



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**  
**PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)**

**ELYS RAYSSA NERES LIMA**

**CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE 1,3,5 - TRIISOPROPILBENZENO SOBRE  
CATALISADORES MICRO-MESOPOROSOS VISANDO A PRODUÇÃO DE  
HIDROCARBONETOS LEVES**

São Cristóvão - SE

2017

ELYS RAYSSA NERES LIMA

**CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE 1,3,5 - TRIISOPROPILBENZENO SOBRE  
CATALISADORES MICRO-MESOPOROSOS VISANDO A PRODUÇÃO DE  
HIDROCARBONETOS LEVES**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza

São Cristóvão - SE

2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

Lima, Elys Rayssa Neres

L732c Craqueamento catalítico de 1,3,5 – triisopropilbenzeno sobre catalisadores micro-mesoporosos visando a produção de hidrocarbonetos leves / Elys Rayssa Neres Lima ; orientador Marcelo José Barros de Souza. – São Cristóvão, 2017.

76 f. ; Il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2017.

1. Engenharia química. 2. Catalisadores. 3. Craqueamento catalítico. I. Souza, Marcelo José Barros de, orient. II. Título.

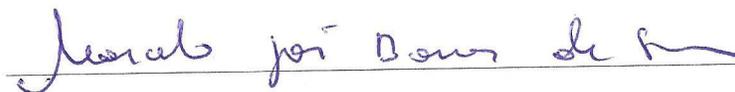
CDU: 66.011

ELYS RAYSSA NERES LIMA

CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE 1,3,5 - TRIISOPROPILBENZENO SOBRE  
CATALISADORES MICRO-MESOPOROSOS VISANDO A PRODUÇÃO DE  
HIDROCARBONETOS LEVES

Dissertação de Mestrado aprovada no programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Química da Universidade Federal de Sergipe em 22 de fevereiro de 2017.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marcelo José Barros de Souza  
DEQ/UFS (Orientador)



Prof. Dr. José Jailton Marques  
DEAM/UFS (Membro interno)



Profa. Dra. Anne Michelle Garrido Pedrosa  
DQI/UFS (Membro externo)

*Dedico aos meus pais, Gloria e Elias, por todo amor, compreensão, educação e por acreditarem em meus sonhos. Amo vocês!*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ser meu guia e pela força para vencer todos os obstáculos.

Aos meus pais, Gloria e Elias, pelo apoio dado as minhas escolhas e pelos ensinamentos e a toda minha família pelo incentivo.

Ao professor Dr. Marcelo José Barros de Souza, por ter me acolhido no Laboratório de Catálise (LabCat) e me possibilitar construir esse sonho. Obrigada pela orientação, dedicação e compreensão.

A professora Dra. Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza, pelos ensinamentos e pela enorme colaboração nesse trabalho.

Aos colegas do LabCat, em especial Ana, Éricles e Tyciane, por sempre compartilharem seus conhecimentos e por me ajudar de forma indescritível nesse trabalho.

Aos professores que participaram da banca examinadora, pela colaboração e sugestões.

A todos os professores que tive no decorrer desta jornada, pela formação pessoal e profissional.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

E a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho, muito obrigada!

## RESUMO

Alguns dos desafios para o domínio de processos de craqueamento catalítico de frações pesadas de petróleo incluem o desenvolvimento de catalisadores com melhor acessibilidade a moléculas maiores em seu sistema poroso, além da presença de centros ativos resistentes à desativação e que permitam a operação em tempos de contato curtos, melhorando assim os rendimentos em produtos de alto valor agregado. Catalisadores micro-mesoporosos constituem uma importante classe de novos materiais que apresentam amplas potencialidades nesse sentido, devido à combinação de propriedades das zeólitas microporosas e dos materiais mesoporosos. Nesse trabalho, foram desenvolvidos via síntese hidrotérmica e mecanossíntese séries de catalisadores do tipo HY/MCM-48. Os catalisadores foram caracterizados por difração de raios-X (DRX) e adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K. Foi estudada a influência de diferentes proporções de micro e mesoporos na reação de craqueamento catalítico da molécula modelo 1,3,5-triisopropilbenzeno (1,3,5-TIPB), visando a produção de hidrocarbonetos leves, sendo o teor de coque dos catalisadores investigado através de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN). Os resultados obtidos pelos difratogramas de raios-X dos catalisadores sintetizados mostram picos característicos relativos ao material microporoso, a zeólita HY, e do material mesoporoso, o MCM-48. O catalisador compósito contendo 75% de zeólita HY e 25% de MCM-48 apresentou isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> características do tipo I, sendo que o perfil das isotermas foi variando de acordo com a composição entre micro e mesoporos até alcançar o tipo IV nos catalisadores com 25% e 50% de zeólita. Os catalisadores desenvolvidos apresentaram ainda áreas superficiais específicas, diâmetros de poros, volumes de poros e espessura de parede de sílica na faixa de 1098 a 1996 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 3,30 a 3,34 nm, 0,25 a 0,78 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> e 0,55 a 0,77 nm, respectivamente. As análises de CHN mostraram que os compósitos com maior atividade catalítica apresentaram tendência a maior deposição de coque. A partir dos testes de craqueamento catalítico de 1,3,5-TIPB, pode-se observar que os principais produtos formados foram propeno, benzeno, isopropilbenzeno, 1,3-diisopropilbenzeno, 1,4-diisopropilbenzeno e coque. Os resultados mostraram que o catalisador com maior teor de zeólita foi o mais promissor na conversão do 1,3,5-TIPB com alta produção do benzeno.

Palavras-chave: catalisadores micro-mesoporosos; 1,3,5-triisopropilbenzeno; craqueamento.

