

Dissertação de Mestrado

Beneficiamento da Fração C5+ do Pólo de Guamaré A partir de reações de Craqueamento Catalítico Sobre Zeólitas Ácidas

Marcelo José Barros de Souza

Natal, agosto de 2001

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Beneficiamento da Fração C5+ do Pólo de Guamaré
à Partir de Reações de Craqueamento Catalítico
Sobre Zeólitas Ácidas

Marcelo José Barros de Souza

Natal - RN

Agosto - 2001

SOUZA, Marcelo José Barros de – Beneficiamento da fração C5+ do pólo de guararé a partir de reações de craqueamento catalítico sobre zeólitas ácidas
Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Reatores e Catálise e Refino de Petróleo. Natal/RN Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Souza de Araujo

RESUMO

Neste trabalho foi coletado e caracterizado o C5+ do Pólo de Guararé/RN. A caracterização foi feita pelas seguintes técnicas: levantamento da curva de destilação, índices de octanagem, densidade, teor de enxofre e cromatografia gasosa seguindo normas previstas pela ASTM para análise de combustíveis. O beneficiamento desta fração de petróleo foi feito por meio de reações de craqueamento catalítico, utilizando-se zeólitas ácidas (HZSM-5 e HY). A zeólita NaZSM-5 foi obtida por cristalização hidrotérmica, sendo submetida a filtração, lavagem e calcinação. A forma NH₄ZSM-5 foi obtida por meio de troca iônica deste material com solução de cloreto de amônio, para então ser filtrada, lavada e finalmente calcinada para a obtenção da forma HZSM-5. A zeólita NaY foi obtida da Union Carbide e foi submetida também a troca iônica com solução de cloreto de amônio, seguido de lavagem, filtração e calcinação até obter a forma HY. Os materiais obtidos foram caracterizados por diversas técnicas físico-químicas de análise, tais como: difração de raios-X, espectroscopia na região do infravermelho, composição química via espectrofotometria de absorção atômica e acidez via TG/DTG.

Após a síntese e caracterização, os catalisadores foram empregados para fazer o beneficiamento catalítico do C5+ de Guararé por meio de reações de craqueamento catalítico. Os testes catalíticos foram realizados a baixa pressão em um microrreator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo. O reator operou numa faixa de temperatura de 300 a 450 °C e razão W/F de 5 a 16 g.h/mol. Foi utilizada uma massa de 400 mg de catalisador e razão hidrocarboneto/inerte de 1,5. Os produtos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa em um CG-MS, o qual revelou a formação de C2 (etano e eteno), C3 (propano e propeno) e C4 (butano e isobutano). Dos resultados obtidos foi feita uma modelagem a partir da metodologia de superfícies de resposta e determinação dos parâmetros cinéticos como energia de ativação aparente e fator pré-exponencial de frequência.

PALAVRAS CHAVES:

Síntese hidrotérmica; zeólitas; craqueamento catalítico; GLP; modelagem.

ABSTRACT

In this work was collected and characterized the C5+ fraction from Polo of Guamaré/RN. The characterization was accomplished by the following techniques: distillation, octane index, density, sulfur content and gaseous chromatography using ASTM norms for fuel analysis. The improvement of this oil fraction by catalytic cracking reactions was studied using acid zeolites (HZSM-5 and HY). The NaZSM-5 zeolite was obtained by hydrothermal crystallization with subsequent the filtering, washing and calcination. The acid form of this zeolite, HZSM-5, was obtained by ion exchange of the NaZSM-5 with ammonium chloride solution. The NaY zeolite was provide than the *Union Carbide* (LZY-52) Corporation and was also submitted the ion exchange with ammonium chloride solution, washing, filtering and calcinated to obtain the acid HY form. The obtained materials were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, atomic absorption espectrofotometry and acidity via TG/DTG.

After the synthesis and characterization, the catalysts were used to the benefiting of the C5+ of the Polo of Guamaré via catalytic cracking reactions. The catalytic testes were carried out in low pressure in a fixed bed continuous flow reactor. The reactor operated with temperature in the range of 300 to 450 °C and W/F ratio of 5 to 16 g h/mol. A mass of 400 mg of catalyst and hydrocarbon/inert ratio of 1.5 were used. The obtained products were analyzed by coupled gas chromatography/mass spectrometry in a CG-MS, which disclosed the formation of C2 (ethane and ethene), C3 (propane and propene) and C4 (butane and isobutane). From the obtained results was made a modeling by surface response methodology and determination of the kinetic parameters as apparent activation energy and pre-exponential frequency factor.

KEYWORDS:

Hydrothermal synthesis; zeolites; catalytic cracking; LPG; modeling.

Dedico este trabalho aos meus pais, Mário e Liana, e minhas irmãs, Marli, Márcia, Marize e Milene que estiveram ao meu lado em todos os momentos da minha vida. E a minha querida Anne, que esteve ao meu lado me dando força e apoio para a realização deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Venho oferecer meus sinceros agradecimentos a:

Ao Prof. *Antonio Souza de Araújo*, pela orientação segura e apoio demonstrados não somente neste trabalho, mas ao longo de toda a minha vida acadêmica.

Ao professor Valter José Fernandes Junior pelo incentivo e troca de idéias científicas.

Aos Professores do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (DEQ-UFRN), e especialmente aos professores Afonso Avelino Dantas Neto e Osvaldo Chiavone Filho pelo incentivo durante o curso de mestrado.

Aos professores que participaram da banca examinadora pelas sugestões e colaboração.

Ao Laboratório de Catálise e Petroquímica de UFRN, pela concessão da infraestrutura e necessária para a realização das sínteses e dos testes catalíticos.

Ao Petrobras S/A através do Polo de Guamaré pelo fornecimento das amostras de C5+.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFRN (PPGEQ), aos funcionários Mazinha, Medeiros, Josivan e Cecília.

Ao técnico de laboratório Thyronne, pelo auxílio nas análises de espectroscopia de infravermelho, e de absorção atômica, além das valiosas sugestões que ajudaram na interpretação destas análises.

A Meus Pais e minha família, pelo apoio ao longo deste anos.

A Agência Nacional do Petróleo pela bolsa concedida.

Aos colegas do laboratório de Catálise Joana, Viviane, Cristiane, Clovis, Glauber, Regina, Nedja, Marccone, Marina, Enio, Irani, Fransueliton, Moisés e Márcia pelo companheirismo e incentivo, e especialmente ao amigo *Osimar* pelo auxílio na síntese dos catalisadores.

A todas as pessoas que de alguma forma colaboraram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

Lista de figuras.....	iv
Lista de tabelas.....	x
Nomenclatura.....	xii

CAPÍTULO 1

1. Introdução e objetivos.....	2
1.1. Introdução.....	2
1.2. Objetivos.....	4
1.2.1. Objetivo geral.....	4
1.2.2. Objetivos específicos.....	4

CAPÍTULO 2

2. Aspectos teóricos e revisão da literatura.....	6
2.1. A Indústria do petróleo: uma visão geral.....	6
2.2. Craqueamento de frações de petróleo.....	9
2.2.1. Craqueamento térmico.....	9
2.2.2. Craqueamento catalítico.....	10
2.2.2.1. Hidrocraqueamento.....	12
2.2.2.2. Reações envolvidas no craqueamento catalítico.....	13
2.3. Zeólitas.....	18
2.3.1. Zeólita ZSM-5.....	18
2.3.2. Zeólita Y.....	21
2.3.3. Aplicações das zeólitas.....	23
2.4. Métodos de Caracterização físico-química.....	26
2.4.1. Difração de raios-X.....	26
2.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho.....	28
2.4.3. Análise térmica via TG/DTG.....	30
2.4.4. Cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas.....	32
2.5. Beneficiamento do C5+ do pólo de guararé.....	35
2.6. Modelagem de processos por análise de superfícies de resposta.....	37

CAPÍTULO 3

3. Metodologia experimental.....	41
3.1. Síntese das zeólitas.....	41
3.1.1. Síntese da zeólita ZSM-5.....	41
3.1.2. Síntese da zeólita Y.....	45
3.2. Caracterização físico-química das zeólitas.....	46
3.2.1. Difração de raios-X.....	46
3.2.2. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho.....	46
3.2.3. Análise química via espectrofotometria de absorção atômica.....	46
3.3. Estudo da acidez das amostras.....	47
3.4. Coleta e caracterização físico-química do C5+.....	50
3.5. Testes catalíticos.....	51

CAPÍTULO 4

4. Resultados e discussão.....	54
4.1. Caracterização físico-química das amostras.....	54
4.1.1. Difração de raios-X.....	54
4.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	58
4.1.3. Análise química via espectrofotometria de absorção atômica.....	61
4.1.4. Determinação da acidez por termogravimetria.....	62
4.1.5. Caracterização físico-química do C5+.....	65
4.1.5.1. Cromatografia gasosa.....	65
4.1.5.2. Índice de octanagem, curva de destilação, densidade e teor de enxofre.....	66
4.2. Parâmetros operacionais do reator.....	68
4.2.1. Ajuste da vazão do gás de arraste.....	68
4.3. Reações de craqueamento.....	70
4.3.1. Craqueamento térmico.....	70
4.3.2. Craqueamento catalítico.....	71
4.3.2.1. Atividade catalítica.....	71
4.3.2.2. Seletividade dos Produtos.....	76
4.4. Análise dos resultados por modelagem de superfície de resposta.....	85
4.5. Parâmetros cinéticos da reação.....	99

CAPÍTULO 5

5.Conclusões.....107

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....109**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....111****ANEXO.....119**

ANEXO. Cromatogramas referentes a identificação dos produtos da reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita H-ZSM-5 e HY.....121

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 2

FIGURA 2.1. Esquema simplificado de uma unidade de craqueamento térmico.....	09
FIGURA 2.2. Esquema simplificado de uma unidade de FCC.....	11
FIGURA 2.3. Esquema simplificado de uma unidade de hidrocrackeamento.....	13
FIGURA 2.4. Etapas da construção da zeólita ZSM-5; a) Tetraédro T-O ₄ (T=Si, Al); b) Complexo do tipo (5-1); c) Unidade de Construção Secundária (UCS) e d) UCS's ligados em cadeia na zeólita ZSM-5.....	19
FIGURA 2.5. Estrutura da zeólita ZSM-5.....	20
FIGURA 2.6. Diagrama esquemático do sistema de canais da estrutura da zeólita ZSM-5. Os canais verticais são retos com abertura elíptica; os canais horizontais são em zig-zag, com abertura circular.....	20
FIGURA 2.7. Etapas básicas da construção da estrutura da zeólita Y.....	22
FIGURA 2.8. a) estrutura cristalina da zeólita Y, b) corte passando pelos diferentes canais e cavidades com seus respectivos diâmetros internos e externos.....	22
FIGURA 2.9. Esquema representativo para formulação da lei de Bragg.....	27
FIGURA 2.10. Esquema representativo de uma termobalança.....	31
FIGURA 2.11. Representação esquemática de um espectrômetro de massas.....	34
FIGURA 2.12. Fluxograma simplificado do Pólo de Guamaré.....	36

CAPÍTULO 3

FIGURA 3.1. Diagrama esquemático da síntese da zeólita NaZSM-5.....	42
FIGURA 3.2. Esquema representativo do perfil de temperatura durante a calcinação.....	43
FIGURA 3.3. Sistema utilizado para a calcinação das amostras. Onde: 1- forno, 2- amostra, 3- termopar, 4- pirômetro controlador de temperatura, 5- entrada de gás (com um tubo dessecante contendo peneira molecular 4A), 6- saída de gás.....	44
FIGURA 3.4. Sistema utilizado para a troca iônica, Onde: 1- entrada de água, 2- saída de água, 3- balão de fundo chato, 4- solução (solução de NH ₄ Cl + NaHZSM-5), 5- agitador magnético com aquecimento, 6- lã de vidro e 7- termômetro digital.....	45

FIGURA 3.5. Sistema de adsorção de n-butilamina utilizado nas medidas de acidez, com 1 e 2 = válvula para ajuste da vazão de N ₂ ; 3, 4 e 5 = válvulas on-off; 6 = saturador contendo n-butilamina, 7 = forno, 8 = reator contendo a amostra, 9 = escape para a capela e 10 = pirômetro.....	48
FIGURA 3.6. Equipamento IROX 2000 utilizado para obter a octanagem, curva de destilação e densidade do C ₅ +.....	50
FIGURA 3.7. Esquema do micro-reator catalítico a leito fixo com fluxo contínuo, Onde: 1- gases para o processo, 2- medidor de fluxo, 3, 4- válvulas de três vias, 5- saturador, 6- pirômetro, 7- forno, 8- reator com catalisador, 9- microseringa, 10- leito catalítico.....	52
CAPÍTULO 4	
FIGURA 4.1. Difratoograma de raios-X da zeólita NaZSM-5.....	54
FIGURA 4.2. Difratoograma de raios-X da zeólita NaY.....	56
FIGURA 4.3. Espectro na região do infravermelho da zeólita NaZSM-5.....	58
FIGURA 4.4. Espectro na região do infravermelho da zeólita NaY.....	60
FIGURA 4.5. Curvas TG/DTG mostrando a termodessorção de n-butilamina sobre a zeólita HZSM5.....	63
FIGURA 4.6. Curvas TG/DTG mostrando a termodessorção de n-butilamina sobre a zeólita HY.....	63
FIGURA 4.7. Cromatograma referente à análise de C ₅ + (1 = Ciclopentano; 2 = 2-Metil Butano; 3 = Pentano; 4 = Ciclobutano; 5 = 2-Metil Pentano e 6 = n-Hexano).....	65
FIGURA 4.8. Fração volumétrica de nitrogênio em função do fluxo da mistura.....	68
FIGURA 4.9. Reagentes purgados com N ₂ pelo reator sem catalisador a 773 K. 1 = nitrogênio; 2 = ciclopentano; 3 = 2-metil butano e 4 = n-pentano.....	70
FIGURA 4.10. Produtos típicos da reação de craqueamento catalítico do C ₅ + sobre a zeólita HZSM-5 a 400 °C e W/F = 6,9 g.h/mol. 1 = nitrogênio; 2 = etano; 3 = eteno, 4 = propano, 5 = propeno, 6 = isobutano, 7 = butano, 8 = ciclopentano, 9 = 2-metil-butano e 10 = pentano.....	71

FIGURA 4.11. Produtos típicos da reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HY a 400 °C e W/F = 6,9 g.h/mol. 1 = nitrogênio; 2 = eteno; 3 = propano, 4 = propeno, 5 = isobutano, 6 = butano, 7 = ciclopentano, 8 = 2- metil-butano e 9 = pentano.....	72
FIGURA 4.12. Conversão do C5+ em função de W/F à várias temperaturas sobre a zeólita HZSM5.....	75
FIGURA 4.13. Conversão do C5+ em função de W/F à várias temperaturas sobre a zeólita HY.....	75
FIGURA 4.14. Seletividade ao etano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HZSM-5.....	79
FIGURA 4.15. Seletividade ao eteno para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HZSM-5.....	79
FIGURA 4.16. Seletividade ao propano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HZSM-5.....	80
FIGURA 4.17. Seletividade ao propeno para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HZSM-5.....	80
FIGURA 4.18. Seletividade ao isobutano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HZSM-5.....	81
FIGURA 4.19. Seletividade ao butano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HZSM-5.....	81
FIGURA 4.20. Seletividade ao etano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HY.....	82
FIGURA 4.21. Seletividade ao eteno para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HY.....	82
FIGURA 4.22. Seletividade ao propano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HY.....	83
FIGURA 4.23. Seletividade ao propeno para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HY.....	83
FIGURA 4.24. Seletividade ao isobutano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HY.....	84
FIGURA 4.25. Seletividade ao butano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HY.....	84

FIGURA 4.26. Superfície de resposta para a conversão do craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5 em função da temperatura e W/F.....	86
FIGURA 4.27. Superfície de resposta para a conversão do craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY em função da temperatura e W/F.....	86
FIGURA 4.28. Gráfico representativo de valores preditos versus valores experimentais para o craqueamento catalítico do C5+ sobre as zeólitas HZSM-5 e HY.....	87
FIGURA 4.29. Superfície de resposta para a seletividade ao etano no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5 em função da temperatura e W/F.....	90
FIGURA 4.30. Superfície de resposta para a seletividade ao eteno no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5 em função da temperatura e W/F.....	90
FIGURA 4.31. Superfície de resposta para a seletividade ao propano no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5 em função da temperatura e W/F.....	91
FIGURA 4.32. Superfície de resposta para a seletividade ao propeno no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5 em função da temperatura e W/F.....	91
FIGURA 4.33. Superfície de resposta para a seletividade ao isobutano no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5 em função da temperatura e W/F.....	92
FIGURA 4.34. Superfície de resposta para a seletividade ao butano no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5 em função da temperatura e W/F.....	92
FIGURA 4.35. Superfície de resposta para a seletividade ao eteno no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY em função da temperatura e W/F.....	93
FIGURA 4.36. Superfície de resposta para a seletividade ao propano no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY em função da temperatura e W/F.....	93
FIGURA 4.37. Superfície de resposta para a seletividade ao propeno no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY em função da temperatura e W/F.....	94
FIGURA 4.38. Superfície de resposta para a seletividade ao isobutano no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY em função da temperatura e W/F.....	94
FIGURA 4.39. Superfície de resposta para a seletividade ao butano no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY em função da temperatura e W/F.....	95
FIGURA 4.40. Gráfico representativo de valores preditos versus valores experimentais para a seletividade dos produtos no craqueamento catalítico do C5+ sobre as zeólitas HZSM-5.....	96
FIGURA 4.41. Gráfico representativo de valores preditos versus valores experimentais para a seletividade dos produtos no craqueamento catalítico do C5+ sobre as zeólitas HY.....	96

FIGURA 4.42. Gráfico cinético de primeira ordem para determinação da constante de velocidade do craqueamento do C5+ sobre HZSM-5 à diversas temperaturas.....	101
FIGURA 4.43. Gráfico cinético de primeira ordem para determinação da constante de velocidade do craqueamento do C5+ sobre HY à diversas temperaturas.....	101
FIGURA 4.44. Gráfico de Arrhenius para determinação da energia de ativação da decomposição do C5+ sobre a zeólita HZSM-5.....	103
FIGURA 4.45. Gráfico de Arrhenius para determinação da energia de ativação da decomposição do C5+ sobre a zeólita HY.....	103
FIGURA 4.46. Gráfico representativo do valor experimental versus o valor predito para as constantes de velocidade de 1º ordem do craqueamento catalítico do C5+ sobre as zeólitas HZSM-5 e HY.....	105

ANEXOS

FIGURA A.1. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 623 K e $W/F = 16,56 \text{ g}_{\text{cat}}.\text{h}/\text{mol}$	121
FIGURA A.2. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 623 K e $W/F = 9,74 \text{ g}_{\text{cat}}.\text{h}/\text{mol}$	122
FIGURA A.3. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 623 K e $W/F = 6,9 \text{ g}_{\text{cat}}.\text{h}/\text{mol}$	123
FIGURA A.4. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 623 K e $W/F = 5,18 \text{ g}_{\text{cat}}.\text{h}/\text{mol}$	124
FIGURA A.5. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 673 K e $W/F = 16,56 \text{ g}_{\text{cat}}.\text{h}/\text{mol}$	125
FIGURA A.6. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 673 K e $W/F = 9,74 \text{ g}_{\text{cat}}.\text{h}/\text{mol}$	126
FIGURA A.7. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 673 K e $W/F = 6,9 \text{ g}_{\text{cat}}.\text{h}/\text{mol}$	127
FIGURA A.8. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 673 K e $W/F = 5,18 \text{ g}_{\text{cat}}.\text{h}/\text{mol}$	128
FIGURA A.9. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 723 K e $W/F = 16,54 \text{ g}_{\text{cat}}.\text{h}/\text{mol}$	129

- FIGURA A.10. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 723 K e W/F = 9,74 g_{cat}.h/mol.....130
- FIGURA A.11. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 723 K e W/F = 6,9 g_{cat}.h/mol.....131
- FIGURA A.12. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 723 K e W/F = 5,18 g_{cat}.h/mol.....132
- FIGURA A.13. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 623 K e W/F = 16,56 g_{cat}.h/mol.....133
- FIGURA A.14. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 623 K e W/F = 9,74 g_{cat}.h/mol.....134
- FIGURA A.15. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 623 K e W/F = 6,9 g_{cat}.h/mol.....135
- FIGURA A.16. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 623 K e W/F = 5,18 g_{cat}.h/mol.....136
- FIGURA A.17. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 673 K e W/F = 16,56 g_{cat}.h/mol.....137
- FIGURA A.18. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 673 K e W/F = 9,74 g_{cat}.h/mol.....138
- FIGURA A.19. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 673 K e W/F = 6,9 g_{cat}.h/mol.....139
- FIGURA A.20. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 673 K e W/F = 5,18 g_{cat}.h/mol.....140
- FIGURA A.21. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY na temperatura de 723 K e W/F = 16,54 g_{cat}.h/mol.....141
- FIGURA A.22. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 723 K e W/F = 9,74 g_{cat}.h/mol.....142
- FIGURA A.23. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 723 K e W/F = 6,9 g_{cat}.h/mol.....143
- FIGURA A.24. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 723 K e W/F = 5,18 g_{cat}.h/mol.....144

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

TABELA 2.1. Histórico das principais operações de refino do Petróleo.....	08
TABELA 2.2. Reações que ocorrem durante o craqueamento catalítico.....	18
TABELA 2.3. Principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições na região do infravermelho médio para zeólitas.....	29
TABELA 2.4. Tipos de cromatografia.....	32

CAPÍTULO 4

TABELA 4.1. Dados relativos a difração de raios-X da zeólita NaZSM-5: a) literatura e b) NaZSM-5 usada neste trabalho.....	55
TABELA 4.2. Dados relativos a difração de raios-X da zeólita NaY: a) literatura e b) NaY usada neste trabalho.....	57
TABELA 4.3. Dados relativos das frequências vibracionais observadas e atribuições feitas para o espectro na região do infravermelho da zeólita NaZSM-5.....	59
TABELA 4.4. Dados relativos das frequências vibracionais observadas e atribuições feitas para o espectro na região do infravermelho da zeólita NaY.....	61
TABELA 4.5. Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massa obtidas a partir das curvas TG/DTG, para a termodessorção de n-butilamina.....	64
TABELA 4.6. Densidade dos centros ácidos das amostras, obtidos através da dessorção de n-butilamina por termogravimetria (TG/DTG).....	64
TABELA 4.7. Frações mássicas dos hidrocarbonetos presentes na mistura C5+.....	66
TABELA 4.8. Propriedades físicas da fração de petróleo C5+.....	67
TABELA 4.9. Composições volumétrica e mássica da carga de reagentes/inerte.....	69
TABELA 4.10. Dados de processo referentes a carga do reator e conversão à diversas temperaturas para o craqueamento de C5+ sobre a zeólita HZSM-5.....	73
TABELA 4.11. Dados de processo referentes a carga do reator e conversão à diversas temperaturas sobre a zeólita HY.....	74
TABELA 4.12. Seletividade (%) dos produtos em função da W/F (g.h/mol) a várias temperaturas (°C) para o craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5..	76

TABELA 4.13. Seletividade (%) dos produtos em função da W/F (g.h/mol) a várias temperaturas (°C) para o craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY.....	77
TABELA 4.14. Codificação dos gráficos de barra.....	78
TABELA 4.15. Variáveis de processo e seus respectivos valores codificados.....	85
TABELA 4.16. Tabela ANOVA para avaliar o ajuste do modelo aos pontos experimentais.....	88
TABELA 4.17. Tabela ANOVA para avaliar o ajuste dos modelos obtidos para a conversão em função da temperatura e razão W/F para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre as zeólitas HZSM-5 e HY.....	89
TABELA 4.18. Tabela ANOVA para avaliar o ajuste dos modelos obtidos para a seletividade dos produtos em função da temperatura e razão W/F para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HZSM-5.....	97
TABELA 4.19. Tabela ANOVA para avaliar o ajuste dos modelos obtidos para a seletividade dos produtos em função da temperatura e razão W/F para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HY.....	98
TABELA 4.20. Dados cinéticos referentes a reação de craqueamento catalítico do c5+ sobre as zeólitas HZSM-5 e HY à diversas temperaturas.....	102
TABELA 4.21. Valores de energia de ativação e fator de frequência para o craqueamento do c5+ sobre as zeólitas HZSM-5 e HY.....	104

NOMENCLATURA

A	Acidez
A_b	Absorbância
ANOVA	Analysis of variance
CAO	Concentração inicial do reagente
CG-MS	Cromatógrafo à gás com espectrômetro de massas
C5+	Gasolina natural
dcat	densidade do catalisador
DRX	Difração de Raios-X
DR6	Double Six Ring
DTG	Derivada da curva TG
Eat	Energia de ativação
EDX	Energy Dispersive X-Ray
F	Fluxo molar de reagentes, teste F
FAU	Faujasita
FCC	Fluid Catalytic Cracking, Fábrica Carioca de Catalisadores
FTIR	Infrared Spectroscopy by Fourier Transform
IZA	International Zeolite Association
k	Constante de velocidade
MFI	Mobil Five
MON	Motor Octane Number
P	Pressão
Q	Vazão volumétrica
R	Constante universal dos gases, coeficiente de correlação
R_a	Velocidade da reação em relação a “a”
RON	Research Octane Number
RSM	Response Surface Methodology
T	Temperatura
TG	Termogravimetria
TPA	Tetrapropilamônio
T_r	Transmitância
UCS	Unidade de Construção Secundária

V	Volume do reator
VF	Valor final
Vm	Valor médio
Vo	Valor inicial
VQ	Valor qualquer
W	Massa de catalisador
X	Conversão
Y	Zeólita Y
y_a	Fração molar do componente “a”
ZSM-5	Zeolite Sonocyl Mobil, 5 = tipo da estrutura
λ	Comprimento de onda
θ	Ângulo de difração

Capítulo 1

Introdução geral

1. Introdução e objetivos

1.1. Introdução

No início deste século a demanda de matérias primas oriundas do petróleo teve um forte crescimento. Algo que contribuiu para isso foi a necessidade cada vez maior das pessoas em consumirem produtos de origem industrial, produzidos a partir de derivados do petróleo, como também da substituição de certas formas de combustíveis como o carvão por gasolinas, gás natural e óleo diesel. Devido a isso houve uma enorme necessidade por parte das indústrias em implementar processos para obter frações mais leves do que as obtidas naturalmente no petróleo. Um processo empregado inicialmente foi o craqueamento térmico. Neste processo frações pesadas de petróleo, oriundas da destilação à vácuo eram aquecidas até a sua decomposição em produtos de menor cadeia carbônica. O craqueamento térmico era conduzido a temperaturas que variavam de 600 a 700 °C, e pressões de 30 a 70 atm. Estudos mostraram que quando se usavam argilas, este processo poderia ser realizado quase que à pressão atmosférica, menor temperatura e com a formação de resíduos, com elevado teor de carbono (coque) (Nogueira *et alli*, 1984)

Nas grandes indústrias, atualmente, o craqueamento catalítico é um dos processos mais importantes para a obtenção de gasolina de alta octanagem e de hidrocarbonetos leves insaturados. O uso deste processo tende a se acentuar mais ainda no futuro, visto que o petróleo obtido nos poços apresenta cada vez mais frações mais pesadas.

O uso de zeólitas como catalisadores de reforma de frações de petróleo tem crescido bastante nos últimos anos. As argilas ácidas, antes empregadas, promoviam a reação. O uso de zeólitas mostrou seletividade marcante a determinados produtos de interesse industrial e esta seletividade levou a substituição das argilas pelas zeólitas. O caráter ácido dos sítios ativos em catalisadores zeolíticos é uma das propriedades mais importantes desses materiais, pois os centros ácidos são os responsáveis pelas transformações catalíticas. O craqueamento de hidrocarbonetos sobre zeólitas ácidas é um dos processos mais estudados, visando sempre a obtenção de produtos leves, de maior valor agregado. Nos últimos anos, tem-se conseguido grandes avanços tecnológicos tanto nas formulações dos catalisadores quanto nos reatores industriais de craqueamento (Puente *et alli*, 1998; Corma *et alli*, 1996; Heynderickx *et alli*, 1992).

Uma característica indispensável nesses catalisadores é a presença de acidez. Essa acidez

se expressa pelo número de centros ácidos por grama de catalisador (Weitkamp, 2000) e é uma propriedade intrínseca a cada material. Portanto a partir da existência desses centros ácidos e levando em consideração sua natureza (fraco, médio e forte) é que se processa a reação química de superfície. Assim, associando a acidez com o efeito do peneiramento molecular para as zeólitas HZSM-5 e HY, foi avaliada a atividade catalítica para o craqueamento do C5+, e a seletividade para C2 (eteno e etano), e C3 (propeno e propano) e C4 (butano e isobutano). Estes gases são de grande interesse industrial. Por exemplo, o C2 e o C3 são usados para obtenção de vários polímeros, especificamente: polietileno (PE) a partir de eteno, cloreto de polivinila (PVC) a partir de eteno e cloro, polipropileno (PP) a partir de propeno, e acrilonitrila (ACN), a partir de propano e amônia. Já o C4 (butano) é usado em conjunto com o C3 (propano) para formarem a mistura de GLP (gás liquefeito de petróleo), mantidos em botijões e presentes em nossos lares. Logo estes gases são considerados “materiais de engenharia” e indispensáveis à vida moderna. A demanda deles está aumentando a cada dia, de forma que o beneficiamento de C5+ para C2, C3 e C4, via catalise ácida é bastante promissor. Além disso, atualmente o Brasil importa C3 para suprir a demanda nacional, enquanto que diariamente é produzida uma grande quantidade de C5+ nas unidades de refino de petróleo e de gás natural.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo principal fazer o beneficiamento catalítico da fração C5+ de petróleo do Polo de Guamaré/RN. Dessa maneira foi realizado um estudo acerca de condições experimentais otimizadas de modo a transformar esse derivado do petróleo obtido em nosso Estado em matérias primas de alto valor agregado, como é o caso de hidrocarbonetos leves na faixa de C2-C4. Para isso será utilizada a reação de craqueamento catalítico sobre zeólitas ácidas

1.2.2. Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste estudo foram:

- Realizar a síntese hidrotérmica dos materiais zeolíticos a serem aplicados na reação de craqueamento do C5+ do Polo de Guamaré.
- Além do mais, esse materiais foram submetidos a operações de lavagem, calcinação, troca iônica.
- Caracterizar os materiais sintetizados por várias técnicas físico químicas de análise (DRX, FTIR, TG/DTG e absorção atômica) e comparar com os dados existentes na literatura.
- Coletar e caracterizar o C5+ do polo de Guamaré.
- Montagem e calibração do microrreator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo
- Estabelecer técnicas de planejamento experimental na realização das reações químicas.
- Realizar as reações de craqueamento catalítico do C5+, usando as zeólitas HZSM-5 e HY.
- Fazer o levantamento das superfícies de resposta, obtendo assim a função objetivo que irá otimizar a seletividade e conversão em função da temperatura, W/F e tipo de catalisador.
- Obter dados cinéticos empíricos em condições de superfície, tais como energia de ativação aparente e fator pré-exponencial de frequência.

Capítulo 2

Aspectos teóricos e revisão bibliográfica

2. Aspectos teóricos e revisão da literatura

2.1. A Indústria do petróleo: uma visão geral

A indústria do petróleo atualmente consiste num agregado de operações que de acordo com a sua natureza se classificam em exploração, perfuração, produção, refino e transporte. Para que essa indústria funcione de maneira satisfatória, é necessário que essas operações trabalhem interligadas e em harmonia de modos a garantir a maximização do lucro. Mas nem sempre essa gigantesca indústria foi como é atualmente. O descobrimento do petróleo remonta dos primórdios da civilização. O rei Nabucodonosor, por exemplo, usou o petróleo (betume naquela época) como material de liga de construção dos jardins suspensos da Babilônia. Já os egípcios usavam o petróleo para embalsamar os mortos e na construção das pirâmides, enquanto que os gregos e romanos dele lançavam mão para fins bélicos.

Somente a partir do século XVIII é que o petróleo começou a ser usado comercialmente, na indústria farmacêutica e na iluminação. Como medicamento serviu de tônico cardíaco e remédio para cálculos renais. Até a metade do século passado ainda não havia porém a idéia de perfuração de poços petrolíferos. As primeiras tentativas aconteceram nos Estados Unidos, com Edwin L. Drake, que após diversas tentativas conseguiu achar petróleo em 27 de agosto de 1859. Passados cinco anos da descoberta, os Estados Unidos tinham nada mais nada menos que 543 companhias trabalhando no ramo. A grande ascensão se deveu a descoberta do motor de combustão interna, daí a substituição de combustíveis como o carvão, a lenha, a turfa e o alcatrão, bastante empregados na época.

No Brasil a história do petróleo pode ser dividida em 4 fases:

- a) Até 1938, com a exploração em regime de livre iniciativa
- b) A partir de 1938 com a nacionalização de nossas riquezas e a criação do CNP (Conselho Nacional do Petróleo).
- c) Fase do estabelecimento do monopólio estatal, durante o governo do presidente Getúlio Vargas que, a 3 de outubro de 1953, promulgou a lei 2004, criando a Petrobrás.

- d) Fase Atual com a criação da ANP (Agência Nacional do Petróleo) e quebra do monopólio estatal com a concessão de campos maduros a pequenas empresas do ramo (carcarás).

Atualmente a indústria do Petróleo é a indústria mais cara do mundo (Perry e Green, 1984), com investimentos da ordem de bilhões de dólares. Na forma como hoje está estruturada, abrange várias áreas, dentre elas podemos citar:

- a) Exploração: é o ponto de partida na busca do petróleo, onde se realiza uma série de estudos preliminares na localização de jazidas. Nesta fase é necessário se analisar muito bem o solo e o subsolo, mediante conhecimentos de geologia e geofísica.
- b) Perfuração: é a segunda fase da busca do petróleo. Ele ocorre em locais previamente determinados pelas pesquisas geológicas e geofísicas. Para tanto faz inicialmente a perfuração de um poço pioneiro. Comprovada a existência de petróleo e a viabilidade econômica de se produzir naquela região, faz-se a perfuração de outros poços de petróleo, dando origem ao campo de petróleo.
- c) Produção: Revelando-se comercialmente viável, começa a fase de produção naquele campo. Neste fase o óleo pode vir a superfície impulsionado pela pressão interna dos gases do reservatório (usa-se a árvore de natal para controlar a pressão) ou através do bombeamento através de processos mecânicos (cavalo de pau). A produção pode ser realizada tanto em terra (onshore) quanto no mar (offshore).
- d) Refino: O petróleo por si só não apresenta muita aplicabilidade, este precisa ser devidamente separado de impurezas e fracionado, de modos a se obterem matérias primas para a indústria petroquímica. Ao conjunto de operações de separação e purificação do petróleo chama-se de refino. A tabela 2.1 mostra um histórico das principais operações de refino.
- e) Transporte: O transporte na indústria petrolífera é realizado por oleodutos, gasodutos, navios petroleiros e terminais marítimos. Oleodutos e gasodutos são sistemas que transportam respectivamente, o óleo e o gás, por meio de dutos subterrâneos. Navio petroleiros transportam gases, petróleo e seus derivados e

produtos químicos. Terminais marítimos são instalados em portuárias para a transferência de cargas dos navios e vice versa.

TABELA 2.1. Histórico das principais operações de refino do Petróleo (Henshaw, 1998)

Ano	Nome do Processo	Objetivo	Produtos obtidos
1862	Destilação atmosférica	Produzir querosene	Nafta
1870	Destilação a vácuo	Produzir lubrificantes	asfalto, coque residual
1913	Craqueamento térmico	Aumento da gasolina	Combustível de navios
1916	Desulfurização	Reduzir enxofre	Enxofre
1930	Reforma térmica	Melhorar o número de octanas	Resíduos
1932	Hidrogenação	Remover enxofre	Enxofre
1932	Coqueamento	Produzir gasolina	Coque
1933	Extração com Solvente	Melhorar a viscosidade de lubrificantes	Aromáticos
1935	Deceramento com solvente	Melhorar o ponto de derramamento	Ceras
1937	Craqueamento catalítico	Obter gasolinas com auto número de octanas	Petroquímicos
1939	Quebra de Viscosidade	Reduzir a viscosidade	Destilados superiores
1940	Isomerização	Produzir cargas para alquilação	Nafta
1942	Craqueamento catalítico em leito fluidizado	Obter gasolinas com auto número de octanas	Petroquímicos
1950	Deasfaltamento	Aumentar a carga de craqueamento	Asfalto
1954	Hidrodessulfurização	Remover enxofre	Enxofre
1956	Extração de mercaptanas	Remover mercaptanas	Disulfides
1957	Isomerização catalítica	Obter moléculas com auto número de octanas	Cargas de aquilação
1960	Hidrocraqueamento Melhoria da gasolina	qualidade e remoção de enxofre da gasolina	Cargas de aquilação
1975	Hidrocraqueamento residual	Aumentar a quantidade de gasolina residual	Resíduos pesados

2.2. Craqueamento de frações de petróleo

Atualmente o craqueamento é um dos processos mais utilizados na indústria do refino do petróleo. O objetivo do craqueamento é transformar hidrocarbonetos de alto peso molecular em hidrocarbonetos leves de baixo peso molecular. Os fragmentos pequenos apresentam alta volatilidade, sendo usados em grande escala como combustíveis. Atualmente na indústria do petróleo existem várias configurações para este processo, dentre elas podemos citar como mais empregadas:

2.2.1. Craqueamento térmico

O craqueamento térmico é um dos processos mais antigos que existe. Este processo tem como objetivo a redução do peso molecular da mistura de hidrocarbonetos pela simples aplicação de calor sem sofisticções adicionais como por exemplo, a adição de hidrogênio (Kanyanov *et alli*, 1996; Yang *et alli*, 1998). O craqueamento térmico pode assumir 3 configurações básicas: quebra de viscosidade, craqueamento em fase vapor e coqueamento (Henshaw, 1998).

A quebra de viscosidade é o tipo mais brando de craqueamento térmico (450 a 500 °C). Este processo tem como objetivo abaixar a viscosidade de resíduos de óleo cru pesado provenientes de destilação atmosférica, bem como reduzir o ponto de derramamento de ceras. Destilados médios também podem ser produzidos, dependendo da demanda. Um esquema simplificado desse processo pode ser visualizado na figura 2.1.

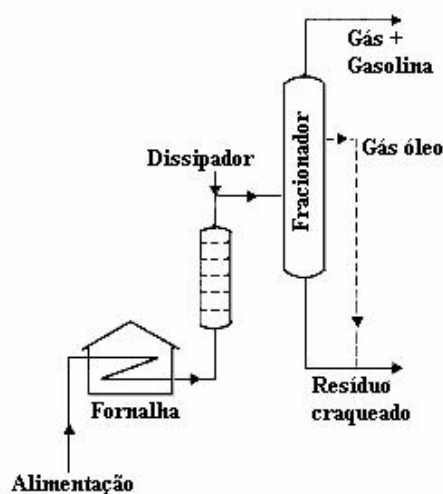


FIGURA 2.1. Esquema simplificado de uma unidade de craqueamento térmico (Heinshaw, 1998).

Outro tipo de craqueamento térmico consiste no craqueamento de correntes de vapor. Esse processo é usado em refinarias para produzir hidrocarbonetos olefinicos de várias cargas de alimentação para a manufatura de petroquímicos. A faixa de hidrocarbonetos na alimentação varia desde etano até gás óleos. A alimentação mais comum consiste de etano, butano e nafta. O craqueamento térmico de correntes de vapor ocorre em temperaturas altas em torno de 800 a 870 °C e pressões levemente acima da atmosférica.

Já o coqueamento é a forma mais severa de craqueamento térmico, usada para aumentar o nível de resíduos pesados em produtos leves ou destilados. O coqueamento produz uma estreita faixa de gasolina (nafta coqueada) e várias frações de destilados médios usados na carga de craqueamento catalítico.

2.2.2. Craqueamento catalítico

No craqueamento catalítico, a quebra das cadeias longas de hidrocarbonetos se dá tanto pelo efeito térmico, quanto pela presença de um catalisador, que vai atuar diminuindo a energia de ativação, melhorando assim a seletividade a determinados produtos. Durante o processo de craqueamento catalítico ocorre uma desativação rápida do catalisador, motivada pela deposição de coque, aumentando assim o custo do processo. Isso geralmente era observado quando a reação se processava em grandes leitos catalíticos fixos. Devido a isto estudos culminaram com o desenvolvimento do processo de craqueamento realizado em leito fluidizado (FCC – Fluid Catalytic Cracking) (Hollander *et alli*, 1999; Bionda *et alli*, 2000; Sugungun *et alli*, 1998). Neste processo o catalisador é usado na forma de um fino pó (granulometria em torno de 70 micra), sendo aquecido, para então entrar em contato contra corrente diretamente com a carga, vaporizando-a e craqueando-a instantaneamente. Os gases obtidos são separados do catalisador por intermédio de um ciclone e o catalisador desativado é enviado a uma câmara de regeneração (atmosfera de ar e aquecimento), onde sai novamente ativo e na temperatura necessária para craquear uma nova carga. Esse processo é realizado de maneira contínua em tanques de grande dimensão, constituindo quase sempre os maiores equipamento existentes em uma refinaria (Nogueira *et alli*, 1984).

No Brasil, atualmente, existem unidades de FCC que operam com uma quantidade de catalisador da ordem de 500 toneladas, com uma recirculação de catalisador da ordem de 30 a 40 toneladas por minuto. Neste processo há um contato de 1 a 4 segundos da carga de catalisador no “riser”, sendo este tempo suficiente para converter praticamente toda fração pesada em frações mais leves (Henshaw, 1998). O esquema simplificado de uma unidade de FCC é mostrado na Figura 2.2.

