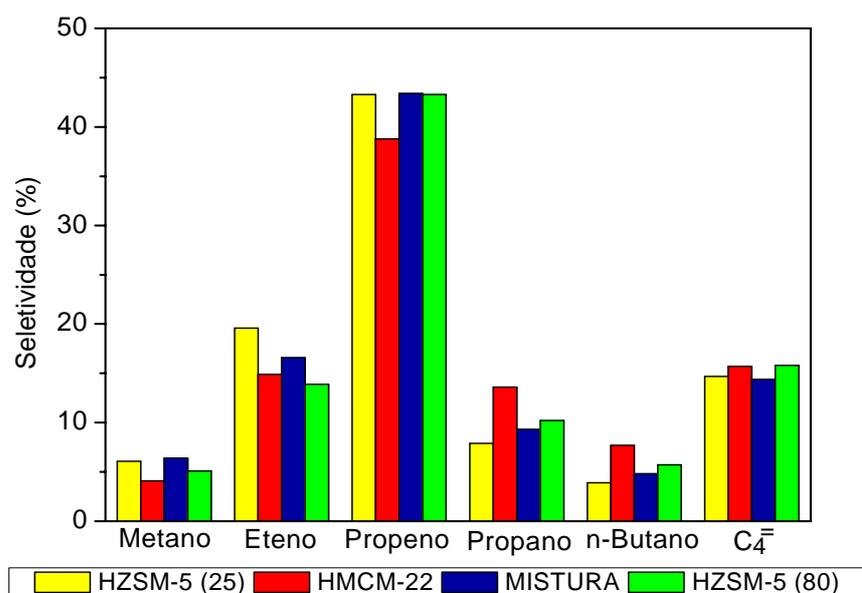


Figura 4.33 – Seletividades específicas dos principais produtos para os catalisadores estudados na isoconversão ($X \approx 50\%$, $T=873\text{ K}$)

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Em função dos resultados apresentados e discutidos no Capítulo 4 desta Dissertação pode-se concluir que:

- Os dados de atividade inicial a 773K para as zeólitas HZSM-5(25), HMCM-22 e mistura física apresentaram razoável correlação com a concentração total de sítios ácidos, sendo que a elevação do SAR da HZSM-5 não influenciou na quantidade de olefinas produzidas, com um resultado similar aos demais catalisadores
- A zeólita HZSM-5(25) se mostrou como o catalisador mais ativo e seletivo para a formação de propeno e, principalmente, de eteno.
- A seletividade a eteno foi favorecida pelo aumento da temperatura e da conversão de n-octano.
- A mistura física HZSM-5(25)/HMCM-22 apresentou propriedades físico-químicas e catalíticas intermediárias às das zeólitas puras.
- O alto teor de olefinas produzidas e a baixa quantidade de parafinas formadas na zeólita HMCM-22 sugerem que os canais de 10 membros na sua estrutura tiveram uma elevada contribuição na distribuição dos produtos obtidos em relação aos canais com 12 membros.
- A mistura física não apresentou uma melhora significativa na formação dos alcenos desejados, aproximando-se dos resultados da HZSM-5(25);

Assim propõe-se que em trabalhos futuros os seguintes pontos sejam investigados:

- Aumentar o número de trocas iônicas na zeólita HMCM-22 de modo a diminuir o teor de sódio e investigar a influência desse parâmetro sobre as propriedades ácidas e catalíticas do material;
- Realizar a mistura da HZSM-5(25) e MCM-22 em proporção 3:1 para ambos os catalisadores
- Desativar hidrotermicamente as amostras mais promissoras e avalia-las na reação com carga real.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABADIE, E. *Processos de Refinação*, Petrobras, Rio de Janeiro, 1999.
- ABIQUIM. *Demanda de matérias-primas petroquímicas e provável origem 2005 a 2015*. Anuário da Indústria Química Brasileira, (Coordenador: Otto Vicente Perrone), 2006.
- AITANI, A., YOSHIKAWA, T., INO, T. “Maximization of FCC light olefins by high severity operation and ZSM-5 addition” *Catalysis Today* v. 60, pp. 111-117, 2000.
- ALTWASSER, S., WELKER, C., TRAA, Y., WEITKAMP, J. “Catalytic cracking of n-octane on small-pore zeolites”. *Microporous and Mesoporous Materials* v. 83 pp. 345-356, 2005.
- ANDRADE NETO, J.L., *A indústria Petroquímica no Brasil*, Petrobras, 2006.
Disponível em
<[http://www.abraman.org.br/mundial/Palestras%202006/Industria_Petroquimica\(JoseAndrade\).pdf](http://www.abraman.org.br/mundial/Palestras%202006/Industria_Petroquimica(JoseAndrade).pdf)>. Acesso em 02 de Novembro de 2007.
- BABITZ, S., WILLIAMS, B.A., MILLER, J.T., SNURR, R.Q., HAAG, W.O., KUNG, H.H. “Monomolecular cracking of n-hexane on Y, MO and ZSM-5 zeolites”, *Applied Catalysis A: General* v.179, pp.- 71-86, 1999
- BAERLOCHER, C., MEIER, W.M., OLSON, D, MEIER, W.M., *Atlas of zeolite framework types*, ed. 5, Amsterdam, Elsevier, Holanda.
- BAGNASCO, G. “Improving the Selectivity of NH₃ TPD Measurements”. *Journal of Catalysis*. v.159, pp.249–252, 1996
- BARRETT, E.P., JOYNER, L.G., HALENDA, P.P., “The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms”, *Journal of the American Chemical Society* v.73, n.1, pp.373-380, 1951.