## ABSTRACT

Some challenges to the domain of catalytic cracking of heavy oil fractions include the development of catalysts with better accessibility to larger molecules in their porous system, in addition to the presence of centers that are resistant to deactivation and allow an operation in short contact times, thus improving yields on high added value products. Micro-mesoporous catalysts are an important class of new materials that have ample potential in this regard, due to the combination of microporous zeolite and mesoporous materials. In this work, they were developed through hydrothermal synthesis and mechanized series of catalysts of type HY/MCM-48. The catalysts were characterized by X-ray diffraction (XRD) and adsorption and desorption of N<sub>2</sub> at 77 K. An influence of different proportions of micro and mesopores on the catalytic cracking reaction of the 1,3,5-triisopropylbenzene (1,3,5-TIPB) molecule was studied, aiming at the production of light hydrocarbons, the degree of deactivation of the catalysts investigated through elemental analysis of carbon, hydrogen and nitrogen (CHN). The results obtained by the X-ray diffractograms of the synthesized catalysts show characteristic peaks related to the microporous material, the zeolite HY, and the mesoporous material, the MCM-48. The composite catalyst containing 75% zeolite HY and 25% MCM-48 showed adsorption isotherm and N<sub>2</sub> desorption characteristic of type I, being the profile of the isotherms was varying according to the composition between micro and mesopores until reaching the type IV in the catalysts with 25% and 50% zeolite. The catalysts developed also have specific surface areas, pore diameters, pore volumes and silica wall thickness in the range of 1098 to 1996 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 3,30 to 3,34 nm, 0,25 to 0,78 cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup> and 0,55 to 0,77 nm, respectively. As analyzes of CHN showed that the composites with higher catalytic activity showed a trend towards greater deposition of coke. From the catalytic cracking tests of 1,3,5-TIPB, it can be observed that the main products formed were propene, benzene, isopropylbenzene, 1,3-diisopropylbenzene, 1,4-diisopropylbenzene and coke. The results showed that the catalyst with the highest zeolite content was the most promising in the conversion of 1,3,5-TIPB with high benzene production.

Keywords: micro-mesoporous catalysts; 1,3,5-triisopropylbenzene; cracking.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Evolução do processo de craqueamento.....	20
Tabela 2 - Características dos poros de algumas peneiras moleculares .....	27
Tabela 3 - Reagentes utilizados e procedência.....	43
Tabela 4 - Proporções da zeólita HY e do MCM-48 nos materiais micro-mesoporosos do tipo HY/MCM-48 .....	47
Tabela 5 - Principais parâmetros estruturais do MCM-48 nos catalisadores HY/MCM-48 ....	54
Tabela 6 - Propriedades texturais dos catalisadores microporoso, mesoporoso e micro-mesoporosos .....	58
Tabela 7 - Porcentagens totais médias de carbono, hidrogênio e nitrogênio depositado na forma de coque, sobre as amostras de catalisadores pós-reação .....	66

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema de produção do refino de petróleo.....	21
Figura 2 - Cadeia produtiva petroquímica.....	22
Figura 3 - Esquema simplificado de conversor FCC.....	24
Figura 4 - Etapas básicas da construção da estrutura da zeólita Y a partir do tetraedro TO <sub>4</sub> (T=Si, Al) .....	28
Figura 5 - a) estrutura cristalina da zeólita Y e b) corte passando pelos diferentes canais e cavidades com seus respectivos diâmetros internos e externos.....	30
Figura 6 - Formação da estrutura da zeólita Y, com poros e cavidades específicos, gerada pelo agrupamento de tetraedros de alumínio ou silício .....	30
Figura 7 - Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Bronsted: a) troca do íon sódio pelo íon amônio e b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Bronsted. ....	31
Figura 8 - Estrutura dos materiais mesoporosos: MCM-41, MCM-48 e MCM-50 .....	32
Figura 9 - Síntese de um catalisador micro-mesoporoso.....	34
Figura 10 - Estrutura da molécula de 1,3,5-TIPB.....	35
Figura 11 - Descrição esquemática do craqueamento catalítico do 1,3,5-TIPB.....	36
Figura 12 - Desativação por formação de coque: a) catalisador antes do craqueamento; b) deposição do coque na superfície e nos poros e c) catalisador coqueado .....	36
Figura 13 - Esquema representativo da formulação da Lei de Bragg .....	38
Figura 14 - Padrão de difração de raios-X da estrutura da zeólita Faujasita.....	39
Figura 15 - Padrão de difração de raios-X da zeólita Y .....	39
Figura 16 - Padrão de difração de raios-X do mesoporoso MCM-48 demonstrando a fase cúbica ( <i>Ia3d</i> ), inserido na expansão da região $2\theta = 3-5^\circ$ .....	40
Figura 17 - Classificação de isotermas de fisissorção .....	41
Figura 18 - Ilustração do sistema utilizado para a troca iônica .....	44
Figura 19 - Principais etapas da síntese da zeólita HY.....	45
Figura 20 - Principais etapas da síntese do material mesoporoso MCM-48 .....	46
Figura 21 - Catalisadores micro-mesoporosos: a) 25HY/75MCM-48, b) 50HY/50MCM-48 e c) 75HY/25MCM-48.....	47
Figura 22 - Difratoograma de raios-X da zeólita HY .....	51
Figura 23 - Difratoograma de raios-X do mesoporoso MCM-48.....	52