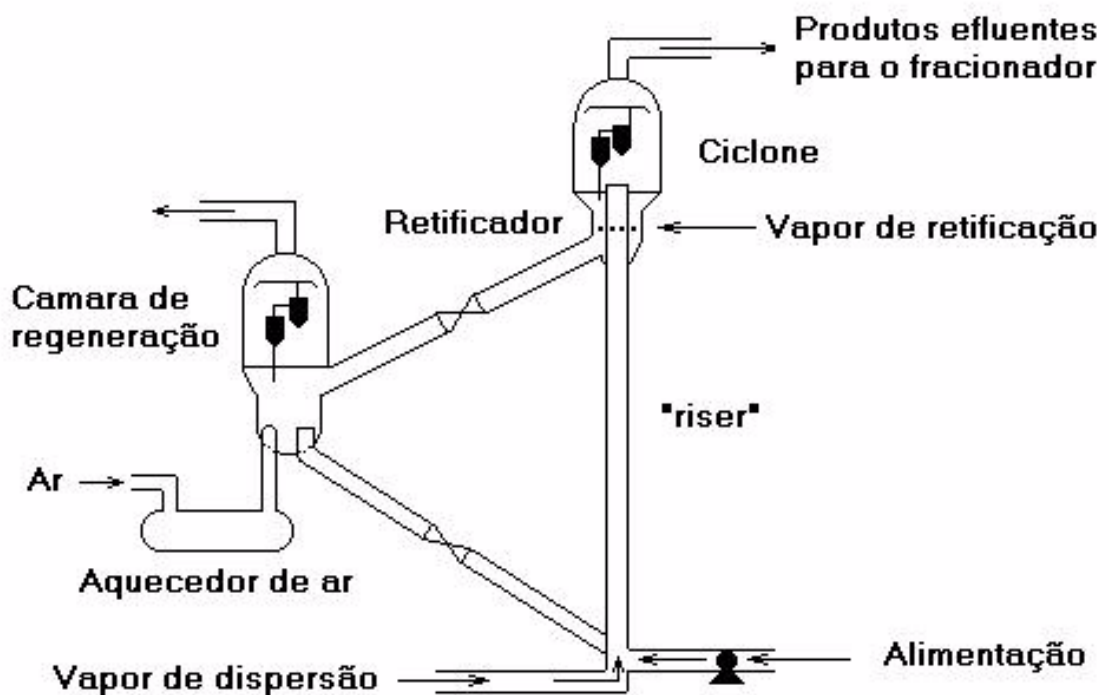


FIGURA 2.2. Esquema simplificado de uma unidade de FCC

2.2.2.1. Hidrocraqueamento

O hidrocraqueamento é um processo em 2 estágios, combinando o craqueamento catalítico e a hidrogenação. Quando as cargas pesadas de petróleo são craqueadas em presença de hidrogênio são obtidos produtos mais desejáveis com altas razões parafinas em relação a olefinas (Meusinger e Corma, 1995 e 1996). Este processo emprega altas pressões, altas temperaturas, um catalisador e hidrogênio. A figura 2.3 mostra um esquema de uma unidade industrial de hidrocraqueamento em 2 estágios (Henshaw, 1998). O princípio de funcionamento se dá da seguinte forma:

- a) No primeiro estágio, a carga pré-aquecida é misturada com um reciclo de hidrogênio e enviada para o primeiro estágio do reator, onde o catalisador converte os compostos de enxofre e nitrogênio em sulfeto de hidrogênio e amônia.
- b) Após os hidrocarbonetos deixarem o primeiro estágio, estes são resfriados e liquefeitos e em seguida passam por um separador. O hidrogênio é reciclado para voltar a se misturar com a carga fresca. Dependendo dos produtos desejados (gasolina, combustível de aeronaves e gás óleos), o fracionador é ajustado para separar os produtos em uma determinada faixa.
- c) Os resíduos de fundo do fracionador são misturados com hidrogênio e enviados ao segundo estágio desde que esta material também esteja sujeito a hidrogenação e reforma. As operações do segundo estágio são mais severas (altas temperaturas e pressões) já que vai craquear resíduos mais pesados. Os produtos oriundos do segundo estágio são então enviados a coluna fracionadora.

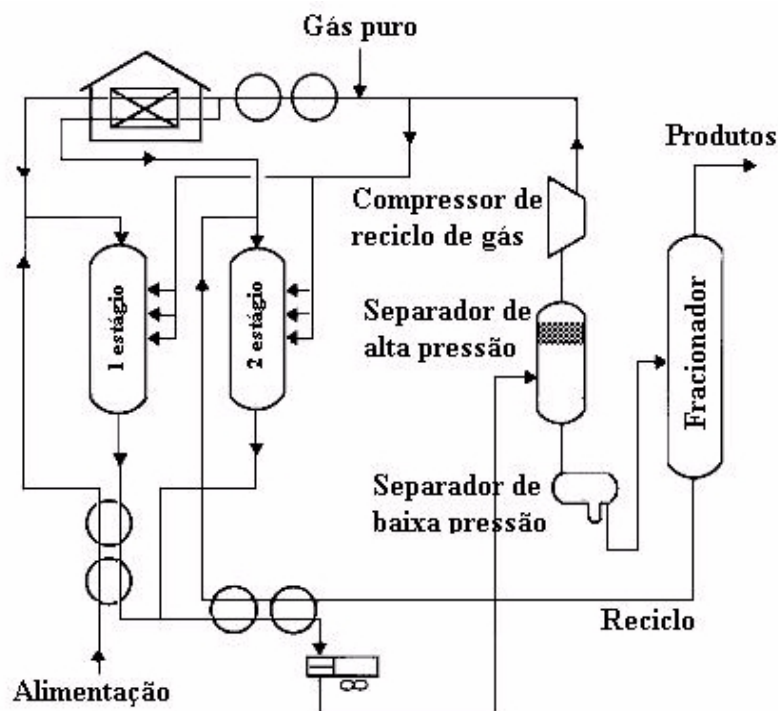


FIGURA 2.3. Esquema simplificado de uma unidade de hidrocraqueamento

2.2.2.2. Reações envolvidas no craqueamento catalítico

As reações de craqueamento catalítico geralmente se processam sobre os centros ácidos de grande força, responsáveis pelas cisões das ligações entre os átomos de carbono.

O mecanismo do craqueamento catalítico de alcanos e olefinas sobre sólidos ácidos é um tema de pesquisa que durante 50 anos tem gerado muita discussão e extensiva pesquisa (Kotrel *et alli*, 2000; Williams *et alli*, 2000; Blomsma *et alli*, 1995). Nesse contexto três grandes questões são discutidas:

- a) A natureza dos centros ativos promotores da reação na superfície do sólido;
- b) A natureza dos intermediários transientes de reação, formados nas reações entre os sítios e os substratos (alcanos lineares e ramificados);
- c) mecanismo das reações de craqueamento catalítico

Segundo Kissin (1996) para esses processos são considerados basicamente dois tipos de centros ativos:

- a) Centros ácidos de Lewis: espécies apróticas ácidas muito fortes com vacâncias nos orbitais. Essas espécies tem a capacidade de remover ânions H^- das moléculas de alcanos e os converter em íons carbênio: $C_nH^{+}_{2n+1}$.
- b) Centros ácidos de Brønsted: fortes centros ácidos protônicos, os quais protonam as moléculas de alcanos, formando os íons carbônio: $C_nH^{+}_{2n+3}$. Uma vez pentacoordenados (Haag e Dessau, 1984), os átomos de carbono sofrem protólise direta das ligações C-C, produzindo alcanos mais pequenos e íons carbênio (Shertukte *et alli*, 1992; Zhao *et alli*, 1993). Os centros ácidos de Brønsted são responsáveis pelo craqueamento de olefinas (Kissin, 1996), embora centros ácidos relativamente fracos possam também protonar as olefinas. No caso dos isoalcanos, a literatura tem reportado que ambos os centros ácidos (Brønsted e Lewis) são responsáveis pelo ataque aos carbonos terciários C-H.

Segundo diversos autores (Ayasse *et alli*, 1997; Kung *et alli*, 1999; Adewuyi *et alli*, 1995; Adewuyi *et alli*, 1995) a principal evidência do craqueamento catalítico é a formação de alcanos de cadeia menor que o original e olefinas. Sobre usuais condições de craqueamento (temperaturas acima de 400 °C), alguns alcanos e olefinas produzem uma grande variedade de produtos leves. A complexidade da misturas de produtos, muitas vezes atrapalham a proposição de modelos mecanismos para o processo. Dessa forma a literatura trabalha com algumas proposições para o acontecimento dessas reações:

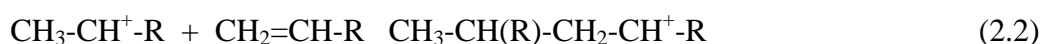
a) Cisão β -C-C monomolecular em íons carbênio



A equação (2.1) toma como exemplo o caso particular para o craqueamento do 2,4 dimetilpentano. Neste caso a reação produz uma molécula de olefina (isobuteno) e um pequeno íon carbênio secundário. Se no ambiente reacional houver por ventura uma espécie H^- , esta poderá agir como a base conjugada, associando-se ao íon carbênio e formando outro

alcano de cadeia menor (propano). O mecanismo da cisão beta foi considerado como a principal característica do craqueamento de alcanos e alcenos por quase 40 anos (Wojciechowski, 1998).

A principal razão para se aceitar esse fato parte do princípio de que a cisão β -C-C é análoga a uma polimerização catiônica da uma olefina:



O mecanismo para a ultima reação foi comprovado seguindo um detalhado procedimento experimental (Kennedy, 1975). Pode-se concluir por esse estudo que a baixas temperaturas há uma analogia da cisão β -C-C em íons carbênio do tipo $\text{CR}_3\text{-CH}_2\text{-CR}_2^+$, derivados de álcoois em soluções ácidas. Por um lado se o mecanismo do íon carbênio representou bem o craqueamento do 2,4 dimetilpentano, este mesmo mecanismo teve dificuldade em explicar o craqueamento de alcanos lineares e monoramificados. Como exemplo podemos destacar a cisão β -C-C do íon carbênio do 2-metil pentano que produz um íon carbênio primário e uma reação extremamente endotérmica (Brouwer, 1978).



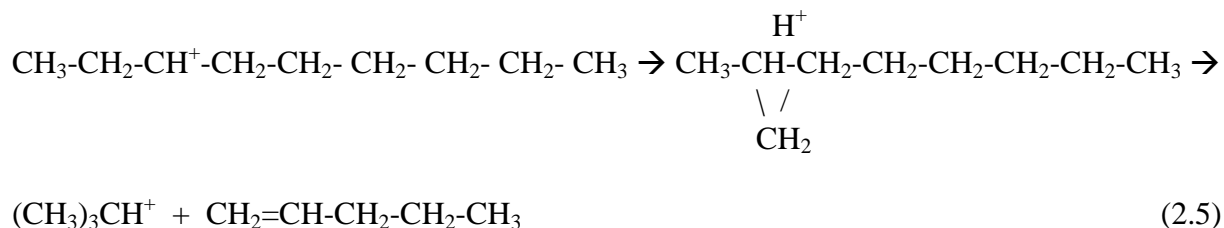
Para evitar esta dificuldade, uma rota alternativa de craqueamento para íons carbênio semelhantes foi proposta. Esta inclui a transferência de carga e a formação de um íon carbênio secundário previamente a cisão C-C.



Embora a formação de um pequeno íon carbênio secundário na reação (2.4) é menos endotérmica que a formação do íon carbênio primário na reação (2.3), a concentração de equilíbrio do íon secundário na reação (2.4) é muitas vezes menor que a formação de um íon terciário, o qual deve criar uma rota na reação (2.4) extremamente lenta.

b) Craqueamento monomolecular através da formação de carbocátion cíclico atípico

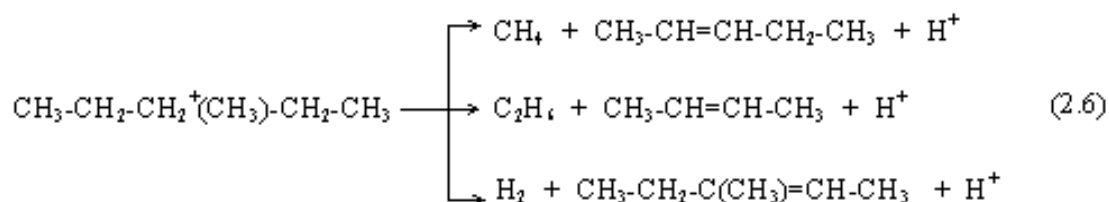
Para o caso de um íon carbênio secundário, esta reação pode ser representada por:



Em termos de estrutura dos produtos a reação (2.5) produz as mesmas olefinas produzidas nas reações (2.1) e (2.3), mais em geral esta deveria gerar mais produtos ramificados.

c) Cisão-β monomolecular de íons carbênio

A reação (2.6) apresenta um exemplo dos produtos de reação esperados de íons carbênio formados a partir de 3-metil-pentano. Este mecanismo prediz a formação paralela de um largo número de pequenos alcanos e olefinas:



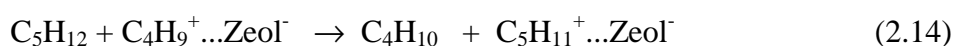
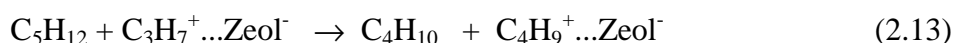
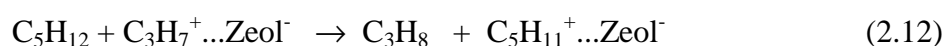
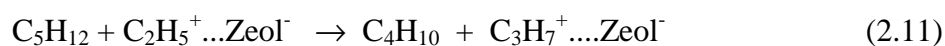
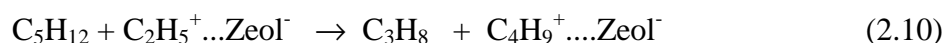
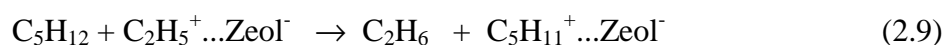
d) Mecanismo em cadeia

O craqueamento catalítico pode ocorrer também a partir de um mecanismo de cadeia (Buchanan *et alli*, 1996; Corma *et alli*, 1994; Jolly *et alli*, 1997; Yaluris *et alli*, 1995). Em craqueamento de leito fixo, ocorre constantemente o desproporcionamento de moléculas de vários tamanhos, de forma que o processo torna-se dependente da velocidade de alimentação do reator.

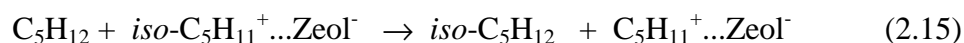
Usando princípios gerais de catálise ácida, foi formulado um mecanismo de cadeia para o craqueamento do C5+. Foi considerada a fórmula geral: C₅H₁₂, representativa do pentano e 2-metil-butano. Em baixa temperatura, o craqueamento do C5+ procede via reações de propagação, enquanto que em temperaturas elevadas, a conversão ocorre por reação com o sítio ácido, através de protólise, favorecendo um desproporcionamento, onde a reação de iniciação é a de obtenção de etano, propano e butano, ou seja:



No craqueamento, o próton H⁺ representa um sítio ácido de Brønsted. Considerando que a protólise é uma reação de iniciação, então ocorre a formação de um íon carbônio ocorre como um estado de transição. O íon carbênio formado sobre propagação com uma molécula na fase gasosa, ou pode sofrer oligomerização com uma olefina. Para baixas conversões, a concentração de olefinas é baixa. Para concentrações elevadas, as seguintes reações devem ocorrer:



Provavelmente, a reação de desproporcionamento mais importante envolve a transferência de hidreto para um íon carbônio (Souza-Aguiar, 1999), formando isômeros C4, como mostrado a seguir:



O procedimento mecanístico das reações (2.7) a (2.15) foi proposto com base na ativação do íon carbônio pelo sítio ácido do catalisador zeolítico, e possíveis reações de protólise, desproporcionamento e isomerização. A tabela 2.2 mostra outras reações que podem também ocorrer no craqueamento catalítico.

TABELA 2.2. Reações que ocorrem durante o craqueamento catalítico

Desidrogenação para alceno
$R_1CH_2-CH_2R_2 \rightarrow R_1CH=CHR_2 + H_2$
Formação de íon carbônio
$R_1CH=CHR_2 + H^+ \rightarrow R_1CH_2-CHR_2^+$
Migração de grupos metil
$CH_3-CH_2-C^+HR_6 \rightarrow C^+H_2-CH(CH_3)R_6 \rightarrow CH_3-C^+(CH_3)R_6$
Transferência de hidrogênio
$R_1CH_2-CHR_2 + R_3CH(CH_3)-CH_2R_4 \rightarrow R_1CH_2-CH_2R_2 + R_3C^+(CH_3)-CH_2R_4$
Cisão - β
$R_3C(CH_3)-CH_2-CH_2R_5 \rightarrow R_3C(CH_3)=CH_2 + C^+H_2R_5$

2.3. Zeólitas

Zeólita é um aluminossilicato cristalino, com armação estrutural incluindo cavidades ocupadas por cátions grandes e moléculas de água, ambos tendo considerável liberdade de movimento, permitindo troca iônica e desidratação reversível (Smith, 1984; Breck, 1974). A remoção das moléculas de água e a substituição dos cátions intercambiáveis não alteram a estrutura básica das zeólitas (Dyer e Enamy, 1981).

2.3.1. Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 (ZSM = Zeolite Sonocyl Mobil; 5 = tipo de estrutura) consiste num aluminossilicato do grupo pentasil, este material foi sintetizado pela primeira vez por cientistas da *Mobil Oil Research and Development Corporation* (Argauer e Landolt, 1972). Ela é uma zeólita rica em silício, com uma razão Si/Al que pode variar de 12 até infinito

A Unidade de Construção Secundária (UCS) formadora da estrutura da zeólita ZSM-5 é do tipo 5-1, como mostrado na figura 2.4.

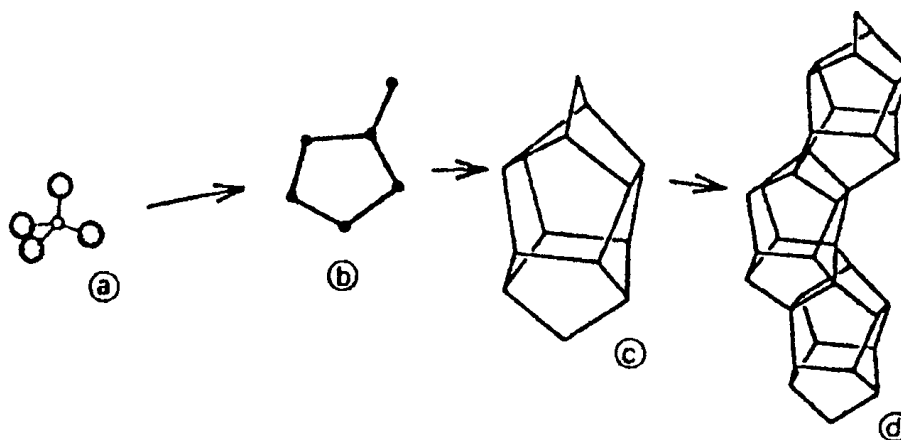


FIGURA 2.4. Etapas da construção da zeólita ZSM-5; a) Tetraédro T-O₄ (T=Si, Al); b) Complexo do tipo (5-1); c) Unidade de Construção Secundária (UCS) e d) UCS's ligados em cadeia na zeólita ZSM-5 (Meier *et alli*, 1996).

A composição química da cela unitária da zeólita ZSM-5 (Meier *et alli*, 1996) pode ser expressa como:



Com $x < 27$, usualmente cerca de 3. A estrutura da zeólita ZSM-5 apresenta simetria ortorrômbica a qual consiste numa configuração de tetraédros (figura 2.5) ligados através de 4, 5 e 6 membros, com sistema de canais específicos, e anéis de 10 membros, que controlam o tamanho dos poros. Os canais da ZSM-5 são retos em zig-zag, com aberturas elípticas e circulares, respectivamente. Uma representação esquemática do sistema de canais é apresentada na figura 2.6.

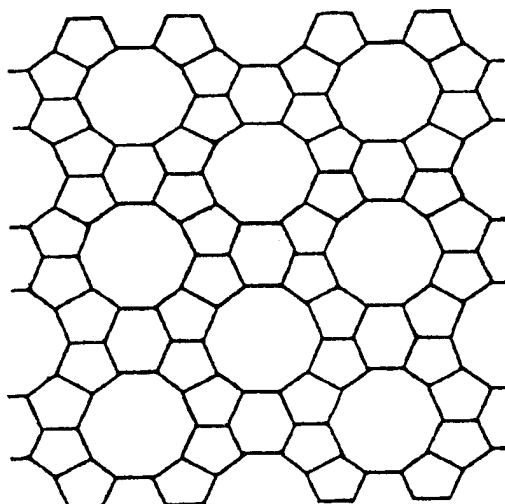


FIGURA 2.5. Estrutura da zeólita ZSM-5.

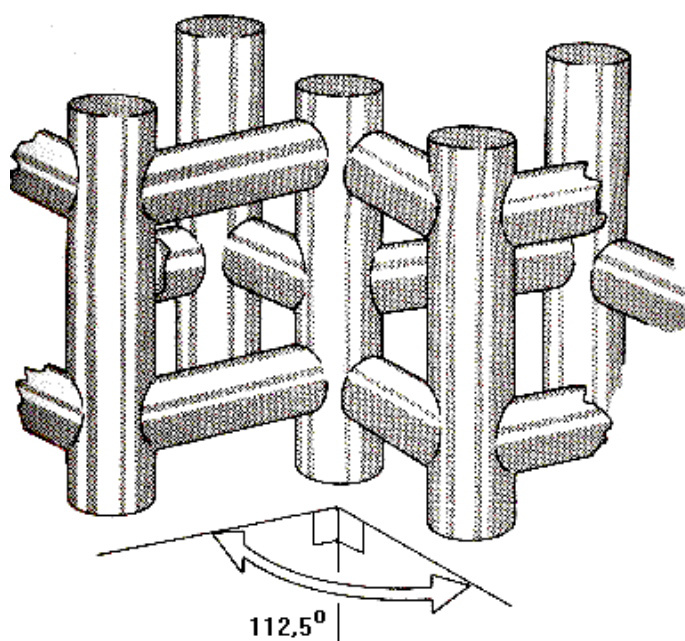


FIGURA 2.6. Diagrama esquemático do sistema de canais da estrutura da zeólita ZSM-5. Os canais verticais são retos com abertura elíptica; os canais horizontais são em zig-zag, com abertura circular.

A zeólita ZSM-5 é sintetizada hidrotermicamente a partir de uma mistura de sílica, alumina, hidróxido de sódio e uma base orgânica. Os sais de tetraalquilamônio, especificamente tetrapropilamônio (TPA), são comumente usados (Araujo *et alli*, 1997). Estas bases orgânicas funcionam como direcionadores da estrutura, durante a nucleação (King, 1979).

Após a síntese hidrotérmica, a zeólita ZSM-5 fica com íons intercambiáveis, e tetrapropilamônio (TPA). Os cátions TPA não são trocáveis, entretanto, podem ser removidos através de uma etapa de calcinação. Esta geralmente é realizada em fluxo de nitrogênio e oxigênio gasoso, na faixa de temperatura de 500-600 °C (Argauer e Landolt, 1972). Após calcinação, o material obtido apresenta dois tipos de grupos hidroxilas sendo melhor representada pela fórmula (Na,H)ZSM-5.

2.3.2. Zeólita Y

A zeólita tipo Y é mundialmente usada como catalisador de craqueamento de petróleo desde os anos 60. No Brasil, ela está sendo produzida pela Fábrica Carioca de Catalisadores (FCC), para uso pela PETROBRAS em suas refinarias

Esta material consiste num aluminossilicato cristalino cuja estrutura correspondente à da zeólita natural faujasita (Zeólita X) (Klinowski *et alli*, 1982) e apresenta a seguinte fórmula para sua célula unitária:



De acordo com a sua Unidade de Construção Secundária (UCS), este material pode ser classificado de acordo com a Internacional Zeolite Association (IZA) como DR6 (Double Six Ring), o qual possui 12 tetraedros na abertura da cavidade principal (supercavidade) e cerca de 7,5Å de abertura de canal. A unidade formadora das zeólitas do tipo A, X e Y é denominada sodalita. Uma representação esquemática das etapas básicas para construção da estrutura da zeólita é mostrada na figura 2.7.

A cela unitária da zeólita Y é cúbica, com dimensões de cerca de 25 Å, e contém 192 tetraédros TO_4 (T = Si, Al). A união destes tetraédros forma octaedros truncados, cuja associação origina a célula unitária (Broussard e Shoemaker, 1960). O esboço da estrutura cristalina da zeólita Y, com corte passando pelos diferentes canais e cavidades, é mostrado na figura 2.8.

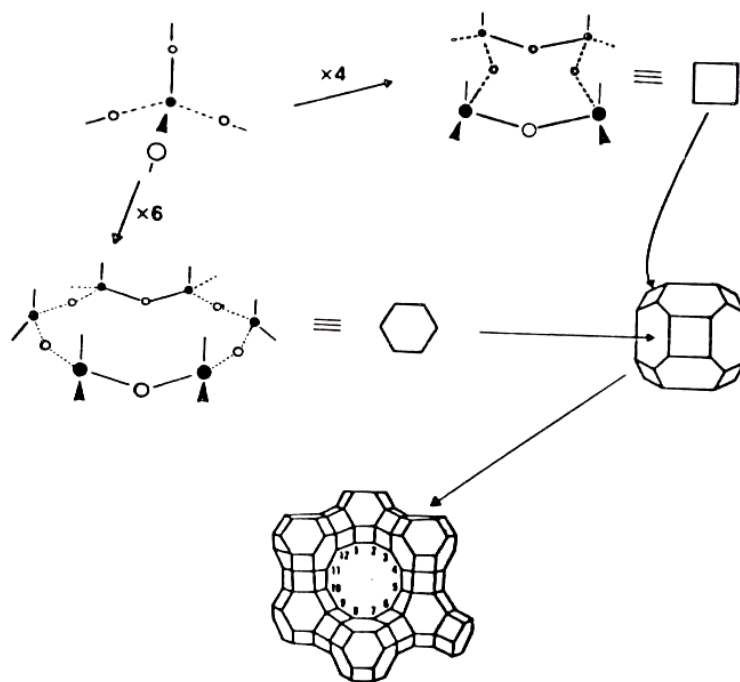


FIGURA 2.7. Etapas básicas da construção da estrutura da zeólita Y

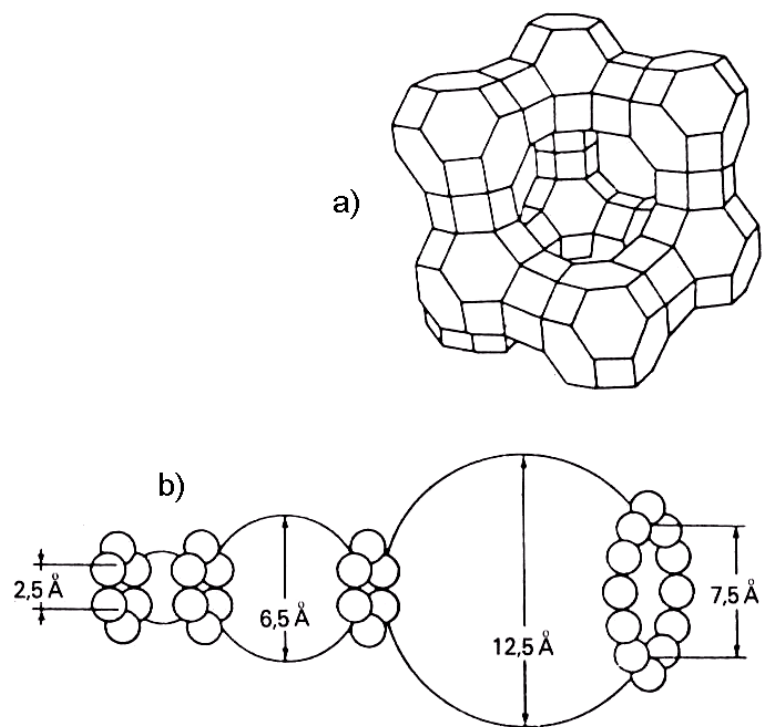


FIGURA 2.8. a) estrutura cristalina da zeólita Y, b) corte passando pelos diferentes canais e cavidades com seus respectivos diâmetros internos e externos.

2.3.3. Aplicações das zeólitas

As principais aplicações dos zeólitas são em adsorção e catálise. Durante muitos anos os adsorventes usados nas indústrias foram a base de géis de sílica ou alumina e carvão ativado. Devido a exigências de pureza internacionais, tornou-se indispensável a pesquisa sobre novos materiais com potencial para alcançar as especificações que o mercado exigia. As zeólitas vem sendo então usadas desde a década de 70 com muito êxito, principalmente na indústria do petróleo onde fazem papel de catalisador em uma grande quantidade de processos petroquímicos e de refino. Na área de adsorção podemos citar as seguintes aplicações:

a) Secagem de gases: as zeólitas apresentam em relação a adsorventes clássicos (sílica gel e alumina) uma capacidade de adsorção extremamente elevada para água e compostos polares com baixas concentrações em fase gasosa.

b) Purificação de gases: usa-se com o objetivo de eliminar substâncias indesejáveis presentes em uma determinada corrente gasosa . Como principais aplicações industriais podemos citar: descarbonatação do ar, purificação de gases industriais contendo vapores sulfurosos e nitrosos e vapor de mercúrio, dessulfurização de oxigênio, etc.

c) Processo de separação de hidrocarbonetos: separação de parafinas lineares de isoparafinas, aproveitando a propriedade de seletividade de forma (Figueiredo e Ribeiro, 1987) peculiar às zeólitas (Processos B.P., Molex U.O.P. e Iso Siv Union Carbide). Separação de olefinas (Processo Olex da U.O.P), baseado na maior adsorção de hidrocarbonetos menos saturados. Separação de xilenos (Processo Parex U.O.P), baseado na basicidade dos diferentes isômeros (o meta xileno é o mais básico e o para-xileno é o mais ácido).

Aplicações em catálise: os materiais zeolíticos têm o potencial de promover uma série de reações químicas sobre a sua superfície ácida. A maioria desses processos está inserida na área de petroquímica e outros na área de refino de petróleo. A seguir temos algumas aplicações desses materiais na área de catálise:

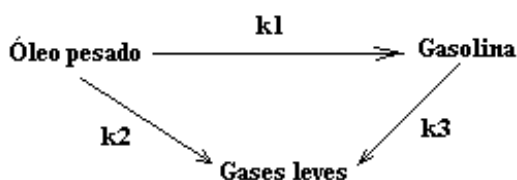
a) Hidroisomerização: Processo que tem por finalidade se obter gasolinas com índice de octano elevadas. Nesse processo sem a adição de compostos de alquil-chumbo se exige que a mistura de hidrocarbonetos da gasolina contenha compostos aromáticos e isoparafínicos. O processo industrial mais conhecido é o Hysomer da Shell no qual são utilizados catalisadores zeolíticos bifuncionais, à base de mordenita na forma ácida com cerca de 0,5 % em peso de paládio.

b) Isomerização de hidrocarbonetos aromáticos em C8: Existe muito interesse industrial em se obter orto e para-xileno a partir de hidrocarbonetos aromáticos em C8. As zeólitas mais usadas são a mordenita na forma ácida, permutada com platina e HZSM-5 permutada com níquel. Os processos que usam catalisadores bifuncionais convertem também etilbenzeno em xilenos.

c) Alquilação do tolueno: Nesse processo o tolueno recebe um grupo metil e passa a formar matérias primas de alto valor agregado, como por exemplo os xilenos. O catalisador típico é a base de mordenita. Recentemente pesquisadores da Móbil corporation conseguiram realizar essa síntese com boa eficiência usando uma zeólita ZSM-5.

d) Processos MTG (Metanol To Gasoline) e MTO (Metanol To Olefins): importantes processos industriais, no qual o metanol é convertido para gasoline e olefinas, respectivamente. O catalisador desenvolvido pela Móbil Corporation para esse processo á a base da zeólita ZSM-5.

e) Reações de craqueamento e hidrocraqueamento: reações de grande importância na indústria do refino do petróleo. Nesse processo as frações pesadas de óleo são convertidas em frações leves, sendo empregadas em grande escala como combustíveis. Dessa forma temos que:



(2.18)

Segundo Jewur (1985), a reação secundária (K_2) de formação de gases leves a partir de gasolina é inibida devido a rápida formação de compostos aromáticos e isoparafinas sobre os sítios ácidos das zeólitas. O catalisador usado normalmente para o craqueamento é a zeólita Y. Porém esta não é usada separadamente, e sim em conjunto com outros elementos que formam o conhecido catalisador multicomponente de FCC (Fluid Catalytic Cracking). Este catalisador é composto das seguintes partes (Martre *et alli*, 1996):

- Uma zeólita do tipo Y na forma protônica, tendo sofrido também troca iônica com metais terras raras. Segundo Puente *et alli* (2000) a incorporação dos elementos terras raras confere maior estabilidade térmica.
- Uma matriz de sílica-alumina que terá como finalidade servir de suporte a zeólita, bem como promove o craqueamento de moléculas maiores.
- Uma matriz inerte de caulim que servirá de ligante e também para conferir granulometria adequada ao catalisador. Segundo Magee e Blazek (1974) esta deve ficar em torno de 60 μm .
- Componentes menores, como por exemplo, vanádio, para melhorar o número de octanas na gasolina formada.

2.4. Métodos de caracterização físico-química

2.4.1. Difração de raios-X

Em 1895, William Röntgen descobriu os raios-X, os quais foram definidos como radiações eletromagnéticas cujo comprimento de onda varia de 0,1 a 100 Å. Atualmente a técnica de usar essas radiações de maneira bem controlada em um determinado equipamento com o objetivo de obter propriedades de um determinado material é a base da técnica de difração de raios-X. Essa técnica tem muitas aplicações, dentre elas podemos citar:

- a) Determinação da estrutura cristalina;
- b) Identificação de fases;
- c) Análise quantitativa de fases;
- d) Textura e análise de tensão.

Os materiais podem ser analisados na forma de sólidos e pós, monocristais, matrizes, folhas e fibras. As amostras consistem em monocristais de 0,1 a 0,5mm de lado e pós (da ordem gramas). Apesar de ser muito empregada em catálise, principalmente para determinação da estrutura cristalina dos materiais cristalinos sintetizados, a técnica apresenta também as suas limitações, dentre elas:

- a) Usada apenas em materiais cristalinos. Materiais amorfos geralmente não reproduzem difração proveitosa.
- b) Picos sobrepostos podem atrasar a identificação na análise quantitativa.
- c) Efeitos de matriz: materiais fortemente difratados podem encobrir os fracamente difratados.
- d) Amostras fluorescentes podem elevar a linha de difração ou pode causar saturação em certos tipos de detectores.

A equação básica da difração (Santos, 1989) é apresentada como:

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.19)$$

Onde n é a ordem de reflexão ($n = \{ 1,2,3,\dots \}$), λ é o comprimento de onda, d é a distância interplanar e θ é o ângulo de incidência entre os planos reticulados. A equação (2.19) pode ser obtida pela análise matemática da figura 2.9 que representa um plano cristalino.

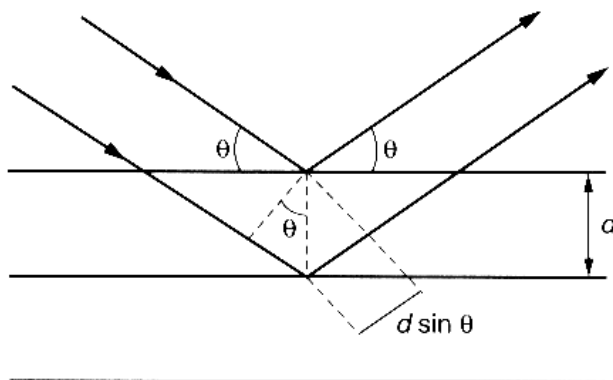


FIGURA 2.9. Esquema representativo para formulação da lei de Bragg.

O princípio de obtenção dos raios-x consiste em se excitar átomos ou íons no interior de uma fonte selada, mantida sob alto vácuo (tubo tipo Coolidge) (Formoso *et alli*, 1985), este tubo consiste basicamente de um filamento aquecido (cátodo), geralmente de tungstênio, funcionando como fonte de elétrons, e um alvo (ânodo) que pode ser formado por diversos metais (cobre, molibdênio, cobalto, etc). A aplicação de uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo faz com que os elétrons emitidos pelo filamento incandescente sejam acelerados em direção do ânodo, e quando estes colidem com metal do ânodo ocorre a transformação da energia cinética adquirida pelos elétrons em calor e, em menor extensão em raios-X. Através de uma pequena abertura, essa radiação primária deixa o tubo e segue em direção ao material a ser analisado.

Um método bastante empregado para a análise de raios-x é o método do pó (Settle, 1997), este método é aplicado em materiais, difíceis de se preparar a partir de monocristais. O método consiste basicamente em uniformizar a amostra de modo a torná-la um pó fino e homogêneo. Quando esse pó é colocado no porta amostra do equipamento, um grande número de pequenos cristallitos é orientado em todas as direções possíveis. Dessa forma, quando um feixe de raios-X atravessa o material, um número significativo de partículas estão orientadas de tal forma que a condição de Bragg para a reflexão de cada possível distância interplanar é obedecida (equação 2.19).

2.4.2. Espectroscopia na região do infravermelho

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho é uma das mais comuns técnicas usadas tanto em química orgânica quanto inorgânica. Esta se baseia fundamentalmente na medida de absorção em frequências de infravermelho por uma amostra posicionada no caminho do feixe de radiação infravermelha. As radiações infravermelhas apresentam comprimentos de onda típicos que variam 0,78 a 1000 μm e números de onda variando de 13.000 a 10 cm^{-1} . O número de onda pode ser definido como o recíproco do comprimento de onda (Settle, 1997).

Os espectros de infravermelho geralmente são gráficos apresentados na forma de número de onda ou comprimento de onda (eixo X) versus absorvância ou transmitância (eixo Y). A absorvância e a transmitância estão relacionadas entre si pela equação (2.20).

$$A_b = \log_{10}(1/T_r) \quad (2.20)$$

As principais aplicações para esta técnica são:

- a) identificação de todos os tipos de substâncias orgânicas e muitos tipos de substâncias inorgânicas;
- b) Determinação de grupos funcionais em substâncias orgânicas;
- c) Determinação quantitativa de compostos em misturas.
- d) Identificação de componentes de reação e estudos cinéticos das reações.

Esta técnica também apresenta algumas limitações, as mais comuns são:

- a) O solvente de fundo ou a matriz sólida a ser analisada devem ser relativamente transparentes na região espectral de interesse;
- b) A molécula analisada deve ser ativa e na região do infravermelho;
- c) Cuidados na preparação da amostra por motivos de contaminação e saturação.

As amostras para essa análise podem ser sólidas ou líquidas ou gases. Para sólidos é desejável se trabalhar com cerca de 50 a 200 mg sendo 10 µg o mínimo requerido para se diluir de 3-5 % numa matriz transparente (como por exemplo KBr). Para líquidos usa-se geralmente na faixa de 0,5 µL e gás cerca de 50 ppm é requerido. Essas quantidades são padrões e que podem variar dependendo do tipo do equipamento (Settle, 1997).

Na área de catálise essa técnica tem sido empregada com bastante sucesso na caracterização de sólidos cristalinos. Um estudo detalhado acerca disso foi realizado por Flanigem (1974). Nesse estudo ela verificou que as principais atribuições estruturais ocorriam na região do infravermelho médio (200 a 4000 cm^{-1}). Como por exemplo, podemos visualizar na tabela 2.3 um as principais atribuições na região do infravermelho médio para a zeólitas.

TABELA 2.3. Principais frequências vibracionais e suas respectivas atribuições na região do infravermelho médio para zeólitas.

Tetraedro interno	Faixa (cm^{-1})
Estiramento assimétrico	1250-950
Estiramento simétrico	720-650
Ligações TO (T = Si ou Al)	420-500
Ligações externas	
Anel duplo	650-500
Abertura do poro	300-420
Estiramento simétrico	750-820
Estiramento assimétrico	1050-1150

2.4.3. Análise térmica via TG/DTG

Atualmente, análise térmica está sendo muito utilizada em várias áreas científicas, destacando-se química, engenharia de química e engenharia de materiais, para caracterização de sólidos, por possibilitar uma avaliação rápida das mudanças ocorridas quando materiais de diferentes naturezas são submetidos a variações de temperatura (Rives, 2000). A utilização de métodos de análise térmica permite determinar as seguintes propriedades: estabilidade térmica, água livre e ligada, retenção de solvente, pureza, pontos de ebulição, calores de transição, calores específicos, coeficiente de expansão linear; inflamabilidade, reações metal-gás, caracterização de catalisadores, cristalização, caracterização de minerais, caracterização de fibras, controle de produtos cerâmicos, transições do vidro, controle de qualidade de polímeros, etc

O campo da análise térmica compreende vários métodos dos quais os principais são os seguintes: crioscopia, ebuliometria, calorimetria, titulações entálpicas ou termométricas, termogravimetria (TG), termogravimetria derivada (DTG), análise térmica diferencial (DTA), análise de evolução térmica gasosa, calorimetria exploratória diferencial (CED), análise termoelétrica, análise termomecânica, espectroscopia de refletância dinâmica. No caso específico da caracterização de catalisadores, através de análise térmica, os métodos mais empregados são TG, DTG e DTA. Em catálise essas técnicas tem sido bastante empregados (Araújo e Medeiros, 1997; Melo *et alli*, 1999) com o objetivo de caracterizar os centros ativos e verificar a estabilidade térmica dos catalisadores. O conjunto das técnicas TG/DTG também tem sido usada para estimativa da acidez de catalisadores heterogêneos a partir do método de termodesorção de uma base quimiossorbita na superfície do material (Araujo *et alli*, 1997; Fernandes *et alli*, 1999).

Esta técnica consiste em adsorver uma base (n-butilamina, piridina, etc) sobre a superfície do catalisador ácido e em seguida realizar a termodesorção num equipamento de TG. A partir da curva TG obtida é então possível se avaliar a perda de massa referente a cada faixa de acidez do material. As faixas de acidez estão normalmente distribuídas em acidez fraca, média e forte, conforme o tipo de centro ácido na qual a molécula sonda de base esteja adsorvida (Fernandes *et alli*, 1999). Assumindo que cada molécula de base se quimiossorve em 1 centro ácido, podemos então com base na massa perdida em cada evento estimar o

número de moles de base quimiossorvida por grama de catalisador e por consequência a densidade de centros ácidos presentes no material.

A análise termogravimétrica é um experimento que consiste em avaliar a perda de peso de uma determinada substância em um ambiente que é aquecido ou resfriado a uma taxa controlada, tendo como variáveis tempo e a temperatura (Keattch e Dollimore, 1975). O equipamento onde este experimento é realizado é denominado de termobalança. Os resultados obtidos são apresentados na formas das curvas TG (termogravimetria) e DTG (derivada da TG). Da análise de TG se obtém um gráfico de perda de massa no eixo Y versus temperatura ou tempo no eixo X. A partir da derivada da curva TG se obtém a curva DTG, que em outras palavras dá idéia taxa de perda de peso em função da temperatura ou o tempo. Da curva DTG também podem ser visualizados com exatidão o início e o término de cada evento de perda de massa. A figura 2.10 mostra o esquema representativo de uma termobalança.

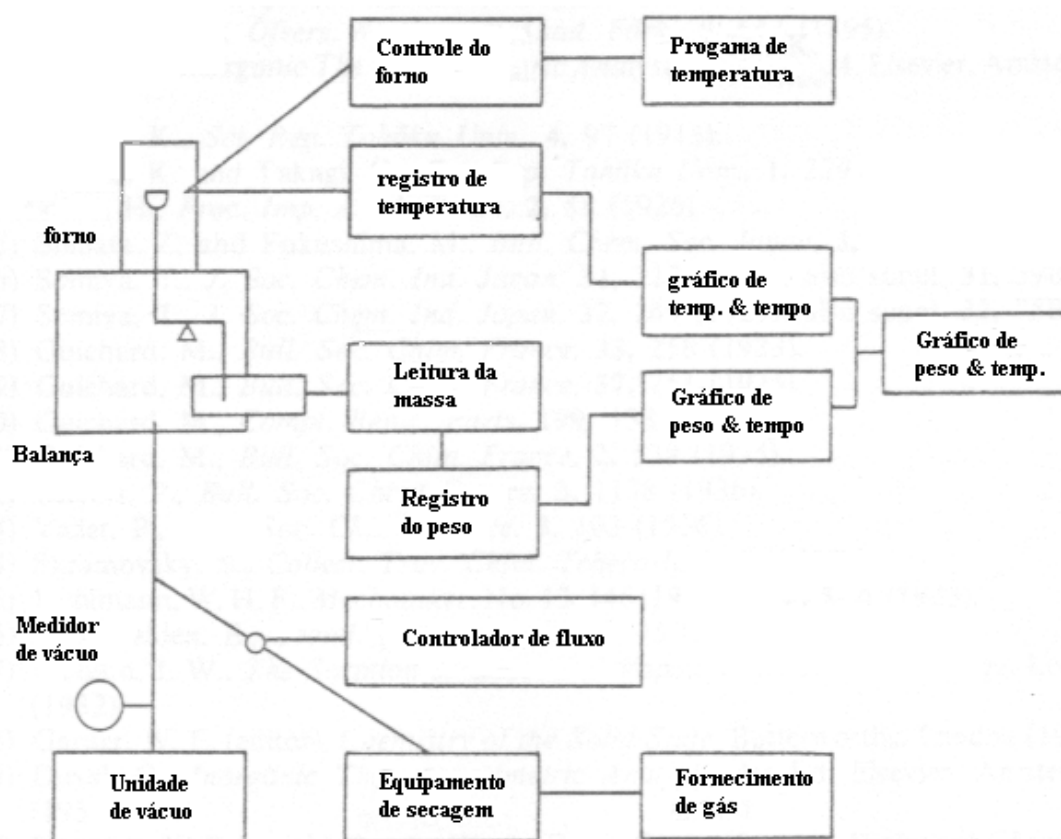


FIGURA 2.10. Esquema representativo de uma termobalança.