- BARROS, Z.S, 2007 *Transformação de metanol em olefinas leves catalisadas por zeólitas ZSM-5 modificadas*, Tese de D.Sc. Universidade Estadual do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- BASTIANI, R. 2008 *Novas tecnologias de FCC's petroquímicos.*, Tese D.Sc em andamento, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.
- BIAGLOW, A.I., PARILLO, D.J., KOKOTAILO, G.T., GORTE, R.J. “A probe of Bronsted site acidity in zeolites – C-13 chemical shift of acetone”. *Journal of Catalysis* v.148, pg. 779-786, 1994.
- BLASCO, T., CORMA, A., MARTÍNEZ-TRIGUERO, J. “Hydrothermal stabilization of ZSM-5 catalytic-cracking additives by phosphorus addition”, *Journal of Catalysis* v.237, pp. 267-277, 2006.
- BRUNAUER, S., EMMETT, P.H, TELLER, E., “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”, *Journal of the American Chemical Society* v.60, n.2, pp.309-319, 1938.
- BUCHANAN, J.S., ADEWUYI, Y.G. “Effects of high temperature and high ZSM-5 additive level on FCC olefins yields and gasoline composition” *Applied Catalysis A: General* v. 134, pp. 247-262, 1996.
- BUENO, A.F., *Aplicações da Espectroscopia NIR no refino de petróleo*, PETROBRAS – REVAP, São José dos Campos, São Paulo. Disponível em:
<<http://www.s bqclaq.s bq.org.br/celio/pdf/Aerenton.pdf>>. Acesso em 28 de Setembro de 2007.
- CARBONO LTDA, *Novidades*. Disponível em <<http://www.carbono.com.br/site/pt-br/ExibeNoticia.aspx?id=33>>. Acesso em 04 de Junho de 2008.
- CORMA, A., “Application of Zeolites in Fluid Catalytic Cracking and Related Processes”. In: *Zeolites: Facts, Figures, Future*, Elsevier Science Publishers B. V., pp. 49-67, 1989.

- CORMA, A., CORELL, C., FORNÉS, V., KOLODZIEJSKI, W., PÉREZ-PARIENTE, J. “Infrared spectroscopy, thermoprogrammed desorption, and nuclear magnetic resonance study of the acidity, structure, and stability of zeolite MCM-22”. *Zeolites*, v.15, pp.576-582, 1995.
- CORMA, A., CORELL, C., PÉREZ-PARIENTE, J., GUIL, R., GUIL-LÓPEZ, NICOLOPOULOS, S., GONZALEZ CALBET, J., VALET REGI, M. “Adsorption and catalytic properties of MCM-22: The influence of zeolite structure”, *Zeolites* v.16, pp.7-14, 1996.
- CORMA, A., MARTÍNEZ-TRIGEIRO, J. “The Use of MCM-22 as a Cracking Zeolitic Additive for FCC” *Journal of Catalysis* v. 165, pp. 102 – 120, 1997.
- CORMA, A., GONZÁLEZ-ALFARO, V., ORCHILLÈS, A.V. “Catalytic cracking of alkanes on MCM-22 zeolite. Comparison with ZSM-5 and beta zeolite and its possibility as an FCC cracking additive”. *Applied Catalysis A: General* v.129, pp. 203-215, 1999
- CORMA, A., MELO, F.V., SAUVANAUD, L., ORTEGA, F. “Light cracked naphta processing: Controlling chemistry for maximum propylene production”. *Catalysis Today* v.107 – 108, pp. 699-706, 2005.
- COSTA, A.F., CERQUEIRA, H.S., FERREIRA, J.M.M., RUIZ, N.M.S., MENEZES, S.M.C. “BEA and MOR as aditives for light olefins production”. *Applied Catalysis A: General* v. 319, 137-143, 2007.
- DA SILVA, V.L.S.T, *Catálise ácida sobre zeólitas*, Notas de aula - Catálise sobre zeólitas - COQ 774, Programa de Engenharia Química, Rio de Janeiro, COPPE/UFRJ, 2007.
- DANTAS NETO, A.A., GURGEL, A. *Refino de Petróleo e Petroquímica*. Disponível em:<http://www.nupeg.ufrn.br/downloads/deq0370/curso_refino_ufrn-final_1.pdf>. Acesso em 02 de Novembro de 2007.