Figura 24 - Difratoograma de raios-X dos catalisadores micro-mesoporosos do tipo HY/MCM-48 .....	53
Figura 25 - Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K da zeólita HY .....	55
Figura 26 - Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K do mesoporoso MCM-48.....	56
Figura 27 - Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K do compósito 25HY/75MCM-48..	57
Figura 28 - Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K do compósito 50HY/50MCM-48..	57
Figura 29 - Isoterma de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K do compósito 75HY/25MCM-48..	58
Figura 30 - Conversão média de 1,3,5-TIPB sobre diferentes catalisadores .....	59
Figura 31 - Rendimentos médios dos produtos obtidos da reação de craqueamento de 1,3,5-TIPB sobre a zeólita HY.....	61
Figura 32 - Rendimentos médios dos produtos obtidos da reação de craqueamento de 1,3,5-TIPB sobre o mesoporoso MCM-48 .....	62
Figura 33 - Rendimentos médios dos produtos obtidos da reação de craqueamento de 1,3,5-TIPB sobre o catalisador 25HY/75MCM-48.....	62
Figura 34 - Rendimentos médios dos produtos obtidos da reação de craqueamento de 1,3,5-TIPB sobre o catalisador 50HY/50MCM-48.....	63
Figura 35 - Rendimentos médios dos produtos obtidos da reação de craqueamento de 1,3,5-TIPB sobre o catalisador 75HY/25MCM-48.....	63
Figura 36 - Passo 1: Desalquilação do 1,3,5-TIPB para formação 1,3-DIPB e propeno .....	64
Figura 37 - Passo 2: Desalquilação do 1,3-DIPB para formação do IPB (cumeno) e propeno	64
Figura 38 - Passo 3: Desalquilação do cumeno para formação do benzeno e propeno.....	64
Figura 39 - Formação do benzeno através do cumeno .....	65
Figura 40 - Mecanismo de reação do craqueamento catalítico do cumeno produzindo propeno e benzeno .....	65

## LISTA DE SÍMBOLOS

**ANP**- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

**a<sub>0</sub>** - Parâmetro mesoporoso

**B** - Benzeno

**BET** - Brunauer, Emmett, Teller

**BJH** - Barret, Joyner, Halenda

**CHN** - Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio

**cps** - Contagens por segundos

**CTMABr** - Brometo de cetiltrimetilamônio

**D<sub>p</sub>** - Diâmetro de poros pelo método BJH

**d<sub>(211)</sub>** - Distância interplanar dos planos (211)

**DRX**- Difração de raios-X

**1,4-DIPB** - 1,4- diisopropilbenzeno

**1,3-DIPB** - 1,3-diisopropilbenzeno

**EDTA** - Ácido etilenodiaminotetracético

**FAU** - Faujasita

**FCC**- Fluid Catalytic Cracking

**FID** - Flame Ionization Detector

**GLP** - Gás Liquefeito de Petróleo

**GO** - Grau de Ordenamento

**IPB** - Isopropilbenzeno

**IUPAC**- International Union of Pure and Applied Chemistry

**IZA** - International Zeolite Association

**MCM-48** - Mobil composite of matter

**M41S** - Mobil 41: Synthesis

**P** - Propeno/Propileno

**P/P<sub>0</sub>** - Pressão relativa

**S<sub>BET</sub>** - Área superficial pelo método BET

**TEOS** - Tetraetilortosilicato

**1,3,5-TIPB** - 1,3,5-triisopropilbenzeno

**V<sub>p</sub>** - Volume de poros

**ZSM** - Zeolite Synthetic Mobil

**$W_t$** - Espessura da parede de sílica

**WHSV**- Weight Hourly Space Velocity

# SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>18</b>
2.1 Objetivo geral .....	18
2.2 Objetivos específicos .....	18
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA .....</b>	<b>19</b>
3.1 Refino do petróleo .....	19
3.2 Craqueamento catalítico .....	24
3.3 Materiais porosos.....	26
3.3.1 Zeólitas.....	27
3.3.2 Zeólita Y .....	29
3.3.3 Material mesoporoso do tipo MCM-48 .....	31
3.3.4 Materiais micro-mesoporosos.....	33
3.4 Molécula modelo representativa do petróleo.....	35
3.5 Desativação dos catalisadores .....	36
3.5.1 Deposição de coque .....	36
3.6 Caracterização dos catalisadores .....	37
3.6.1 Difractometria de raios-X.....	37
3.6.2 Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K.....	40
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>43</b>
4.1 Reagentes.....	43
4.2 Síntese dos catalisadores HY, MCM-48 e HY/MCM-48.....	43
4.2.1 Síntese do HY .....	43
4.2.2 Síntese do MCM-48.....	45
4.2.3 Síntese do HY/MCM-48.....	46
4.3 Caracterização dos catalisadores .....	47
4.3.1 Difractometria de raios-X .....	48
4.3.2 Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K.....	48
4.4 Testes catalíticos .....	48
4.5 Deposição de coque .....	50
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>51</b>
5.1 Difractometria de raios-X.....	51
5.2 Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K .....	54
5.3 Testes catalíticos.....	59
5.4 Deposição de coque .....	66
<b>6. CONCLUSÕES.....</b>	<b>67</b>

<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>68</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>69</b>

# 1. INTRODUÇÃO

O craqueamento catalítico é um processo muito utilizado em refinarias de petróleo para conversão de hidrocarbonetos com alto peso molecular, como o gasóleo e resíduos do processo de refino, em produtos de menor peso molecular que tem maior valor agregado. Os catalisadores comerciais de craqueamento são tipicamente compostos de uma zeólita ácida dispersa em uma matriz amorfa de sílica-alumina, um diluente do tipo caolinita, um ligante e alguns aditivos (NOGUEIRA *et al.*, 1984).

Nos últimos anos, pesquisas têm sido desenvolvidas com o intuito de se obter catalisadores com estruturas combinadas, na tentativa de se ter materiais mais eficientes em processos de craqueamento catalítico (KLOETSTRA *et al.*, 1996; WANG *et al.*, 2011).