2.4.4. Cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massas.

A cromatografia pode ser definida como sendo um método físico-químico de separação na qual os constituintes da amostra a serem separados são fracionados entre duas fases, uma fase estacionária de grande área, e a outra um fluido insolúvel que percola através da primeira (Ciola, 1985). A cromatografia se baseia então na partição entre um fase móvel líquida ou gasosa e uma fase estacionária líquida ou sólida. A tabela 2.4 mostra os diversos tipos de cromatografia, dependendo da fase móvel e da fase estacionária.

TABELA 2.4. Tipos de cromatografia

Fase móvel	Fase estacionária	Cromatografia	Abreviação
Gás	Sólido	Gás-sólido	CGS
Gás	Líquido	Gás-líquido	CGL
Líquido	Sólido	Líquido-sólido	CLS
Líquido	Líquido	Líquido-líquido	CLL

A técnica de cromatografia em fase gasosa (CGS) em particular é uma técnica muito usada na identificação de compostos orgânicos. De maneira geral ela apresenta os seguintes usos:

- Identificação e quantificação de compostos orgânicos voláteis (VOC's) e semivoláteis;
- Determinação de pesos moleculares;
- Determinação de estruturas de compostos orgânicos desconhecidos em misturas complexas pela comparação do espectro obtido com o de referência fornecido na biblioteca do equipamento;
- Análise de produtos industriais e controle de qualidade.

Nas análises realizadas em cromatografia gasosa, existem uma série de variáveis que influenciam na boa separação, dentre eles podemos citar como principais:

- a) Tipo de gás de arraste: o gás de arraste consiste num gás inerte que atravessa a coluna transportando a mistura a ser separada. Existem vários tipos, como por exemplo hélio, argônio e hidrogênio. O tipo do gás de arraste vai depender da pureza requerida na análise bem como do tipo de detector existente no equipamento.
- b) Vazão do gás de arraste: a vazão do gás de arraste influencia diretamente a maior ou menor difusividade dos constituintes na mistura pela coluna. Como regra geral quanto maior a vazão do gás de arraste, maior a velocidade linear de passagem e menor a resolução para a separação dos componentes da mistura.
- c) Temperatura na coluna: parâmetro de grande importância para se otimizar a separação dos componentes que percolam uma coluna. Em geral quanto maior a temperatura, menor a separação, enquanto que temperaturas baixas e adequadas, favorecem a perfeita separação. Os equipamentos modernos podem operar isotermicamente ou fazendo programação em rampas de aquecimento.
- d) Tipo da coluna: as colunas podem ser apresentar de 2 formas
 - Colunas empacotadas: são fabricadas depositando um filme da fase estacionária escolhida sobre um material inerte chamado de suporte. O suporte deve apresentar granulometria, porosidade, área superficial e natureza da superfície conveniente.
 - Colunas capilares: são fabricadas depositando-se um filme finíssimo de 0,1 micrometro na fase estacionária nas paredes de um tubo capilar.
- e) Tipo de fase estacionária: a escolha de um fase sólida adequada é de fundamental importância na separação, visto que deve apresentar afinidade eletrostática suficiente para se promover a perfeita separação. Portanto de acordo com cada grupo de substâncias usa-se um determinado tipo de fase estacionário. São exemplos de fases estacionárias: porapak, cromosorb, etc.

Neste trabalho foi aplicada a técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectroscopia de massa (CG-MS). Esta foi usada com o intuito de se analisar os produtos reacionais, provenientes da reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre as zeólitas HZSM-5 e HY. Nesta técnica a análise é realizada da seguinte forma:

Primeiramente a amostra é injetada em um vaporizador. Ao passar por este dispositivo esta é volatilizada e fracionada para então entrar na coluna capilar. Na coluna capilar cada constituinte da amostra é seletivamente adsorvido por um determinado tempo ao longo da coluna (tempo de retenção). Após passar pela coluna, as substâncias efluentes são direcionadas ao detector seletivo de massas.

Na espectrômetro de massas, a substância é bombardeada com feixe de elétrons com energia suficiente para fragmentar a molécula. Os fragmentos positivos (cátions e cátions radiculares), são acelerados em uma câmara de vácuo através de um campo magnético e são ordenados com base na razão massa carga (m/e). Dessa forma o conjunto dos íons produzem no espectrômetro de massas uma carga unitária positiva, como $e = +1$, o valor de m/e é equivalente ao peso molecular do fragmento. As massas e as estruturas possíveis dos cátions fragmentados, especialmente os mais estáveis, são indícios da estrutura da molécula original. Entretanto, o rearranjo dos cátions complica a interpretação. Para solucionar esse problema, os equipamentos mais modernos contam com bibliotecas internas que sugerem a estrutura mais provável e podem aliar assim o bom senso do operador com a biblioteca. A figura 2.11 apresenta um esquema representativo de um espectrômetro de massa:

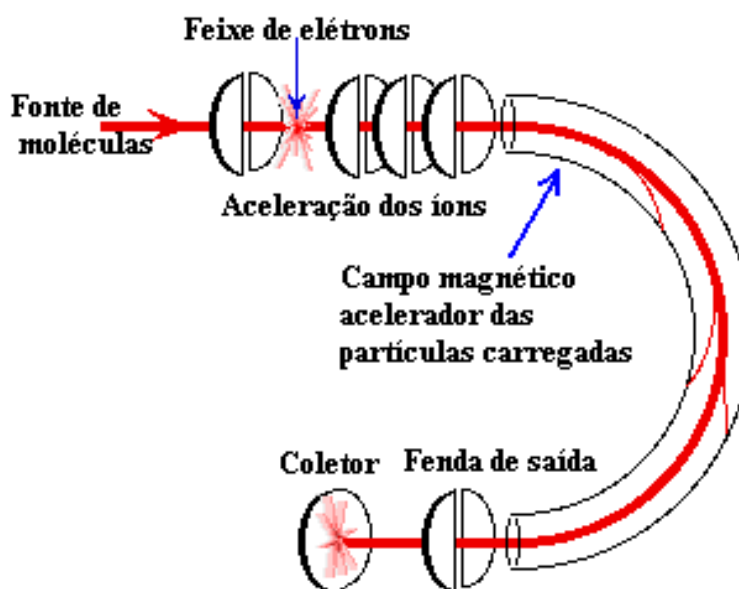


FIGURA 2.11. Representação esquemática de um espectrômetro de massas.

2.5. Beneficiamento do C5+ do polo de guararé

O Pólo de Guararé situa-se no Estado do Rio Grande do Norte, próximo ao município de Guararé e foi construído pela PETROBRÁS para beneficiar o óleo e o gás natural oriundos dos campos marítimos de Ubarana e Agulha, e dos campos terrestres de todo o Estado.

O Pólo é assim constituído:

- Estação de tratamento de óleo: recebe e trata cerca de 115 mil barris de petróleo diariamente. Esta produção é enviada para refino através de navios que se utilizam do porto de Guararé.
- Estação de compressores: recebe 2.200.000 m³ de gás natural por dia, e os comprime para que possam ser fracionados. É a maior estação de compressores da América Latina.
- Unidade de processamento de gás natural: fraciona o gás natural, produzindo GLP, C5+ e gás industrial. A produção local de GLP é de cerca de 310 ton/dia (26.000 botijões/dia), enquanto que a de gás industrial é de 730.000 m³/dia. O gás industrial é vendido para toda a região através do gasoduto "Nordestão".
- Estação de tratamento de efluentes: trata toda a água e resíduos do processo segundo exigentes normas ambientais, antes de devolvê-los à natureza.
- Planta de produção de óleo diesel com capacidade para produzir 4000 barris por dia.
- UPGN II (Unidade de Processamento de Gás Natural II): esta unidade instalada duplica a capacidade de produção da UPGN I, descrita acima.

Muitas amostras de gás natural coletados em Guamaré contém quantidades consideráveis de gasolina natural (C5+). O gás natural mais riqueza consiste basicamente numa mistura de metano, etano, propano, butano, pentano, hexano e até pequenas quantidades de heptano. Os hidrocarbonetos acima de 5 carbonos formam a gasolina natural, daí o nome C5+. Esta fração do petróleo é normalmente recuperada nas refinarias principalmente na forma líquida por processos de absorção ou compressão. Pentano, hexano e heptano sobre condições atmosféricas normais se apresentam na forma líquida e são os componentes normais presentes na gasolina das refinarias.

Praticamente todo o C5+ produzido na UPGN é incorporado ao petróleo produzido e enviado para refino (normalmente via oleoduto ou por navio), isto significa que o C5+, um produto processado tem um valor agregado muito pequeno, ou seja torna-se carga de petróleo. O beneficiamento dessa matéria prima em produtos de maior valor agregado, como por exemplo GLP e gás industrial é de grande interesse para a PETROBRÁS, visto que o consumo desses combustíveis tem aumentado consideravelmente nos últimos tempos. A figura 2.12 mostra um fluxograma representativo do pólo de Guamaré.

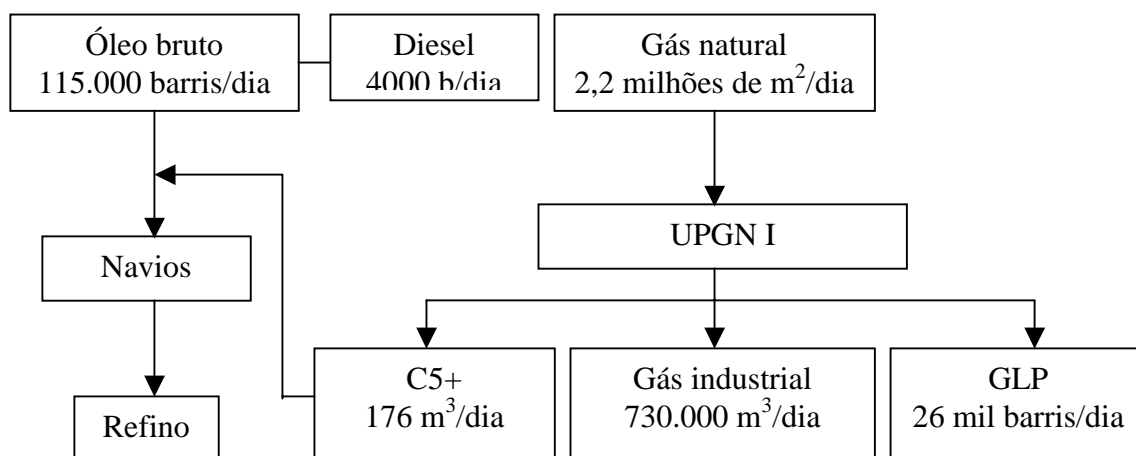


FIGURA 2.12. Fluxograma simplificado do Pólo de Guamaré

2.6. Modelagem de processos por análise de superfícies de resposta

A modelagem se caracteriza por uma tentativa de se representar um objeto, sistema ou idéia. De uma maneira geral, essa representação pode ser feita partindo-se de modelos mecanísticos, onde se levam em consideração leis físicas que representem aquele fenômeno e modelos empíricos, onde se pode avaliar os sistemas como “um caixa preta” onde só se tem idéia das variáveis de entrada e saída.

Os estudos desses sistemas podem dar-se sob diferentes formas de abordagem. A primeira seria interferindo diretamente sob rotinas operacionais promovendo implementações e, ou, alterações de procedimentos até que sejam obtidas as condições ideais. Estas ações fazem requerer do tomador de decisão a condução de estudos preliminares e experiência, para que as alterações não minorem a performance do sistema. A segunda refere-se a utilização de modelos que representem os sistemas reais. Os modelos podem apresentar-se como protótipos ou como modelos matemáticos, os quais podem prestar-se a soluções analíticas, como por exemplo um modelo de regressão, ou a simulação, permitindo assim, reconstituir a rotina funcional de um dado sistema real.

Numa classificação mais ampla, os modelos matemáticos, podem ser classificados em:

- a) Estáticos ou dinâmicos: denominam-se como modelos estáticos os que visam representar o estado de um sistema em um instante ou que em suas formulações não se leva em conta a variável tempo, enquanto os modelos dinâmicos são formulados para representarem as alterações de estado do sistema ao longo da contagem do tempo de simulação.
- b) Determinístico ou estocástico: são modelos determinísticos os que em suas formulações não fazem uso de variáveis aleatórias, enquanto os estocásticos podem empregar uma ou mais.
- c) Discretos ou contínuos: são modelos discretos aqueles em que o avanço da contagem de tempo na simulação se dá na forma de incrementos cujos valores podem ser definidos em função da ocorrência dos eventos ou pela determinação de um valor fixo, nesses casos só é possível determinar os valores das variáveis de estado do sistema nos instantes de atualização da contagem de tempo; enquanto

para os modelos contínuos o avanço da contagem de tempo na simulação dá-se de forma contínua, o que possibilita determinar os valores das variáveis de estado a qualquer instante.

Um ponto chave na análise de processos refere-se a sua otimização. Otimizar significa tornar ótimo e otimização a busca pela solução ótima (Neto, 1995). No campo da matemática esse sentido pode se refletir no desenvolvimento de métodos eficientes de determinação de máximos e mínimos de funções de uma ou mais variáveis. Essas funções também são chamadas de funções objeto, ou seja, a função a qual o máximo ou o mínimo se deseja determinar. Na engenharia de processos, elas são as variáveis de projeto que correspondem, quase sempre, rendimento, conversão, seletividade, valor agregado, etc. Existem diversos tipos de se representar um sistema de controle por meio de modelagem. Um sistema pode ser definido como uma coletânea de estruturas e recursos que são interagidos segundo uma lógica de tal forma a alcançar um ou mais objetivos.

A função objeto pode assumir as mais variadas formas dependendo do processo em estudo e de suas variáveis independentes. Essas funções podem assumir três tipos básicos:

- a) Continuidade: podem ser contínuas, descontínuas e discretas (é um tipo de descontinuidade a qual as variáveis independentes assumem apenas valores discretos, como por exemplo: número de estágios, diâmetros de tubos, etc.).
- b) Modalidade: a função objetivo é unimodal, quando existe apenas um valor extremo (máximo ou mínimo). Essa função será multimodal quando existirem mais de um extremo.
- c) Convexidade: trata-se de uma propriedade exibida por certas funções unimodais. Podendo a função ser côncava ou convexa.

No caso de funções descontínuas e multimodais, poderá recorrer-se a técnicas numéricas avançadas como é o caso do método da seção Áurea, descrito por Perlingeiro (1998). Já no caso de funções unimodais e contínuas mais simples, como o caso por exemplo de conversão de uma reação em função da temperatura T (K) e W/F (g.s/mol), podemos

recorrer a fazer uma análise de regressão polinomial múltipla, onde teremos conversão e seletividade em função de W/F e da temperatura. Dessa maneira a partir de uma função unimodal do tipo:

$$Y = f(W/F, T) \quad (2.21)$$

Poderemos calcular os pontos extremos a partir das seguintes expressões:

$$\frac{\partial f(Y)}{\partial T} = 0 \quad \text{e} \quad \frac{\partial f(Y)}{\partial (W/F)} = 0 \quad (2.22 \text{ e } 2.23)$$

.O sistema de equações formados pode ser resolvido, achando-se finalmente a solução otimizada, que no caso da conversão se caracteriza por ser um problema de máximo. A partir da função objeto inicial obtém-se o gráfico da superfície otimizada.

Uma técnica bastante empregada atualmente para se fazer a análise de processo e otimização se baseia na análise de superfícies de resposta (ou RSM, Response Surface Methodology). Esta metodologia foi primeiramente introduzida na década de 80 por Box *et alli* (1978) para fazer a otimização de planejamentos fatoriais e consiste em gerar uma malha de pontos na qual foi avaliada a nível tridimensional o efeito das variáveis de processo na respectiva resposta. Neste trabalho tem-se como variáveis de processo ou fatores a temperatura e a razão W/F (razão entre a massa de catalisador empregada e o fluxo molar de reagentes) e tendo como variáveis resposta a conversão e a seletividade.

Para a geração das superfícies de resposta o primeiro passo consiste em se normalizar as variáveis independentes à valores codificados no intervalo de +1, -1. Para isso foi utilizada a seguintes expressões:

$$V_m = (VF - V_o)/2 + V_o \quad (2.24)$$

$$\frac{V_Q - V_m}{(VF - V_o)/2} = \text{valor codificado} \quad (2.25)$$

Onde : V_m = Valor médio

V_Q = Valor qualquer

VF = Valor final

V_o = Valor inicial

Capítulo 3

Metodología experimental

3. Metodologia experimental

3.1 - Síntese das zeólitas

3.1.1 – Síntese da zeólita ZSM-5

Neste trabalho, a zeólita ZSM-5 foi preparada pelo método hidrotérmico (Tsuji, 1995), na forma sódica, através do processo de transformação de um hidrogel, partindo-se de sulfato de alumínio (INLAB), sílica gel (Riedel der Haén AG), hidróxido de sódio (MERK), brometo de tetrapropilamônio (JANSSEN CHIMICA) e ácido sulfúrico (MERK).

O procedimento utilizado para preparação de 40g da zeólita ZSM-5, na forma sódica, foi o seguinte: foram preparadas três soluções (a, b, e c)

- Na solução (a) 6,3g de sulfato de alumínio foram dissolvidos em 180 mL de água em um becker de vidro de 500 mL, à temperatura ambiente;
- Na solução (b) 23,7g de brometo de tetrapropilamônio foram dissolvidos em 144 mL de água em um becker de vidro de 500 mL, à temperatura ambiente;
- Na solução (c) 21g de hidróxido de sódio foram dissolvidos em 270 mL de água em um becker de teflon de 500 mL. Foi adicionado a esta solução e sob agitação, 54g de sílica gel, verificando-se antes de cada adição, se a sílica gel colocada anteriormente tinha sido dissolvida. Esta foi transferida para um vaso de teflon.

A solução (b) foi adicionada à solução (a). A mistura resultante teve um pH entre 5 e 6. A solução (a + b) foi adicionada, lentamente e sob agitação à solução (c), no vaso de teflon. O pH da mistura resultante foi igual a 12. Este foi baixado para 9 pela adição de ácido sulfúrico concentrado (d = 1,83; 95-97%). Um pH elevado está normalmente associado com um produto estável puro, enquanto que um valor baixo indica que a zeólita é instável ou está contaminada com material amorfo.

O vaso de teflon foi fechado e introduzido em um autoclave de aço inoxidável, com cerca de 1/3 de água destilada, e aquecida a 150°C por sete dias, sob pressão autogênica (5-6 atm). Segundo Barrer (1981) um longo tempo de autoclavação não altera a estrutura da zeólita. Após decorrido o tempo de autoclavação, a cristalização foi interrompida e o sistema resfriado para a temperatura ambiente. O vaso de teflon foi retirado do autoclave, e um sólido cristalino branco estava depositado no fundo do vaso separado por um líquido sobrenadante. O produto de cristalização obtido pode ser representado pela fórmula (Na, TPA) ZSM-5. Um diagrama esquemático da síntese pode ser visualizado na figura 3.1. A composição química do hidrogel, expressa em quantidades molares foi:

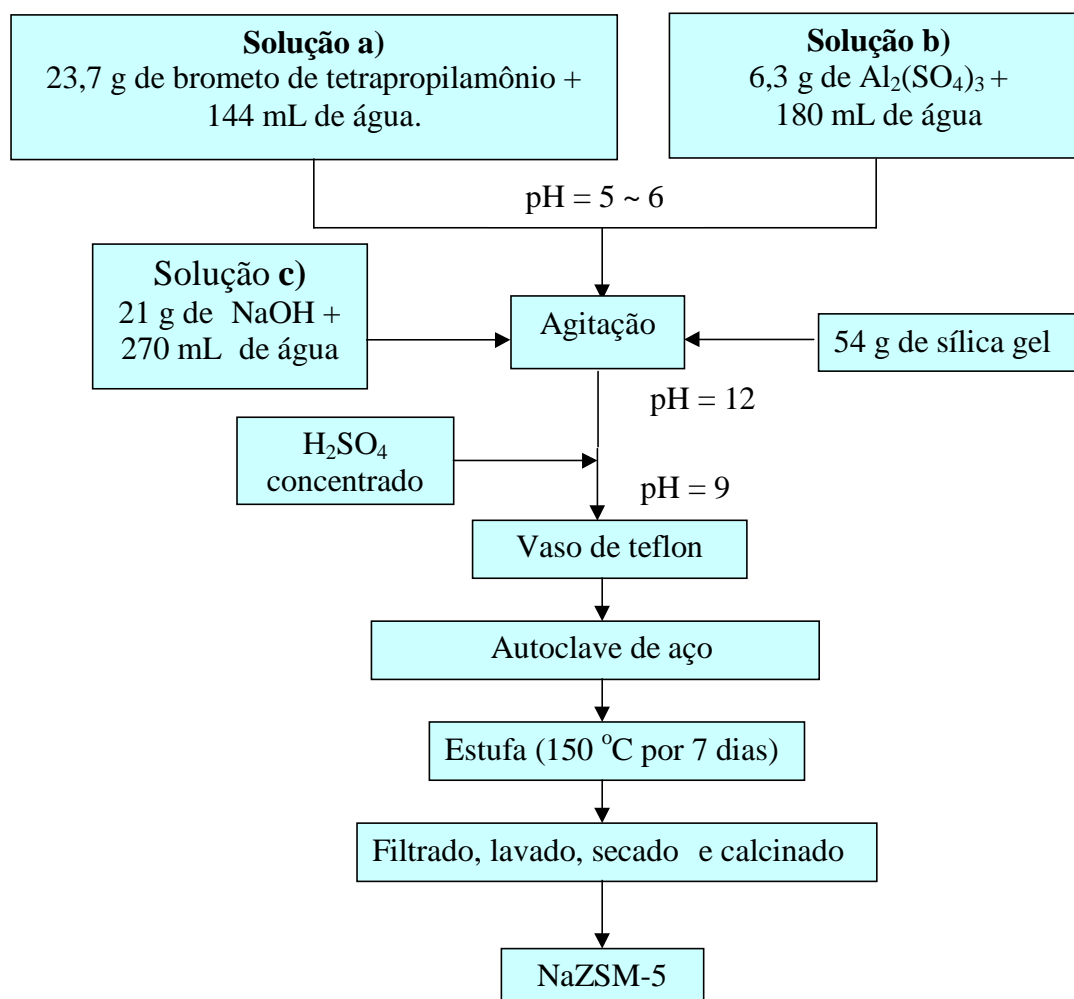


FIGURA 3.1. Diagrama esquemático da síntese da zeólita NaZSM-5

A zeólita obtida foi calcinada em duas etapas: inicialmente, usando-se fluxo de nitrogênio, a 60 mL/min, sendo aquecida da temperatura ambiente até 500°C usando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. Ao alcançar 500 °C esta permaneceu por 6 h. Numa Segunda etapa, o nitrogênio foi substituído por atmosfera de ar seco por mais 15 h, na mesma temperatura e fluxo de gás de arraste (um esquema representativo pode ser visualizado na figura 3.2). A calcinação foi realizada para a remoção do direcionador orgânico (TPA) e obtenção na forma NaZSM-5. A figura 3.3 mostra o forno usado para a calcinação, com as respectivas rampas de aquecimento.

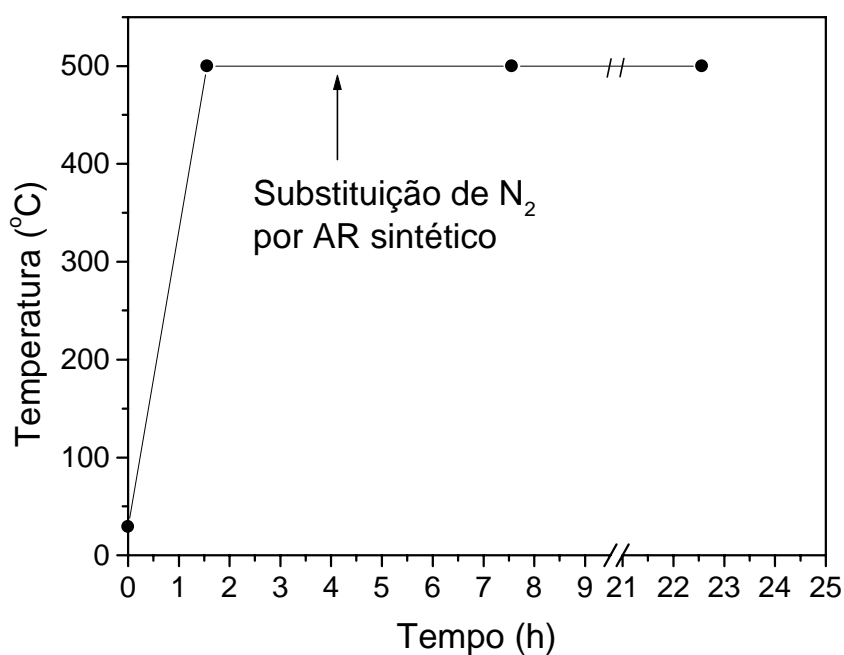


FIGURA 3.2. Esquema representativo do perfil de temperatura durante a calcinação.

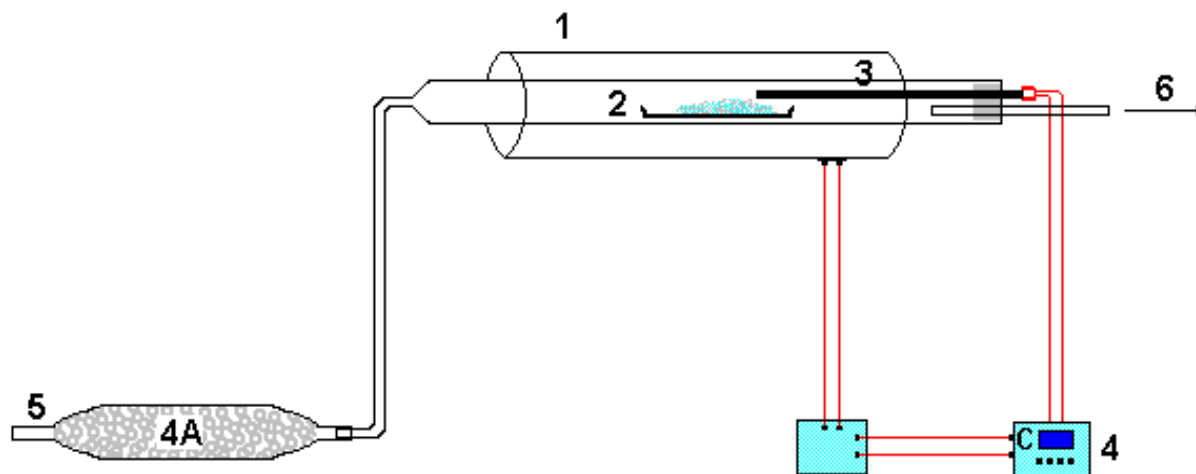


FIGURA 3.3. Sistema utilizado para a calcinação das amostras. Onde: 1- forno, 2- amostra, 3- termopar, 4- pirômetro controlador de temperatura, 5- entrada de gás (com um tubo dessecante contendo peneira molecular 4A), 6- saída de gás

Para a obtenção da forma HZSM-5, 1g da zeólita ZSM-5 na forma sódica, foi submetida a troca iônica com uma solução 0,6 M de cloreto de amônio. Para atingir o máximo grau de troca iônica, foram realizadas quatro etapas de refluxo de 250mL, a 80°C, por 2h. Após cada etapa, a amostra era filtrada a quente, lavada com água deionizada, e introduzida no sistema de refluxo para a etapa seguinte. Esta operação foi necessária para remoção dos íons Na^+ por NH_4^+ . Ao final do processo, a zeólita na forma $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, foi novamente calcinada, a 500°C, sob fluxo de nitrogênio, por 4h, para decomposição do íon amônio para amônia e o próton H^+ que fica ligado ao oxigênio da estrutura da zeólita, formando centros ácidos de Brønsted. A figura 3.4, mostra o sistema de refluxo utilizado para troca iônica.

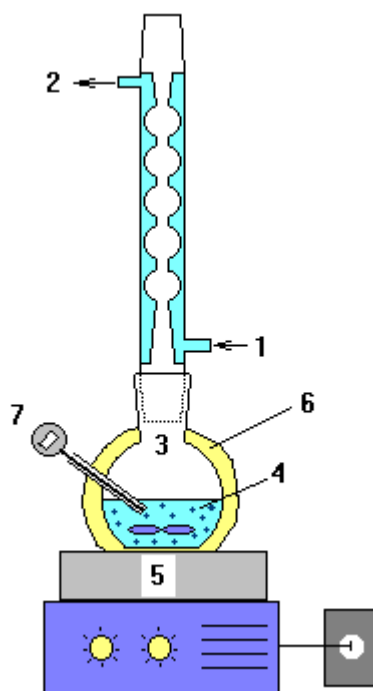


FIGURA 3.4. Sistema utilizado para a troca iônica, Onde: 1- entrada de água, 2- saída de água, 3- balão de fundo chato, 4- solução (solução de NH_4Cl + NaHZSM-5), 5- agitador magnético com aquecimento, 6- lã de vidro e 7- termômetro digital

3.1.2 – Síntese da zeólita HY

A Zeólita NaY foi obtida diretamente da Union Carbide Corporation. Para a obtenção da forma HY, 1 g da zeólita NaY, foi submetida a troca iônica com uma solução 0,6 M de cloreto de amônio. Foram realizadas quatro etapas de refluxo de 250mL, a 80°C , por 2h. Após cada etapa, a amostra era filtrada a quente, lavada com água deionizada, e introduzida no sistema de refluxo para a etapa seguinte (figura 3.4). Esta operação foi necessária para remoção dos íons Na^+ por NH_4^+ . Ao final do processo, a zeólita na forma NH_4Y , foi novamente calcinada no sistema da figura 3, a 500°C (com taxa de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$), sob fluxo de nitrogênio de 60 mL/min por 6 h, liberando a amônia e obtendo assim a forma HY.

3.2 - Caracterização físico-química das zeólitas

3.2.1 - Difração de raios X

As análises de difração de raios-X foram realizadas para identificação da fase cristalina das zeólitas. Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó, usando radiações de $\text{CuK}\alpha$, passando por um filtro de níquel (RIGAKU RU-200 B). Nesta análise, os picos referentes aos ângulos de difração (2θ) para a radiação de cobre, foram convertidos em distâncias interplanares (d), através da equação $n\lambda = 2d \sin \theta$ (equação 2.19). Nesta equação λ é o comprimento de onda da emissão $\text{CuK}\alpha$, o qual equivale a 1,5418 Å. Desta forma os valores de 2θ , d e a intensidade relativa I/I_0 (I_0 corresponde ao pico de maior intensidade, o qual foi atribuído o valor 100) foram comparados com os valores constantes na literatura para estruturas FAU (Faujasite) e MFI (Mobil Five).

3.2.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Neste trabalho, os espectros das zeólitas ZSM-5 e Y foram obtidos na região de 300 a 4000 cm^{-1} em um espectrômetro de absorção na região do infravermelho por transformada de Fourier, FT-IR, modelo MIDAC. O agente dispersante utilizado foi o KBr e a pastilha foi preparada numa concentração de 3-5 %, aproximadamente. A interpretação dos espectros consistiu na atribuição das frequências para as bandas de absorção e para posterior comparação com os dados da literatura (Flanigen, 1974).

3.2.3. Análise química via espectrofotometria de absorção atômica

A análise química das zeólitas NaZSM-5 e Na-Y foi feita via espectrofotometria de absorção atômica (Basset *et alli*, 1981). Inicialmente, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, para a obtenção de um extrato final líquido. O procedimento para preparação deste extrato constituiu das seguintes etapas: 0,5 g de cada amostra foram tratadas com cerca de 30 ml de ácido fluorídrico ($d=1,16$; 48%). A mistura foi aquecida, evaporada, e os sais formados foram dissolvidos com ácido clorídrico ($d=1,19$; 37%) e submetido a uma nova evaporação.

Foram adicionados mais 30 ml de água deionizada quente e a mistura foi transferida para um balão volumétrico e seu volume foi completado para 500 ml, e agitado até a completa homogeneização. Uma alíquota de 10 ml (0,01 g da amostra) ou maior, conforme o teor dos elementos a serem determinados, foi transferida para um balão volumétrico e diluída para 100 ml. A partir destas soluções (extrato), e utilizando um espectrofotômetro de absorção atômica (VARIAN AA-175), foram determinadas as concentrações de sódio e alumínio nas amostras de NaY e NaZSM-5. Para a determinação da composição química das amostras de HZSM-5 e HY (obtidas após a troca iônica de sódio por hidrogênio), cerca de 500 mg das amostras foram usadas novamente para preparar as soluções padrão e serem submetidas a absorção atômica, só que desta vez analisando apenas o sódio (assumindo que os outros constituintes deveriam se manter constantes), desta forma a quantidade relativa de hidrogênio foi determinada por diferença das quantidades iniciais e finais de sódio assumindo que cada íon de sódio foi substituído por um de hidrogênio.

3.3 - Estudo da acidez das amostras

Afim de se realizar um estudo da caracterização dos centros ácidos presentes nas zeólitas HZSM-5 e HY, foram realizados testes de acidez. Os testes foram realizados pelo método de adsorção de base seguido de dessorção por aumento progressivo a uma determinada taxa de aquecimento da temperatura do material (Fernandes *et alli*, 1999). A base utilizada foi a n-butilamina e a determinação da quantidade de base retida em cada faixa de temperatura foi obtida por termogravimetria. O sistema utilizado para a saturação das amostras com a n-butilamina é mostrado na figura 3.5.

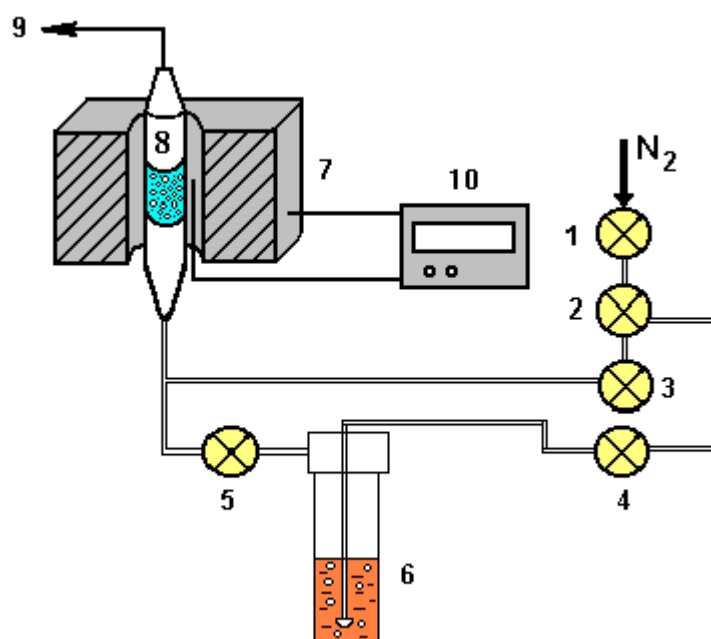


FIGURA 3.5. Sistema de adsorção de n-butilamina utilizado nas medidas de acidez, com 1 e 2 = válvula para ajuste da vazão de N_2 ; 3, 4 e 5 = válvulas on-off; 6 = saturador contendo n-butilamina, 7 = forno, 8 = reator contendo a amostra, 9 = escape para a capela e 10 = pirômetro.

Para se realizar a adsorção química da n-butilamina nos centros ácidos das zeólitas, foi realizado o seguinte procedimento, baseado na figura 3.5:

- a) A amostra previamente calcinada foi ativada com atmosfera dinâmica de nitrogênio 60 mL/min durante 2 horas a 400°C (válvulas 1,2 e 3 abertas e válvulas 4 e 5 fechadas)
- b) Após esta ativação, a temperatura foi reduzida para 95°C (válvulas 1,2 e 3 abertas e válvulas 4 e 5 fechadas). O fluxo de nitrogênio foi desviado para um saturador contendo n-butilamina líquida, e os vapores de n-butilamina foram arrastados pelo fluxo de nitrogênio até alcançar a amostra. Foi utilizado um tempo de 2 horas de saturação (Válvulas 1,2,4 e 5 abertas e válvula 3 fechada).
- c) A amostra saturada com amina foi purgada com nitrogênio na mesma temperatura de saturação, por 30 minutos, para remover a base fisicamente adsorvida (válvulas 1,2 e 3 abertas e válvulas 4 e 5 fechadas).
- d) Após este tratamento, a dessorção da n-butilamina quimiossorvida foi realizada em uma termobalança Mettler, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, partindo-se da temperatura ambiente até 900 °C, sob fluxo de nitrogênio a uma vazão de 60 mL/min.

Para a determinação da acidez total das amostras, cerca de 10 mg do material saturado com n-butilamina foi encaminhado para uma termobalança, modelo Mettler onde sofreu a termodessorção da n-butilamina a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, partindo-se da temperatura ambiente até 900 °C, sob fluxo de nitrogênio a uma vazão de 60 mL³/min.

3.4. Coleta e caracterização físico química do C5+

O C5+, foi fornecido diretamente pelo Polo de Guamaré (Petrobras S/A), este foi coletado num recipiente de 1 L e trazido sob resfriamento, conforme recomendação da Petrobras para coleta e transporte de combustíveis voláteis. Uma vez coletado, este foi amplamente caracterizado. Esta caracterização constou de:

- a) Análise cromatográfica: foi realizada para a determinação qualitativa e quantitativa dos componentes presentes na mistura. Foi utilizado cromatógrafo a gás acoplado a um espectrômetro de massa (GC/MS), modelo QP 5000 da Shimadzu. A análise foi realizada utilizando-se uma coluna capilar da Chromopack CP-Al₂O₃/KCl de 50 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro. O cromatógrafo operou nas seguintes condições: temperatura da coluna = 100 °C; temperatura da interface = 200 °C e temperatura do injetor = 200 °C. O gás de arraste utilizado foi Hélio de alta pureza, numa vazão de 2,5 mL/min sendo um split de 1 mL/min
- b) Curva de destilação: Levantamento da curva típica de destilação (simulação pelo IROX 2000) para avaliar os pontos inicial, intermediários e final de ebulição.
- c) Índices de octanagem: determinação da MON (Motor Octane Number) e RON (Research Octane Number) e índice de antidetonante ((MON+RON)/2), sendo determinados num equipamento IROX 2000.
- d) Densidade aparente em g/cm³ pelo IROX 2000.
- e) Determinação do teor de enxofre por um EDX 700



FIGURA 3.6. Equipamento IROX 2000 utilizado para obter a octanagem, curva de destilação e densidade do C5+.

3.5. Testes catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados à baixa pressão (cerca de 1 atm) em um micro-reator catalítico diferencial de leito fixo com fluxo contínuo tipo PFR (Plug Flow Reactor). O reator, um tubo de quartzo, apresenta dimensões de 15 cm de comprimento por 1,5 cm de diâmetro. Para cada amostra de catalisador (HZSM-5 e HY) foi usada uma massa de 0,4 g.

Inicialmente, a amostra de catalisador foi ativada antes da reação com fluxo de nitrogênio a 20 mL/min., durante 2 horas a 450 °C. Após a ativação do catalisador, os vapores do C5+, foram arrastados por nitrogênio pela linha de fluxo do saturador até alcançar o micro-reator onde ocorreu a reação. Microrreatores como este tem sido utilizados também para processamento de hidrocarbonetos (Araújo e Medeiros, 1996), conversão catalítica de metanol (Araújo e Souza, 1996) e isomerização de m-xileno (Araújo e Souza, 1997). Foi utilizado o catalisador na forma pulverizada de modo a inibir os efeitos provenientes da transferência de massa e se trabalhar em regime químico. Desta maneira também foram feitas as seguintes suposições acerca do reator:

- a) Reação isotérmica em leito fixo;
- b) Fase vapor em estado de gás ideal (alta temperatura e baixa pressão);
- c) Escoamento em fluxo pistonado;
- d) Porosidade uniforme;
- e) Vazão mássica constante;

No caso em estudo foram selecionadas como variáveis de entrada o tipo de catalisador, a temperatura e a razão W/F (que engloba tanto o fluxo quanto a massa de catalisador). Foi utilizado um planejamento experimental fatorial 3×4, onde para cada material zeolítico se realizaram ensaios fixando a temperatura e variando o fluxo. O reator operou com velocidades W/F de 5 a 17 g_{cat}/h/mol e temperaturas no leito variando de 350 a 450 °C e com razão reagente inerte de 1,6.

As vazões volumétricas foram medidas à saída do reator por um medidor digital de fluxo modelo ADM 1000 (Micronal) para posteriormente serem convertidas em vazões molares. Com a operação à baixa pressão e relativamente alta temperatura, considerou-se que os vapores afluentes do reator se comportam no estado de gás ideal, sendo o volume de 1 mol

de gás sendo bem representado pela equação de estado dos gases ideais. Dessa maneira, as vazões molares foram calculadas pela seguinte equação (3.1)

$$F = \frac{Q \cdot P}{R \cdot T} \quad (3.1)$$

Onde : Q é a vazão volumétrica (L/h)

P é a pressão do sistema (atm)

T é a temperatura do saturador (K)

R é a constante universal dos gases (0,082 atm/L/mol/K)

Os produtos efluentes do reator, uma mistura de hidrocarbonetos de C2 a C4, além do reagente não consumido, foram coletados por uma microsseringa “*gas tight*” especial para coleta de gases, e em seguida foram injetados no cromatógrafo acoplado ao espectrometro de massa (GC/MS - QP 5000, Shimadzu). A análise foi realizada utilizando-se uma coluna capilar da Chromopack CP-Al₂O₃/KCl de 50 m de comprimento e 0,32 mm de diâmetro. O cromatógrafo operou nas seguintes condições: temperatura da coluna = 100 °C; temperatura da interface = 200 °C e temperatura do injetor = 200 °C. O gás de arraste utilizado foi Hélio de alta pureza. O Esquema simplificado do micro-reator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo é mostrado na Figura 3.7.