- DECROOCQ, D., “Physico-chemical characteristics of hydrocarbon cracking”. In: DECROOCQ, D. (ed), *Catalytic Cracking of Heavy Petroleum Fractions*, ed. 1, chapter. 2, Houston, USA, Gulf Publishing Company, 1984.
- 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, pp. 245–252, 2000.
- DHARIA, D., CHAPIN, L. “Propylene trough deep catalytic cracking”. *Petrochemicals I*, TCE, 2004.
- DIETZ, W.A., “Response factors for gas chromatographic analyses” *Journal of Gas Chromatography* v. 5, pp. 68 – 71, 1967
- EMEIS, C.A., “Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts”. *Journal of Catalysis* v. 141, pp. 347 – 354, 1993
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2007 “Oferta Derivados do Petróleo” *Plano Decenal de Expansão de Energia 2007/2016*, cap. 5, Brasília.
- EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA, 2008 “Oferta Derivados do Petróleo” *Plano Decenal de Expansão de Energia 2008/2016*, cap. 5, Brasília.
- FERNANDES, L.D. 1992 *Influência de desaluminizações cíclicas sobre as propriedades da mordenita*. Dissertação de M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- FIGUEIREDO, J.L., RIBEIRO, F.R. *Catálise Heterogênea*, ed. 1, Lisboa, Fundação Calouste Gulbekian, 1988.
- GAYER, F.H. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.25, pp. 1122, 1933

- GILBERT, W., RONCOLATTO, R. 2005. “Uso de aditivos para o abatimento de emissões de SO_x do FCC”. In: *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, IBP, 2005, Salvador, Brasil.
- GOMES, G.L., SZKLO, A.S., MACHADO, G.V. A nova integração refino-petroquímica: oportunidades e desafios para a petroquímica brasileira. In: *Riol Oil & Gás 2006 Expo Conference*, IBP1488, 2006, Rio de Janeiro, Brasil. 1-6 Set. 2006.
- GRAZIUSO, M.S.M. 2000, *Estudo da isomerização esquelética dos n-butenos sobre zeólitas*, Tese D.Sc, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.
- GREENSFELDER, B.S., VOGEL, H.H., GOOD, G.M., “Catalytic and Thermal cracking of Pure Hydrocarbons – Mechanism of reaction”, *Industrial and Engineering Chemistry* v. 41, 2573 - 2584, 1949.
- GRUBISICH, J.C., ALTIT, P. *Resultados 2T06 – reunião com os investidores e analistas*, Braskem, 2006. Disponível em:
<http://www.mzir.com/webcast/braskem/apmc2t06/download/braskem_apr_por.pdf>. Acesso em 17 de Outubro de 2007
- GUISNET, M., RAMÔA RIBEIRO, F. *Zeólitos, um nanomundo ao serviço da catalise*, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.
- HAAG, W.O., DESSAU, R.M. “Duality of Mechanism for Acid-Catalyzed Paraffin Cracking” In: *Proc. 8th International Congress on Catalysis*, Berlin v. 2 Dechema, Frankfurt am Main, Alemanha, 305 – 316, 1984
- HANSFORD, R.C. “Mechanism of Catalytic Cracking”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 39, n. 7, pp. 849 – 852, 1947

- HOPKINS, P.D., MILLER, J.T., MEYERS, B.L., RAY, G.J., ROGINSKI, R.T., KUEHNE, M.A., KUNG, H.H. “Acidity and cracking activity changes during coke deactivation of ultrastable Y zeolite”, *Applied Catalysis A: General* v. 136, n. 1, pp. 29-48, 1996.
- INDIAN OIL CORPORATION LTD. *IndMax Technology*. Disponível em <<http://www.iocltech.com/indmax1.html>>. Acesso em 30 de Novembro de 2008.
- JACKSON, K.M. “HPin construction Ásia pacific: **UOP LLC a Honeywell Hydrocarborn Processing** v. 85, n. 4, PP. 29. 2006
- JENTOFT, F.C., GATES, B.C. “Solid-acid-catalyzed alkane cracking mechanisms: evidence from reactions of small probe molecules”, *Topics in Catalysis* v. 4, pp. 1 – 13, 1997
- JUNG, J.S., KIM, T., SEO, G. “Catalytic Cracking of *n*-Octane over Zeolites with Different Pore Structures and Acidities”, *Korean Journal of Chemical Engineering* v. 21, n. 4, pp. 777-781, 2004.
- JUNG, J.S., PARK, J.W., SEO, G. “Catalytic cracking of *n*-octane over alkali-treated MFI zeolites”, *Applied Catalysis A: General* v. 288, pp. 149-157, 2005.
- KELLOGG, BROWN AND ROOT, *Fluid Catalytic Cracking*. Disponível em <<http://www.jenniferhanin.com/Collateral/FCC%20Brochure.pdf>>. Acesso em 30 de Junho de 2008.
- KELLOGG, BROWN AND ROOT, *Fluid Catalytic Cracking for Olefins SUPERFLEXSM, MAXOFINTM and SUPERFLEXSM-PLUS*. Disponível em <<http://www.halliburton.com>>. 2004. Acesso em 04 de Fevereiro de 2009.
- KOTREL, S., KNÖZINGER, H., GATES, B.C. “The Haag-Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes”, *Microporous and Mesoporous Materials* v. 35 – 36, pp. 11 – 20, 2000.