Duas classes de materiais que são muito utilizados como catalisadores heterogêneos e adsorventes são os sólidos inorgânicos microporosos (diâmetro de poros  $<20 \text{ \AA}$ ) e mesoporosos ( $20 \leq \text{diâmetro de poros} \leq 500 \text{ \AA}$ ). A utilidade destes materiais é evidenciada em suas microestruturas as quais permitem que moléculas tenham acesso as grandes superfícies e cavidades internas realçando a atividade catalítica e adsortiva (ROTH e VARTULI, 2005).

A peneira molecular microporosa zeolítica do tipo Y é um dos principais componentes do catalisador do craqueamento, sendo amplamente empregada em países como o Brasil, que craqueiam petróleos pesados de cadeia longa. As zeólitas demonstraram serem apropriadas para a realização de transformação catalítica dos hidrocarbonetos de interesse comercial nos campos da produção química e da refinaria de óleo, petroquímica. Esse sucesso se dá devido a possibilidade de modificação da força ácida do catalisador onde a acidez pode ser adaptada para a necessidade de uma reação, aumentando assim a conversão para um determinado produto (BORGES, 2011).

A peneira molecular MCM-48 é um material pertencente à família de materiais mesoporosos M41S (*Mobil 41: Synthesis*), que apresenta uma rede de canais tridimensionais únicos que pode fornecer uma abertura altamente porosa com fácil e direto acesso para moléculas, assim facilitando inclusão ou difusão ao longo dos poros de canais sem o bloqueio destes (YATES *et al.*, 2006).

Neste trabalho estudou-se a combinação dos dois tipos de estruturas visando unir as vantagens estruturais de cada material, a microporosa zeolítica do tipo HY e a mesoporosa do tipo MCM-48, obtendo catalisadores do tipo HY/MCM-48, ainda não descritos na literatura. A combinação das duas estruturas devem apresentar propriedades atrativas para usos em catálise, como no craqueamento catalítico de frações pesadas de petróleo. A atividade catalítica dos catalisadores micro-mesoporosos foram avaliadas na reação de craqueamento do 1,3,5-triisopropilbenzeno, tendo em vista a produção de hidrocarbonetos leves.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Este trabalho teve como objetivo geral estudar o desenvolvimento e caracterização de séries de catalisadores heterogêneos micro-mesoporosos tipo HY/MCM-48, com diferentes razões micro/meso, visando a conversão catalítica de 1,3,5-triisopropilbenzeno em frações de hidrocarbonetos leves.

### 2.2 Objetivos específicos

- I. Preparar o catalisador microporoso HY através do método de troca iônica da zeólita NaY e calcinação;
- II. Sintetizar a peneira molecular mesoporosa MCM-48 através do método hidrotérmico;
- III. Preparar catalisadores micro-mesoporosos HY/MCM-48 com diferentes razões HY e MCM-48;
- IV. Caracterizar os catalisadores sintetizados por difração de raios-X (DRX) e adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K;
- V. Avaliar a atividade dos catalisadores para o craqueamento catalítico da molécula modelo 1,3,5-triisopropilbenzeno, representativa de frações pesadas de petróleo;
- VI. Avaliar o potencial catalítico dos catalisadores na formação de frações leves e também na formação de coque;
- VII. Estudar e correlacionar a atividade catalítica dos catalisadores com suas propriedades superficiais.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Refino do petróleo

O refino do petróleo constitui na separação dessa matéria-prima, via processos físico-químicos, em frações de derivados, que são processados em unidades de separação e conversão até os produtos finais (SZKLO *et al.* 2012). O petróleo é basicamente constituído em sua maior parte por uma mistura de compostos químicos orgânicos (hidrocarbonetos), além de compostos inorgânicos (enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais). Ele, por si só, não apresenta muita aplicabilidade, precisando assim ser devidamente separado de impurezas e fracionado, de modo a se obter componentes de base para a indústria petroquímica. Como tem poucas aplicações em seu estado bruto, servindo praticamente como óleo combustível, logo, para que o seu potencial energético seja aproveitado, deve-se ser submetido a uma série de beneficiamentos para se obter produtos de agregado valor e de grande interesse comercial (THOMAS, 2001).

Os produtos mais leves e de maior valor como a gasolina e o gás liquefeito de petróleo (GLP) geralmente estão em quantidades muito menores que a necessidade de atender a demanda e também com o rápido desenvolvimento da indústria automobilística, levou-se ao desenvolvimento de novos processos para obtenção da gasolina. Na Tabela 1 temos a evolução da tecnologia de produção de gasolina automotiva por craqueamento (MOTA, 1995).

Tabela 1 - Evolução do processo de craqueamento

<b>Ano</b>	<b>Acontecimento</b>	<b>Resultado</b>
1912	Craqueamento térmico	Produção de gasolina a partir de frações pesadas
1934	Mecanismo de reação de hidrocarbonetos em H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Teoria iônica de reações orgânicas (carbocátions)
1936	Craqueamento catalítico	Uso de argilas naturais; maior rendimento de gasolina
1940	Uso de sílica-alumina sintética	Performance superior às argilas naturais
1942	Craqueamento catalítico em leito móvel (TCC)	Craqueamento e regeneração contínuos
1954	Síntese do zeólita X	Futuro componente do catalisador de craqueamento
1962	Craqueamento catalítico com catalisador zeolítico	Performance bem superior à sílica-alumina amorfa
1970	Síntese do zeólito Y ultra-estável	Atual componente ativo do catalisador de craqueamento
1971	Introdução do "riser" de baixo tempo de contato	Maximização de produção de gasolina
1976	Unidade de craqueamento catalítico da Nigéria	Última unidade no mundo convertida para uso zeolíticos
1982	Craqueamento catalítico com zeólito Y ultra-estável	Menor produção de coque; maior octanagem da gasolina

Fonte: MOTA, 1995

Atualmente, os processos de refino de petróleo são mais flexíveis e modernos. Na Figura 1, temos um esquema de produção de refino de petróleo, segundo a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que é a agência reguladora dessas atividades no Brasil.