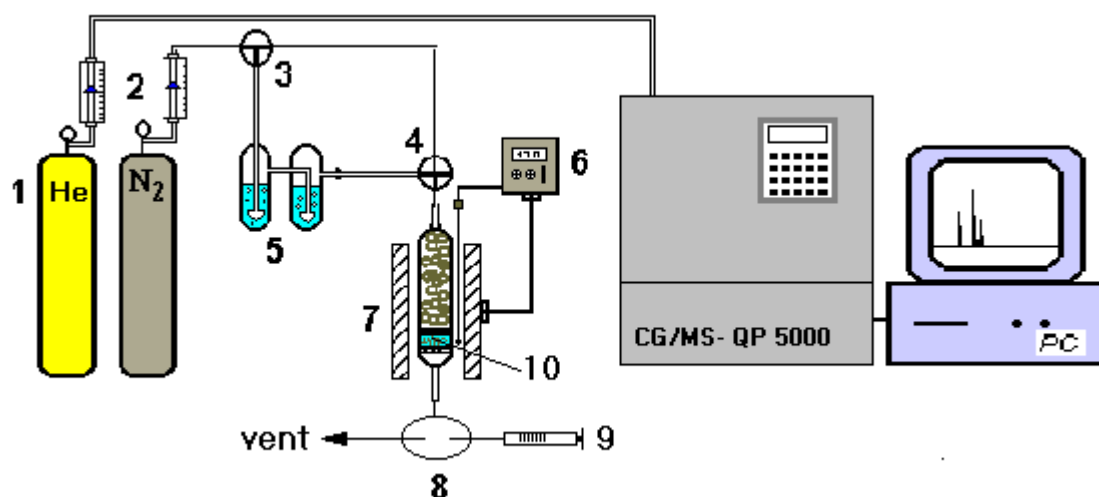


FIGURA 3.7. Esquema do micro-reator catalítico a leito fixo com fluxo contínuo, Onde: 1- gases para o processo, 2- medidor de fluxo, 3, 4- válvulas de três vias, 5- saturador, 6- pirômetro, 7- forno, 8- reator com catalisador, 9- microsseringa, 10- leito catalítico.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4. Resultados e discussões

4.1. Caracterização físico-química das amostras

Foram utilizadas basicamente três técnicas físico-químicas de análise para caracterizar as zeólitas ZSM-5 e Y. As técnicas empregadas foram: difração de raios-x, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise química via espectrofotometria de absorção atômica.

4.1.1. Difração de raios-X

O difratograma de raios-X da zeólita NaZSM-5 sintetizada, é mostrado na figura 4.1. Os valores dos ângulos de difração (em graus), das distâncias interplanares (em Å), e das intensidades relativas (I/I_0), para a zeólita foram consistentes com a estrutura MFI, de acordo com dados da literatura (Meier *et alli*, 1996).

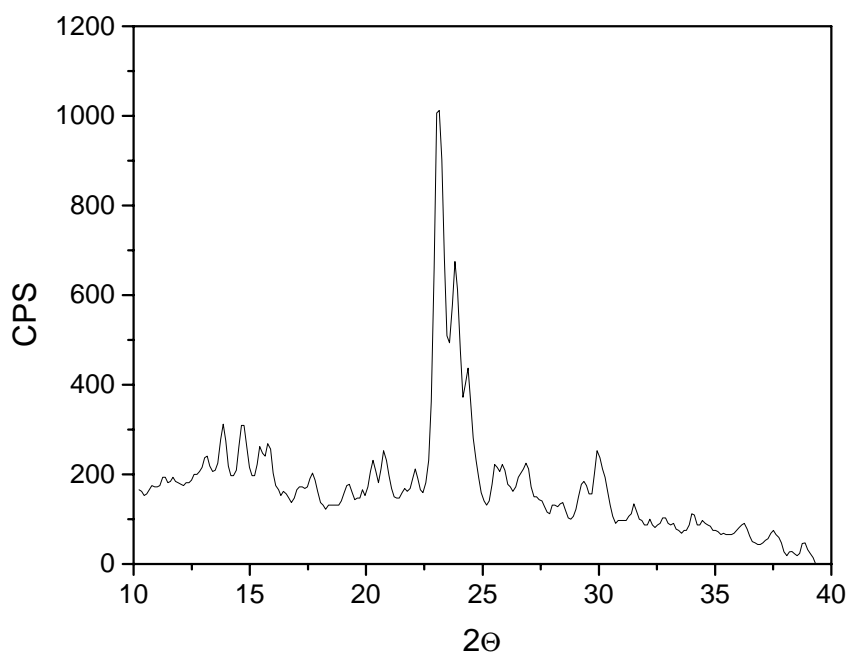


FIGURA 4.1. Difratograma de raios-X da zeólita NaZSM-5.

Os dados de difração de raios-X do material sintetizado indicaram a presença da fase cristalina pura da zeólita ZSM-5. Os resultados obtidos foram comparados com dados da literatura, e se mostraram consistentes com a simetria ortorrômbica. Particularmente, a linha do difratograma de raios-X à distância interplanar de 3,85 Å é fortemente resolvida em um dublete, com intensidade relativa máxima ($I/I_0=100$). Nas distâncias interplanares de 14,75 e 15,47 Å, os valores das intensidades das linhas do difratograma foram superiores aos da literatura. Isso pode ser atribuído à razão Si/Al na cela unitária, obtida experimentalmente, ser em torno de 17,8, mostrando que o parâmetro de intensidade relativa na difração de raios-X variam com o conteúdo de Al na zeólita, como verificado por outros autores (Wu *et alli*, , 1979; Nakamoto e Kakamashi, 1981). A tabela 4.1 mostra os valores experimentais em comparação com os valores da literatura.

TABELA 4.1. Dados relativos a difração de raios-X da zeólita NaZSM-5: a) literatura e b) NaZSM-5 sintetizada neste trabalho.

(a) (Meier <i>et alli</i> , 1996)			(b)		
2 θ	d(Å)	100*(I/I ₀)	2 θ	d(Å)	100*(I/I ₀)
11,90	7,43	5,5	11,9	7,43	9,3
14,80	5,98	28,5	14,78	5,99	11,0
15,47	5,62	24,1	15,51	5,71	10,8
17,20	5,14	7,2	17,26	5,13	2,7
19,24	4,61	16,0	19,24	4,61	7,0
20,90	4,25	22,9	20,87	4,25	8,3
22,20	4,00	7,3	22,18	4,00	7,2
23,10	3,85	100,0	23,10	3,85	100,0
23,25	2,82	56,0	23,26	3,82	78,4
24,00	3,70	38,0	23,91	3,72	53,7
25,90	3,44	13,1	25,89	3,44	13,1
29,25	3,05	15,7	29,25	3,05	11,8
29,98	2,96	9,2	30,00	2,97	9,3

Para a Zeólita NaY, os dados dos ângulos 2θ , distancias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I_0) são apresentados na tabela 4.2. Os valores experimentais foram comparados com os da literatura (Meier *et alli*, 1996), confirmando assim a fase cristalina da zeólita Y. Como pode ser observado na figura 4.2, a linha do difratograma de raios-X da zeólita NaY próximo à distância interplanar a cerca 14,4 Å (6,14 graus), é resolvida em um singlete, com intensidade relativa máxima ($I/I_0 = 1$).

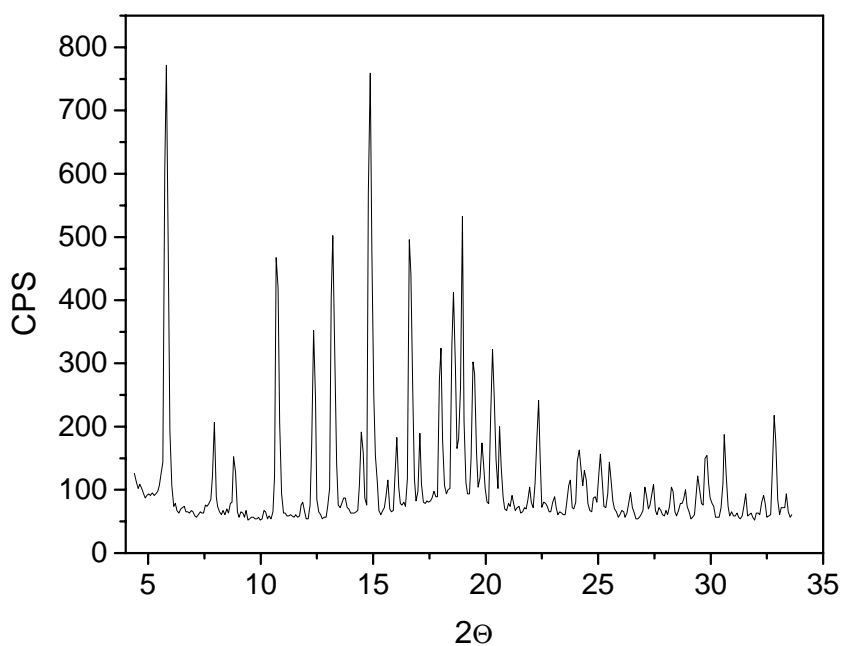


FIGURA 4.2. Difratograma de raios-X da zeólita NaY.

TABELA 4.2. Dados relativos a difração de raios-X da zeólita NaY: a) literatura e b) NaY usada neste trabalho.

(a) (Meier <i>et alli</i> , 1996)			(b)		
2 θ	D(Å)	100*(I/I ₀)	2 θ	d(Å)	100*(I/I ₀)
6,19	14,29	100	6,14	14,38	100,0
10,14	8,75	29	10,08	8,77	21,2
11,92	7,46	24	11,82	7,48	18,6
15,75	5,68	44	15,58	5,68	62,0
18,89	4,76	23	18,60	4,77	36,1
20,61	4,38	35	20,26	4,38	59,6
23,22	3,91	12	22,72	3,91	20,9
24,14	3,77	47	23,56	3,77	54,1
25,58	3,57	4	24,88	3,58	10,2
26,38	3,47	9	25,68	3,47	18,8
27,76	3,31	37	26,96	3,31	69,4
28,60	3,22	8	27,68	3,22	19,6
30,69	3,02	16	29,54	3,02	35,2
31,87	2,92	21	30,64	2,92	48,8
32,62	2,86	48	31,30	2,86	96,2
33,82	2,77	20	32,34	2,77	35,5
34,53	2,72	7	32,98	2,71	15,2
35,73	2,64	19	33,98	2,64	32,7
36,37	2,60	11	34,56	2,59	22,3

4.1.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

O espectro de infravermelho na região de 1400 a 400 cm^{-1} , para a zeólita Na-ZSM-5 é mostrado na figura 4.3. A banda larga na região de 1200-1100 cm^{-1} é devida a um estiramento assimétrico observado em 1320 cm^{-1} na zeólita ZSM-5. Este deslocamento de frequência deve ser provocado pelo alto teor de sílica ou pela presença de anéis de 5 membros (Coudurier *et alli*, 1982). De acordo com Flanigen (1974), as vibrações nas regiões próximas a 1100, 700 e 450 cm^{-1} são devidas aos tetraedros SiO_4 e AlO_4 , e são também observadas em sílica ou quartzo. A banda de absorção devida aos tetraedros e seus modos vibracionais na estrutura, aparecem na região de 650-550 cm^{-1} , as quais são características para todas as zeólitas e muitos silicatos (Zhao *et alli*, 1993). As das frequências vibracionais observadas e atribuições feitas para o espectro na região do infravermelho são apresentados na tabela 4.3.

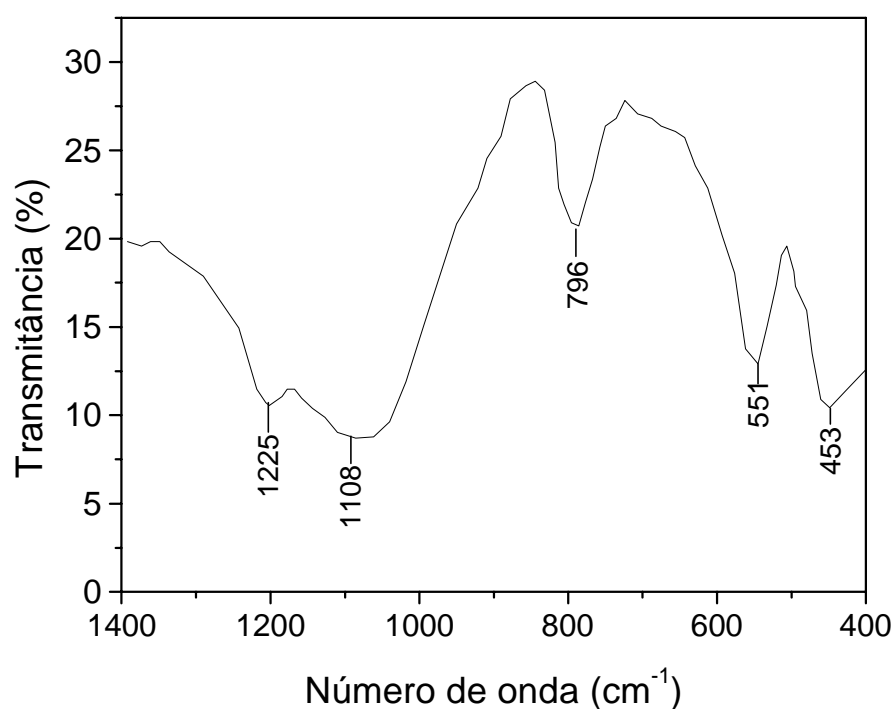


FIGURA 4.3. Espectro na região do infravermelho da zeólita NaZSM-5.

TABELA 4.3. Dados relativos das frequências vibracionais observadas e atribuições feitas para o espectro na região do infravermelho da zeólita NaZSM-5

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuições
1225	Estiramento Si-O assimétrico
1050 – 1150	Estiramento assimétrico devido ao tetraedro T-O ₄ (T= Si, Al).
796	Estiramento simétrico devido às ligações T-O (T = Si, Al) do encadeamento externo.
551	Distorções devido aos anéis de 5 membros
453	Deformação da ligação Si-O

Para a zeólita Y, o espectro de absorção na região do infravermelho na região de 1300 a 300 cm⁻¹ é uma importante ferramenta para indicar suas características estruturais (figura 4.4). As bandas nesta região são devidas as vibrações TO (T = Si, Al) sensíveis à estrutura (ligações externas), e vibrações insensíveis à estrutura (ligações internas). As faixas das regiões espectrais são: 1250 a 950 cm⁻¹ (estiramento assimétrico), 950 a 650 cm⁻¹ (estiramento simétrico), 650 a 520 cm⁻¹ (anel duplo), 520 a 420 cm⁻¹ (deformação angular), e 420 a 300 cm⁻¹ (abertura do poro), conforme mostrado na tabela 4.4.

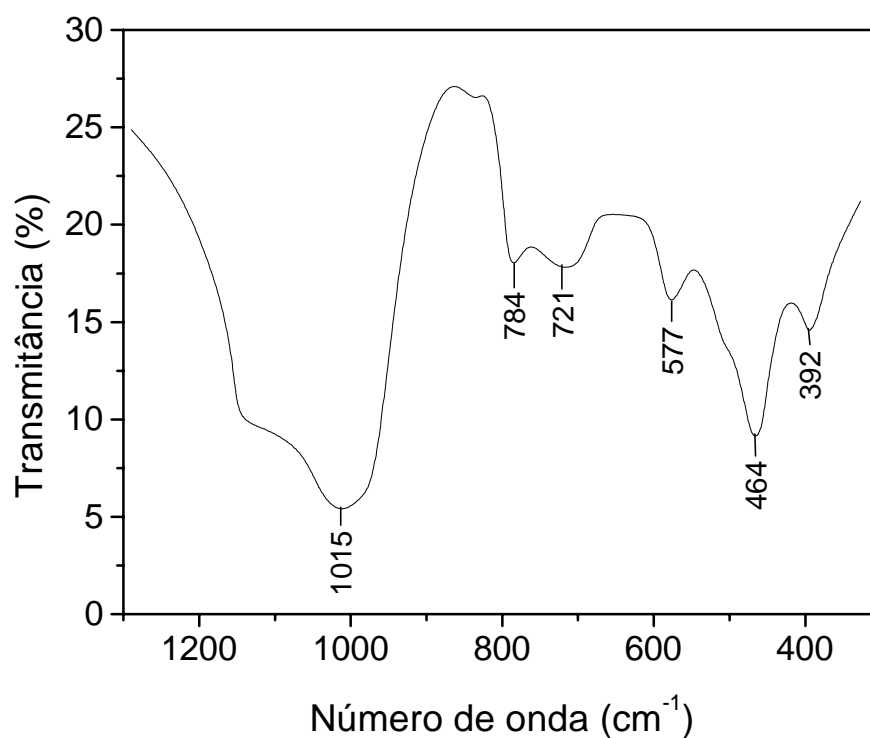


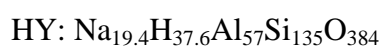
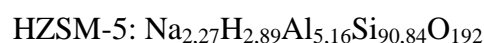
FIGURA 4.4. Espectro na região do infravermelho da zeólita NaY.

TABELA 4.4. Dados relativos das frequências vibracionais observadas e atribuições feitas para o espectro na região do infravermelho da zeólita NaY

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuições
1250 - 950	Estiramento Si-O assimétrico
950 – 650	Estiramento simétrico devido às ligações T-O (T = Si, Al) do encadeamento externo
650 – 520	anel duplo
520 – 420	Deformação angular
420 – 300	abertura do poro

4.1.3. Análise química via espectrofotometria de absorção atômica

A composição química das zeólitas ZSM-5 e Y foram determinadas a partir de resultados das análises do alumínio e do sódio, por espectrofotometria de absorção atômica e emissão de chama. O resultado dessa análise apontou as seguintes fórmulas químicas:



Com razões Si/Al e Al/Na iguais a 17,60 e 2,27 para a HZSM-5 e para a HY, razões Si/Al e Al/Na iguais a 2,36 e 2,93, respectivamente.

4.1.4 – Determinação da acidez por termogravimetria

A acidez é um propriedade que pode ser definida como o número de centros ácidos presentes no material por unidade de massa da amostra. Neste trabalho as medidas de acidez

das amostras de zeólitas HZSM-5 e HY foram obtidas por adsorção de n-butilamina e servirão como mais um parâmetro para avaliar o comportamento dessas zeólitas frente a reação de craqueamento catalítico de C5+. A técnica se baseia em determinar a quantidade de amina que foi perdida a cada evento de termodessorção e dividir pela massa final de catalisador como descrito no item 2.4.3.

As curvas termogravimétricas da termodessorção de n-butilamina são mostradas nas figuras 4.5 e 4.6 para a zeólita HZSM-5 e HY, respectivamente. Nesses gráficos podemos observar basicamente a ocorrência de três estágios de perda de massa os quais foram atribuídos a:

- a) Dessorção de água intra e inter cristalina e da n-butilamina adsorvida nos centros ácidos fracos (Araújo, 1992).
- b) Dessorção de n-butilamina quimiossorvida aos centros ácidos de força média (Araújo, 1992; Silva, 1999).
- c) Saída de buteno e amônia (devido a reação de decomposição da n-butilamina sobre os centros ácidos fortes) (Araújo, 1993; Silva, 1999).

Os dados relativos a cada estágio de perda de massa durante a remoção da n-butilamina são apresentados na tabela 4.5, onde se observa nitidamente que a zeólita HY apresenta uma maior capacidade de adsorção (cerca de 20 %) que a HZSM-5 (cerca de 11,5 %), este fato talvez esteja relacionado com a natureza e força dos centros ácidos presentes na superfície do sólido, bem como a maior acessibilidade característica da estrutura porosa da zeólita Y em comparação com a ZSM-5.

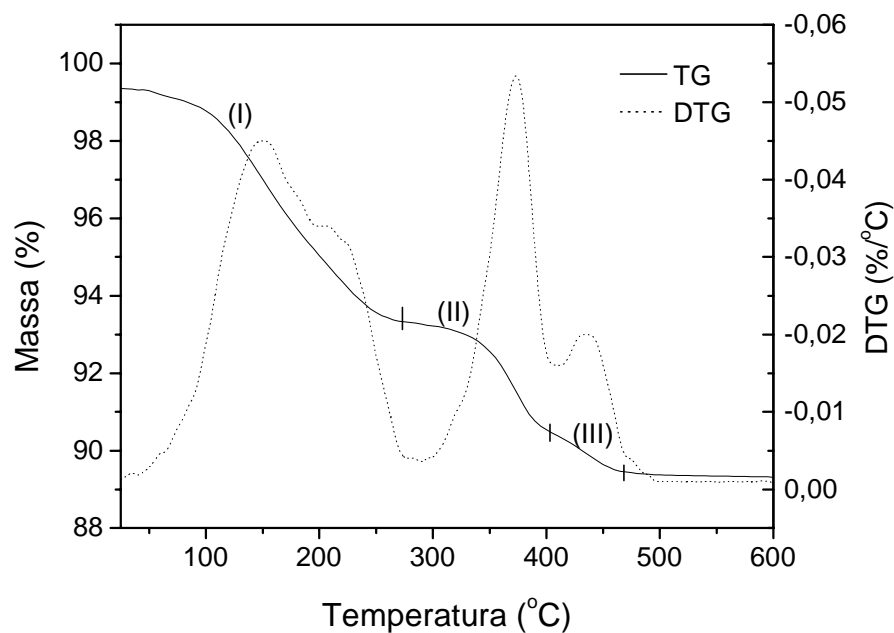


FIGURA 4.5. Curvas TG/DTG mostrando a termodessorção de n-butilamina sobre a zeólita HZSM-5

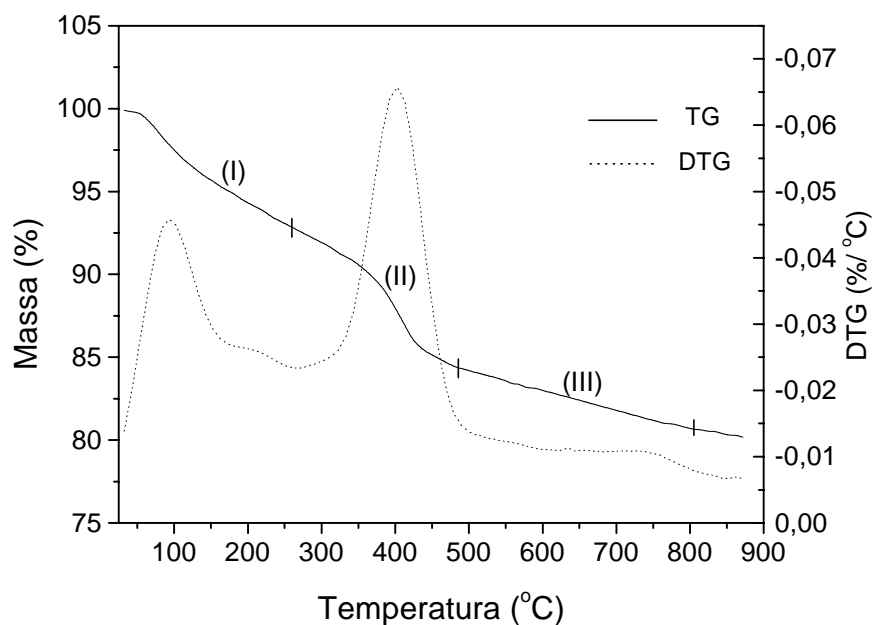


FIGURA 4.6. Curvas TG/DTG mostrando a termodessorção de n-butilamina sobre a zeólita HY

TABELA 4.5. Faixas de temperatura e suas respectivas perdas de massa obtidas a partir das curvas TG/DTG, para a termodessorção de n-butilamina.

Amostra	Faixa de Temperatura (°C)			Perda de Massa (%)		
	(I)	(II)	(III)	(I)	(II)	(III)
HZSM-5	25-253	253-403	403-468	7,66	2,79	1,09
HY	25-262	262-490	490-804	7,22	8,45	3,96

Os dados referentes apresentados na tabela 4.5, foram usados para calcular as quantidades de n-butilamina retida nos estágios II e III por massa de catalisador. Estes estágios são importantes por se tratarem das perdas referentes aos centros ácidos médios e fortes, responsáveis pela maior parte das reações de craqueamento (Kuehne *et alli*, 1997; Narayanan *et alli*, 1996). Estes valores são apresentados na tabela 4.6 e podem ser calculados pela fórmula 4.1

$$A = \frac{1000.P.M_o}{M.M_F} \quad (4.1)$$

Onde : A = acidez (mmol/g)

P = Perda de massa no evento

M_O = Massa inicial de amostra (g)

M_F = Massa final de amostra (g)

M = Massa molecular da n-butilamina (73 g/mol)

TABELA 4.6. Densidade dos centros ácidos das amostras, obtidos através da dessorção de n- butilamina por termogravimétrica (TG/DTG).

Zeólita	Centros Ácidos (mmol/g _{cat.})		
	Médios (M)	Fortes (F)	Total
HZSM-5	0,419	0,164	0,583
HY	1,440	0,675	2,115

4.1.5. Caracterização físico-química do C5+

4.1.5.1. Cromatografia gasosa

A determinação da composição química da mistura C5+ em massa, fornecida pelo polo petroquímico de Guamaré (PETROBRAS S/A) foi realizada por cromatografia em fase gasosa em um CG/MS QP5000 da Shimadzu. A análise por cromatografia permitiu determinar a composição em termos de fração mássica (tabela 4.7) dos hidrocarbonetos presentes na mistura de C5+. A figura 4.7 mostra o cromatograma típico da amostra de C5+ coletada.

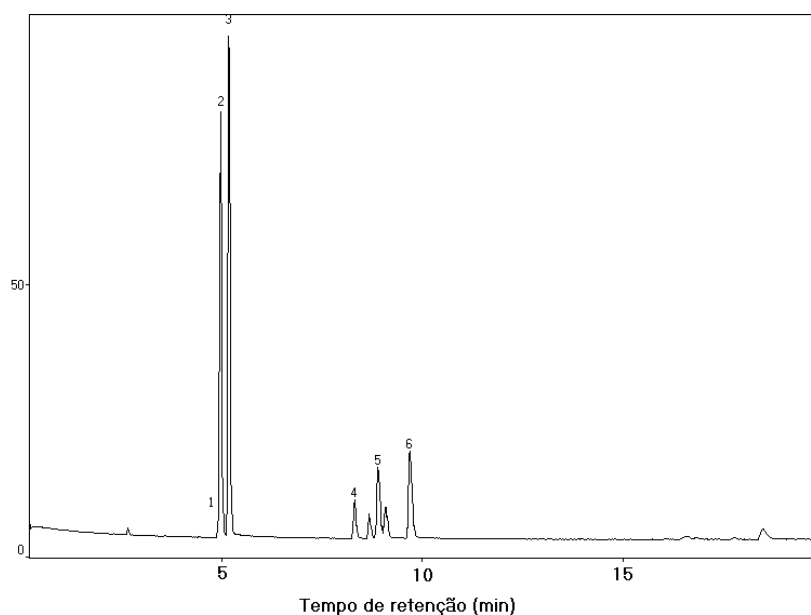


FIGURA 4.7. Cromatograma referente à análise de C5+ (1 = Ciclopentano; 2 = 2-Metil Butano; 3 = Pentano; 4 = Ciclobutano; 5 = 2-Metil Pentano e 6 = n-Hexano).

TABELA 4.7. Frações mássicas dos hidrocarbonetos presentes na mistura C5+

Componente N ^o	Nome	% mássica	Massa molar (g/mol)
1	Ciclopentano	2,76	70
2	2-metil butano	30,51	72
3	Pentano	40,39	72
4	Ciclobutano	3,58	56
5	2-metil pentano	9,37	86
6	n-hexano	12,39	86

* Obs: Massa molecular média: 74,20 g/mol

4.1.5.2 – Índice de octanagem, curva de destilação, densidade e teor de enxofre

O equipamento utilizado para se obter a octanagem, curva de destilação e densidade do C5+ foi um IROX 2000 da Grabner Instruments. O equipamento é dotado de um espectrofotômetro de absorção na região do infravermelho, o qual faz a leitura das respectivas bandas de absorção dos compostos oxigenados (método ASTM D 5845), olefinas e aromáticos (método ASTM D 6277), sendo que os hidrocarbonetos saturados (alcanos) são obtidos indiretamente por diferença. A calibração é feita com padrões de hexano e dodecano, e uma vez feita garante uma ampla faixa de análise de compostos como alcanos, alcenos, aromáticos e álcoois. A determinação das propriedades é feita por modelos matemáticos complexos residentes nos circuitos do equipamento. A tabela 4.8, mostra os valores dessas propriedades obtidas para o C5+.

Na análise para determinação do teor de enxofre foi utilizado um equipamento EDX 8+00 (Energy Dispersive X-Ray). Este equipamento é muito sensível e está calibrado para detectar numa faixa de 50 a 1000 ppm de enxofre numa determinada amostra. Os resultados dessa análise confirmaram que não há a presença de enxofre na amostra. Este fato caracteriza que o C5+ é uma carga limpa, logo os seus produtos de craqueamento também serão isentos de enxofre e não oferecerão assim riscos para o meio ambiente.

TABELA 4.8. Propriedades físicas da fração de petróleo C5+.

Propriedade	Valor
Octanagem	
MON	78,8
RON	85,0
(MON+RON)/2	81,9
Curva de Destilação	
PIE	34,3
T10	52,6
T50	81,4
T90	160,5
PFE	190,9
Densidade (g/cm³)	
0,6917	
Teor de enxofre (ppm)	
Não foi detectado a presença de enxofre	

4.2. Parâmetros operacionais do reator

4.2.1. Ajuste da vazão do gás de arraste

Foi usado como gás de arraste (inerte) o nitrogênio. O C5+ foi saturado à várias velocidades de passagem pelo reator. Durante essa operação, o saturador era mantido a uma temperatura constante de 27 °C (temperatura da sala condicionada). A figura 4.8 mostra como variou a composição do gás de arraste em relação a mistura de hidrocarbonetos (C5+) em função do fluxo volumétrico.

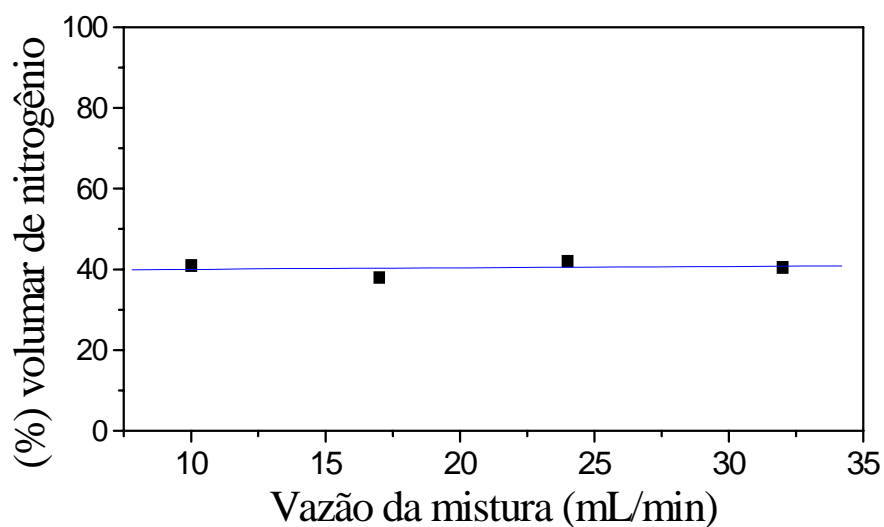


FIGURA 4.8. Fração volumétrica de nitrogênio em função do fluxo da mistura.

Dessa maneira, pode-se observar que a composição volumétrica de nitrogênio se manteve praticamente constante em torno de 40 %, assim foi considerado que para todos os experimentos a uma temperatura constante de saturação a composição da carga se manteve constante, caracterizando uma razão molar reagente/inerte de 1,5 com desvio padrão de 1,25 % . A obtenção de uma concentração constante de C5+ chegando ao leito catalítico é importante irá padronizar os experimentos, tornando-os comparativos, principalmente quando se deseja fazer algum tipo de estudo cinético. A tabela 4.9 mostra a composições molares e mássicas da carga.

TABELA 4.9. Composições volumétrica e mássica da carga de reagentes/inerte

Componente	Fração mássica (%)	Fração molar (%)
Nitrogênio	20,1	40,0
Ciclopentano	1,43	1,13
2-metil-butano	24,31	18,64
Pentano	34,10	26,10
Ciclobutano	2,54	2,51
2-metil-pentano	7,51	4,84
Hexano	9,96	6,40

4.3 - Reações de craqueamento

4.3.1 – Craqueamento térmico

Para avaliar o comportamento da mistura na forma gasosa de C5+ frente ao craqueamento térmico, foi purgada uma amostra com fluxo de nitrogênio de 20 mL/min, para que passa-se pelo reator aquecido previamente a 450 °C sem a presença de catalisador, tal procedimento comprovou que nesta temperatura (máxima usada) não haveria quebra das ligações C-C em função do calor. Podemos visualizar isso no cromatograma da figura 4.9.

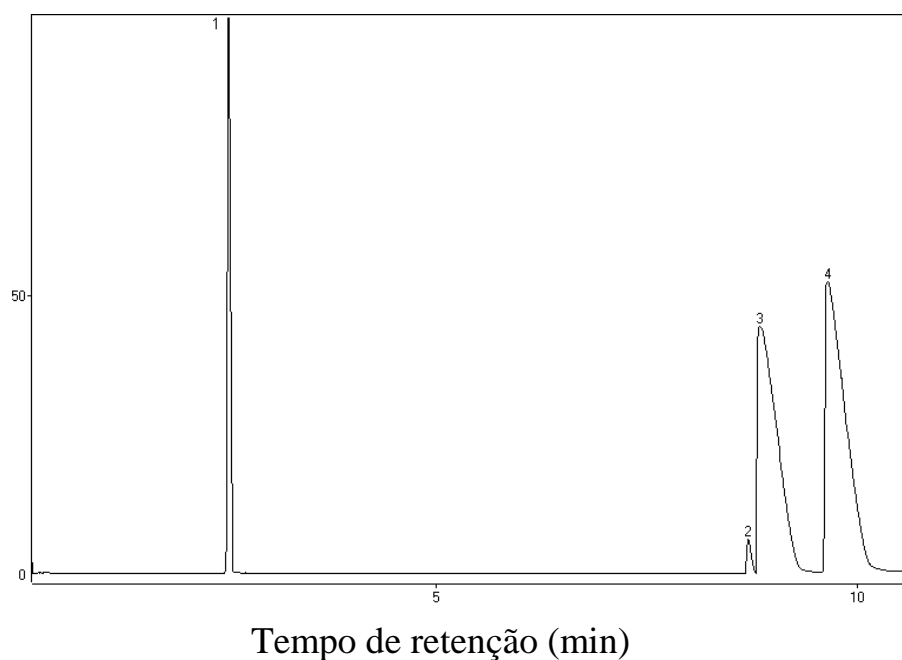


FIGURA 4.9. Reagentes purgados com N₂ pelo reator sem catalisador a 450 °C. 1 = nitrogênio; 2 = ciclopentano; 3 = 2-metil butano e 4 = n-pentano.

4.3.2 – Craqueamento catalítico

4.3.2.1 – Atividade catalítica

A análise química via GC/MS, mostrou que as principais frações do C5+ são o pentano e 2-metil-butano, ambos com a fórmula (C_5H_{12}). Estes e os outros hidrocarbonetos sofreram craqueamento para frações mais leves, na faixa de C2 a C4. Dessa forma foram identificados os seguintes produtos reacionais: etano, eteno, propano, propeno, butano e isobutano. Esses produtos podem ser visualizados nas figuras 4.10 e 4.11, onde são apresentados os cromatogramas típicos da reação de craqueamento.

As tabelas 4.10 e 4.11 mostram a conversão total do C5+ em fração mássica, em função da temperatura ($^{\circ}C$) e W/F (g/mol.h) para as zeólitas HZSM-5 e HY, respectivamente:

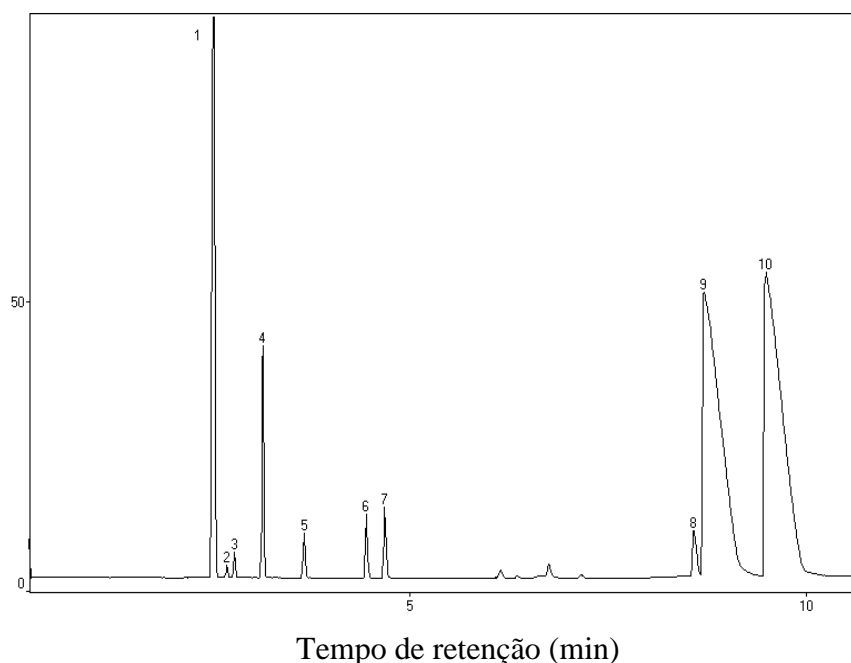


FIGURA 4.10. Produtos típicos da reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HZSM-5 a $400^{\circ}C$ e W/F = 6,9 g.h/mol. 1 = nitrogênio; 2 = etano; 3 = eteno, 4 = propano, 5 = propeno, 6 = isobutano, 7 = butano, 8 = ciclopentano, 9 = 2- metil-butano e 10 = pentano.

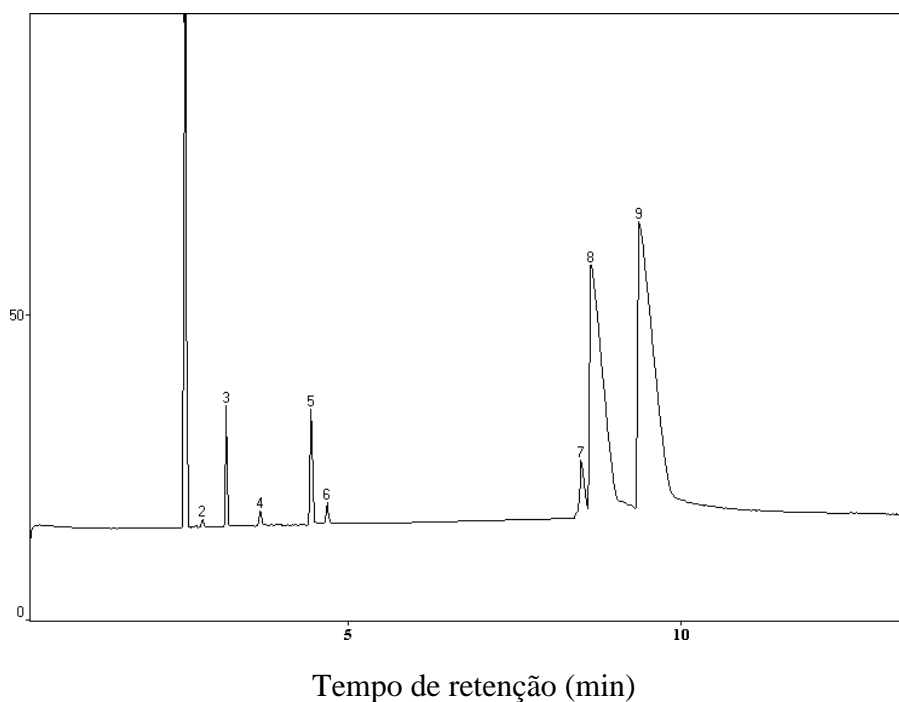


FIGURA 4.11. Produtos típicos da reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HY a 400 °C e W/F = 6,9 g.h/mol. 1 = nitrogênio; 2 = eteno; 3 = propano, 4 = propeno, 5 = isobutano, 6 = butano, 7 = ciclopentano, 8 = 2- metil-butano e 9 = pentano.

TABELA 4.10. Dados de processo referentes a carga do reator e conversão à diversas temperaturas para o craqueamento de C5+ sobre a zeólita H-ZSM-5

Temperatura (°C)	Conversão (%)	W (g)	F (mol/h)	W/F (g.h/mol)
350	12,81	0,4	0,0241	16,56
350	11,23	0,4	0,0410	9,74
350	11,10	0,4	0,0579	6,9
350	10,24	0,4	0,0728	5,18
400	45,11	0,4	0,0241	16,56
400	44,22	0,4	0,0410	9,74
400	41,55	0,4	0,0579	6,9
400	35,41	0,4	0,0728	5,18
450	74,38	0,4	0,0241	16,56
450	62,22	0,4	0,0410	9,74
450	54,43	0,4	0,0579	6,9
450	48,11	0,4	0,0728	5,18

TABELA 4.11. Dados de processo referentes a carga do reator e conversão à diversas temperaturas sobre a zeólita HY

Temperatura (°C)	Conversão (%)	W (g)	F (mol/h)	W/F (g.h/mol)
350	6,56	0,4	740,0241	16,56
350	1,359	0,4	0,0410	9,74
350	0,763	0,4	0,0579	6,9
350	Traços	0,4	0,0728	5,18
400	17,38	0,4	0,0241	16,56
400	8,17	0,4	0,0410	9,74
400	5,95	0,4	0,0579	6,9
400	4,49	0,4	0,0728	5,18
450	21,60	0,4	0,0241	16,56
450	11,36	0,4	0,0410	9,74
450	7,86	0,4	0,0579	6,9
450	5,81	0,4	0,0728	5,18

Os valores das tabelas 4.10 e 4.11 podem também ser visualizados na forma de gráficos (figuras 4.12 e 4.13). Como podemos observar, tanto para a zeólita HZSM-5, quanto para a HY, houve um aumento da conversão com o aumento da temperatura. Pode-se observar também que a conversão aumenta progressivamente quando se aumenta W/F. Este fato pode estar relacionado com o aumento do tempo contato do C5+ na superfície catalítica desses materiais.

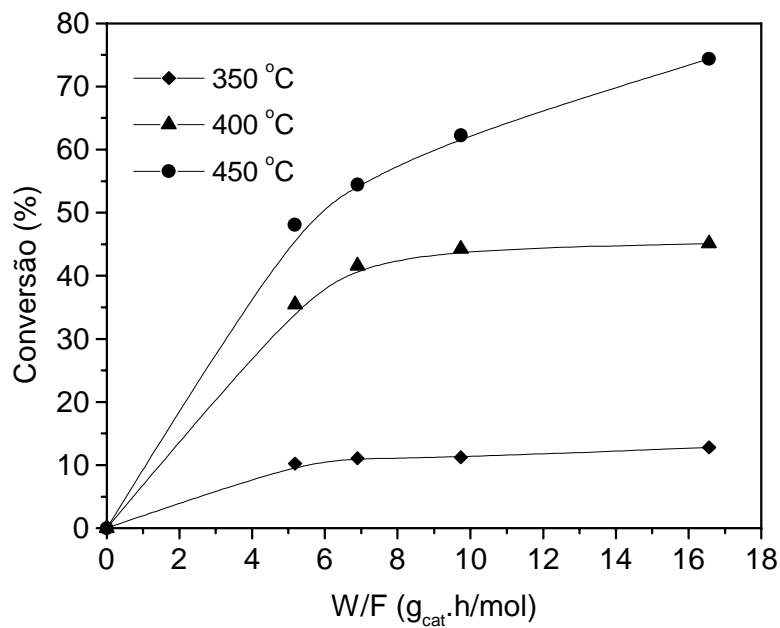


FIGURA 4.12. Conversão do C5+ em função de W/F à várias temperaturas sobre a zeólita HZSM-5.