- KRISHNA, R., BAUR, R., “Modelling issues in zeolite based separation Processes”, *Separation and Purification Technology*, v.33, n.3, pp.213-254, 2003
- KUEHNE, M.A., BABITZ, S.M., KUNG, H.H., MILLER, J.T. “Effect of framework Al content on HY acidity and cracking activity”. **Applied Catalysis A: General** v. 166, pp. 293, 1998.
- KUMAR, G.S., SARAVANAMURUGAN, S., HARTMANN. M., PALANICHAMY, M., MURUGESAN, V. “Synthesis, characterisation and catalytic performance of HMCM-22 of different silica to alumina ratios”, *Journal of Molecular Catalysis , A: Chemical* v.272, 38–44, 2007.
- LAWTON, S.L., LEONOWICZ, M.E., PARTRIDGE, R.D., CHU, P, RUBIN, M.K., 1998, “Twelve-ring pockets on the external surface of MCM-22 crystals”, *Microporous and Mesoporous Materials* v. 23, n.1- 2, pp.109-117, 1008
- LESEMANN, M., CHENG, W.C., NEE. J.R.D., HALEY, J.T., LIM, T.F., ROBERIE, T.G. Technology: Propylene maximization in FCC units: Pushing the operational limits with advanced catalysts technologies”. *Hydrocarbon Asia* v. 16, n. 3, pp. 34-44, 2006.
- LI, Z. DCC update, *China Petroleum Processing and Petrochemicals Technology* n.1-2, pp. 43-45, 1999.
- LI, Z., SHI, W. “Versatility of petrochemical production by novel refining technology – DCC”. In: *Proceeding of World Petroleum Congress – 15th*, v. 2, pp. 803 – 805, 1998.
- LÓNYI, F., VALYON, J. “On the interpretation of the NH₃-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite”. *Microporous and Mesoporous Materials* v. 47, pp. 293-301, 2001

- LUGSTEIN, A., JENTYS, A., VINEK, H. Hydroisomerization and cracking of n-octane and C₈ isomers on Ni-containing zeolites. *Applied Catalysis A: General* v. 176, pp. 119-128, 1999.
- MAADHAD, A.L., FUJIYAMA, Y., REDHWI, H., ABUL-HAMAYEL, M., AITANI, A., SAEED, M., DEAN, C. „A new catalytic cracking process to maximize refinery propylene“, *The Arabian Journal for Science and Engineering* v.33, n. 1B, 2008.
- MAIA, M.G.S.F., 2006 *Integração universidade/empresa como fator de desenvolvimento regional: um estudo da Região Metropolitana de Salvador*, Tese de D.Sc, Universidade de Barcelona, Catalunha, Espanha.
- MAINTENI, M.R.M., PINHO, A.R., KARAM, J.E.C., RAMOS, J.G.F., DUBOIS, A.M. “Panorama da integração Refino-Petroquímica na Petrobras”. In: *Rio Oil & Gás 2006 Expo Conference*, IBP 1485_06, 2006, Rio de Janeiro.
- MARTINS, A., SILVA, J.M., HENRIQUES, C., RAMÔA RIBEIRO, F., FILIPA RIBEIRO, M. “Influence of rare earth elements La, Nd and Yb on the acidity of H-MCM-22 and H-Beta zeolites” *Catalysis Today* v.107-108, pp. 663 - 670, 2005.
- MATIAS, P., LOPES, J.M., LAFORGE, S., MAGNOUX, P., GUISET, M., RAMÔA RIBEIRO, F. “n-Heptane transformation over a HMCM-22 zeolite: Catalytic role of the pore systems” *Applied Catalysis A: General* v. 351, pp. 174 – 183, 2008.
- MATIAS, P., LOPES, J.M., LAFORGE, S., MAGNOUX, P., RUSSO, P.A., RIBEIRO CARROTT, M.M.I., GUISET, M., RAMÔA RIBEIRO, F. “Methylcyclohexane transformation over HMCM-22 zeolite: Mechanism and location of the reactions” *Journal of Catalysis* v. 259, pp. 190 – 202, 2008.
- MÉRIAUDEAU, P., TUAN, V., NGHIEM, V., LEFEBVRE, F., HÁ, V. “Characterization and Catalytic Properties of Hydrothermally Dealuminated MCM-22. *Journal of Catalysis* v.185, pp. 378-385, 1999.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2007, *Oferta de derivados de Petróleo*, In: Plano Decenal de Expansão de Energia, Empresa de Pesquisa Energética 2007/2016, cap. 5, Brasília, DF.