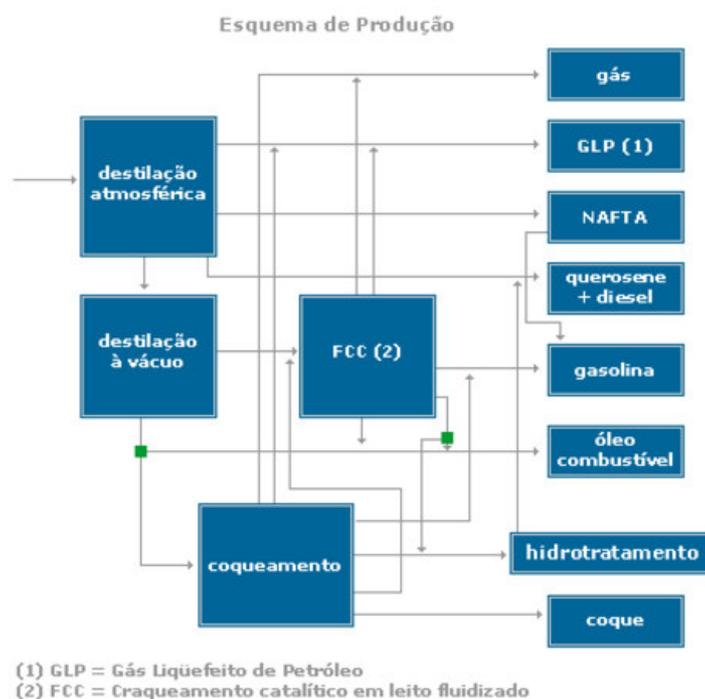


Figura 1 - Esquema de produção do refino de petróleo  
Fonte: ANP, 2016

Este esquema de produção permite um maior equilíbrio na oferta de gasolina e de óleo diesel de uma refinaria, pois desloca parte da carga que iria do coqueamento para o FCC (processo marcadamente produtor de gasolina) e a envia para o hidrotreatamento, gerando então, mais óleo diesel de boa qualidade (ANP, 2016).

Alguns desses produtos serão utilizados como matéria-prima para indústria petroquímica. Para Fransoo e Rutten (1994), a indústria petroquímica apresenta característica de uma indústria de processo formada por etapas distintas verticalmente correlacionadas. Os produtos fabricados como as parafinas, olefinas, nafteno e hidrocarbonetos aromáticos são produzidos por meio de uma série de processos consecutivos, que utilizam os derivados de petróleo e gás natural como matérias-primas primária. Os produtos podem ser classificados em três grupos:

- I. Básicos: olefinas e aromáticos;
- II. Intermediários: estireno e álcoois;
- III. Finais: termoplásticos, termofixos, elastômeros, fibras e fios sintéticos, fertilizantes, detergentes, solventes e plastificantes.

A 1ª geração da petroquímica é conhecida pelo refino de produtos básicos e intermediários (*crackers*), que são conhecidas também como unidades centrais petroquímicas. Já a 2ª geração pelas unidades processadoras de produtos finais e a 3ª geração pelos polímeros, os transformadores plásticos. A Figura 2 mostra detalhadamente a cadeia petroquímica com seus principais produtos.