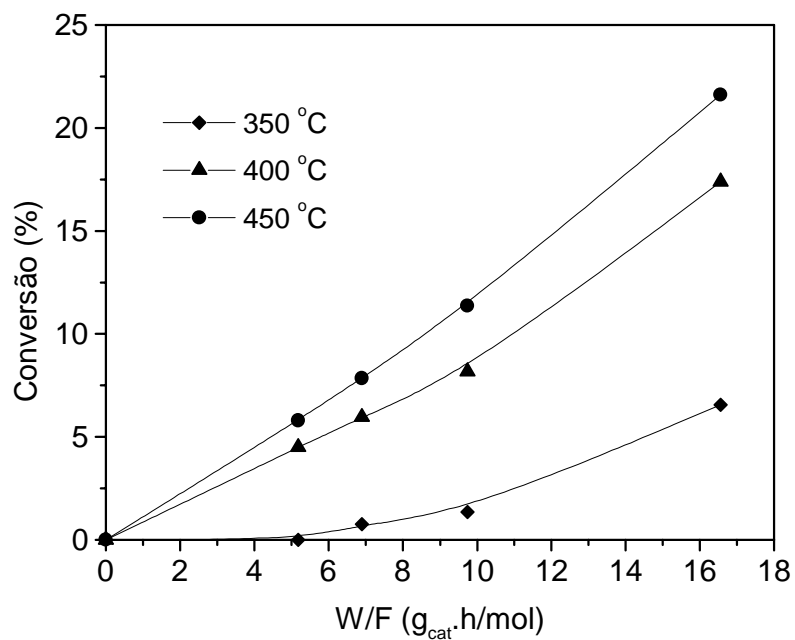


FIGURA 4.13. Conversão do C5+ em função de W/F à várias temperaturas sobre a zeólita HY.

4.3.2.2. Seletividade dos produtos

A seletividade é uma propriedade que indica a percentagem para a obtenção de um produto em relação aos demais presentes. Pode ser definida pela equação 4.2:

$$S_i = \frac{100.C_i}{X_{C5+}} \quad (4.2)$$

Onde S_i : seletividade do produto “i”.

C_i : percentagem obtida do produto “i” na mistura de produtos

X_{C5+} : conversão total do C5+

As tabelas 4.12 a 4.13 apresentam as seletividades aos principais produtos reacionais para as zeólitas HZSM-5 e HY, respectivamente.

TABELA 4.12. Seletividade (%) dos produtos em função da W/F (g.h/mol) a várias temperaturas (°C) para o craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5

Temp.	W/F	S ₁ etano	S ₂ eteno	S ₃ propano	S ₄ propeno	S ₅ isobutano	S ₆ butano
350	16,56	-	2,05	42,16	7,29	21,46	26,99
350	9,74	-	2,51	43,72	5,62	21,51	26,63
350	6,9	-	2,64	38,99	19,39	19,01	19,85
350	5,18	-	4,19	45,87	9,91	18,93	21,09
400	16,56	7,4	7,12	52,8	7,9	12,81	11,95
400	9,74	2,9	4,79	49,16	8,85	17,28	17,07
400	6,9	2,84	6,01	47,89	11,7	15,51	16,03
400	5,18	3,8	8,87	44,59	15,27	13,38	14,16
450	16,56	10,09	6,55	46,98	7,2	14,03	15,12
450	9,74	10,15	8,74	32,49	12,33	17,8	18,47
450	6,9	12,67	10,3	33,05	11,9	11,59	20,47
450	5,18	7,06	7,92	28,92	14,77	20,34	20,99

TABELA 4.13. Seletividade (%) dos produtos em função da W/F (g.h/mol) a várias temperaturas (°C) para o craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY.

Temp.	W/F	S ₁ etano	S ₂ eteno	S ₃ propano	S ₄ Propeno	S ₅ isobutano	S ₆ butano
350	16,56	-	3,48	25,23	4,87	52,54	13,92
350	9,74	-	-	24,81	8,80	46,41	20,01
350	6,9	-	-	16,18	20,59	51,49	11,76
350	5,18	-	-	-	-	-	-
400	16,56	-	2,23	28,01	1,61	52,29	15,86
400	9,74	-	2,34	34,72	2,99	49,54	10,40
400	6,9	-	2,28	35,95	5,70	47,55	8,55
400	5,18	-	-	33,43	7,05	52,45	7,12
450	16,56	3,02	8,75	28,87	3,79	37,27	18,28
450	9,74	1,86	3,25	37,02	6,88	38,88	12,09
450	6,9	-	2,71	39,63	10,01	37,91	9,72
450	5,18	-	6,75	26,83	22,53	28,26	15,77

Como podemos observar na tabela 4.12, onde são apresentados os dados de seletividade dos produtos em função da temperatura a razão W/F para a zeólita HZSM-5, houve uma maior seletividade para C3 (propano e propeno), seguido de C4 (butano e isobutano) e C2 (etano e eteno). Sobre este catalisador pode-se observar que a produção de propano foi muito sensível à variação da temperatura e pouco sensível à variação da razão W/F. Neste caso a produção de propano aumentou proporcionalmente com o aumento da temperatura, atingindo um máximo por volta de 400 °C e decrescendo em seguida. No caso dos C4 foi observado que tanto a variação na temperatura, quanto na razão W/F promovem uma variação na produção destes hidrocarbonetos. Neste caso observou-se um ligeiro aumento da seletividade com o aumento da temperatura e razão W/F.

Este fato pode estar associado as características difusionais de cada composto. O propano por ter um menor diâmetro cinético consegue se difundir com maior facilidade, tendo assim um livre percurso médio não muito dependente da geometria dos poros do catalisador e assim dependendo mais propriamente do efeito da temperatura que da velocidade espacial. Já no caso dos C4, por apresentarem maiores diâmetros cinéticos, se difundem com maior dificuldade, dependendo tanto da temperatura quanto da velocidade da velocidade espacial.

Os dados de seletividade para a zeólita HY são apresentados na tabela 4.13. Para este catalisador pode-se observar que foi obtido principalmente C4, seguido de C3 e C2. Neste caso tanto a temperatura quanto a razão W/F foram variáveis de processos importantes para a maior ou menor seletividade dos produtos.

Para uma melhor visualização dos resultados de seletividade, os dados apresentados na tabelas 4.12 e 4.13 foram levados a gráficos de barras, mostrando a seletividade para cada produto. Esses resultados podem ser visualizados nas figuras 4.14 a 4.19 (para a zeólita HZSM-5) e 4.20 a 4.25 (para a zeólita HY), onde a codificação apresentada pode ser visualizada na tabela 4.14.

TABELA 4.14. Codificação dos gráficos de barra

	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9	A10	A11	A12
T	350	350	350	350	400	400	400	400	450	450	450	450
W/F	16,56	9,54	6,9	5,18	16,56	9,54	6,9	5,18	16,56	9,54	6,9	5,18

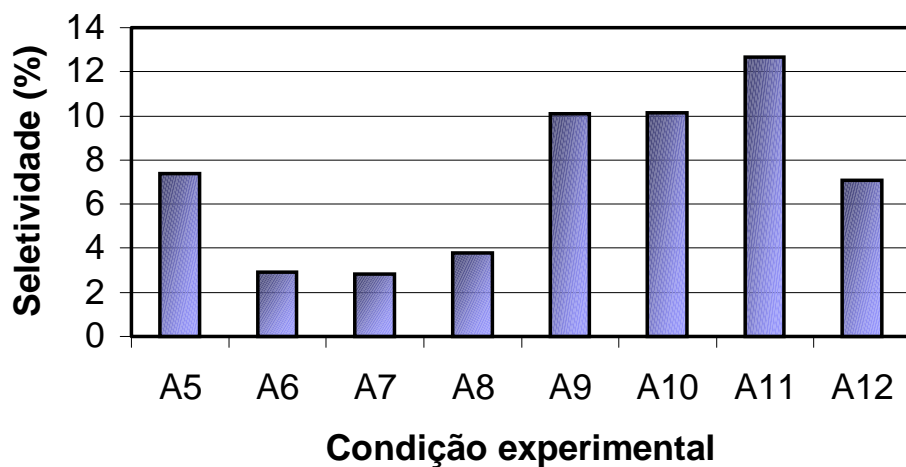


FIGURA 4.14. Seletividade ao etano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HZSM-5.

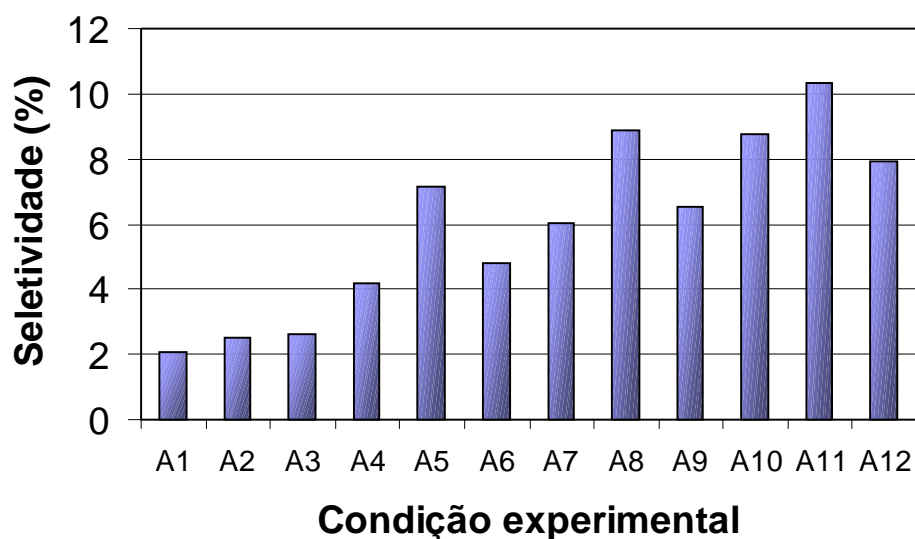


FIGURA 4.15. Seletividade ao eteno para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HZSM-5.

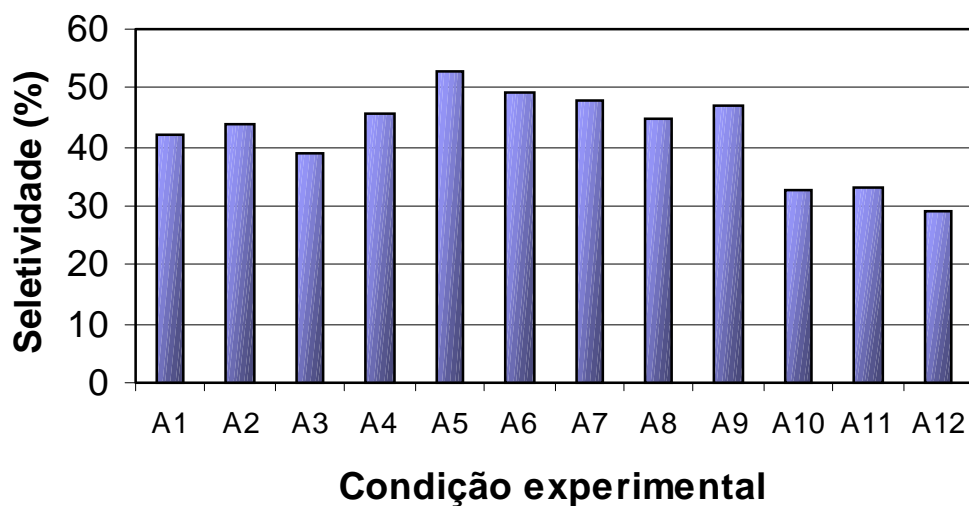


FIGURA 4.16. Seletividade ao propano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HZSM-5.

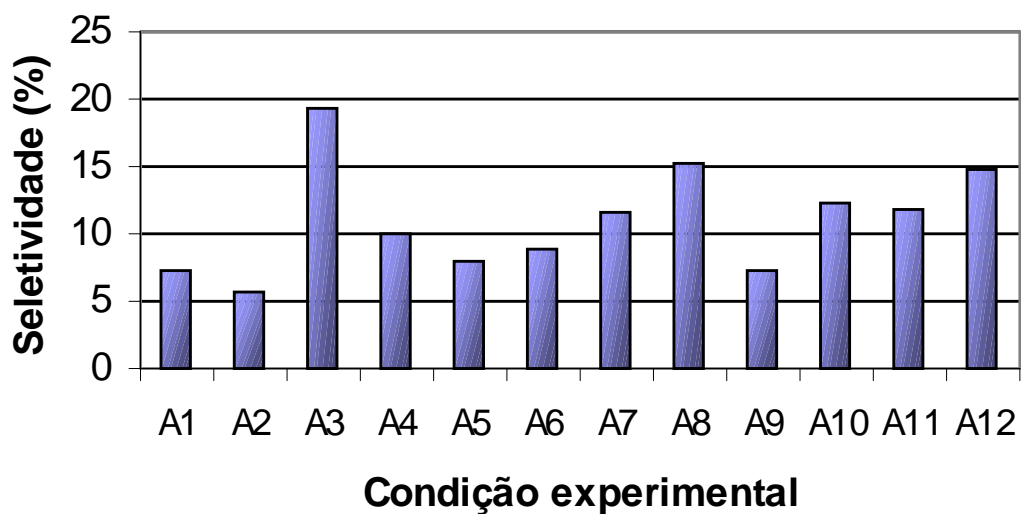


FIGURA 4.17. Seletividade ao propeno para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HZSM-5.

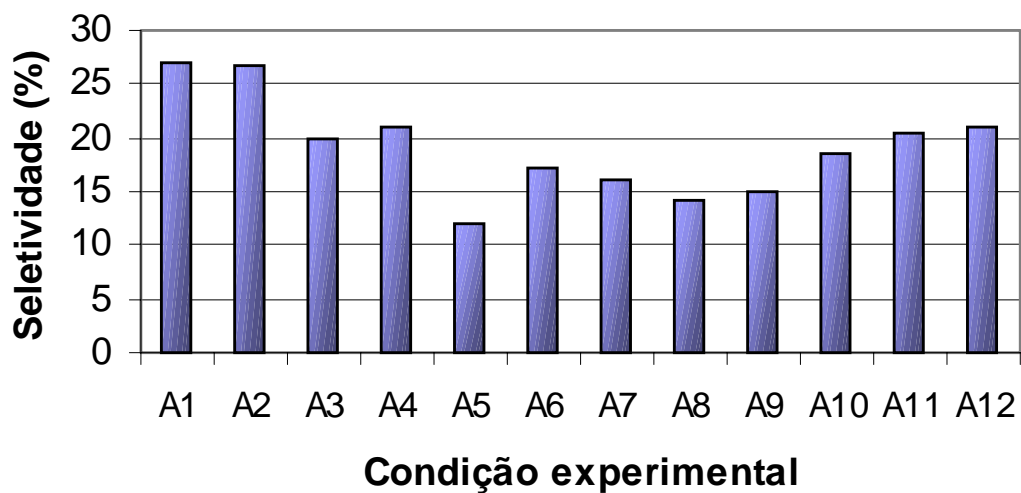


FIGURA 4.18. Seletividade ao isobutano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HZSM-5.

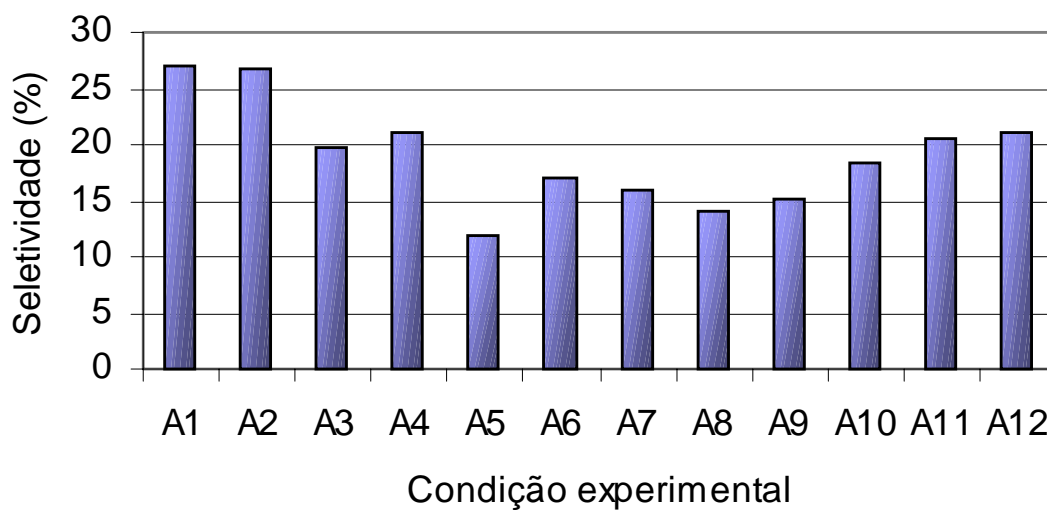


FIGURA 4.19. Seletividade ao butano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HZSM-5.

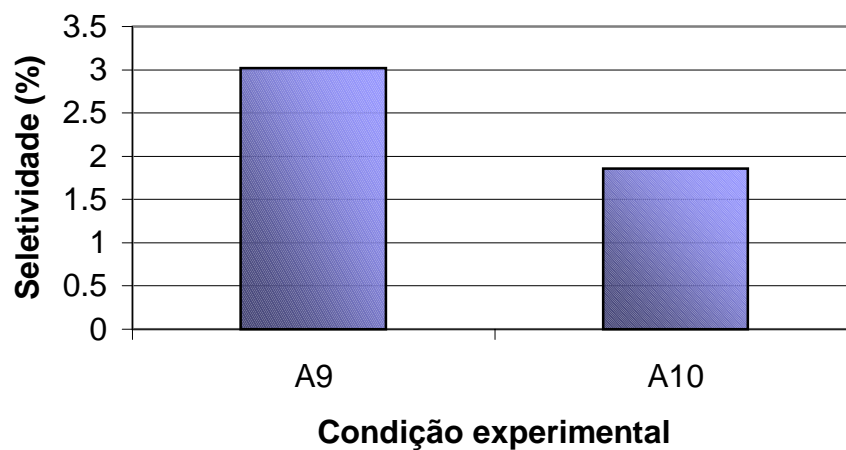


FIGURA 4.20. Seletividade ao etano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HY.

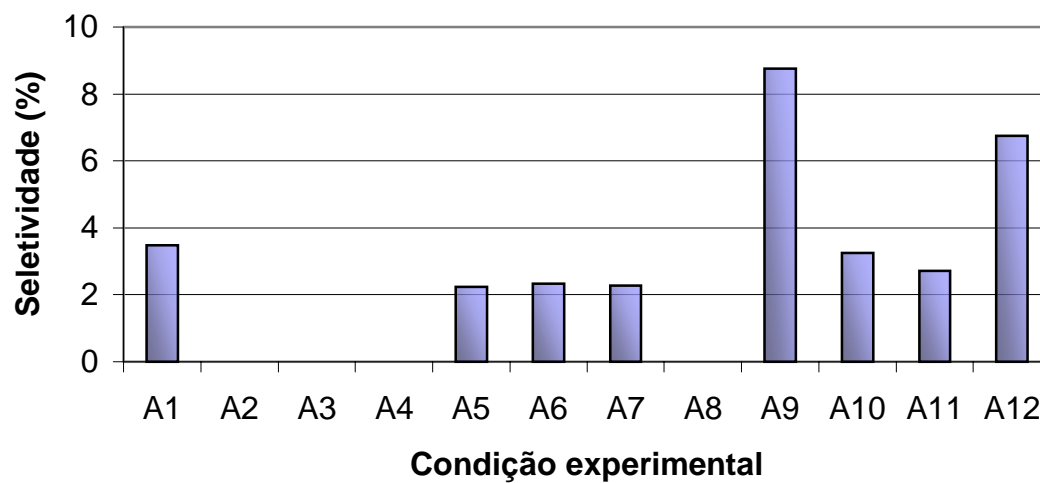


FIGURA 4.21. Seletividade ao etano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HY.

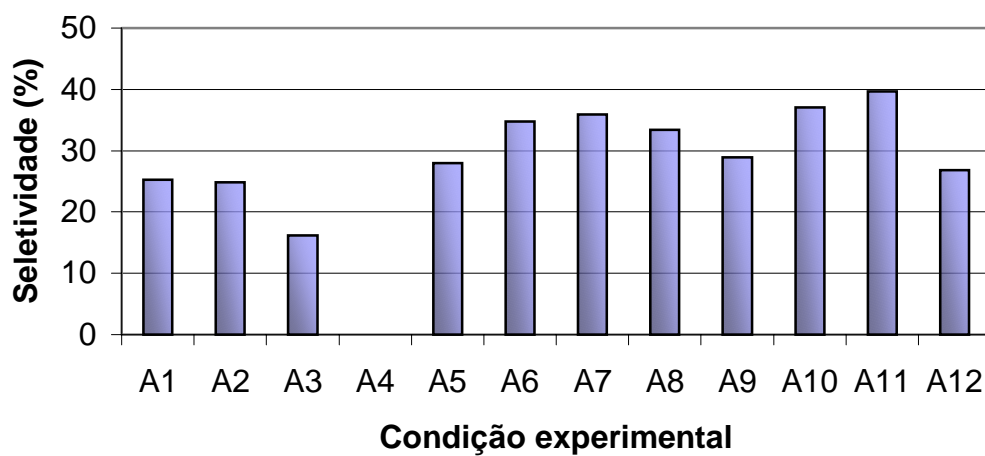


FIGURA 4.22. Seletividade ao propano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HY.

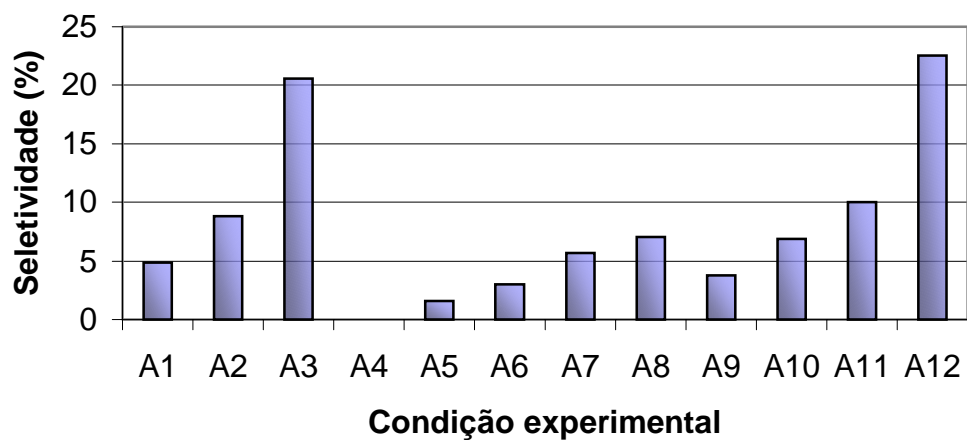


FIGURA 4.23. Seletividade ao propeno para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HY.

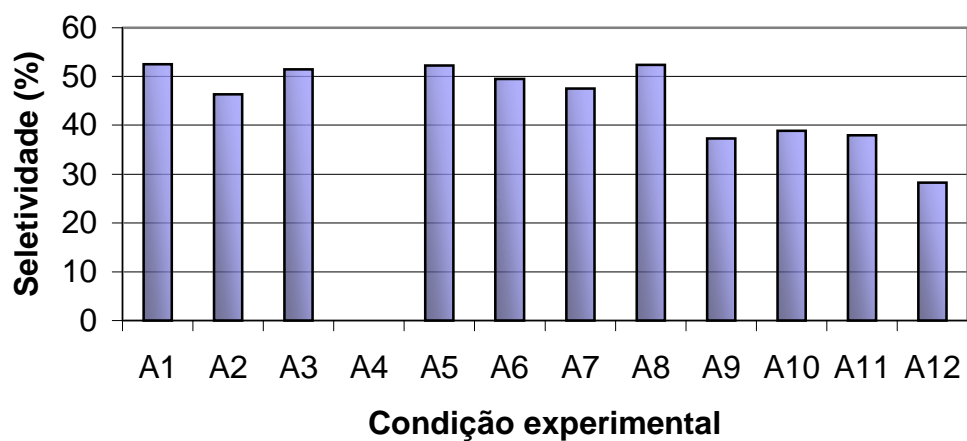


FIGURA 4.24. Seletividade ao isobutano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HY.

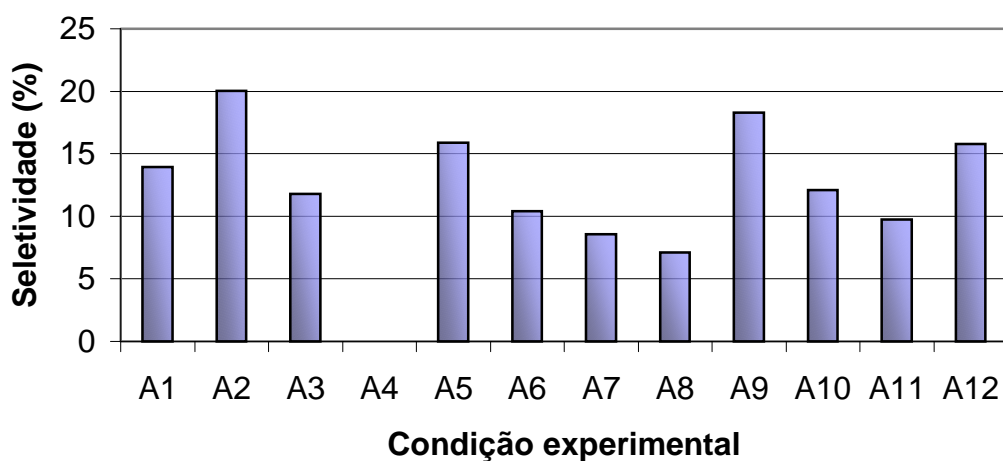


FIGURA 4.25. Seletividade ao butano para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HY.

4.4. Análise dos resultados por modelagem de superfície de resposta

Para a geração das superfícies de resposta, as condições experimentais que correspondem às variáveis independentes do processo foram normalizados no intervalo de +1, -1. Para isso, foram utilizadas as equações (2.24) e (2.25). A tabela 4.15 mostra os resultados dessa codificação. Este tipo de modelagem tem sido bastante aplicada em problemas se deseja estudar o comportamento de sistemas a nível estatístico que requerem valores de entrada (fatores) e variáveis de saída (respostas).

TABELA 4.15. Variáveis de processo e seus respectivos valores codificados

Ensaio	Condição experimental		Valores codificados	
	Temperatura (°C)	W/F (g.h/mol)		
1	350	16,56	-1	1
2	350	9,74	-1	-0.2
3	350	6,9	-1	-0.7
4	350	5,18	-1	-1
5	400	16,56	0	1
6	400	9,74	0	-0.2
7	400	6,9	0	-0.7
8	400	5,18	0	-1
9	450	16,56	1	1
10	450	9,74	1	-0.2
11	450	6,9	1	-0.7
12	450	5,18	1	-1

Para a geração das superfícies de resposta foi utilizado o software Statistica, sendo a obtenção do modelos empíricos feita pelo ajuste das pontos experimentais por meio de regressões polinomiais múltiplas de segunda ordem. As superfícies de resposta da conversão do C5+ sobre as zeólitas HZSM-5 e HY, podem ser visualizadas nas figuras 4.26 e 4.27.

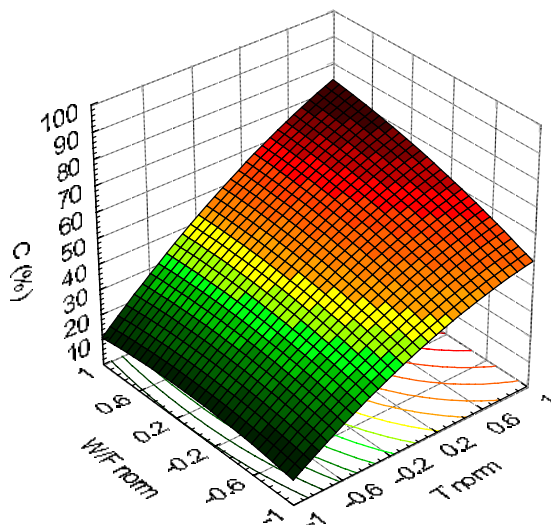


FIGURA 4.26. Superfície de resposta para a conversão do craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5 em função da temperatura e W/F.

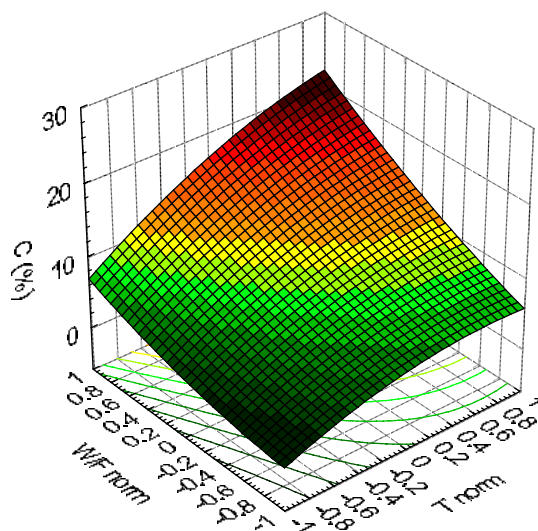


FIGURA 4.27. Superfície de resposta para a conversão do craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY em função da temperatura e W/F.

As superfícies de resposta apresentadas nas figuras 4.26 e 4.27 foram geradas a partir do modelo empírico obtido pela regressão polinomial múltipla de segunda ordem dos pontos experimentais. Para se avaliar o quanto esses modelos estão se ajustando na faixa estudada aos dados experimentais foi levantado um gráfico de valor predito versus valor obtido experimentalmente. Este gráfico pode ser visualizado na figura 4.28. Como podemos notar de acordo com essa figura, os valores cartesianos de valor predito versus valor experimental ficaram distribuídos sobre uma reta de 45 graus, o que indica um ajuste satisfatório da curva (Neto *et alli*, 1995).

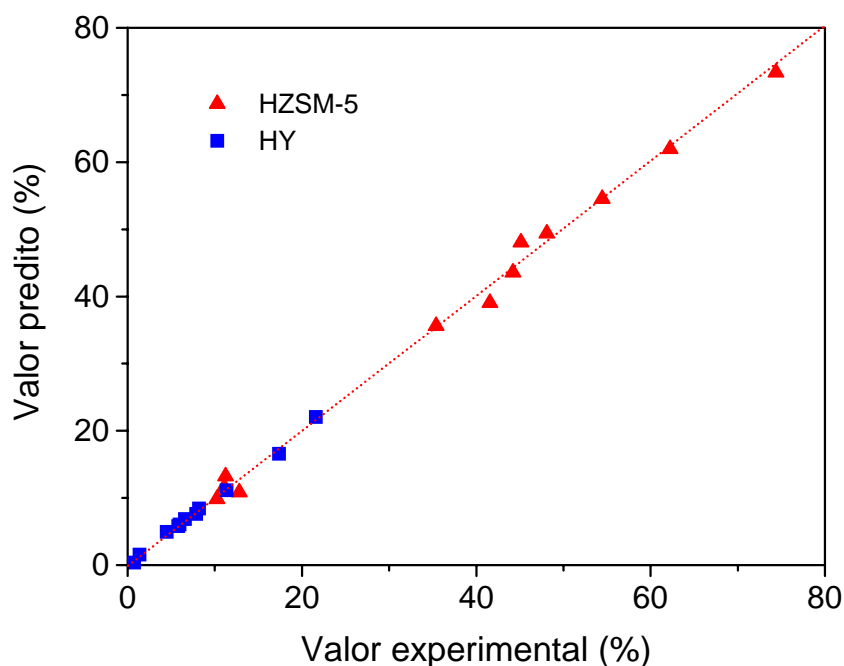


FIGURA 4.28. Gráfico representativo de valores preditos versus valores experimentais para o craqueamento catalítico do C5+ sobre as zeólitas HZSM-5 e HY.

Para se avaliar a confiabilidade do modelo adotado a nível estatístico os pontos experimentais também foram submetidos a uma análise de variância. Esta análise é de fundamental importância para se examinar os resíduos e assim verificar o bom ajuste do modelo ao conjunto de pontos experimentais.

A análise da tabela ANOVA (tabela 4.16), consiste em avaliar o tamanho relativo dos resíduos (falta de ajuste e erro puro). Quanto maior for a soma quadrática devida a regressão em relação a soma quadrática total, significa que a razão SQ_R/SQ_T tende a 1, ou seja que 100 por cento da variação dos pontos em torno da média são explicados pela regressão. Outra forma de avaliar a significância do modelo é através do teste F. Dessa forma será comparado o F tabelado para os graus de liberdade devido a regressão e aos resíduos para um determinado intervalo de confiança, com o F experimental (MQ_R/MQ_T). Para uma boa significância, F experimental deve ser maior que F tabelado segundo Neto *et alli* (1996)

TABELA 4.16. Tabela ANOVA para avaliar o ajuste do modelo aos pontos experimentais.

Fonte de variação	Soma quadrática	Nº de graus de liberdade.	Média quadrática
Regressão	SQ_R	p-1	MQ_R
Resíduos	SQ_T	n-p	MQ_T
Total	SQ_T	n-1	

A análise de variância realizada pelo software MODREG para os modelos obtidos de conversão em função da temperatura e razão W/F na reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre as zeólitas HZSM-5 e HY podem ser visualizados na tabela 4.17.

TABELA 4.17. Tabela ANOVA para avaliar o ajuste dos modelos obtidos para a conversão em função da temperatura e razão W/F para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre as zeólitas HZSM-5 e HY.

Zeólita HZSM-5: $C = 44.94 + 25.51 * T + 6.23 * (W/F) - 6.00 * T^2 + 5.75 * T * (W/F) - 3.11 * (W/F)^2$			
Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	5207,46	5	1041,49
Resíduos	26,51	6	4,42
Total	5233,97	11	
R = 0,994		F = 235,70	
Zeólita HY: $C = 9.55 + 5.26 * T + 5.81 * (W/F) - 2.071 * T^2 + 2.34 * T * (W/F) + 1.20 * (W/F)^2$			
Regressão	463,16	5	92,63
Resíduos	1,62	6	0,2703
Total	464,78	11	
R = 0,996		F = 342,69	

Obs: T e W/F em valores normalizados

Como se pode observar na tabela 4.17, os dados experimentais de conversão do C5+ para as zeólitas HZSM-5 e HY se ajustaram muito bem pelo ao modelo de regressão polinomial múltipla quadrática. Essa conclusão é tirada a partir da análise dos coeficientes de correlação para a regressão que foram superiores a 0,99, ou seja 99% dos pontos experimentais em torno da media se ajustaram bem ao modelo. Outra observação importante foi a comparação do teste F experimental teste com o teste F tabelada (4,39). Para ambos os casos se observou que num intervalo de confiança de 95% o valor de F experimental é bem superior a F tabelado, o que indica que os modelo apresenta uma boa significância estatística em representar os pontos experimentais.

Para a análise dos modelos que representam a seletividade a cada produto do craqueamento do C5+ sobre as zeólitas HZSM-5 e HY foi empregada a mesma metodologia usada no cálculo da conversão. As superfícies de resposta para cada produto são apresentadas nas figuras 4.29 a 4.34 e 4.35 a 4.39 para as zeólitas HZSM-5 e HY, respectivamente.

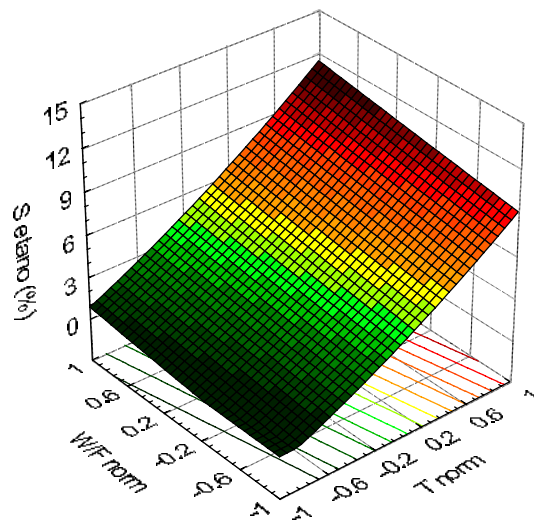


FIGURA 4.29. Superfície de resposta para a seletividade ao etano no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5 em função da temperatura e W/F.

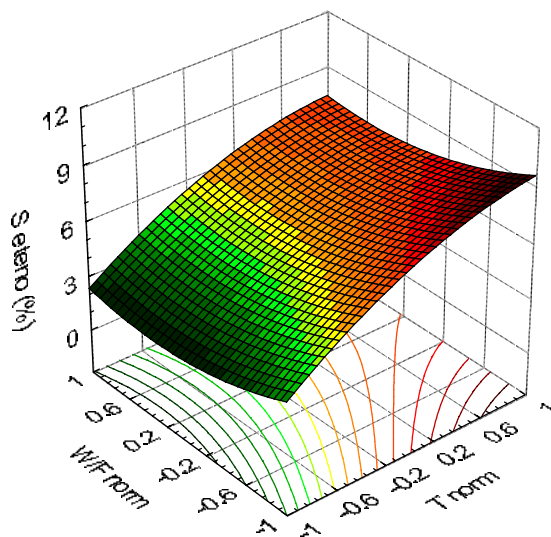


FIGURA 4.30. Superfície de resposta para a seletividade ao eteno no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5 em função da temperatura e W/F.

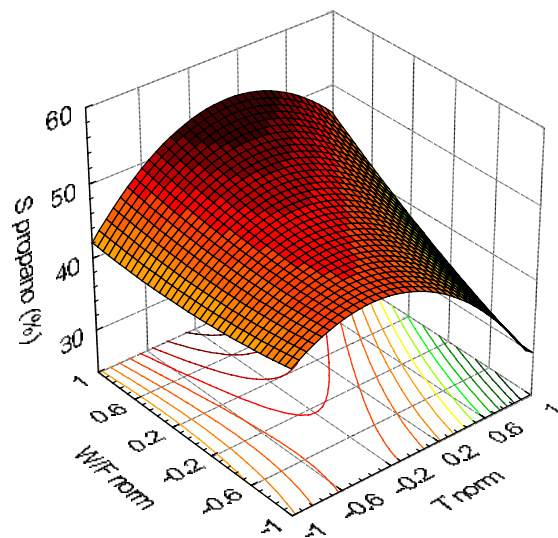


FIGURA 4.31. Superfície de resposta para a seletividade ao propano no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5 em função da temperatura e W/F.

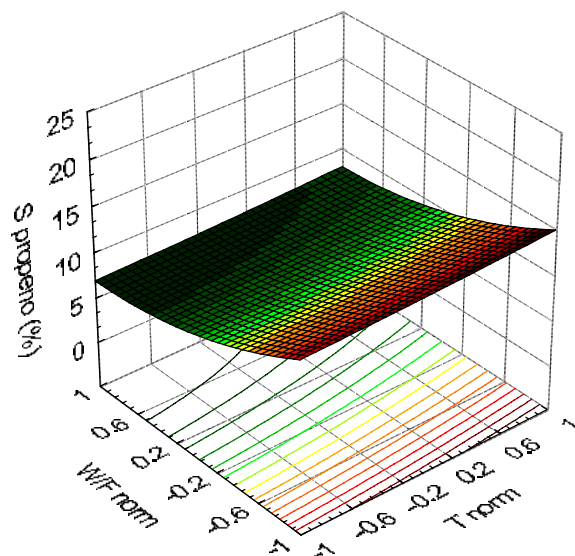


FIGURA 4.32. Superfície de resposta para a seletividade ao propeno no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5 em função da temperatura e W/F.

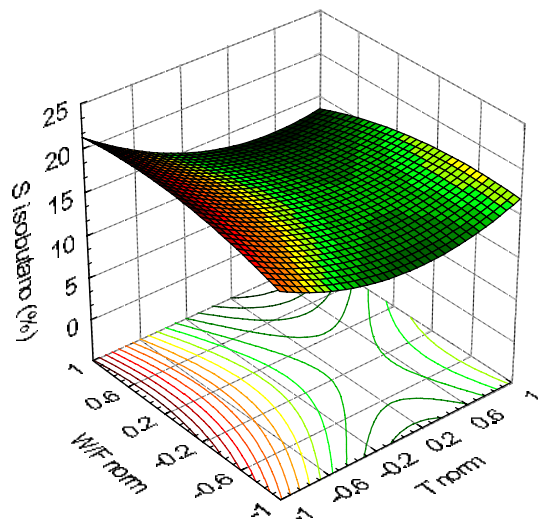


FIGURA 4.33. Superfície de resposta para a seletividade ao isobutano no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5 em função da temperatura e W/F.

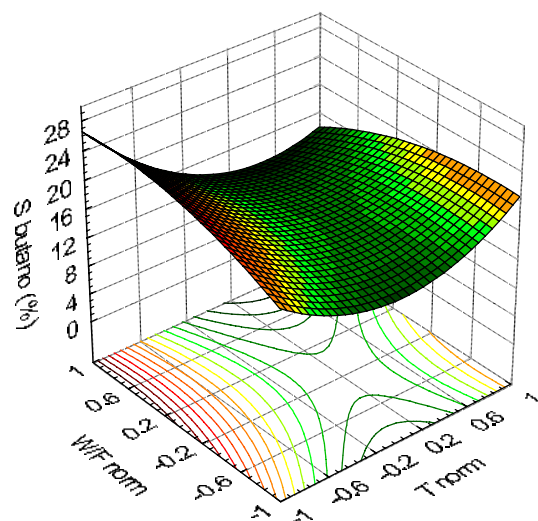


FIGURA 4.34. Superfície de resposta para a seletividade ao butano no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5 em função da temperatura e W/F.

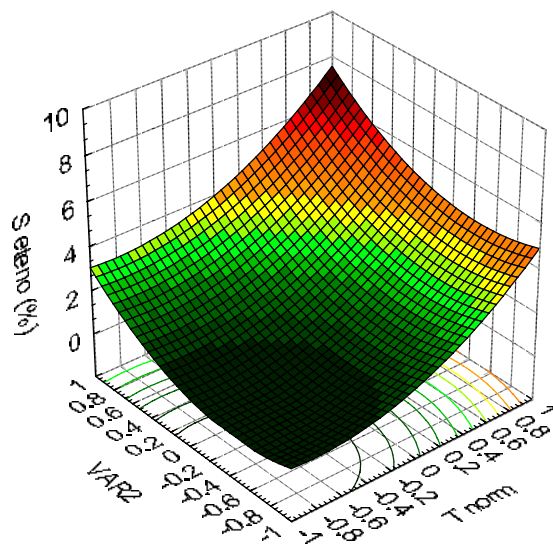


FIGURA 4.35. Superfície de resposta para a seletividade ao eteno no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY em função da temperatura e W/F.

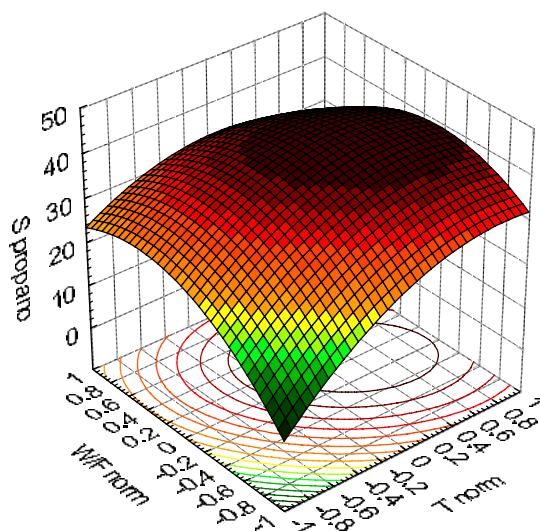


FIGURA 4.36. Superfície de resposta para a seletividade ao propano no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY em função da temperatura e W/F.