MOREIRA, F.S., SEIDL, P.R., GUIMARÃES, M.J.O.C. O papel da inovação tecnológica na integração refino petroquímica no Brasil. *4º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás*. 4.2.0165. Campinas, São Paulo, Brasil, 2007, 1 – 7 Out. 2007.

NAGY, J. B., BODART, P., HANNUS, I., KIRICSI, I. “Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous material”. Szeged: DecaGen ltd, p. 192, 1998.

NARBESHUBER, T.F., BRAIT, A., SESHAN, K., LERCHER, J.A. “The influence of extraframework aluminum on H-FAU catalyzed cracking of light alkanes”, *Applied Catalysis A: General* v.146, 119-129, 1996

NICCUM, P., MILLER, R.B. “Making Petrochemicals and Fuels with a flexible cat”. In: *KBR ExxonMobil 2003 FCC Licensee Symposium*, pp. 1-7, San Diego, California, USA, August, 2001.

NUÑEZ, J.S, 2007, “Atasco”, Disponível em <<http://www.venezuelareal.zoomblog.com/archivo/2007/06/11/jose-Suarez-Nunez.html>>. Acesso em 23 de Fevereiro de 2009

PERGHER, S.B.C., FORNES, V., CORMA, A., “Evaluation of the pore structure of MCM-22, MCM-36 and ITQ-2 materials using the ndecane catalytic test”, *Química Nova* v. 26, n. 6, pp. 828-831, 2003.

PETROBRAS S.A., 2006, *Complexo Petroquímico do Rio de Janeiro*, Disponível em <<http://www.petrobras.com.br>>. Acesso em 02 de Novembro de 2007.

PLOTKIN, J.S. “The changing dynamics of olefins supply/demand”. *Catalysis Today* v.106, pp. 10-14, 2005.

- POLATO, C.M.S. 2000. *Isomerização de n-Butenos sobre Zeólitas de Poros Médios*, Dissertação M.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- QUEIPO, C.A. 2008 *Estudo da desidroaromatização de metano sobre catalisadores de molibdênio suportados em HZSM-5*, Tese D.Sc, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil.
- REQUEJO, F.G., RAMALLO-LÓPEZ, J.M., LEDE, E.J., MIRÓ, E.E., PIERELLA, L.B., ANUNZIATA, O.A. “In-containing H-ZSM5 zeolites with various Si/Al ratios for the NO SCR in the presence of CH₄ and O₂. PAC, TPAD and FTIR studies” *Catalysis Today* v.54, pp. 553 - 558, 1999.
- ROSENO, K.T.C., BALZANZA, M.A. S., SCHMAL, M. “NO_x reduction by ethanol on Pd/zeolites-effect of oxygen” *Catalysis Letters* v. 124, pp. 59 – 67, 2008.
- SALGUERO, C.C.S., LAM, Y. L., SCHMAL, M. “Propane transformation over H-ZSM5 zeolite modified with germanium *Catalysis Letters* v. 47, pp. 143 – 154, 1997.
- SANTOS MARQUES, A.L., FONTES MONTEIRO, J.L., PASTORE, H.O. “Static crystallization of zeolites MCM-22 and MCM-49”. *Microporous and Mesoporous Materials* v. 32, n.1-2, pp.131-145, 1999.
- SECCHI, A.R., SANTOS, M.G., NEUMANN, G.A., TRIERWEILER, J.O. “A dynamic model for a FCC UOP stacked converter unit”. *Computers and Chemical Engineering* v. 25, pp. 851-858, 2001.
- SECRETARÍA DE ENERGIA., 2006, *Anuário estadístico de la industria petroquímica*. Secretaria de energia, ed. 1, Cidade do México, México.
- SHERTUKDE, P.V., MARCELIN, G., SILL, G.A., HALL, W.K., “Study of the mechanism of the cracking of small alkane molecules on HY zeolites”. *Journal of Catalysis* v.136, pp. 446 – 462, 1992.

SHI, W., ZHANG, F., LIU, S. UP 6,211,104 B1 “Catalysts for catalytic pyrolysis process for the production of light olefins and the preparation thereof”, **United States patent** SINOPEC, China, 2001.

SINGH, M., KAMBLE, R., VISWANADHAM, N. “Effect of crystal size on physical-chemical properties of ZSM-5”, *Catalysis Letters*, V. 120, pp. 288–293, 2008

THOMAS, C.L. “Chemistry of cracking catalysts”, *Industrial and Engineering Chemistry*, v.11- 41 2564 – 2573, 1949

TOYO ENGINEERING CORPORATION, *OCT Process*. Disponível em <<http://www.toyo-eng.co.jp/e/Technology/oct/index.html>>. Acesso em 23 de Janeiro de 2008.

UNITED STATES DEPARTMENT OF LABOR, *Occupational Safety and Health Administration*. Disponível em <http://www.osha.gov/dts/ostaotm/otm_iv/otm_iv_2.html>. Acesso em 15 de Novembro de 2007.