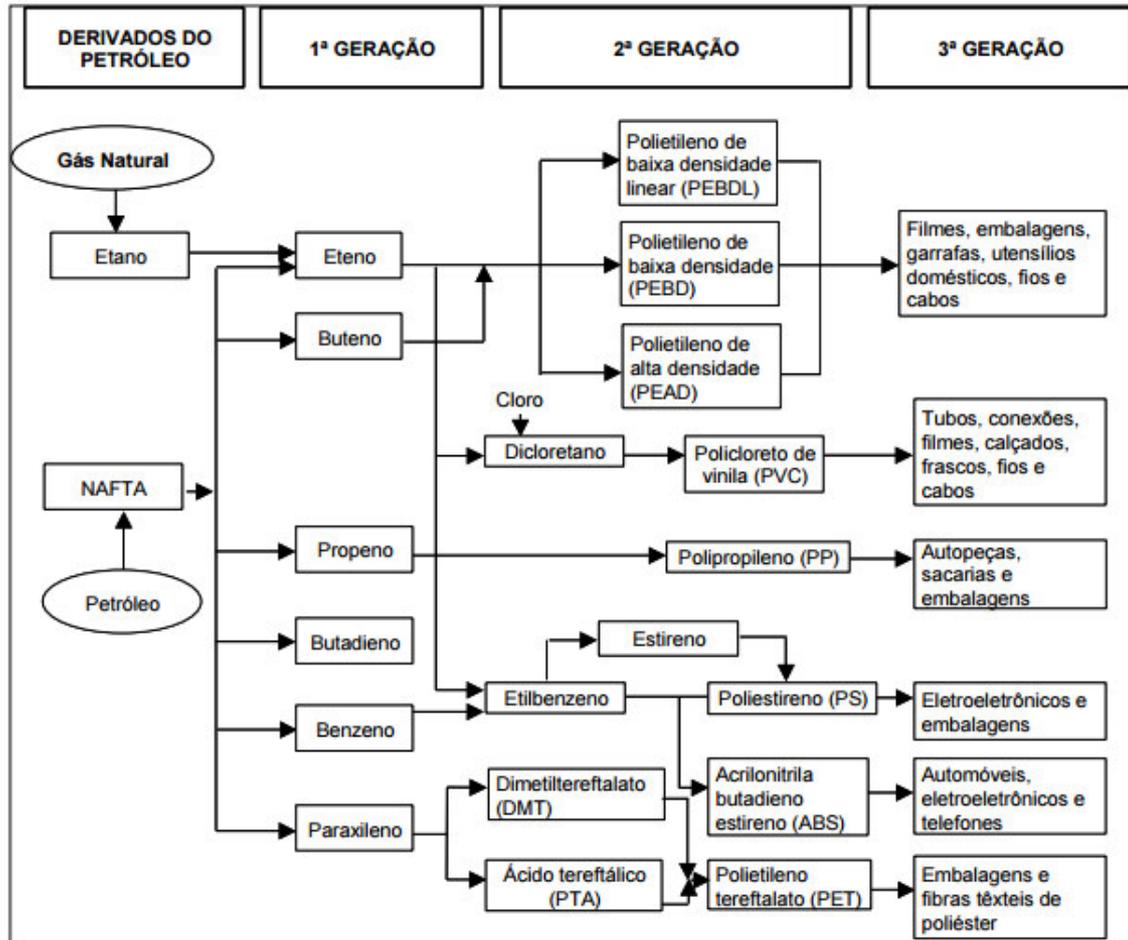


Figura 2 - Cadeia produtiva petroquímica  
Fonte: MACHADO, 2012

Segundo Gonçalves (2011), a conexão da cadeia petroquímica está definida da seguinte forma:

1ª geração: para produção de produtos petroquímicos básicos as centrais petroquímicas utilizam como matérias-primas o etano e propano/butano (a partir do gás natural), nafta e gasóleo (a partir petróleo). Os principais produtos obtidos são: eteno, propeno, butadieno, benzeno, tolueno e xileno;

2ª geração: empresas produtoras de resinas termoplásticas, que por meio de processos de polimerização utilizam eteno, propeno, benzeno, xileno e outros, para produção de polietileno, polipropileno, poliestireno, PVC, PET e outros;

3ª geração: indústria de transformação de resinas plásticas em produtos acabados, produzindo embalagens, peças e componentes plásticos, utensílios domésticos, entre outros, para diversos segmentos de mercado.

Os produtos petroquímicos básicos mais importantes são o eteno e o propeno (propileno), pois são utilizados como insumos para a produção dos principais polímeros e intermediários da indústria química, tais como etano, nafta, gásóleo, propano/butano, gás de refinaria, entre outros. Quanto menor for o peso molecular do hidrocarboneto usado, maior será o percentual de eteno obtido. No entanto, matérias-primas de maior peso molecular geram um percentual maior de propeno e derivados mais pesados (SZKLO *et al.* 2012).

Nas refinarias de antigamente, o propeno produzido era convertido para o "pool" de GLP, mas com o aumento da demanda de petroquímicos básicos, algumas refinarias optaram em investir em Unidades de Recuperação de Propeno, para aumentar a recuperação desta olefina. No entanto, essa recuperação só se torna viável para refinarias que fiquem próximas das unidades consumidoras de propeno (MOREIRA, 2008).

O propeno é um insumo petroquímico necessário para a produção de polipropileno, uma das mais utilizadas resinas plásticas e é derivado do processamento da nafta usado na fabricação de produtos sem substitutos próximos, com elevado custo de manuseio. Devido a isso, a distribuição do produto pode ser feita por meio de dutos em regiões próximas aos polos petroquímicos. Ele pode ser produzido por dois processos de características bem distintas: pirólise e o craqueamento catalítico fluido (FCC) (TALLMAN e ENG, 2003).

O benzeno que também é derivado do processamento da nafta, é um insumo amplamente utilizado na síntese de componentes como estireno (plásticos de poliestireno e borracha sintética), cumeno, clorobenzeno, ciclohexano (nylon), entre outros. Sendo também utilizado na produção de corantes, medicamentos, inseticidas e plásticos (VILLALUENGA e TABE-MOHAMMADI, 2000).

### 3.2 Craqueamento catalítico

No craqueamento catalítico, a quebra das frações pesadas de hidrocarbonetos constituintes do petróleo se dá tanto pelo efeito térmico, quanto pela presença de um catalisador. 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*) (BIONDA *et al.*, 2000).

O craqueamento catalítico fluido de frações de petróleo é um processo largamente utilizado nas refinarias modernas para a conversão de frações pesadas de petróleo em produtos mais leves, esse processo foi desenvolvido originalmente para produção de gasolina, mas a sua intrínseca flexibilidade permite que o FCC seja adaptado para diferentes objetivos de produção, como exemplo a maximização de olefinas leves para a indústria petroquímica (ERTHAL, 2003; MOREIRA, 2008). O conversor FCC é formado essencialmente por um tubo vertical (*riser*), um vaso separador/*stripper* e um regenerador, como mostra a Figura 3.