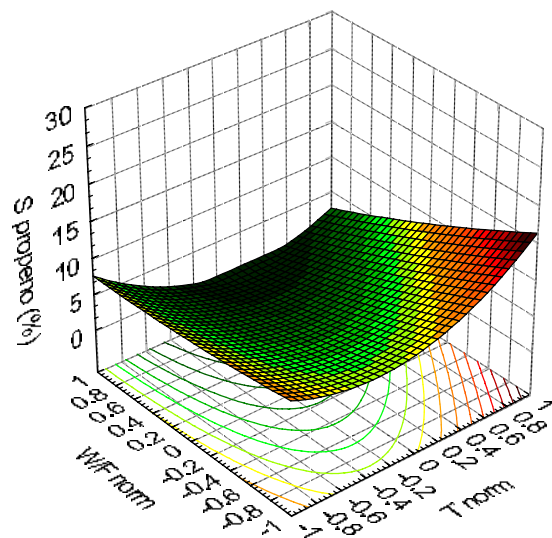


FIGURA 4.37. Superfície de resposta para a seletividade ao propeno no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY em função da temperatura e W/F.

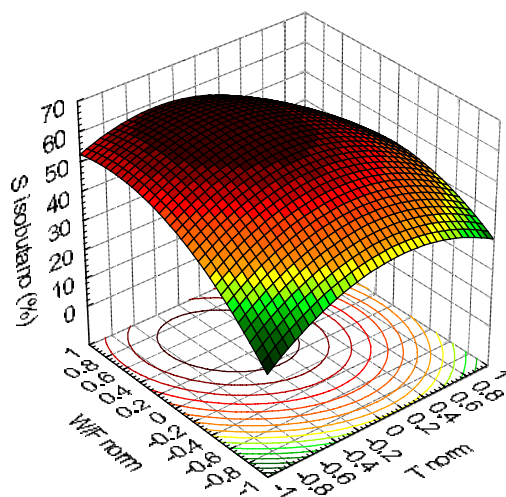


FIGURA 4.36. Superfície de resposta para a seletividade ao isobutano no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY em função da temperatura e W/F.

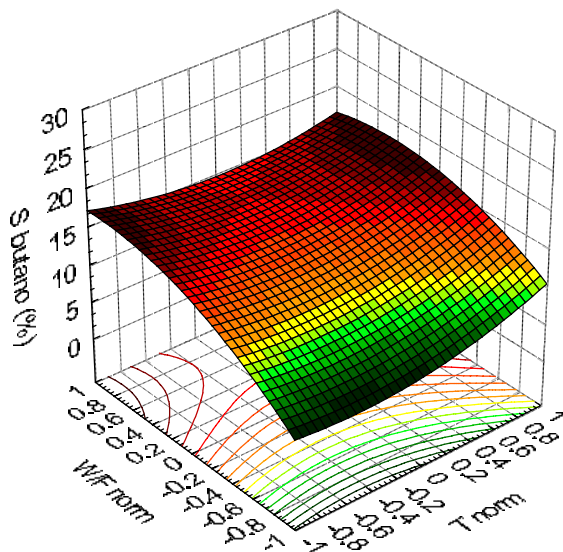


FIGURA 4.39. Superfície de resposta para a seletividade ao butano no craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY em função da temperatura e W/F.

Após a obtenção das superfícies de resposta e dos modelos empíricos de estimativa da seletividade em função da temperatura e razão W/F, foi adotado o mesmo procedimento do caso da conversão para se analisar a significância estatística dos modelos. As figuras 4.40 e 4.41 apresentam os gráficos representativos de valores preditos versus valores experimentais para o craqueamento catalítico do C5+ sobre as zeólitas HZSM-5 e HY, respectivamente. Como podemos observar nessas figuras o ajuste polinomial se deu mais satisfatoriamente para a zeólita HZSM-5 visto que o conjunto de pontos foi menos dispersos em torno da reta de 45 graus. Para a avaliação a nível estatístico foi adotado também o mesmo procedimento de geração de tabelas ANOVA através do software MODREG. As análises de variância de todos os modelos podem ser visualizadas nas tabelas 4.18 e 4.19. A partir dessas tabelas, pode-se observar também o melhor ajuste para os produtos obtidos pelo craqueamento do C5+ sobre a HZSM-5, visto que os valores de F foram maiores que o tabelado e os coeficientes de correlação maiores que 0,8. Já no caso da zeólita HY, alguns modelos não se ajustaram muito bem obtendo-se baixos valores de coeficiente de correlação e teste F.

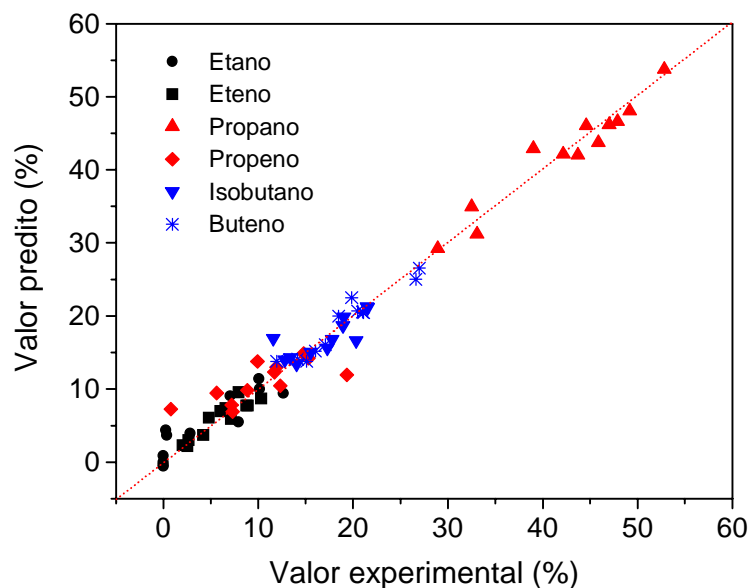


FIGURA 4.40. Gráfico representativo de valores preditos versus valores experimentais para a seletividade dos produtos no craqueamento catalítico do C5+ sobre as zeólitas HZSM-5.

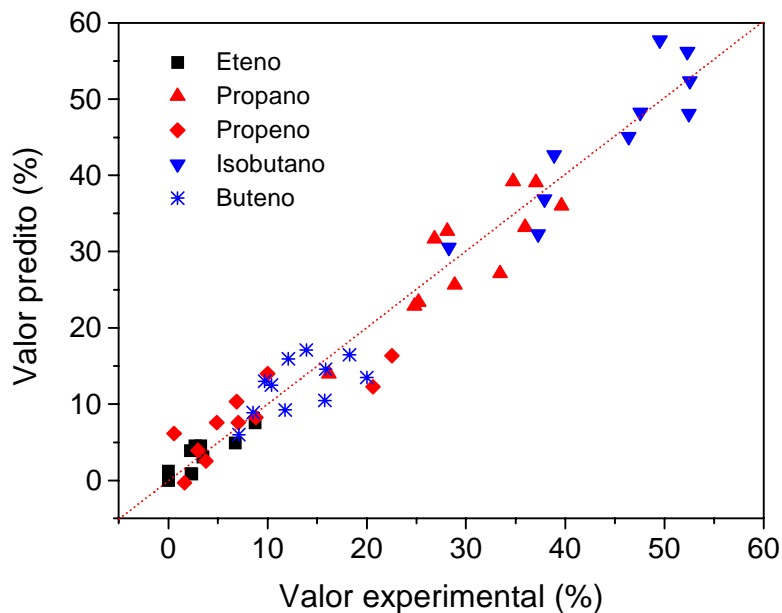


FIGURA 4.41. Gráfico representativo de valores preditos versus valores experimentais para a seletividade dos produtos no craqueamento catalítico do C5+ sobre as zeólitas HY.

TABELA 4.18. Tabela ANOVA para avaliar o ajuste dos modelos obtidos para a seletividade dos produtos em função da temperatura e razão W/F para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HZSM-5.

Etano : $S_1 = 4.565 + 5.051 * T + 0.947 * (W/F) + 0.626 * T^2 + 0.242 * T * (W/F) + 0.029 * (W/F)^2$			
Fonte de variação	Soma quadrática	Graus de liberdade	Média quadrática
Regressão	207,31	5	41,46
Resíduos	26,80	6	4,46
Total	234,12	11	R = 0,885/F = 9,28
Eteno: $S_2 = 5.882 + 2.723 * T - 0.893 * (W/F) - 1.085 * T^2 - 0.185 * T * (W/F) + 0.971 * (W/F)^2$			
Regressão	68,55	5	13,71
Resíduos	16,00	6	2,66
Total	84,55	11	R = 0,81/F = 5,13
Propano: $S_3 = 48.766 - 2.619 * T + 3.837 * (W/F) - 9.587 * T^2 + 4.636 * T * (W/F) + 1.118 * (W/F)^2$			
Regressão	563,31	5	112,66
Resíduos	38,86	6	6,47
Total	602,18	11	R = 0,935/F = 17,39
Propeno: $S_4 = 9.095 + 0.497 * T - 3.487 * (W/F) + 0.115 * T^2 - 0.038 * T * (W/F) + 1.66 * (W/F)^2$			
Regressão	76,77	5	15,35
Resíduos	10,70	6	1,78
Total	87,47	11	R = 0,87/F = 8,6
Isobutano: $S_5 = 15.66 - 2.471 * T - 0.163 * (W/F) + 3.339 * T^2 - 1.453 * T * (W/F) - 1.504 * (W/F)^2$			
Regressão	84,57	5	16,91
Resíduos	7,90	6	1,31
Total	92,48	11	R = 0,91/F = 12,83
Butano: $S_6 = 16.154 - 3.162 * T - 0.163 * (W/F) + 6.399 * T^2 - 3.214 * T * (W/F) - 2.195 * (W/F)^2$			
Regressão	214,77	5	42,95
Resíduos	19,44	6	3,24
Total	234,22	11	R = 0,916/F = 13,25

Obs: T e W/F em valores normalizados

TABELA 4.19. Tabela ANOVA para avaliar o ajuste dos modelos obtidos para a seletividade dos produtos em função da temperatura e razão W/F para a reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HY.

Eteno: $S_2 = 1.057 + 2.248 * T + 1.327 * (W/F) + 1.405 * T^2 + 0.004 * T * (W/F) + 1.508 * (W/F)^2$			
Regressão	64,96	5	12,99
Resíduos	18,60	6	3,10
Total	83,57	11	R = 0,78/F = 4,19
Propano: $S_3 = 40.156 + 6.944 * T + 2.786 * (W/F) - 8.216 * T^2 - 5.82 * T * (W/F) - 10.245 * (W/F)^2$			
Regressão	1103,08	5	220,61
Resíduos	188,66	6	31,44
Total	1291,75	11	R = 0,854/F = 7,01
Propeno: $S_4 = 3.111 + 0.443 * T - 3.945 * (W/F) + 5.359 * T^2 - 2.949 * T * (W/F) + 0.535 * (W/F)^2$			
Regressão	291,01	5	58,20
Resíduos	180,88	6	30,14
Total		11	R = 0,62/F = 1,93
Isobutano: $S_5 = 59.832 - 2.684 * T + 8.242 * (W/F) - 13.85 * T^2 - 7.361 * T * (W/F) - 11.889 * (W/F)^2$			
Regressão	599,41	5	119,88
Resíduos	89,18	6	14,86
Total	688,6	11	R = 0,87/F = 8,06
butano: $S_6 = 13.472 + 0.967 * T + 4.289 * (W/F) + 2.224 * T^2 - 1.296 * T * (W/F) - 3.2 * (W/F)^2$			
Regressão	108,57	5	21,71
Resíduos	63,85	6	10,64
Total	172,43	11	R = 0,62/F = 2,04

Obs: T e W/F em valores normalizados

4.5. Parâmetros cinéticos da reação

As reações de craqueamento de alcanos de cadeia curta (número de carbonos menor que 10) sobre zeólitas ácidas segundo diversos autores (Jewur *et alli*, 1976; Jentoft e Gates, 1997; Bhattachaya *et alli*, 1997) se realizam geralmente via mecanismo de cisão monomolecular em reações de primeira ordem. Estudos realizados pela Mobil Corporation vem também a confirmar essa tendência através de modelos cinéticos de grupos (Babitz *et alli*, 1999; Ranzi *et alli*, 2000; Han *et alli*, 2000; Froment, 1999). Esses modelos consideram por exemplo que o craqueamento de um gás óleo se processa geralmente em segunda ordem (reações bimoleculares), enquanto que os grupos da gasolina e gás natural a quebra é realizada por mecanismos monomoleculares, implicando assim em reações de primeira ordem. Dessa maneira pelo fato do C5+ ser um mistura de hidrocarbonetos na faixa de C5 a C6, a determinação das constantes de velocidade de conversão total para os dados experimentais foram ajustados a um modelo cinético de primeira ordem (Nauman, 1987). Desta maneira temos:

$$\frac{V}{F} = \int_0^x \frac{dX}{-R_a} \quad (4.3)$$

Como:

$$R_a = kCAO(1-X) \quad (4.4)$$

$$V = \frac{W}{dcat} \quad (4.5)$$

Aplicando 4.4 e 4.5 em 4.3, teremos:

$$-\ln(1 - X) = \frac{kCAO}{dcat} \cdot \frac{W}{F} \quad (4.6)$$

Onde:

$$CAO = \frac{P.ya}{RT} \quad (4.7)$$

logo :

$$-\ln(1 - X) = \frac{k.P.Ya}{dcat.R.T} \cdot \frac{W}{F} \quad (4.8)$$

sendo:

$$A = \frac{P.ya}{dcat.RT} \quad (4.9)$$

Assumindo que o parâmetro “A” simboliza o número de mols de reagente concentrados na superfície do material num dado instante por grama de material e assumindo que a reação catalítica só acontecerá nos centros ácidos dispersos sobre a massa de catalisador. Foi considerado que o parâmetro “A” assume o valor da acidez do catalisador calculada por termogravimetria. Para esse cálculo só serão levados em consideração os centros ácidos médios e fortes, visto que são estes os responsáveis pelas reações de craqueamento (Kuehne, 1997).

Logo:

$$-\ln(1 - X) = k.A \cdot \frac{W}{F} \quad (4.10)$$

se

$$A \cdot \frac{W}{F} = \left(\frac{W}{F} \right)' \quad (4.11)$$

Substituindo 4.11 em 4.10, obtemos:

$$-\ln(1-X) = k \cdot \left(\frac{W}{F}\right)' \quad (4.12)$$

Logo levando valores de $-\ln(1-X)$ versus $(W/F)'$ (mmol.h/mol) num gráfico cartesiano (figuras 4.42 e 4.43), irá se obter pela inclinação α a constante cinética de primeira ordem para cada temperatura.

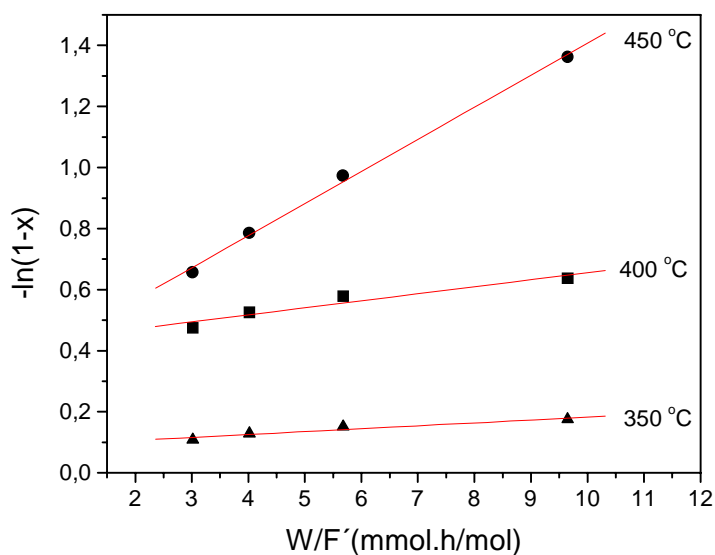


FIGURA 4.42. Gráfico cinético de primeira ordem para determinação da constante de velocidade do craqueamento do C5+ sobre HZSM-5 à diversas temperaturas.

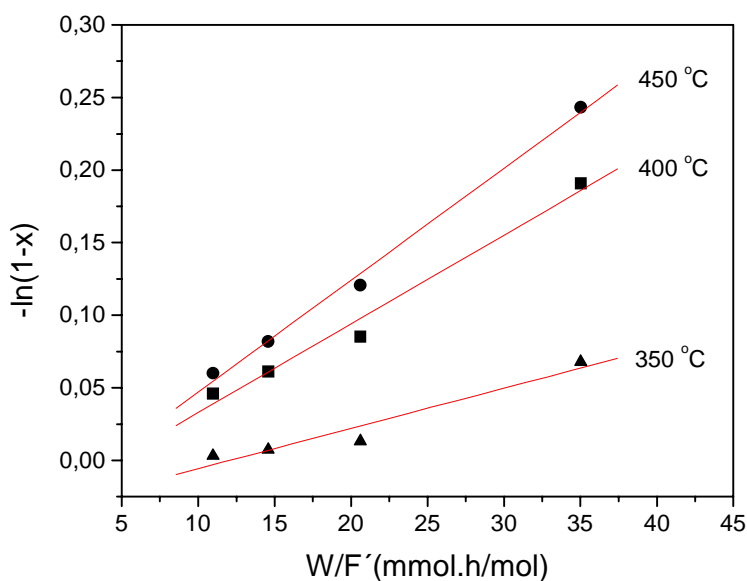


FIGURA 4.43. Gráfico cinético de primeira ordem para determinação da constante de velocidade do craqueamento do C5+ sobre HY à diversas temperaturas.

Dessa maneira, de posse da inclinação das retas dos gráficos 4.42 e 4.43, podemos estimar a constante de velocidade de primeira ordem para o craqueamento catalítico do C5+. A tabela 4.20 apresenta os valores obtidos.

TABELA 4.20. Dados cinéticos referentes a reação de craqueamento catalítico do c5+ sobre as zeólitas HZSM-5 e HY à diversas temperaturas..

Temperatura (K)	k (1/s)	1000/T (1/K)	ln(10 ³ k)
Zeólita H-ZSM-5			
623	2,6.10 ⁻³	1,60	0,97
673	6,4.10 ⁻³	1,48	1,85
723	2,92.10 ⁻²	1,38	3,37
Zeólita HY			ln(10 ⁴ k)
623	8,0.10 ⁻⁴	1,60	2,04
673	1,7.10 ⁻³	1,48	2,83
723	2,1.10 ⁻³	1,38	3,06

Levando os dados da tabela 4.20 a um gráfico de Arrhenius, plotando valores de ln(k), versus 1000/T, pode-se determinar a energia de ativação aparente e do fator de frequência, conforme mostrado nas Figuras 4.44 e 4.45 para a zeólitas HZSM-5 e HY, respectivamente. Os valores obtidos são apresentados na tabela 4.21

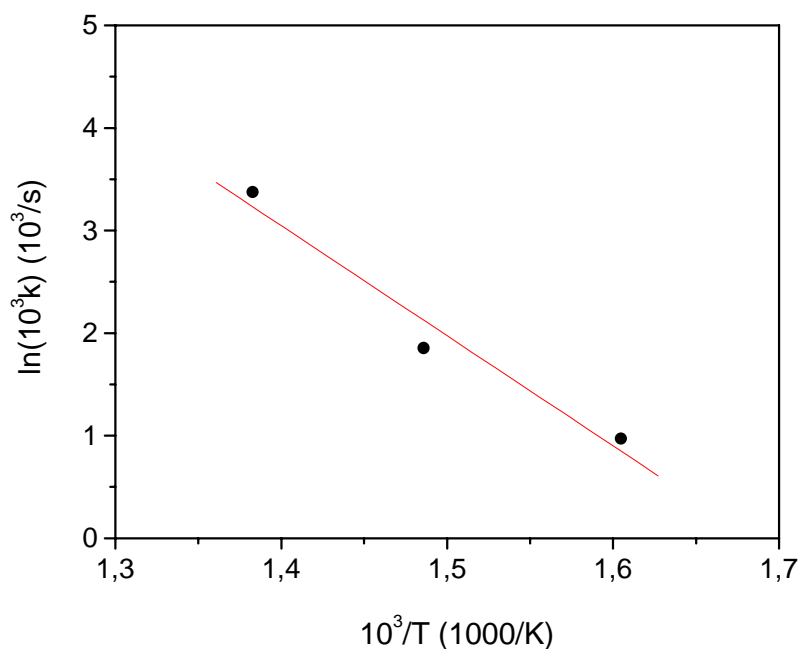


FIGURA 4.44. Gráfico de Arrhenius para determinação da energia de ativação da decomposição do C5+ sobre a zeólita HZSM-5.

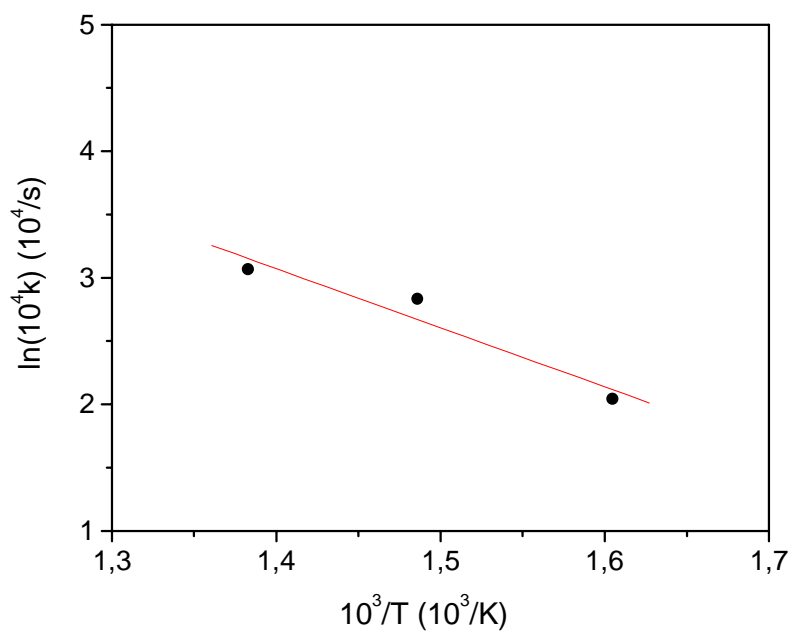


FIGURA 4.45. Gráfico de Arrhenius para determinação da energia de ativação da decomposição do C5+ sobre a zeólita HY.

TABELA 4.21. Valores de energia de ativação e fator de frequência para o craqueamento do c5+ sobre as zeólitas HZSM-5 e HY.

Catalisador	Eat (kJ/mol)	Fator de frequência (s ⁻¹)
HZSM-5	89,22 ± 2,09	7,04.10 ⁴ ± 3,13
HY	38,75 ± 1,26	1,47 ± 1,89

De acordo com a tabela 4.21 podemos observar que a zeólita HZSM-5 apresentou mais que o dobro da energia de ativação em relação a HY. Esta observação está provavelmente relacionada com a acidez de cada material. A zeólita HZSM-5 apresentou acidez média-forte bem menor que a zeólita HY (0,583 mmol/g para HZSM-5 e 2,115 mmol/g para HY), dessa forma foi requerida maior energia de ativação para promover as reações de craqueamento do C5+. Outra observação experimental foi que o fator de frequência da HZSM-5 é cerca de 10⁴ vezes maior que o da zeólita HY. Esse resultado pode ser explicado basicamente a partir da geometria dos poros de cada material. A zeólita ZSM-5 apresenta poros com dimensões menores que os da Y, dessa forma há uma diminuição do livre percurso médio dos hidrocarbonetos da mistura do C5+ ao se difundirem e conseqüentemente um aumento na frequência de colisões desses hidrocarbonetos com eles mesmos e com as paredes dos poros da zeólita.

A partir dos dados visualizados na tabela 4.21, podemos montar a respectiva lei de Arrhenius pela expressão de k (1/s) em função de T (K) para a zeólita H-ZSM-5 (4.13) e HY (4.14). A figura 4.46 mostra um gráfico representativo do valor experimental versus o valor predito. Nesta figura pode-se notar que os pontos estão sobre uma reta de 45 graus, indicando assim a semelhança entre os dados experimentais e preditos.

$$k = 7,04 \cdot 10^4 \cdot \exp\left(-\frac{10736}{T}\right) \quad (4.13)$$

$$k = 1,47 \cdot \exp\left(-\frac{4664}{T}\right) \quad (4.14)$$

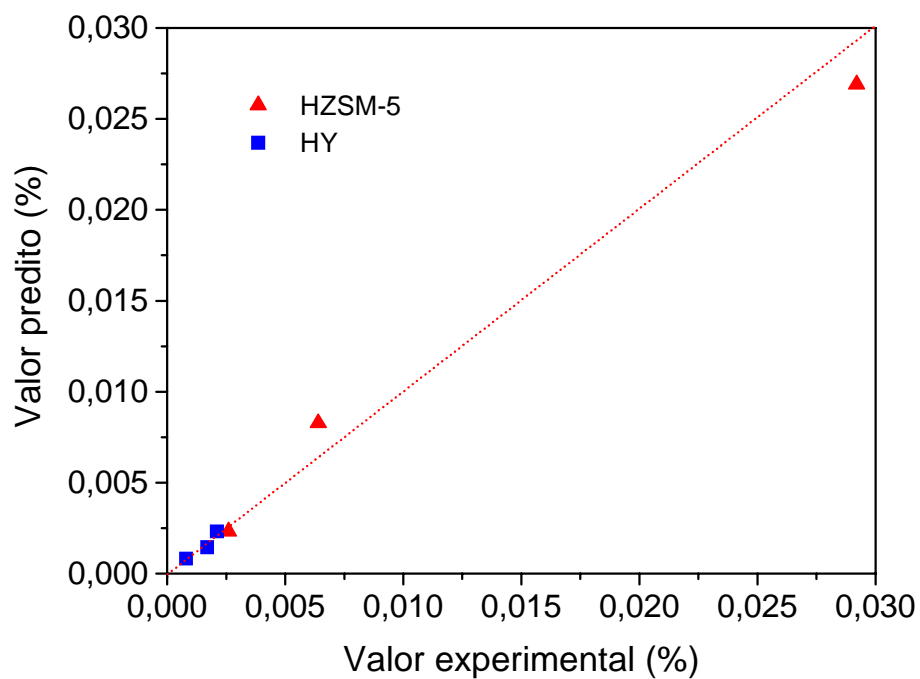


FIGURA 4.46. Gráfico representativo do valor experimental versus o valor predito para as constantes de velocidade de 1º ordem do craqueamento catalítico do C5+ sobre as zeólitas HZSM-5 e HY.

Capítulo 5

Conclusões

5. Conclusões

Neste trabalho foram sintetizadas as zeólitas HZSM-5 e HY. Primeiramente as formas sódicas obtidas (NaZSM-5 e NaY) foram submetidas a troca iônica com solução de cloreto de amônio, seguida de filtragem, lavagem e calcinação para se obter as formas protônicas (HZSM-5 e HY). Estes materiais foram caracterizados por uma série de técnicas, tais como: Difração de raios-x (determinação das fases cristalinas), Espectroscopia na região do infravermelho (atribuição das principais frequências vibracionais para zeólitas), Análise térmica via TG/DTG (determinação da acidez superficial) e espectrofotometria de absorção atômica (determinação da composição química). Através dessas análises foi observado que as zeólitas HZSM-5 e HY apresentam boa cristalinidade, com fórmulas químicas $\text{Na}_{2,27}\text{H}_{2,89}\text{Al}_{5,16}\text{Si}_{90,84}\text{O}_{192}$ e $\text{Na}_{19,4}\text{H}_{37,6}\text{Al}_{57}\text{Si}_{135}\text{O}_{384}$, respectivamente. Pelo método de termodessorção de n-butilamina se observou que estas matérias apresentam acidez (centros ácidos médios + fortes) de cerca de 0,583 mmol/g para a HZSM-5 e 2,115 mmol/g para a HY.

Foi coletado no Pólo de Guamaré o C5+. A partir das análises via cromatografia a gás e espectrometria de massa, constatou-se que os hidrocarbonetos presentes na mistura do C5+ são basicamente: ciclobutano, 2-metil-butano, n-pentano, ciclopentano, 2-metil-pentano e n-hexano, sendo que o 2-metil-butano, n-pentano e n-hexano representam cerca de 85% do total da mistura. Para a amostra de C5+ foi feita também a determinação de uma série de propriedades, tais como: índice de octanagem, curva de destilação, densidade e teor de enxofre. Os resultados dessa análise mostraram que o C5+ apresenta as seguintes características: MON = 78,8, RON = 85, Índice antidetonante = 81,9, curva de destilação (PIE = 34,3; T10 = 52,6; T50 = 81,4; T90 = 160,5; PFE = 190,9) e teor zero de enxofre, o que caracteriza que o C5+ é uma carga limpa, logo os seus produtos de craqueamento também serão isentos de enxofre e não oferecerão assim riscos para o meio ambiente.

Os testes catalíticos foram realizados em um microrreator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo, acoplado em um cromatógrafo à gás com detector seletivo de massas (CG/MS). A reação de craqueamento catalítico da fração de hidrocarbonetos C5+, sobre as zeólitas HZSM-5 e HY, levou a formação dos seguintes produtos: C2 (eteno e etano), C3 (propeno e propano) e C4 (isobutano e butano). Em todos os casos foi observado um aumento da conversão com o aumento da temperatura e da razão W/F, atingindo valores máximos em $T = 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $W/F = 16,56\text{ g.h/mol}$ de 74,38 e 21,6 % para as zeólitas HZSM-5 e HY, respectivamente.

Para a zeólita HZSM-5 foi observado que houve alta conversão em propano com seletividades médias de 30 a 50 %. Para os C4 foi observado uma razão butano/isobutano de aproximadamente 1 com seletividades médias na faixa de 15 a 25 % para cada produto. No tocante a razão parafina/olefina foi observado razões etano/eteno entre 2 e 6,5 e propano/propeno de 0,5 a 1,5. Os Produtos dessa reação apresentaram assim a seguinte ordem de quantidades relativas totais: $C3 > C4 > C2$. Já para a zeólita HY, os produtos de maior obtenção foram os C4 (isobutano e butano) com altas seletividades na faixa de 35 a 50 % para isobutano e de 10 a 20 % para butano, seguido de C3 e C2, de modos que a seletividade e $C4 > C3 > C2$. Observou-se também altas razões propano/propeno de 5 a 17 % e razão butano/isobutano de 2 a 7 %. Os resultados a nível de seletividade, razão parafina/olefina e principalmente razão linear/ramificado vem a mostrar que a geometria de poros das zeólita desempenharam um papel fundamental para a catálise seletiva de forma molecular.

Os resultados obtidos de seletividade e conversão foram submetidos à análise de modelagem por superfície de resposta. Neste caso foram levantados modelos empíricos que relacionavam conversão e seletividade em função da razão W/F e da temperatura normalizadas. Os modelos obtidos foram analisados graficamente (gráficos de valores experimentais versus valores preditos) e sua consistência estatística reafirmada por verificação da tabela de análise de variância. Para o ajuste da conversão foi observado que ambas as zeólitas apresentaram bons resultados com valores de F e R experimental de 235,7/0,994 (HZSM-5) e 342,69/0,996 (HY). Estes resultados se mostram consistentes visto que os F experimentais são bem superiores ao F tabelado (4,39) e as máximas variâncias explicadas ficaram acima de 0,99 o que indica que cerca de 99 % dos pontos experimentais em torno da média são explicados pelo modelo. Para os modelos de seletividade observou-se que a HZSM-5 apresentou um melhor ajuste dos modelos espaciais, enquanto que para a zeólita HY esses ajuste foi menor, mais ainda na faixa recomendada para um intervalo de confiança de 95 %.

Para a análise dos parâmetros cinéticos de reação (energia de ativação e fator pré-exponencial de frequência), os dados experimentais de conversão (%) e densidade de centros ácidos do catalisador por mol de C5+ reagido (mol/mmol.s) foram ajustados a um modelo cinético de primeira ordem. A partir daí foram determinados uma energia de ativação e fator pré-exponencial de frequência de $89,2 \pm 2,1$ % kJ/mol e $7,04 \cdot 10^4 \pm 3,33$ % s⁻¹ e $38,75 \pm 1,26$ % kJ/mol e $1,47 \pm 1,89$ % s⁻¹ para a zeólitas HZSM-5 e HY, respectivamente.

Sugestões para trabalhos futuros

Seguem algumas sugestões para trabalhos futuros:

- a) Testar novos catalisadores para a reação de craqueamento catalítico do C5+, como por exemplo materiais mesoporosos da família MCM-41, com alumínio incorporado na estrutura, o que gera acidez necessária para promover as reações de craqueamento.
- b) Realizar novos testes catalíticos com C5+ provenientes de outras localidades.
- c) Realizar um estudo do hidrocrackeamento do C5+
- d) Realizar estudos de desativação dos catalisadores.
- e) Obter novos experimentos em escala piloto numa linha de MAT (Micro Activity Test), com objetivo de estudar outros fenômenos de transporte envolvidos na reação, fora do regime químico.
- f) Estudar o processo em outras configurações de reatores, como por exemplo de leito fluidizado.
- g) Estudo de viabilidade econômica do processo de craqueamento catalítico do C5+ a nível industrial.
- h) Fazer uma análise do SCALE-UP do processo

Referências bibliográficas

Referências bibliográficas

- ADEWUYI, Y. G.; KLOCKE, D. J.; BUCHANAN, J. S. Effects of high-level additions of ZSM-5 to a fluid catalytic cracking (FCC) RE/USY catalyst. *Applied Catalysis A: General*, Amsterdam: Elsevier, **131(1)**, 121-133, 1995.
- ARAUJO, A. S. *Influência de Terras Raras nas Propriedades e Atividade Catalítica da Zeólita Y*. 188p. Tese (doutorado), Universidade de São Paulo. São Paulo: IQ, 1992.
- ARAUJO, A. S.; CARVALHO, J. M.; ARAUJO, A. K. C.; SOUZA, M. J. B. Cristalização hidrotérmica da zeólita ZSM-5 usando tetrapropilamônio como direcionador estrutural. *Anais da Associação Brasileira de Química*, São Paulo: ABQ, **45(3)**, 117-125, 1997.
- ARAUJO, A. S.; FERNANDES JR., V. J.; FERNANDES, G. J. T. Acidity Determination of Ca/NaY zeolite by TG and DSC. *Journal of Thermal Analysis*, Budapeste: Kluwer Academic, **49**, 255-260, 1997.
- ARAUJO, A. S.; MEDEIROS, D. S. Influência da concentração do íon sulfato na acidez superficial de catalisadores do tipo $\text{SO}_4^{2-}/\text{Fe}_2\text{O}_3$. *Anais da Associação Brasileira de Química*, São Paulo: ABQ, **46(2)**, 50-53, 1997.
- ARAUJO, A. S.; SOUZA, M. J. B. Conversão catalítica de metanol em hidrocarbonetos usando zeólita HZSM-5 modificada por nióbio. *Anais da Associação Brasileira de Química*, São Paulo: ABQ, **45(2)**, 40, 1996.
- ARAUJO, A. S., SOUZA, M. J. B. Isomerização de m-xileno sobre a zeólita NbZSM-5. *Anais da Associação Brasileira de Química*, São Paulo: ABQ, **46(2)**, 90-94, 1997.
- ARGAUER, R. J.; LANDOLT, G. R. U. S. Patent 3,702,886, 1972.
- AYASSE, A. R.; NAGAISHI, H.; CHAN, E. W.; GRAY, M. R. Lumped kinetics of hydrocracking of bitumen. *Fuel*, England: Elsevier, **76(11)**, 1025-1033, 1997.

- BABITZ, S. M.; WILLIAMS, B. A.; MILLER, J. T.; SNURR, R. Q.; HAGG, W. O.; KUNG, H. H. Monomolecular cracking of n-hexane on Y, MOR, and ZSM-5 zeolites. *Applied Catalysis A: General*, Amsterdam: Elsevier, **179**, 71-86, 1999.
- BARRER, R. M. Zeolites and their synthesis. *Zeolites*, Woburn: Butterworth-Heinemann, **1(3)**, 130-140, 1981
- BASSETT, J.; DENNEY, R. C.; JEFFERY, G. H.; MENDHAM, J. Vogel – análise inorgânica quantitativa. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981.
- BHATTACHARYA, S.; TAMBE, S. S.; SIVASANKER, S. The influence of the reaction temperature on the cracking mechanism of n-hexane over HZSM-48. *Applied Catalysis A: General*, Amsterdam: Elsevier, **154**, 139-153, 1997.
- BIONDA, K. S.; KUZMIC, V.; JEDNACAK, M. The influence of process parameters on catalytic cracking LPG fraction yield and composition. *Fuel Processing Technology*, Amsterdam: Elsevier, **64**, 107-115, 2000.
- BLOMSMA, E.; MARTENS, J. A.; JACOBS, P. A. Reaction mechanisms of isomerization and cracking of heptano on Pd/H-beta zeolite. *Journal of catalysis*, New York: Academic Press, **155(1)**, 141-147, 1995.
- BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER J. S. *Statistics for experiments*. USA: John Wiley & Sons, 1978.
- BRECK, D. W. *Zeolite Molecular Sieve*. New York: John Wiley & Sons, 1974.
- BROUSSARD, L.; SHOEMAKER, D. P. The structures of synthetic molecular sieves. *Journal of American Chemical Society*, Washington: ACS, **82**, 1041-1051, 1960.
- BROUWER, D. M. *Chemistry and chemical engineering catalytic processes*. USA: Price, R. and Schuit, G. C. A., 1978.

- BUCHANAN, J. S.; SANTIESTEBAN, J. G.; HAAG, W. O. Mechanistic considerations in acid-catalyzed cracking of olefins. *Journal of Catalysis*, New York: Academic Press, **158(1)**, 279-287, 1996.
- CIOLA, R. *Fundamentos as Cromatografia a Gás*. São Paulo: Edgard Blücher, 1985.
- CORMA, A.; MARTINEZ, A., Zeolites and zeotypes as catalysts, *Advanced Materials*, Germany: WILEY-VCH, **7(2)**, 137, 1996.
- CORMA, A.; MIGUEL, P. J.; ORCHILLES, A. V. Product selectivity effects during cracking of alkanes at very short and longer times on stream, *Applied Catalysis A: General*, Amsterdam: Elsevier, **138(1)**, 57, 1996.
- CORMA, A.; MIGUEL, P. J.; ORCHILLES, A.V. The role of reaction temperature and cracking catalyst characteristics in determining the relative rates of protolytic cracking, chain propagation, and hydrogen transfer. *Journal of catalysis*, New York: Academic Press, **145(1)**, 171, 1994.
- COUDURIER, G.; NACCACHE, C.; VEDRINE, J. C. Uses of IR spectroscopy in identifying ZSM-5 zeolite structure. *Journal of Chemical Society-chemical communications*, Cambridje: Royal Society Chemistry, **24**, 1413-1415, 1982.
- DEN HOLLANDER, M. A.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J. A. Fluid catalytic cracking (FCC): activity in the (milli)seconds range in an entrained flow reactor. *Applied Catalysis A: General*, Amsterdam: Elsevier, **187**, 3-12, 1999.
- DYER, A.; ENAMY, H. Ion exchange studies in the synthetic zeolites. *Zeolites*, Woburn: Butterworth-Heinemann, **1(3)**, 66, 1981.
- FERNANDES JR., V. J.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES, G. J. T. TG study of the kinetic parameters of regeneration of coked HZSM-5 zeolite. *Journal of Thermal Analysis*, Budapeste: Kluwer Academic, **56**, 811-817, 1999.

- FERNANDES JR., V. J.; ARAUJO, A. S.; FERNANDES, G. J. T. Thermal analysis applied to solid catalysts: acidity, activity and regeneration. *Journal of Thermal Analysis*, Budapeste: Kluwer Academic, **56**, 275-285, 1999.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulben Kian, 1987.
- FLANIGEN, E. M. Structural analysis by Infrared spectroscopy. ACS Monograph, New York: ACS, **1**, 80, 1974.
- FORMOSO, M. L. L.; TRESCASES, J. J.; DUTRA, C. V.; GOMES, C. B. *Técnicas Analíticas Instrumentais Aplicadas à Geologia*. São Paulo: Edgard Blücher, 1985.
- FROMENT, G. F. Kinetic modeling of acid-catalyzed oil refining processes. *Catalysis Today*, Amsterdam: Elsevier, **52**, 153-163, 1999.
- HAAG, W. O.; DESSAU, R. M. *Proceedings of 8th International Congress of Catalysis*. Berlin: Dechama, 1984.
- HAN, IN-SU.; CHUNG, C. B.; RIGGS J. B. Modeling of a fluidized catalytic cracking process. *Computers and Chemical Engineering*, Amsterdam: Elsevier, **24**, 1681-1687, 2000.
- HENSHAW, J. L. *OSHA Technical Manual*, Washington: OSHA, 1998.
- HEYNDERICKX, G. J.; FROMENT, G. F.; MARTIN, G. H. A shell-and-tube pyrolysis reactor for olefin production. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Washington: ACS, **31(9)**, 2080-2087, 1992.
- JENTOFT, F. C.; GATES, B. C. Solid-acid-catalyzed alkane cracking mechanisms: evidence from reactions of small probe molecules, *Topics in Catalysis*, New York: Kluwer Academic, **4(1)**, 1-13, 1997.
- JEWUR, S. S. Química de zeólitas e catálise. *Química Nova*, São Paulo: SBQ, **8**, 100, 1985.

- JEWUR S. S.; SWAMINATHAN R.; KURIACOSE J. C. Competitive reactions in mechanistic study of catalytic reactions. *Indian Journal of Chemistry, India: CSIR*, **33(12)**, 651-662, 1976.
- JOLLY, S.; SAUSSEY, J. S.; BETTAHAR, M. M.; LAVALLEY, J. C.; BENAZZI, E. Reaction mechanisms and kinetics in the n-hexane cracking over zeolites. *Applied Catalysis A: General*, Amsterdam: Elsevier, **156(1)**, 71-96, 1997.
- KAN'YANOV, V. F.; SIVIRILOV, P. P.; LEBEDEV, K.; SHABOTKIN, I. G. Initiated low temperature cracking of natural bitume. *Petroleum Chemistry*, Oxford: Pergamon, **36(2)**, 124-128, 1996.
- KEATTCH, C. J.; DOLLIMORE, D. *An Introduction to Thermogravimetry*, New York: Heyden, 1975.
- KENNEDY, J. P. *Cationic polymerization of olefins: a critical inventory*. New York: Wiley-Interscience, 1975.
- KING, R. B. *Inorganic Compounds with Unusual Properties Vol. II*, New York: ACS, 387, 1979.
- KISSIN, Y. V. Chemical mechanism of hydrocarbon cracking over solid acidic catalysts. *Journal of Catalysis*, New York: Academic Press, **163(1)**, 50-62, 1996.
- KLINOWSKI, J.; THOMAS, J. M.; FYFE, C. A.; GOBBI, G. C. Monitoring of structural-changes accompanying ultra estabilization of faujasitic zeolite catalysts. *Nature*, London: Macmillan Magazines LTD, **296**, 533-536, 1982.
- KOTREL, S.; KNÖZINGER, H.; GATES, B. C. The Haag–Dessau mechanism of protolytic cracking of alkanes. *Microporous and Mesoporous Materials*, Amsterdam: Elsevier. **35**, 11-2, 2000.