UOP LLC, *PetroFCC Process for petrochemical Feedstock production*. Disponível em <http://www.uop.com/objects/PetroFCC_Petro_Feedstock_Prod.pdf>. Acesso em 23 de Outubro de 2007.

UOP LLC, *UOP selected by Petron’s Bataan Refinery to provide PetroFCC technology*. Disponível em <<http://www.uop.com/pr/releases/petronfcc.pdf>>. Acesso em 23 de Outubro de 2007.

VÉDRINE, J.C., AUROUX, A., BOLIS, V., DEJAIFVE, P., NACCACHE, C., WIERZCHOWSKI, P., DEROUANE, E.G., NAGY, J.B., GILSON, J. -P., VAN HOOFF, J. H.C., VAN DEN BERGH, J.P., WOLTHUIZEN, J. “Infrared, microcalorimetric, and electron spin resonance investigations of the acidic properties of the H-ZSM-5 zeolite”. *Journal of Catalysis* v. 59, pp. 248-26, 1979

- VIANA, C, 2009, “A nova cara do setor petroquímico”, TN Petróleo - *Obras a todo gás*, n. 60, seção 2, p. 10. Rio de Janeiro, Benício Biz Ltda, Nov. 2008.
- XIE, C., LI, Z., HUO, Y., ZHANG, J. “FCC family technology bridging petroleum refining with petrochemical industry”. In: *World Petroleum Congress*, v. 4, pp. 215-217, 2000.
- XU, B., SIEVERS, C., HONG, S.B., PRINS, R., VAN BOKHOVEN, A. “Catalytic activity of Bronsted acid sites in zeolites: Intrinsic activity, rate-limiting step, and influence of the local structure of the acid sites”, *Journal of Catalysis* v. 244, pp. 163-168, 2006.
- WARD, J.W. in *Zeolite Chemistry and Catalysis*, ed. J. A. Rabo, American Chemical Society, Washington, DC, 1976, p. 118.
- WHITMORE, F.C. *Industrial and Engineering Chemistry*, v.26, pp. 94, 1934
- WOJCIECHOWSKI, B.W., CORMA A., *Catalytic Cracking – Catalysts, chemistry, and Kinetics*. ed. 1, New York, Marcel Dekker, 1986.
- WONGTSCHOWSKI, P., DE SÁ, L.G. Estratégias competitivas da Indústria Petroquímica, *Bahia Análise & Dados*, Salvador, v.17, n.2, pp. 865-875, Jul/Set, 2007.
- ZHANG, W., SMIRNIOTIS, P.G. “Effect of Zeolite Structure and Acidity on the Product Selectivity and Reaction Mechanism for n-Octane Hydroisomerization and Hydrocracking”, *Journal of Catalysis* v.182, pp. 400-416, 1999
- ZHAO, G., TENG, J., XIE, Z., JIN, W., YANG, W., CHEN, Q. “Effect of phosphorus on HZSM-5 catalyst for C₄-olefin cracking reactions to produce propylene”. *Journal of Catalysis* v. 248, pp. 29-37, 2007.

ZHIDOMIROV, G.M., YAKOVLEV, A.L., MILOV, M.A., KACHROVSKAYA, N.A., YUDANOV, I.V. Molecular models of catalytically active sites in zeolites. Quantum chemical approach, *Catalysis Today* v.51, pp. 397-410, 1999.

ZHU, X., LIU, S., SONG, Y., XIE, S., XU, L. "Catalytic cracking of 1-butene to propene and ethene on MCM-22 zeolite". *Applied Catalysis A: General* v. 288, 134 – 142, 2005.

6. APÊNDICE

6.1 Avaliação dos efeitos difusivos extra-partícula

Com o intuito de se verificar se a reação do craqueamento catalítico do n-octano se encontrava em regime cinético ou em regime difusivo, testes utilizando as zeólitas HZSM-5(25) e HMCM-22 foram realizados na temperatura de 773K.

Sabendo que o reator utilizado nesta dissertação, é um reator diferencial, logo

$$\frac{dW}{dXa} = \frac{Fao}{(-ra)} \quad e$$
$$dW = Fao \cdot \left(\frac{dXa}{(-ra)} \right)$$

Integrando-se os dois lados:

$$\int_0^W dW = Fao \int_0^{Xa} \frac{dXa}{(-ra)}$$

Temos que:

$$W = Fao \int_0^{Xa} \frac{dXa}{(-ra)} \quad \text{ou}$$
$$W = \frac{Fao}{(-ra)} \int_0^{Xa} dXa$$

Considerando que a reação se encontra em cinética de 1° ordem (Equação 6.1)

$$\boxed{(-ra) = \frac{Fao}{W} \cdot Xa} \quad (6.1)$$

A equação (6.1) mostra que a variação de W ou de Fao, modifica o valor da conversão. Assim, quanto maior a variação de Fao/W, maior será a variação de Xa. O interesse é de se trabalhar com (moles/min), então através da equação 6.2:

$$\boxed{Ft = Fao + Fbo} \quad (6.2)$$

onde F_t representa a vazão molar total, F_{ao} é a vazão molar de n-octano e F_{bo} é a vazão molar de helio. Sabe-se através da equação 6.3:

$$\boxed{\lambda = \frac{F_{bo}}{F_{ao}}} \quad (6.3)$$

substituindo (6.2) em (6.3), tem-se que:

$$\begin{aligned} F_t &= F_{ao} + F_{bo} && \text{mas,} \\ F_t &= F_{ao} + \lambda F_{ao} \end{aligned}$$