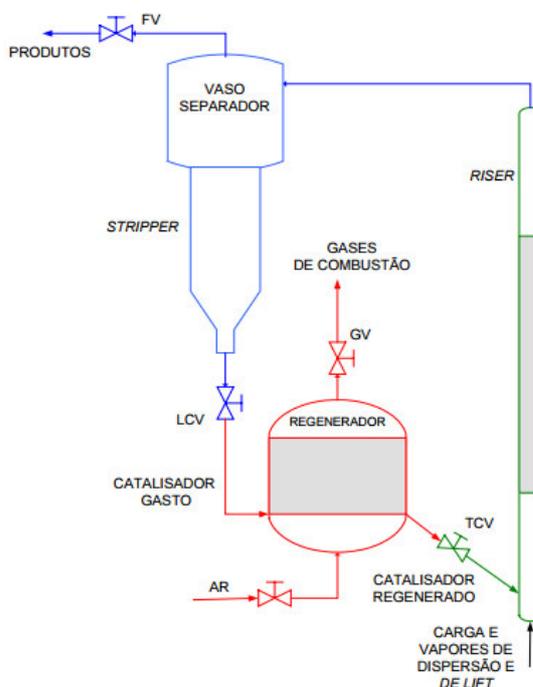


Figura 3 - Esquema simplificado de conversor FCC  
Fonte: ERTHAL, 2003

O processo de FCC pode ser dividido em três etapas:

- Reação: consiste na quebra de hidrocarbonetos pesados em hidrocarbonetos mais leves, como gasolina e GLP;
- Separação: os gases são separados do catalisador por meio de ciclones;
- Regeneração: combustão do coque que é depositado no catalisador, regenerando suas atividades catalíticas.

As reações ocorrem principalmente no reator do tipo *riser*, que é um longo tubo vertical, onde escoam gás, óleo vaporizado, catalisadores e vapor d'água (BARBOSA *et al.*, 2013). As moléculas são quebradas devido à ação da temperatura e das propriedades catalíticas do meio, sendo a escolha do catalisador ideal um dos principais fatores para o sucesso do processo de craqueamento. Nesse processo, a carga é pré-aquecida entre 200-300°C e misturada na base do *riser* com o catalisador na forma de um pó fino aquecido entre 650-750°C, com granulometria em torno de 70 micra, ocorrendo assim a vaporização da carga, fluidizando o catalisador e craqueando-a instantaneamente. A mistura do catalisador-hidrocarboneto migra rapidamente sobre o elevador, com tempo de contato de 1 a 4 segundos, tempo suficiente para a formação dos produtos desejados, evitando a quebra contínua que produz substâncias indesejáveis. 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 grandes dimensões, constituindo quase sempre os maiores equipamentos existentes em uma refinaria (NOGUEIRA *et al.*, 1984; BALDESSAR, 2005).

O craqueamento catalítico ocorre sempre na presença de catalisadores ácidos, caracterizando como uma reação de baixa especificidade, ou seja, ocorre uma série de reações paralelas como a isomerização, transferência de hidrogênio, alquilação de aromáticos, ciclização etc, devido à obtenção de seus produtos como hidrocarbonetos de menor massa molar que os de início, daí a utilização na indústria de transformação de óleo pesado em gasolina, também como produtos são gerados compostos de altas massas molares, como o coque, que ocorre em pequenas quantidades e permanece sobre as superfícies dos catalisadores desativados (RODRIGUES, 2010).

Um dos desafios fundamentais catalíticos para a área de FCC incluem o desenvolvimento de catalisadores super ativos que permitirão a operação em tempos de contato ultra-curtos e em que as seletividades para produtos leves de alto valor agregado, como a produção de gasolina, diesel ou olefinas leves são melhoradas ajustando as condições de operação. A utilização do FCC fornece maior flexibilidade em relação a cargas passíveis de processamento, relativamente mais pesadas e com especificações menos rígidas quando comparadas às cargas utilizadas na pirólise. A pirólise apresenta uma limitação em termos da relação entre a quantidade produzida de propeno e eteno, que é obtida em média a partir da pirólise entre 45-70 kg de propeno para cada 100 kg de eteno produzido. Diante disso, o FCC é um processo com um perfil mais voltado para produção de propeno (KAUFAMANN *et al.*, 2000; TALLMAN e ENG, 2003).

A unidade de FCC voltada para produção de propeno é chamada de FCC petroquímico, pois é essencialmente composta por um FCC convencional, porém possui condições operacionais mais severas e um sistema catalítico especial (MOREIRA, 2008).

### 3.3 Materiais porosos

De grande importância em muitos processos, dentre eles os catalíticos, os materiais porosos possuem o fenômeno de peneiramento molecular, onde as moléculas podem se difundir nos sistemas de poros de acordo com o diâmetro, facilitando assim a ocorrência de reações pretendidas. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC, 1972), materiais porosos são classificados em três grupos conforme o diâmetro do poro:

I. Microporoso:  $d < 2$  nm;

II. Mesoporoso:  $2 \leq d \leq 50$  nm;

III. Macroporoso:  $d > 50$  nm.

Na Tabela 2 temos as características de alguns materiais porosos.

Tabela 2 - Características dos poros de algumas peneiras moleculares

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro/Å	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade *	Maior molécula adsorvível
Pequeno	4,1	zeólita A	LTA	3	n-hexano
Médio	5,3 x 5,6	TS-1, ZSM-5	MFI	3	cicloexano
	3,9 x 6,3	AIPO-11	AEL	1	cicloexano
	5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW	1	-
Grande	7,3	AIPO-5	AFI	1	neopentano
	7,4	zeólita X, Y	FAU	3	tributilamina
	~6 x ~7	zeólita $\beta$	BEA	3	-
Supergrande	7,9 x 8,7	AIPO-8	AET	1	-
	12,1	VPI-5	VFI	1	triisopropilbenzeno
	13,2 x 4,0	cloverita	CLO	3	-
Mesoporoso	15-100	MCM-41		1	-

\*Dimensionalidade 1 = canais unidirecionais; 2 = canais cruzados; 3 = canais nas três direções x, y e z

Fonte: LUNA e SCHUCHARDT, 2001

As zeólitas microporosas são classificadas em relação ao tamanho do microporo, segundo Baerlocher *et al.*, (2007) em:

- I. Pequenos:  $< 4 \text{ \AA}$ ;
- II. Médios:  $4 - 6 \text{ \AA}$ ;
- III. Grandes:  $6 - 8 \text{ \AA}$ ;
- IV. Supergrandes:  $> 8 \text{ \AA}$ .