- KUEHNE, M. A.; KUNG, H. H.; MILLER, J. T. Effect of steam dealumination on HY acidity and 2-metilpentane cracking activity. *Journal of Catalysis*, New York: Academic Press, **171(1)**, 293-303, 1997.
- KUNG, H. H.; WILLIAMS, B. A.; BABITZ, S. M.; MILLER, J. T.; SNURR, R. Q. Towards understanding the enhanced cracking activity of steamed Y zeolites. *Catalysis Today*, Amsterdam: Elsevier, **52**, 91-99, 1999.
- MAGEE, J. S.; BLAZEK, J. J. Preparation and performance of zeolite cracking catalysts, *ACS Monograph*, New York: ACS **1**, 615, 1974.
- MARTRE, R. W.; EMÍLIA, N.; GIADANS, S.; BONTA, A. Avaliação de catalisadores de craqueamento. *FCC em Revista*, Rio de Janeiro: Editora da FCC, **3(2)**, 3-12, 1996.
- MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; BAERLOCHER, C. *Atlas of Zeolite Structure Types*, New York: Elsevier, 1996.
- MELO, D. M. A.; SOUZA, W. S. C.; ZINNER, L. B.; MELO, M. A. F.; SILVA, H. E. B.; SOUZA, A. G. Evaluation of the relative acid strength of copper supported in g-alumina by TG and DSC. *Thermochimica Acta*, Amsterdam: Elsevier, **328**, 195-199, 1999.
- MEUSINGER, J.; CORMA, A. Activation on hydrogen on zeolites: kinetics and mechanism of n-heptane cracking on HZSM-5 zeolites under high hydrogen pressure. *Journal of catalysis*, New York: Academic Press, **152(1)**, 189-197, 1995.
- MEUSINGER, J.; CORMA, A. Influence of zeolite composition and structure on hydrogen transfer reactions from hydrocarbons and from hydrogen. *Journal of catalysis*, New York: Academic Press, **159(1)**, 356-360, 1996.
- NAKAMOTO, H.; KAKAMASHI, H. Crystal symmetry change Of ZSM-5 by various treatments. *Chemical Letters*, Tokyo: Chemical Society Japan, **7**, 1013-1016, 1981.

- NARAYANAN, S.; SULTANO, A.; MERIADEAU, P.; NACCACHE, C.; AUROUX, A.; VIORNERY, C. Calorimetric measurements of acidity templated on HZSM-5 zeolites and their correlation with catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*, Amsterdam: Elsevier, **143**, 337-342, 1996.
- NAUMAN, E. B. *Chemical Reactor Design*, New York: John Wiley & Sons, 1987.
- NETO, B. B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Campinas: UNICAMP, 1995.
- NOGUEIRA, L; SCHMAL, M.; LAM, Y. L.; SCHUCHARDT, U. F. *Manual de Catálise*. Rio de Janeiro: IBP, 1984.
- PERLINGEIRO, C. A. G. *Engenharia de Processos*, Rio de Janeiro: Editora da UFRJ, 1998.
- PERRY, R. H.; GREEN, D. *Perry's chemical engineers handbook*. New York: McGRAWILL, 1984.
- PUENTE, G.; SEDRAN U.S. The energy gradient selectivity concepts and the routes of paraffin cracking in FCC catalysts. *Journal of Catalysis*, New York: Academic Press, **179(1)**, 36, 1998.
- PUENTE, G., SOUSA-AGUIAR, E. F., ZOTIN, F. M. Z., CAMORIM, V. L. D., SEDRAN, U. Influence of different rare earth ions on hydrogen transfer over Y zeolite. *Applied Catalysis A: General*, Amsterdam: Elsevier, **197**, 41-46, 2000.
- RANZI, E.; DENTE, M.; GOLDANIGA. M.; BOZZANO. G.; FARAVELLI T. Lumping procedures in detailed kinetic modeling of gasification, pyrolysis, partial oxidation and combustion of hydrocarbon mixtures. *Progress in Energy and Combustion Science*, Oxford: Pergamon, **27**, 99-139, 2000.
- RIVES, V. Characterization by thermal techniques. *Catalysis Today*, Amsterdam: Elsevier, **56(4)**, 357, 2000.

SANTOS, P. S. *Tecnologia de argilas*. São Paulo: Edgard Blücher, 1989.

SETTLE, F. *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, USA: Prentice Hall, 1997.

SHERTUKTE, 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*, New York: Academic Press, **136(2)**, 446, 1992.

SILVA, A. O. S. *Síntese, Caracterização e Propriedades Catalíticas de Aluminofosfatos Contendo Nióbio*. 120p. Dissertação (mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1999.

SMITH, J. V. Definition of a zeolite. *Zeolites*, Woburn: Butterworth-Heinemann, **4**, 309-310, 1984.

SOUSA-AGUIAR, E. F. A importância das reações de transferência de hidrogênio para o processo de craqueamento catalítico, In: Congresso Brasileiro de Catálise, 10, 1999, Salvador. Anais. Rio de Janeiro: IBP/SBCat, novembro/99. V.3, p. 387-397.

SUGUNGUN, M. M.; KOLESNIKOV, I. M.; VINOGRADOV, V. M.; KOLESNIKOV, S. I. Kinetic modeling of FCC process. *Catalysis Today*, Amsterdam: Elsevier, **43**, 315-325, 1998.

TSUJI, S. Hydrothermal synthesis of zeolites with process control. *Zeolites*, Woburn: Butterworth-Heinemann, **15(4)**, 382-386, 1995.

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

WILLIAMS, B. A.; JI, W.; MILLER, J. T.; SNURR, R.Q.; KUNG, H. H. Evidence of different reaction mechanisms during the cracking of n-hexane on H-USY zeolite. *Applied Catalysis A: General*, Amsterdam: Elsevier, **203**, 179-190, 2000.

- WOJCIECHOWSKI, B. W. The reaction mechanism of catalytic cracking: quantifying activity, selectivity and catalyst decay. New York. *Catalysis Reviews*, New York: Marcel Dekker, **40(3)**, 209-328, 1998.
- WU, E. L.; OLSON, D. H.; ROHRMAN JR, A. C.; KOKOTAILO, G. T. ZSM-5-type materials - factors affecting crystal symmetry. *Journal of Chemical Physics*, USA: AIP, **83(21)**, 2777-2781, 1979.
- YALURIS, G.; REKOSKE, J. E.; APARICIO, L. M.; MADON, R. J.; DUMESIC, J. A. Isobutane cracking over Y-zeolites: development of a kinetic-model. *Journal of Catalysis*, New York: Academic Press, **153(1)**, 54-64, 1995.
- YANG, M. G.; NAKAMURA, I.; FUJIMOTO, K.; Hydro-thermal cracking of heavy oils and its model compound. *Catalysis Today*, Amsterdam: Elsevier, **43**, 273-280, 1998.
- ZHAO, Y. X.; BAMWENDA, G. R.; GROTEN, W. A.; WOJCIECHOWSKI, B. W. The chain mechanism in catalytic cracking: the kinetics of 2-methylpentane cracking. *Journal of Catalysis*, New York: Academic Press, **140(1)**, 243, 1993.
- ZHAO, Y. X.; BAMWENDA, G. R.; WOJCIECHOWSKI, B. W. Cracking selectivity patterns in the presence of chain mechanisms: the cracking of 2-methylpentane. *Journal of Catalysis*, New York: Academic Press, **142(2)**, 465, 1993.

Anexo

ANEXO. Cromatogramas referentes a identificação dos produtos da reação de craqueamento catalítico do C5+ sobre a zeólita HZSM-5 e HY.

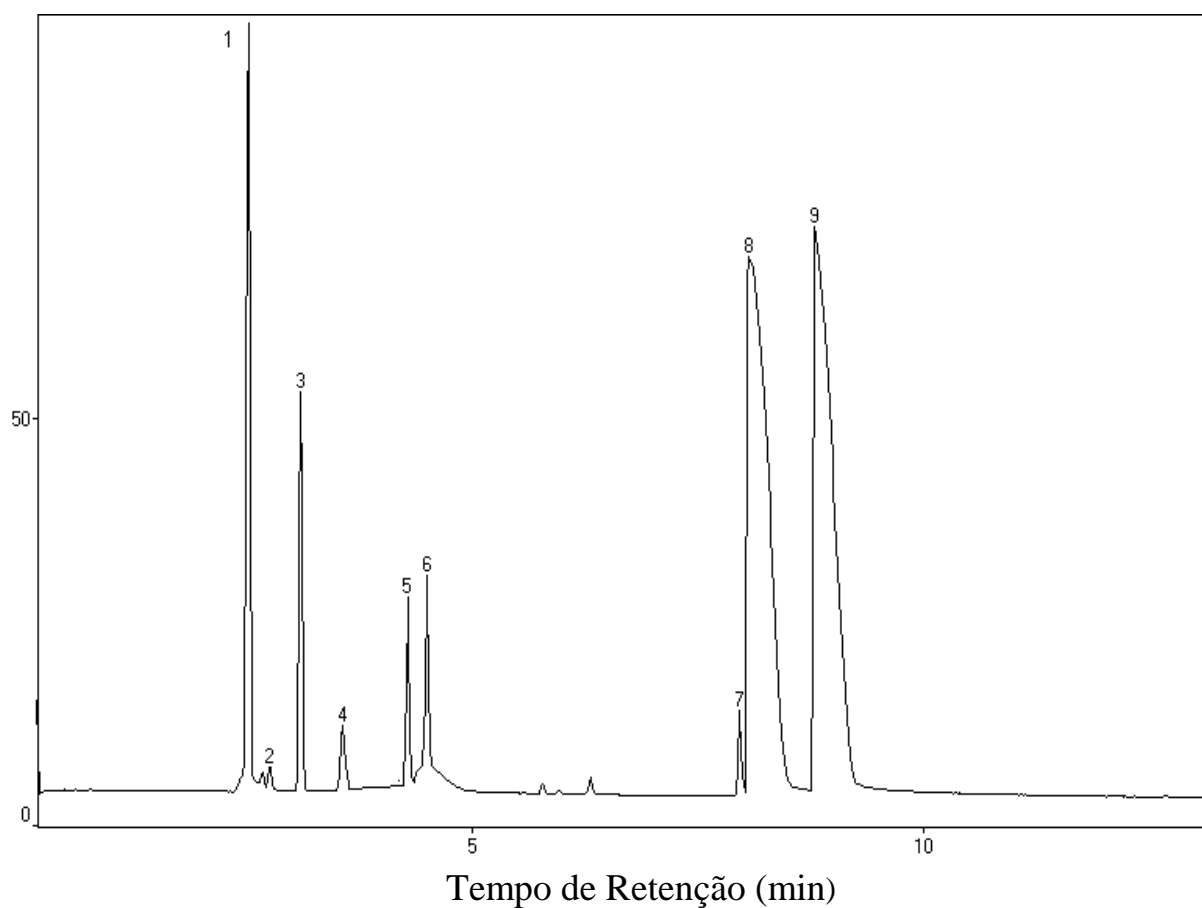


FIGURA A.1. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 350 °C e W/F = 16,56 g_{cat.}h/mol.

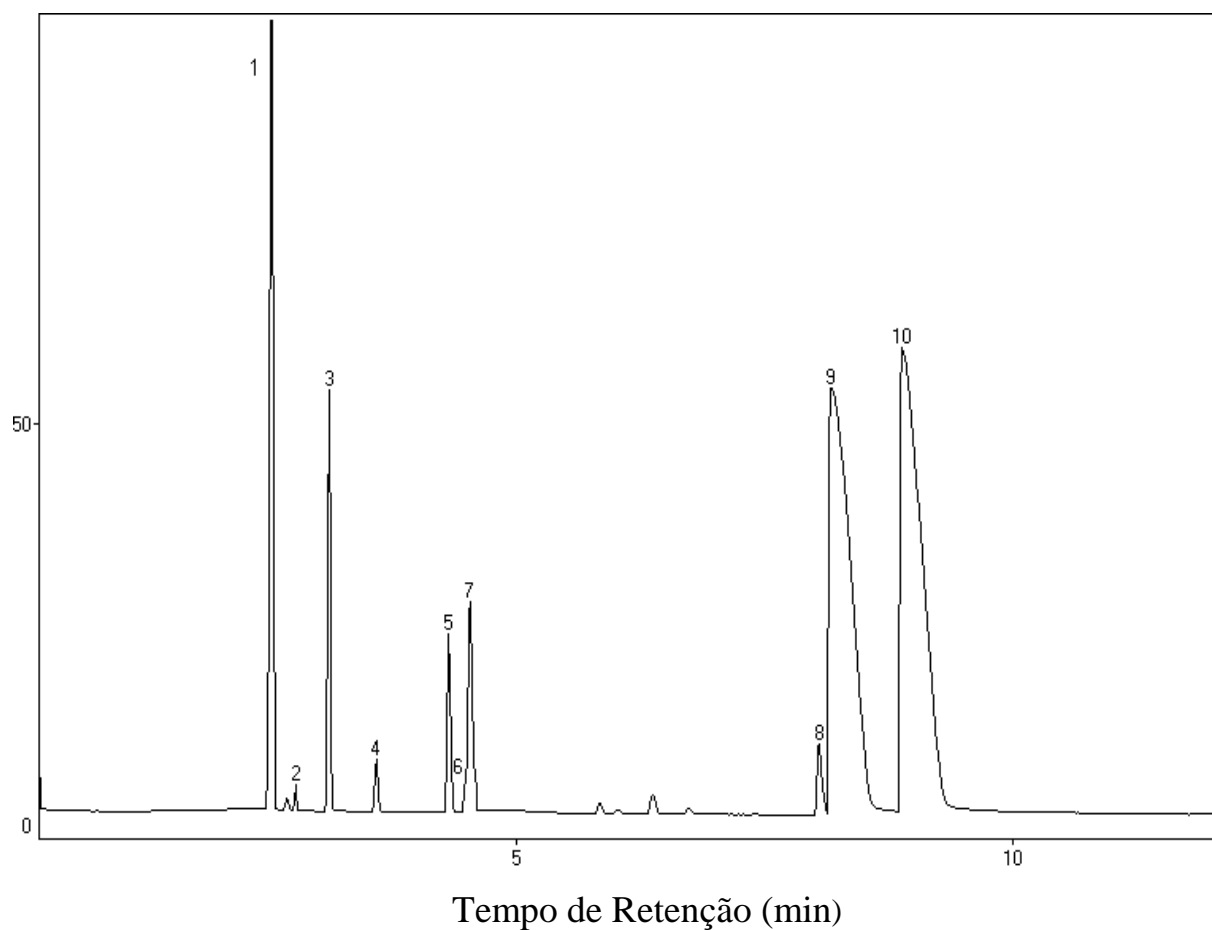


FIGURA A.2. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 350 °C e W/F = 9,74 g_{cat.}h/mol.

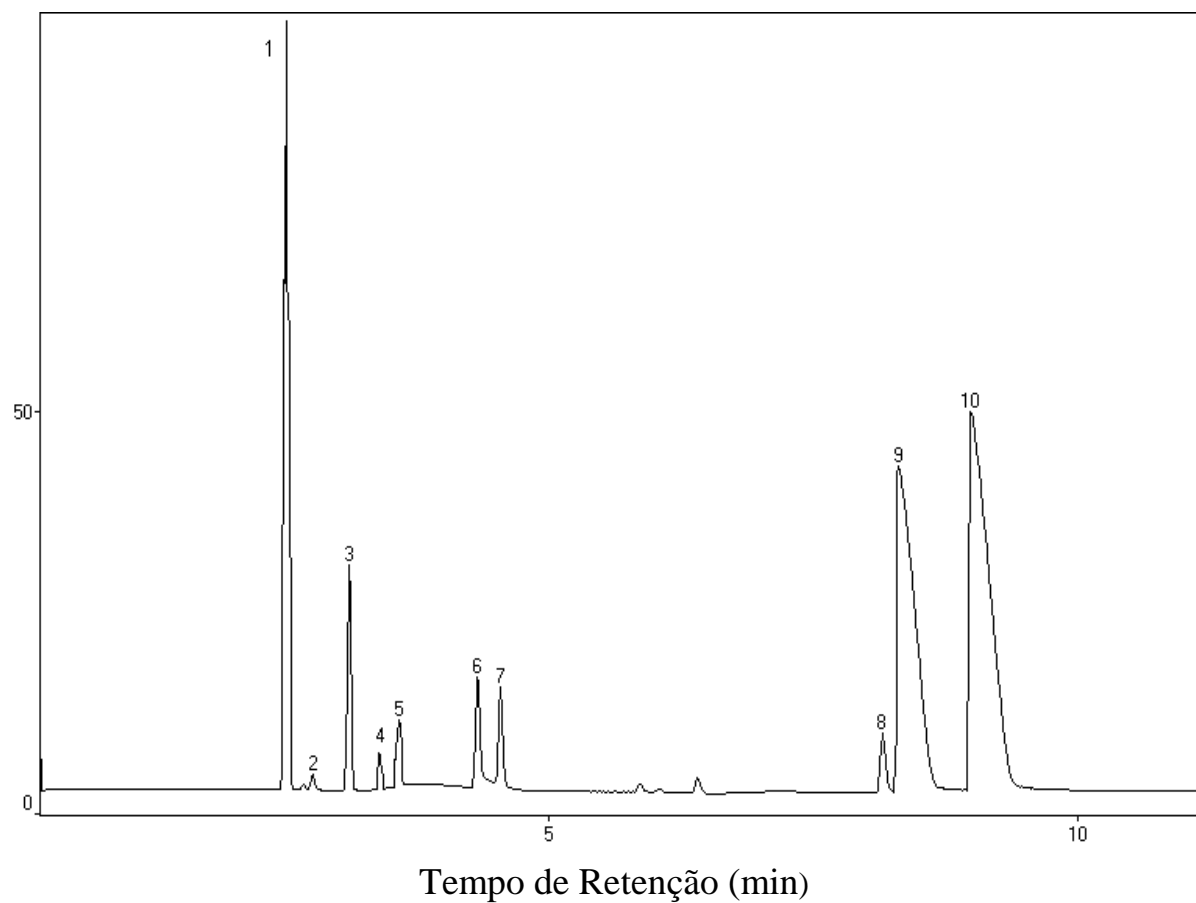


FIGURA A.3. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 350 °C e W/F = 6,9 g_{cat.}/mol.

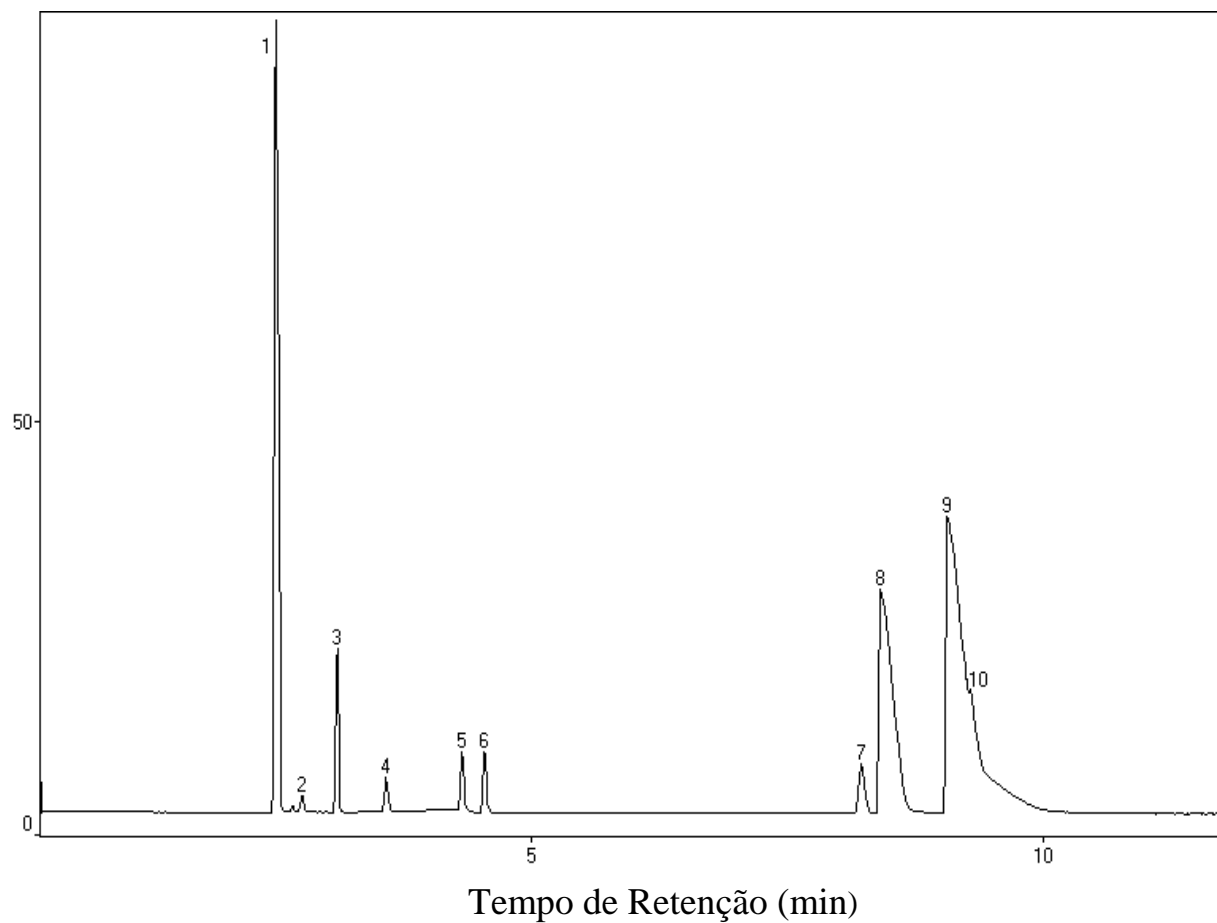


FIGURA A.4. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 350 °C e W/F = 5,18 g_{cat.}h/mol.

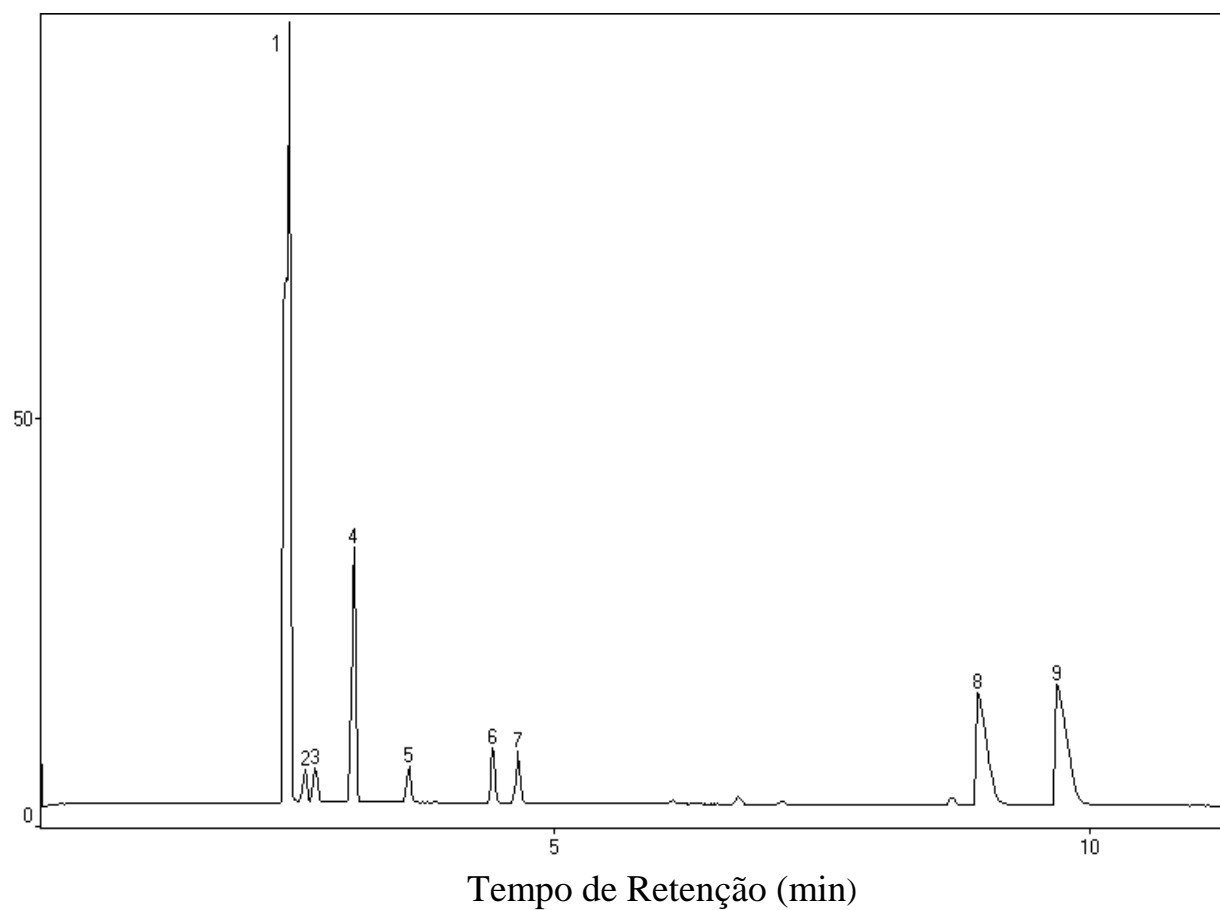


FIGURA A.5. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 400 °C e W/F = 16,56 g_{cat.}h/mol.

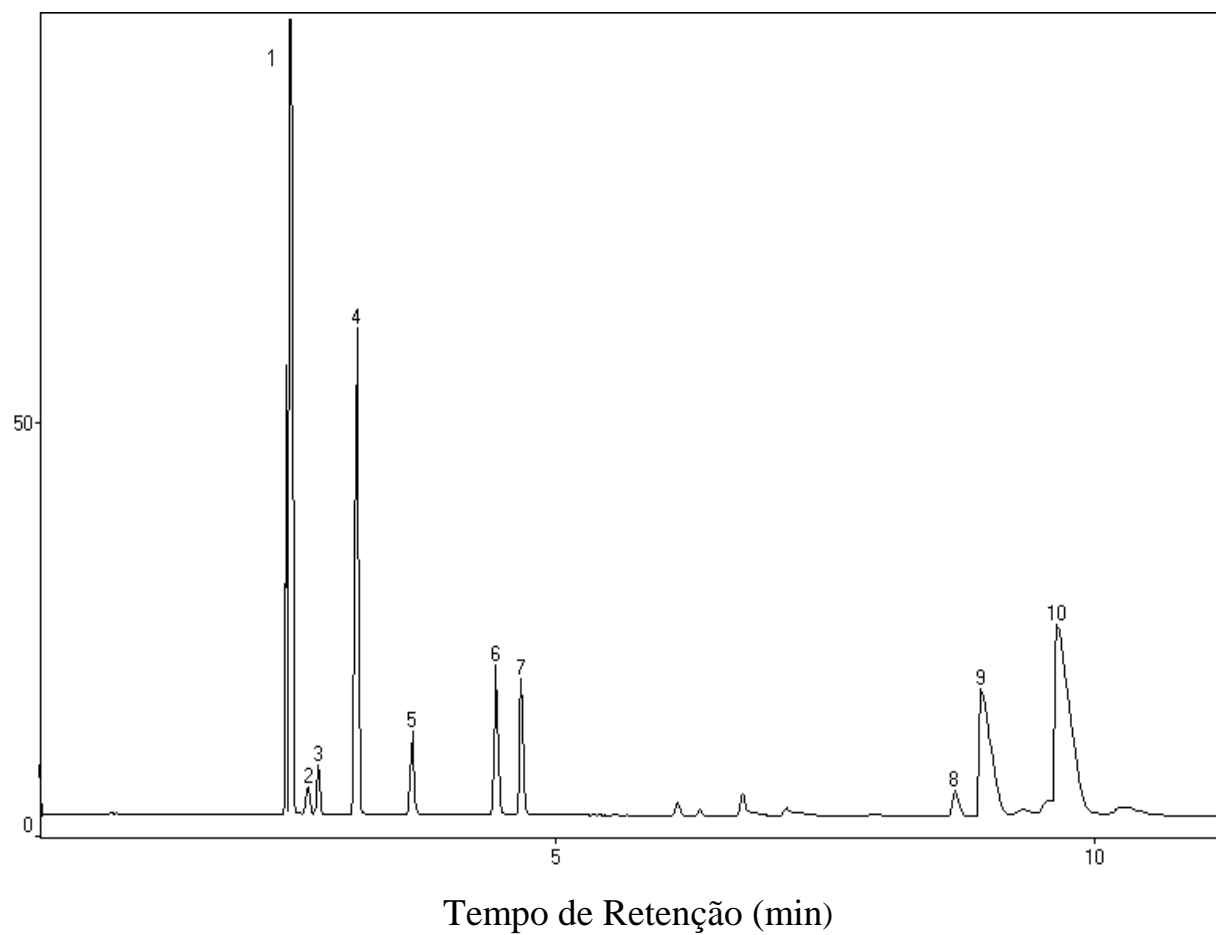


FIGURA A.6. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 400 °C e W/F = 9,74 g_{cat.}h/mol.

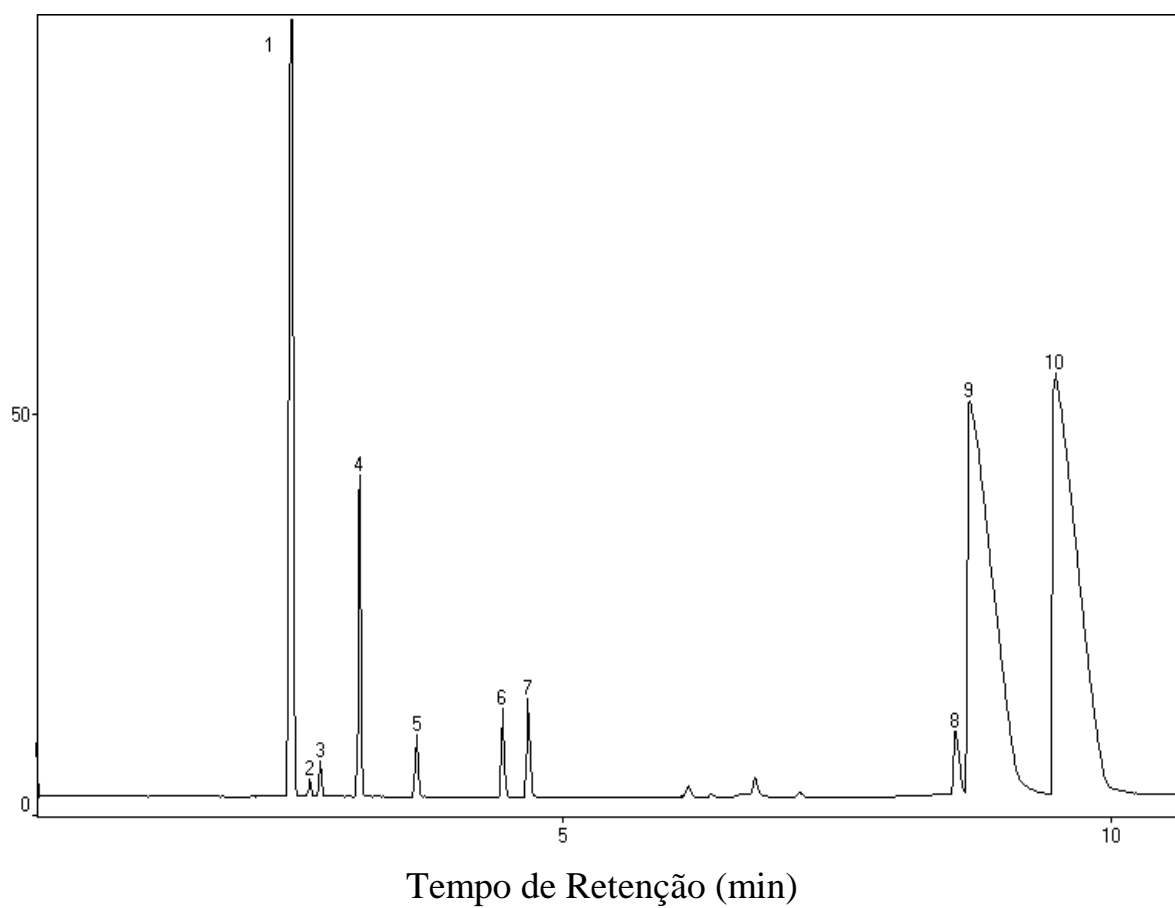


FIGURA A.7. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 400 °C e W/F = 6,90 g_{cat.}h/mol.

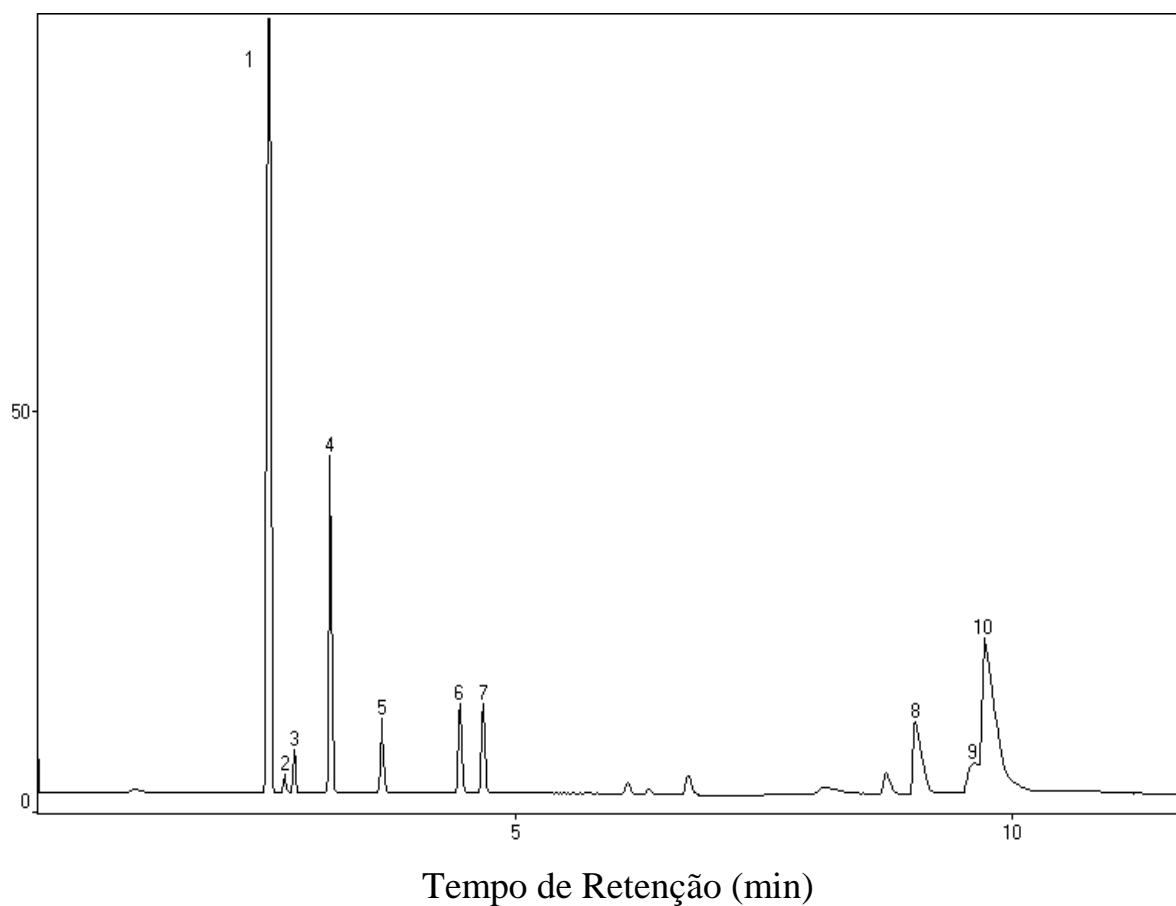


FIGURA A.8. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 400 °C e W/F = 5,18 h⁻¹.

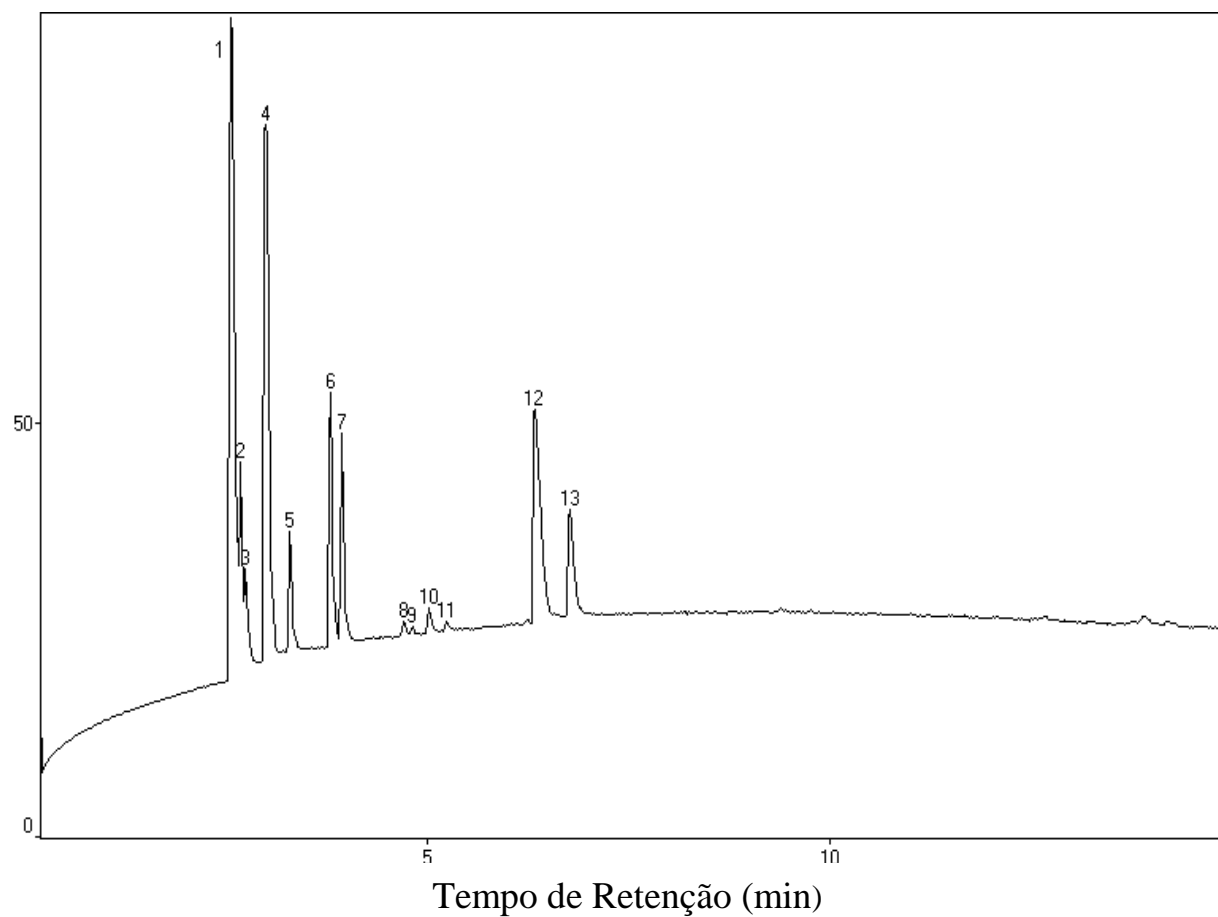


FIGURA A.9. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 450 °C e W/F = 16,56 g_{cat.}h/mol.

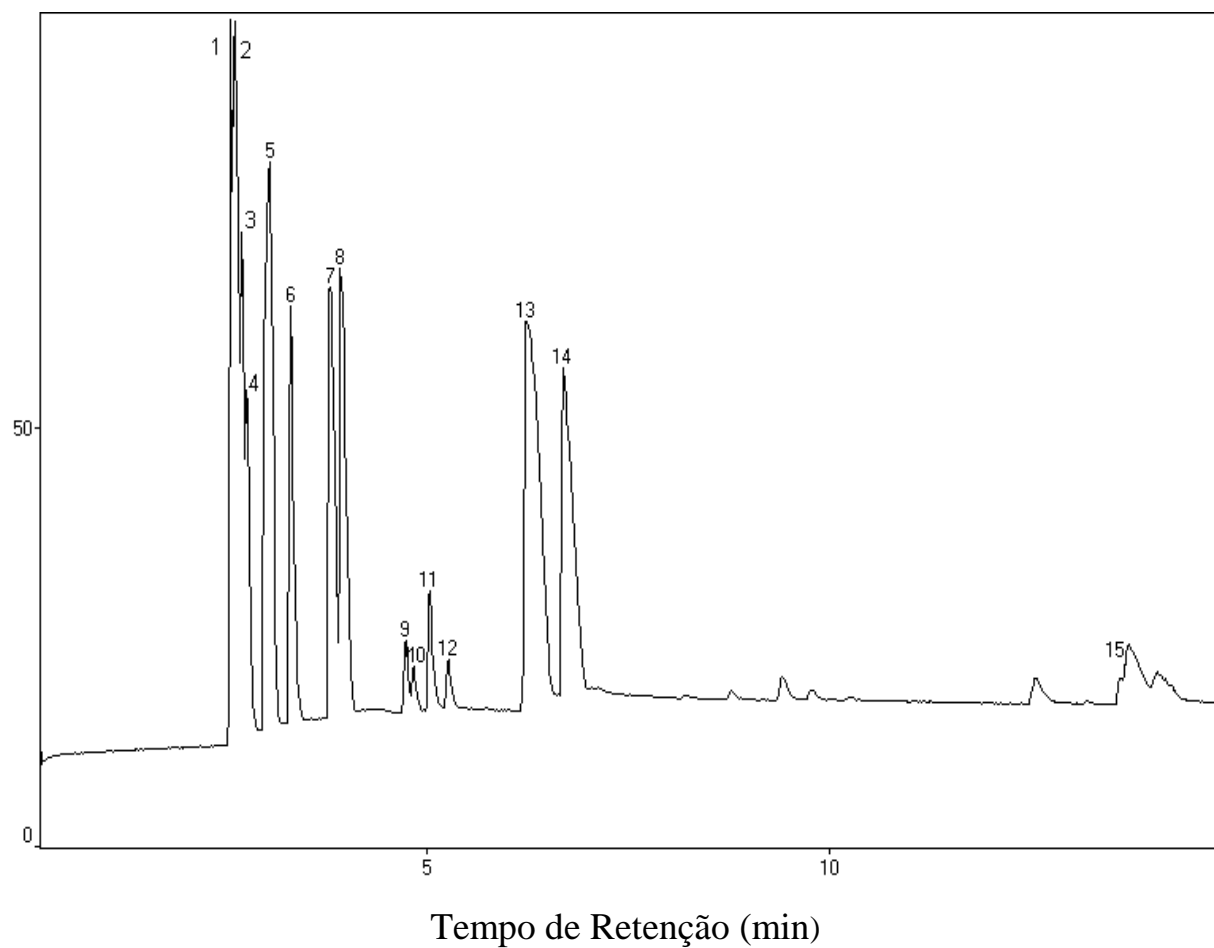


FIGURA A.10. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 450 °C e W/F = 9,74 g_{cat}.h/mol.