Assim temos a equação 6.4

$$\boxed{F_{ao} = \frac{F_t}{1 + \lambda}} \quad (6.4)$$

Pela equação dos gases ideais, sabe-se que:

$$P.V = n.R.T$$

Adicionando a vazão volumétrica (Q) nos dois lados da equação, há:

$$P.V.Q = n.R.Q.T \quad \text{ou}$$

$$\boxed{F_t = \frac{P.Q}{R.T}} \quad (6.5)$$

Pelo Sistema Internacional (SI):

$$\begin{aligned} F_t = \frac{P.Q}{R.T} &\rightarrow F_t = \frac{1..Q}{82,06.T} \left[\frac{\text{atm.cm}^3/\text{s}}{\text{cm}^3.\text{atm}/\text{gmol.K.K}} \right] \\ F_t &= 1,22.10^{-2} \frac{Q}{T_{sat}} \left[\frac{\text{gmol}}{\text{s}} \right] \quad \text{ou} \end{aligned}$$

$$\boxed{F_t = 7,31.10^{-1} \frac{Q}{T_{sat}} \left[\frac{\text{gmol}}{\text{min}} \right]} \quad (6.6)$$

Da equação (3), $\lambda = \frac{F_{bo}}{F_{ao}}$ ou $\lambda = \frac{n_{bo}}{n_{ao}}$, o que corresponde a:

$$\lambda = \frac{P_b.V}{R.T} \cdot \frac{R.T}{P_a.V}, \quad \text{logo}$$

$$\lambda = \frac{P_b}{P_a}$$

sendo que P_b é a pressão parcial de helio e P_a é a pressão parcial de n-octano. Como $P_t = P_a + P_b$, tem-se que:

$$\boxed{\lambda = \frac{1 - P_a}{P_a}} \quad (6.7)$$

mas, a equação (4) mostra que $F_{ao} = \frac{F_t}{1 + \lambda}$ e a equação (7) diz que $\lambda = \frac{1 - P_a}{P_a}$.

Assim:

$$\boxed{F_{ao} = \frac{7,31 \cdot 10^{-1} \cdot Q \left[\frac{gmol}{min} \right]}{T_{sat} \cdot (1 + \lambda)}} \quad (6.8)$$

Diferentes vazões foram utilizadas com uma mesma temperatura de saturador (15°C – 288K), conforme apresentado por FIGUEIREDO e RIBEIRO, (1988). Os autores explicaram que a conversão está em função de F_{ao} , mantendo-se constante a relação para cada teste realizado. Dessa maneira, os resultados mostraram que:

1. $Q = 33,3 \text{ mL min}^{-1}$
 $m = 0,10 \text{ g}$

$$F_{ao} = \frac{7,31 \cdot 10^{-1} \cdot 33,3}{288 \cdot (1 + 95,9)} = 8,72 \cdot 10^{-4} \text{ gmol} \cdot \text{min}^{-1}$$

2. $Q = 41,7 \text{ mL min}^{-1}$
 $m = 0,1260 \text{ g}$

$$F_{ao} = \frac{7,31 \cdot 10^{-1} \cdot 41,7}{288 \cdot (1 + 95,9)} = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ gmol} \cdot \text{min}^{-1}$$

3. $Q = 50 \text{ mL min}^{-1}$

$m = 0,15 \text{ g}$

$$F_{ao} = \frac{7,31 \cdot 10^{-1} \cdot 50}{288 \cdot (1 + 95,9)} = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ gmol} \cdot \text{min}^{-1}$$

4. $Q = 58,3 \text{ mL min}^{-1}$

$m = 0,176 \text{ g}$

$$F_{ao} = \frac{7,31 \cdot 10^{-1} \cdot 58,3}{288 \cdot (1 + 95,9)} = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ gmol} \cdot \text{min}^{-1}$$

O gráfico da Figura 6.1 mostra o efeito da HZSM-5(25) em diferentes conversões obtidas e com diferentes velocidades espaciais