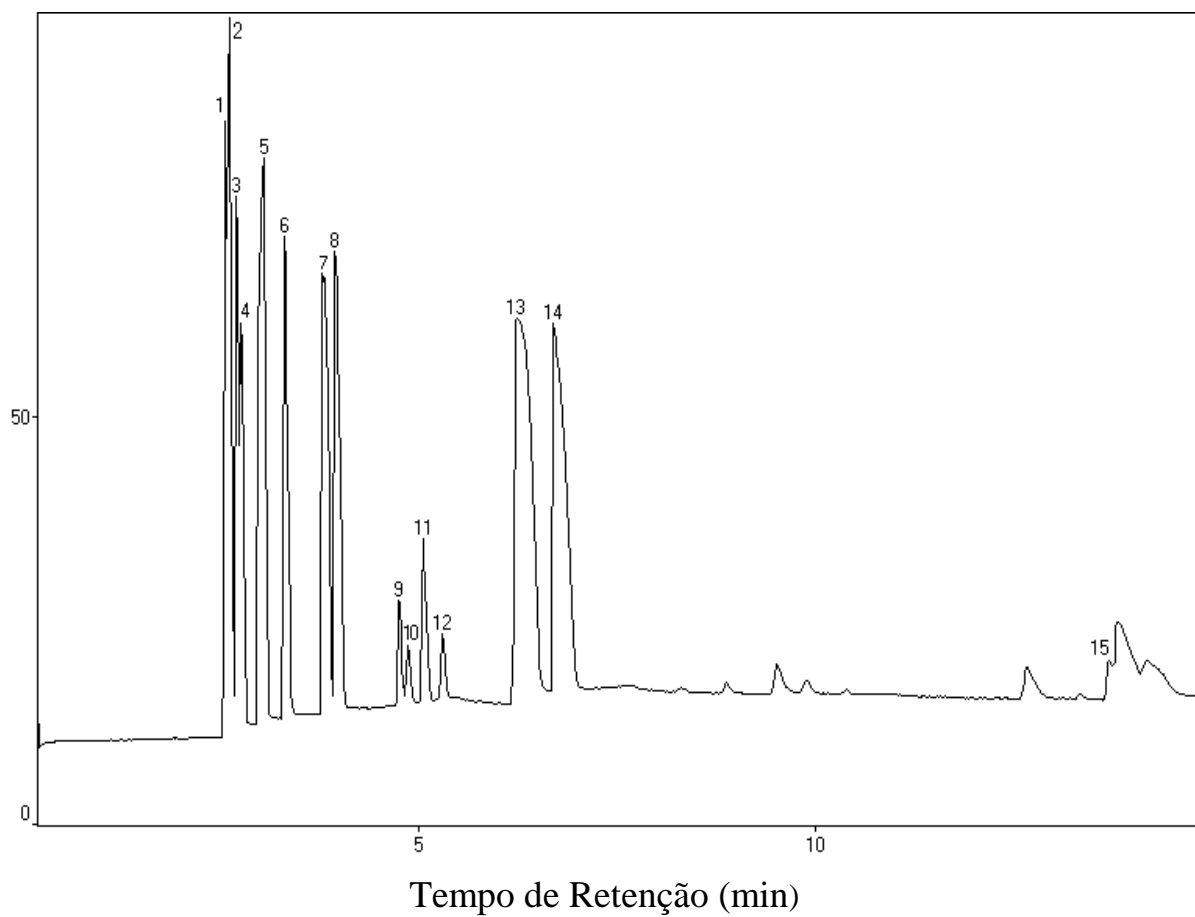


FIGURA A.11. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 450 °C e W/F = 6,90 g_{cat.}h/mol.

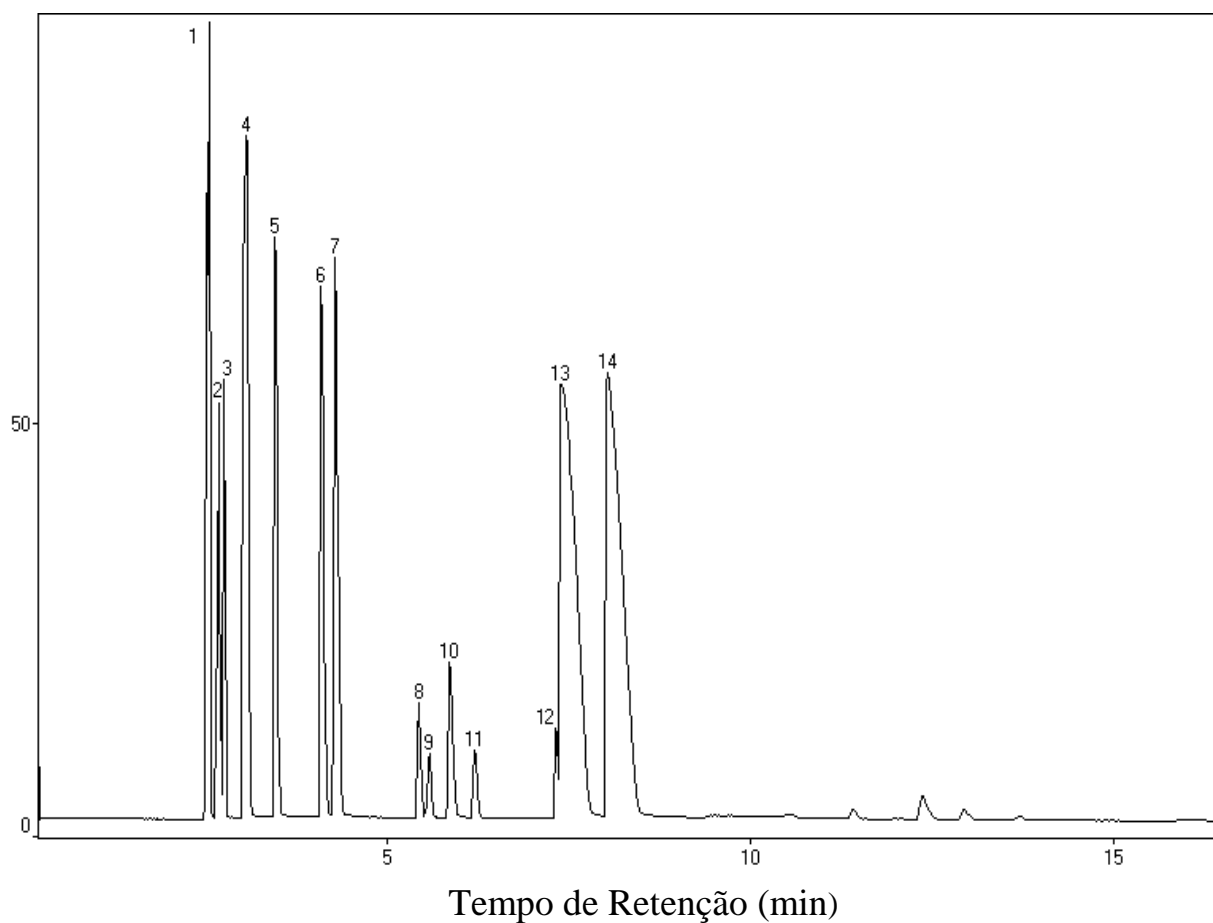


FIGURA A.12. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HZSM-5, na temperatura de 450 °C e W/F = 5,18 g_{cat.}h/mol.

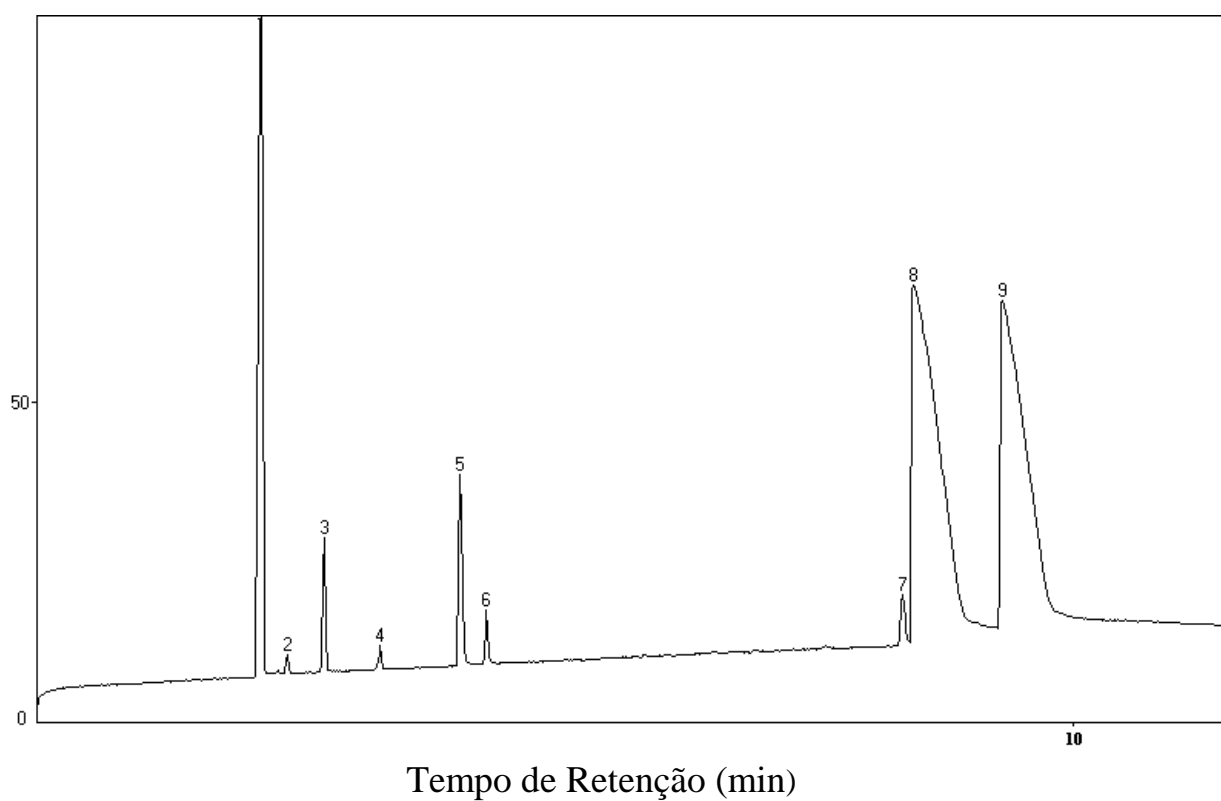


FIGURA A.13. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 350 °C e W/F = 16,56 g_{cat}.h/mol.

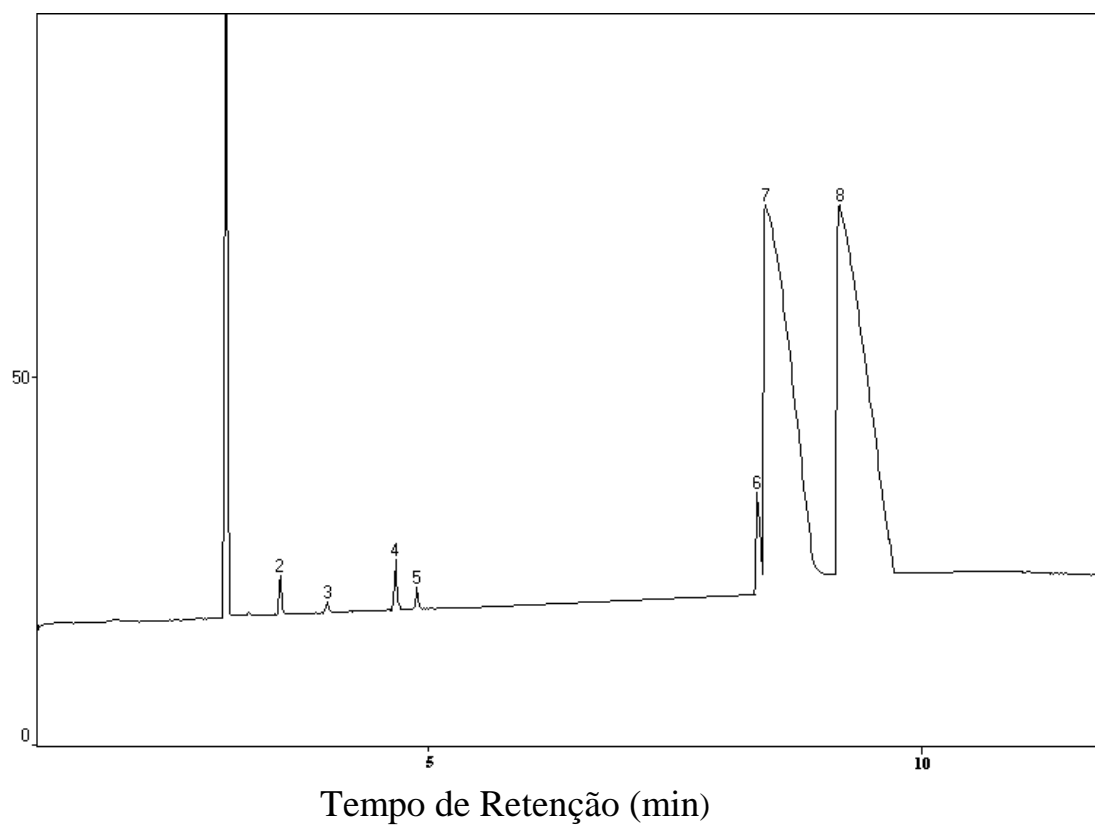


FIGURA A.14. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 350 °C e W/F = 9,74 g_{cat}.h/mol.

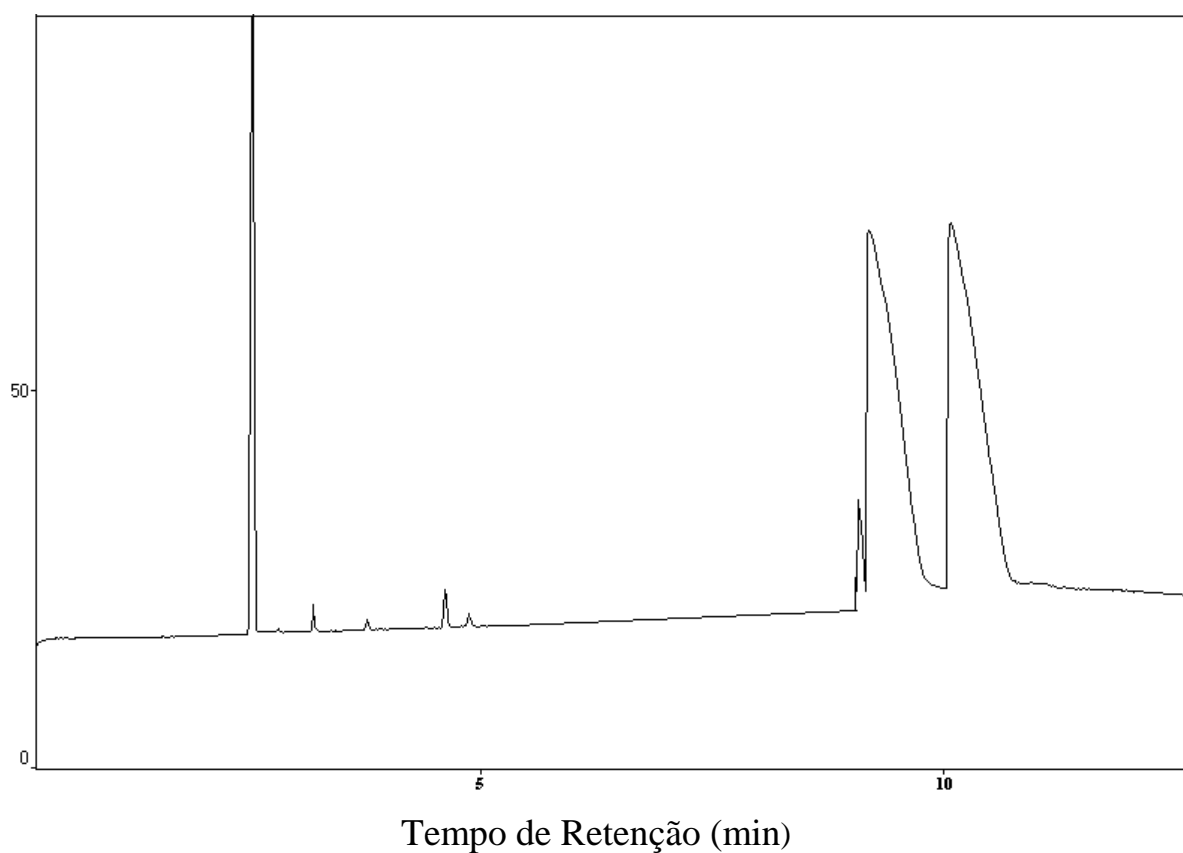


FIGURA A.15. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 350 °C e $W/F = 6,90 \text{ g}_{\text{cat.}}/\text{mol}$.

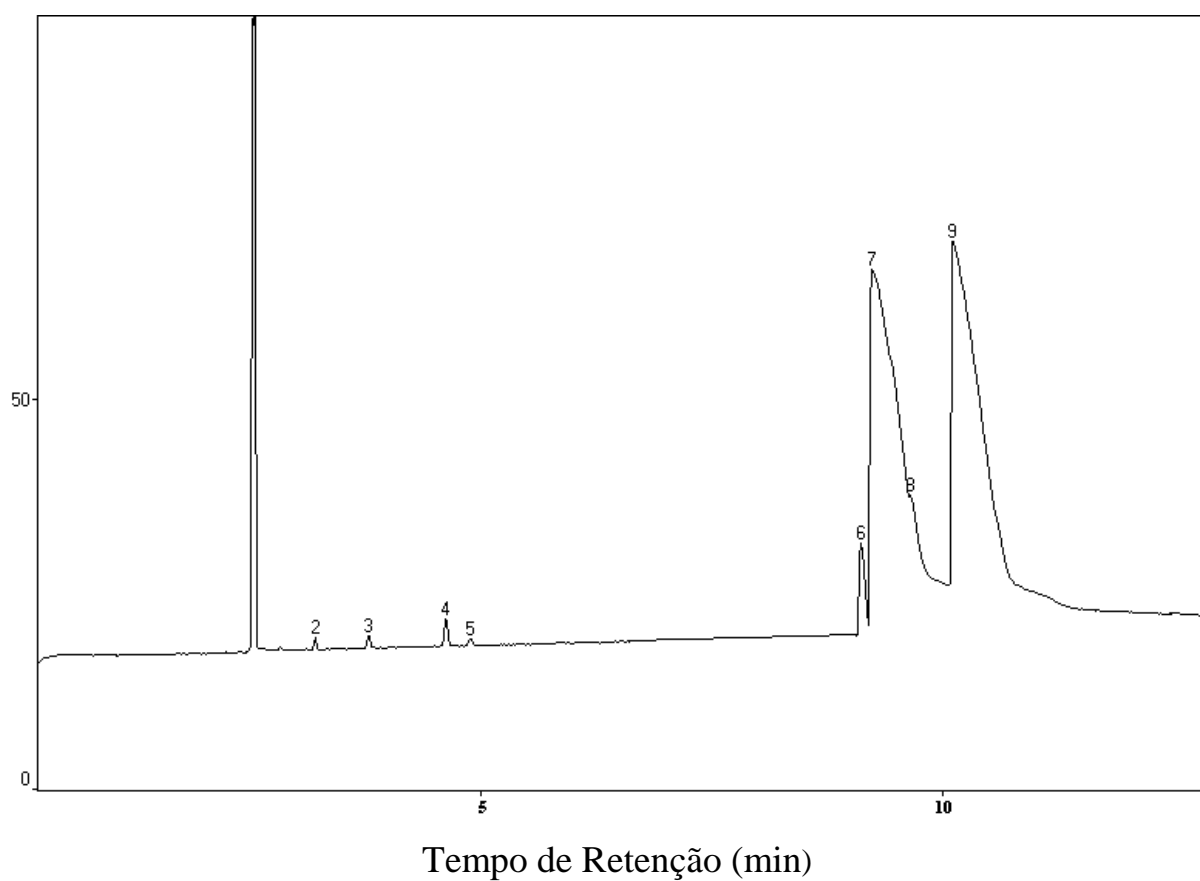


FIGURA A.16. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 350 °C e $W/F = 5,18 \text{ g}_{\text{cat.}}\text{h/mol}$.

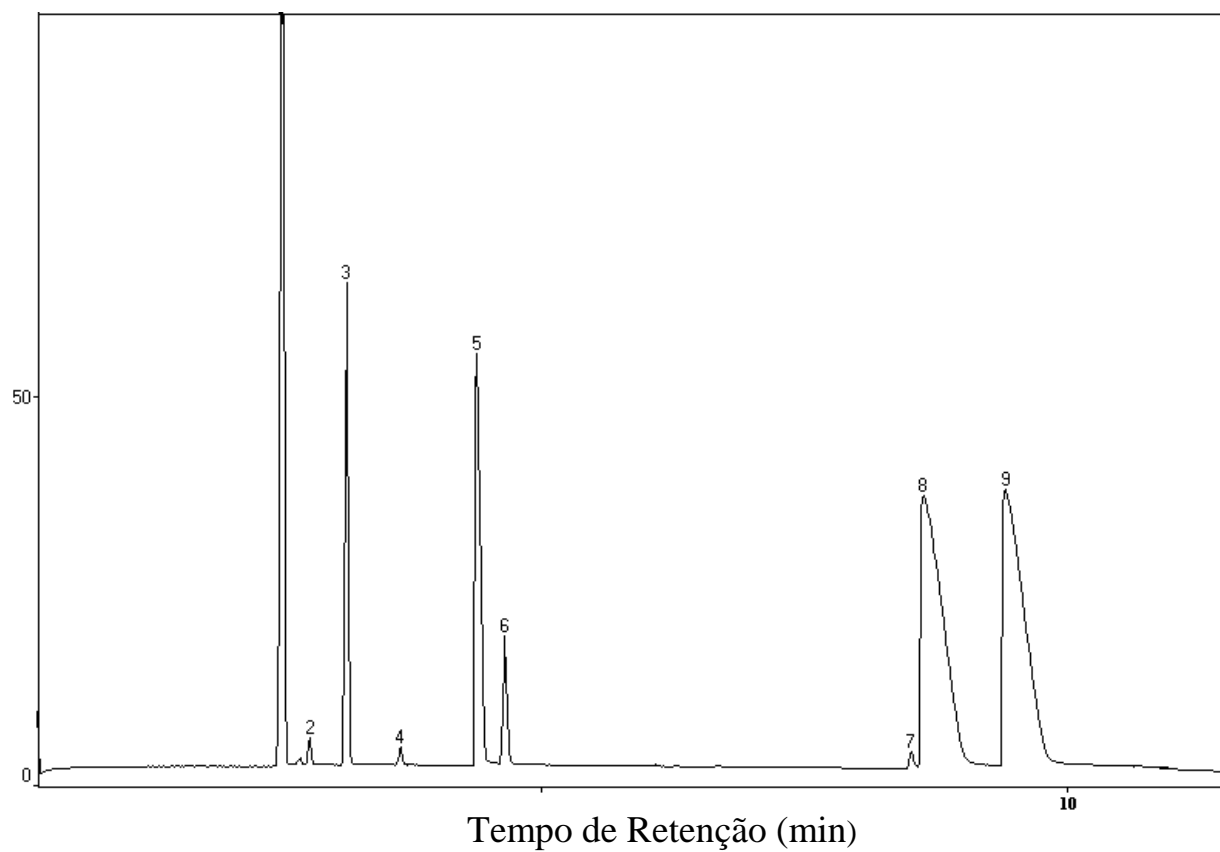


FIGURA A.17. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 400 °C e W/F = 16,56 g_{cat}.h/mol.

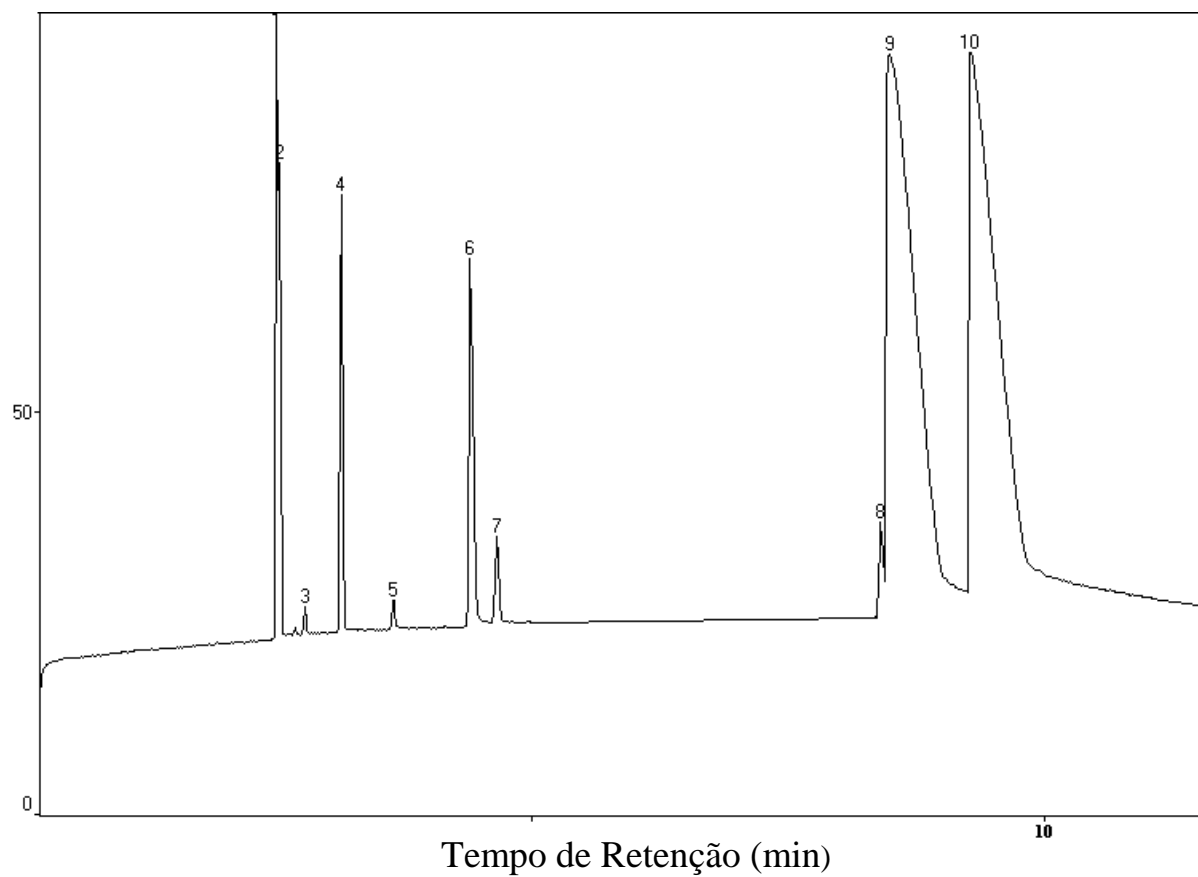


FIGURA A.18. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 400 °C e W/F = 9,74 g_{cat}.h/mol.

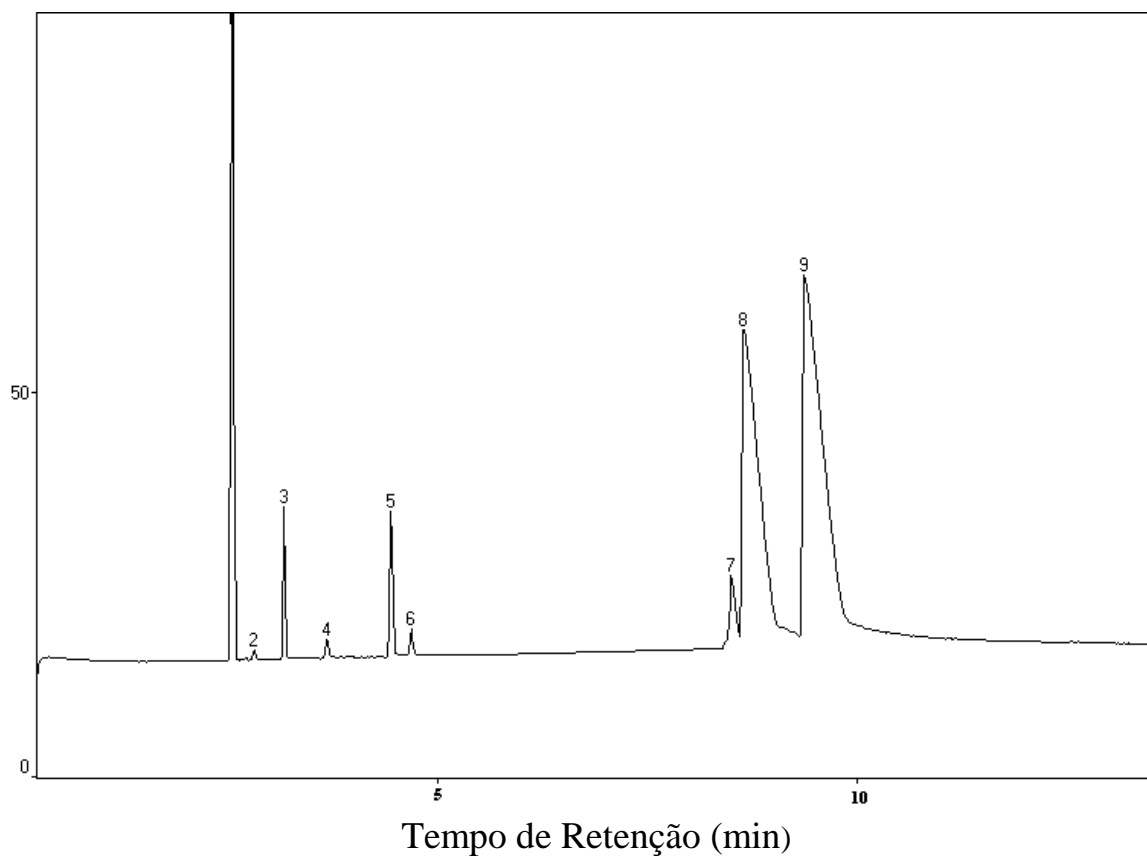


FIGURA A.19. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 400 °C e W/F = 6,90 g_{cat.}h/mol.

]

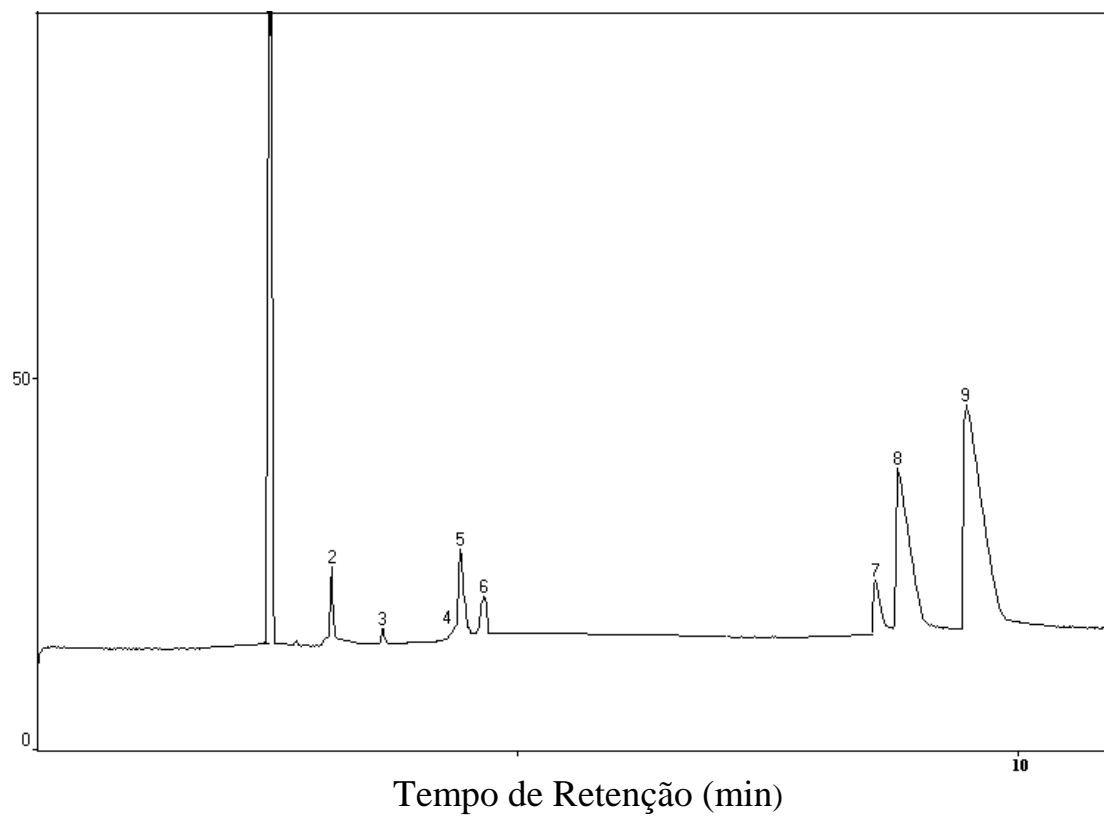


FIGURA A.20. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 400 °C e W/F = 5,18 g_{cat}.h/mol.

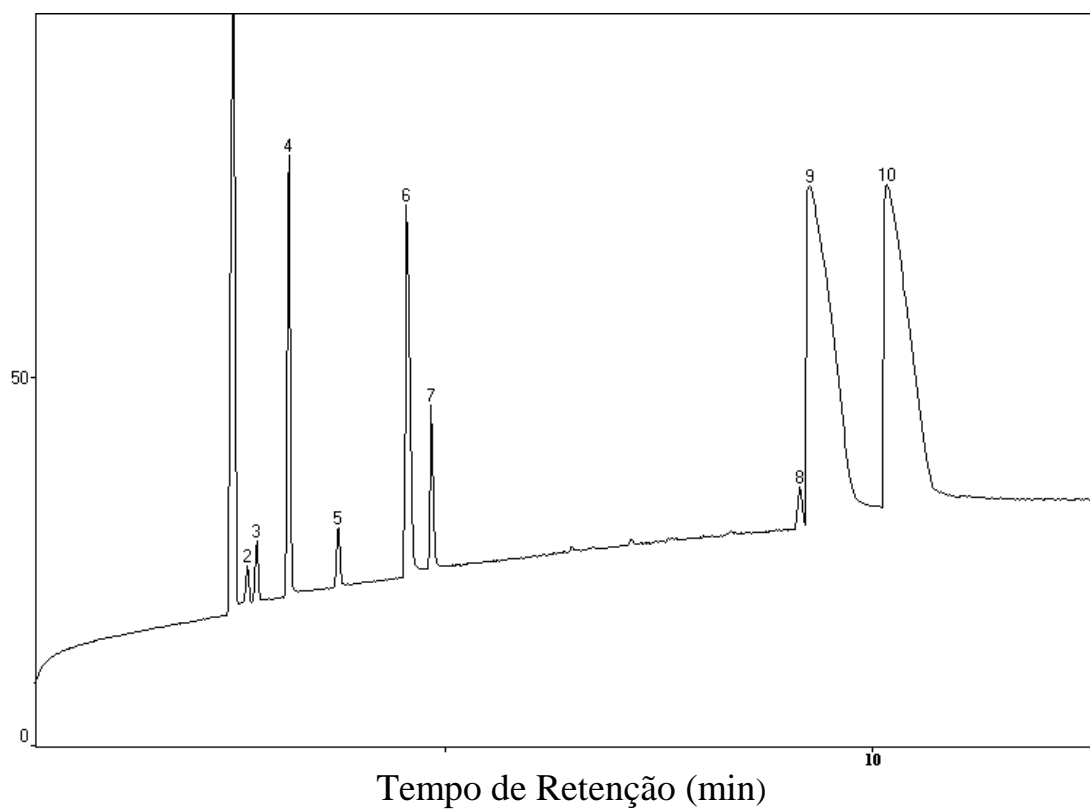


FIGURA A.21. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 450 °C e W/F = 16,56 g_{cat}.h/mol.

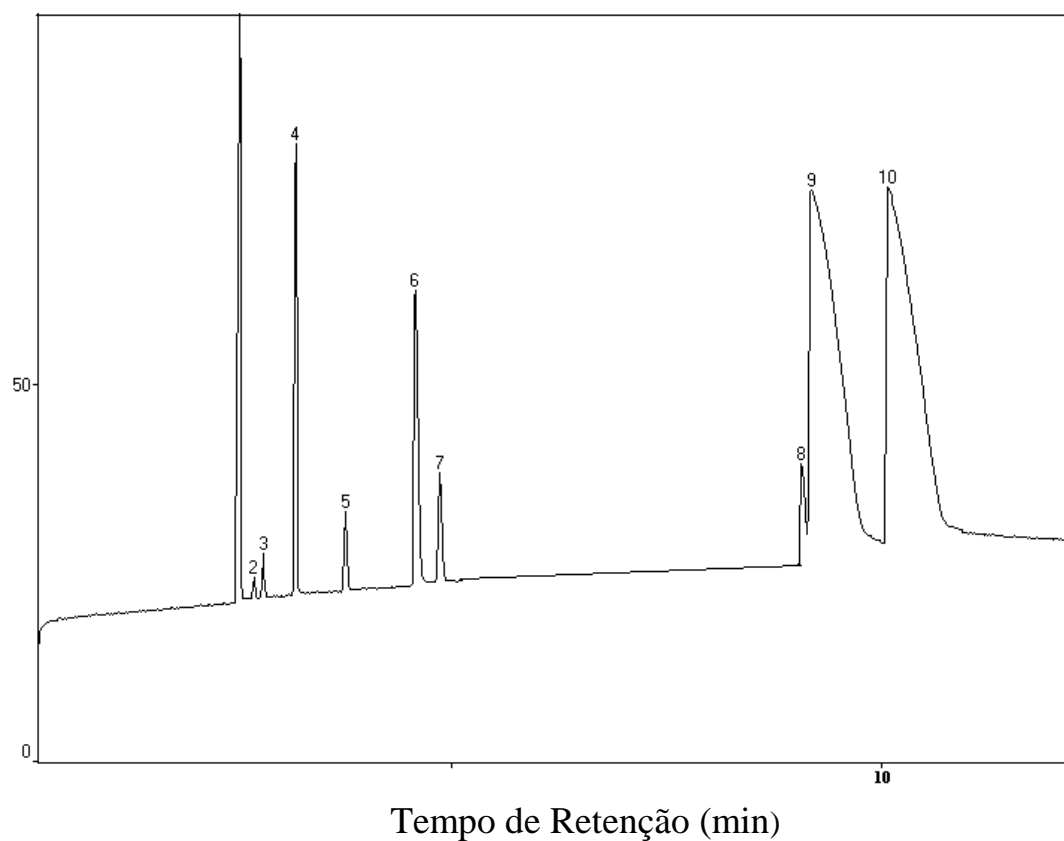


FIGURA A.22. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 450 °C e W/F = 9,74 g_{cat}.h/mol.

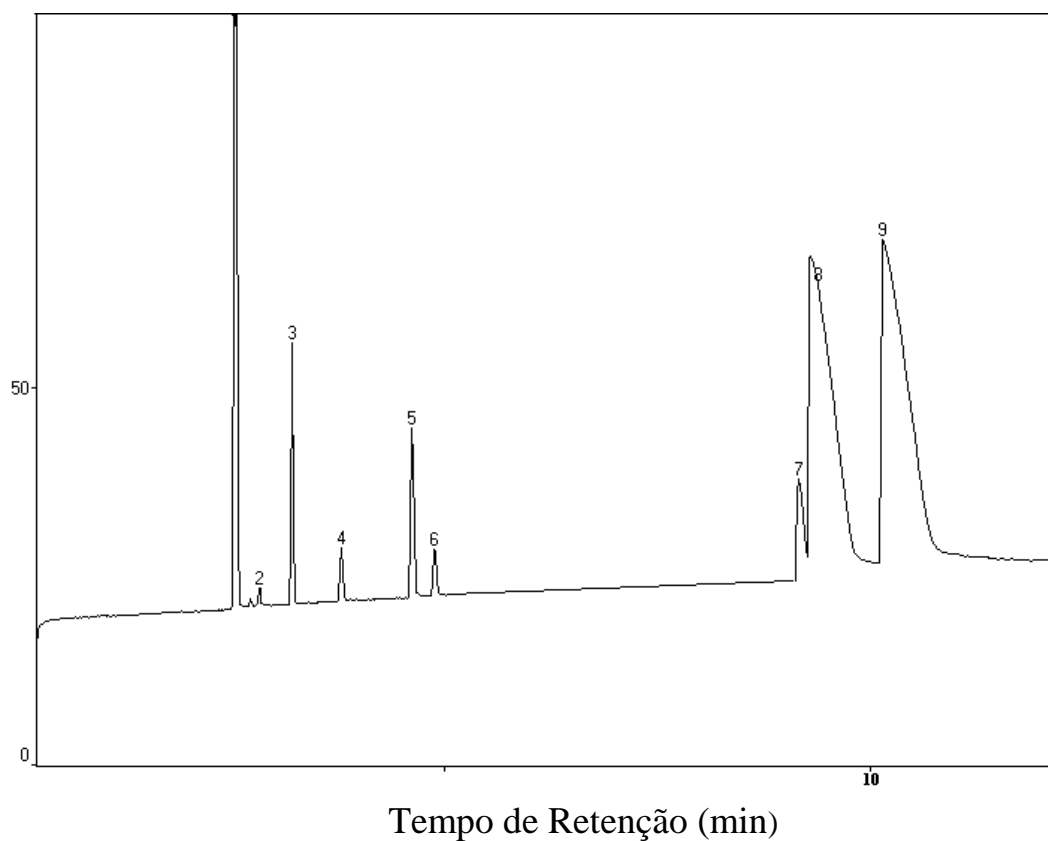


FIGURA A.23. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 450 °C e W/F = 6,90 g_{cat}.h/mol.

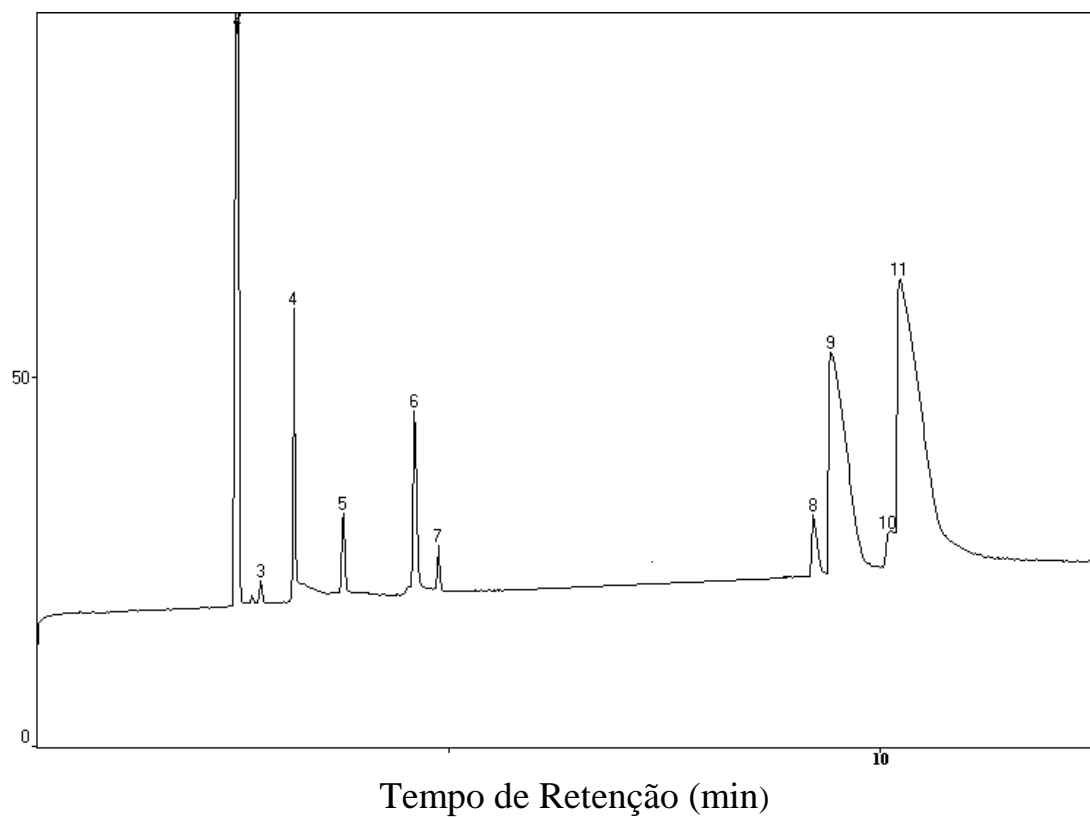


FIGURA A.24. Cromatograma dos produtos da reação de craqueamento do C5+ sobre a zeólita HY, na temperatura de 450 °C e W/F = 5,18 g_{cat}.h/mol.