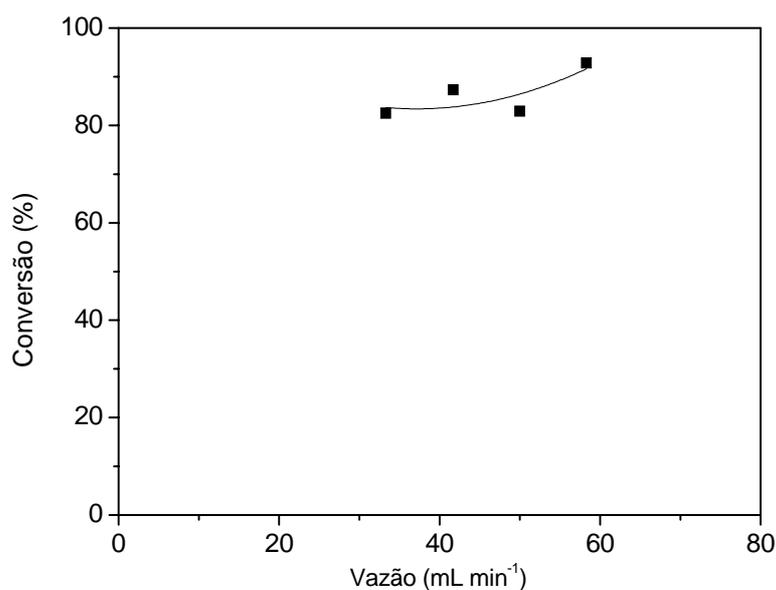


Figura 6.1 – Análise do efeito de difusão extra-partícula para HZSM-5 (25)

FIGUEIREDO e RIBEIRO, (1988) explicaram que se o valor da conversão se mantiver constante ao longo da variação da vazão, isso corresponderá à ausência de limitações difusionais externas, conforme ilustrado na Figura 1.

Para a zeólita HMCM-22, foi feito o mesmo procedimento, mantendo-se constante a vazão (50 mL min^{-1}) e variando-se a massa e a temperatura de saturação. Desse modo, novos valores de lambda (λ) foram obtidos:

1. $T_{\text{sat}} = 293\text{K}$

$m = 0,070 \text{ g}$

$$F_{ao} = \frac{7,31 \cdot 10^{-1} \cdot 50}{293 \cdot (1 + 79,59)} = 1,542 \cdot 10^{-3} \text{ gmol} \cdot \text{min}^{-1}$$

2. $T_{\text{sat}} = 307\text{K}$

$m = 0,140 \text{ g}$

$$F_{ao} = \frac{7,31 \cdot 10^{-1} \cdot 41,7}{288 \cdot (1 + 95,9)} = 1,09 \cdot 10^{-3} \text{ gmol} \cdot \text{min}^{-1}$$

3. $T_{\text{sat}} = 315\text{K}$

$m = 0,210 \text{ g}$

$$F_{ao} = \frac{7,31 \cdot 10^{-1} \cdot 50}{288 \cdot (1 + 95,9)} = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ gmol} \cdot \text{min}^{-1}$$

Os resultados estão ilustrados na Figura 6.2:

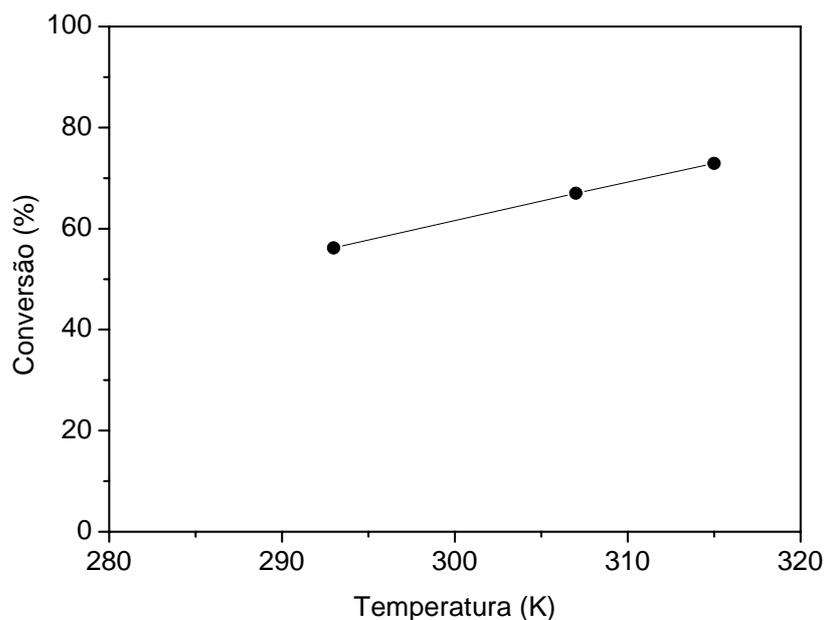


Figura 6.2 – Análise do efeito de difusão extra-partícula para HMCM-22

Não foi possível realizar um quarto teste, devido à excessiva massa de catalisador a ser utilizada, em função da baixa densidade da zeólita. Isso faria com que todo o volume da seção do reator fosse preenchido, prejudicando a reação. A partir dos resultados apresentados na Figura 2, observa-se que não existe não existe limitações difusionais externas no sistema envolvendo a HMCM-22. Os resultados estão de acordo com que foi discutido por FIGUEIREDO e RIBEIRO, (1988).

Os testes para as zeólita HZSM-5 (80) e mistura física apresentaram os mesmos perfis indicando que os sistemas se encontram em regime cinético.