E são classificadas como mesoporosas, as peneiras moleculares com poros maiores que  $20 \text{ \AA}$ , com paredes amorfas.

### 3.3.1 Zeólitas

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, de estrutura tridimensional cujas unidades de estrutura possuem uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, e cujas aberturas dos poros variam tipicamente de  $4$  a  $8 \text{ \AA}$ , de acordo com o tipo de estrutura. A base estrutural pode ser descrita como  $\text{TO}_4$  onde o T pode ser o silício ou o alumínio. Assim, as bases são os tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  ou  $\text{SiO}_4$ , ligados entre si pelos quatro vértices de oxigênio e origina assim uma estrutura microporosa, conforme a Figura 4.

As cargas negativas dos tetraedros  $\text{AlO}_4^-$  são compensadas por cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions por permuta iônica (BAERLOCHER *et al.*, 2007).

Existem dois tipos de zeólitas: as de ocorrência natural e as sintéticas. A zeólita natural passou a ser conhecida após a descoberta pelo mineralista sueco Axel Cronsted, em 1756, da estilbita: um mineral que se comportava de maneira diferente de outros sólidos inorgânicos, quando aquecido desidratava sem perder sua estrutura cristalina. Daí o significado de zeólitas: zeo (ferver) e lithos (pedra) (JEWUR, 1985; GIANNETO, 1990).

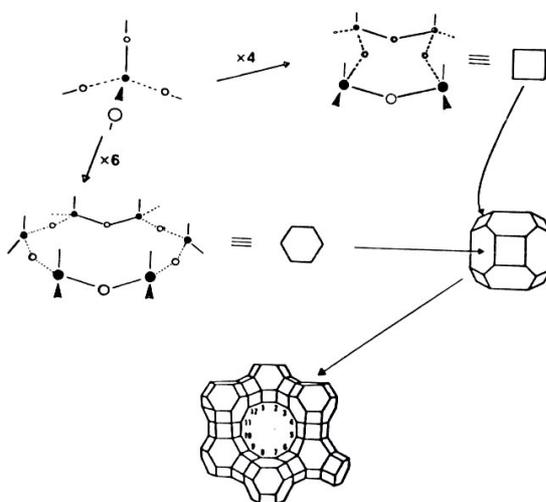


Figura 4 - Etapas básicas da construção da estrutura da zeólita Y a partir do tetraedro  $\text{TO}_4$  (T=Si, Al)  
Fonte: BAERLOCHER *et al.*, 2007

As zeólitas sintéticas, como a zeólita X e a zeólita Y, foram sintetizadas e patenteadas por R. M. Milton, em 1959, e D. W. Breck, em 1964, respectivamente. Essas zeólitas mostraram capacidade maior de troca iônica e hidratação/desidratação do que qualquer outro material. Elas são isoestruturais com a zeólita natural faujasita (JEWUR, 1985; SILVESTRE *et al.*, 2012).

O termo zeólita se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas de acordo com o seu tamanho e abrange aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituída por tetraedros de  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4$  ligados entre si pelos átomos de oxigênio (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Estes aluminossilicatos são definidos por suas grandes áreas de superfície de afinidade e estabilidade térmica, o que os torna promissores para serem utilizados em elevadas temperaturas.

Cada zeólita tem poros e canais característicos, em conjunto com as possibilidades de modificação da sua superfície torna-o um catalisador heterogêneo excelente (BUZETZKI *et al.*, 2010). Com vista neste resultado, o uso de catalisadores zeolíticos vem crescendo cada vez mais, e as zeólitas assumiram hoje a posição de catalisadores mais importantes na indústria química, indústrias de refino de petróleo e petroquímica (MAESEN e MARCUS, 2001; MORAES *et al.*, 2010).

Conforme o arranjo dos tetraedros, obtém-se uma grande variedade de estruturas cristalinas, conhecendo-se atualmente mais de trinta zeólitas naturais e uma centena de zeólitas sintéticas, embora só algumas como mordenita, as zeólitas, A, X, Y e os da série ZSM (*Zeolite Socony Mobil*) tenham interesse industrial (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

Com os diferentes tamanhos de poros na armação final, as zeólitas obtém de uma propriedade muito importante na catálise, a seletividade de forma. Por possuírem um diâmetro limitado em suas cavidades zeolíticas, permitem apenas a passagem de determinadas moléculas, o que pode originar vários tipos de seletividade (como a de reagente, a de produto e a de estado de transição), podendo elevar a capacidade adsorptiva desses materiais. É essa capacidade seletiva de adsorção que faz com que esses sólidos sejam classificados como peneiras moleculares (LUNA e SCHUCHARDT, 2001; MÜLLER *et al.*, 2013).

A química de superfície das zeólitas é bastante promissora e possui uma grande aplicação industrial, tendo uma parcela significativa nos procedimentos que utilizam catálise ácida (ZDRAVKOV *et al.*, 2007).

### 3.3.2 Zeólita Y

Segundo a classificação da IZA (*International Zeolite Association*), a zeólita Y assim como a zeólita X, pertence à família das faujasitas (FAU). Na Figura 5a, apresenta-se a estrutura da zeólita Y que contém 192 tetraedros constituídos, 16 prismas hexagonais, 8 cavidades sodalita e 8 grandes cavidades. Através do detalhe na Figura 5b, o corte transversal permite melhor visualizar as ligações entre as diferentes cavidades, podendo-se constatar que as grandes cavidades têm 12,5 Å de diâmetro, sendo as aberturas dos poros de 7,5 Å (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

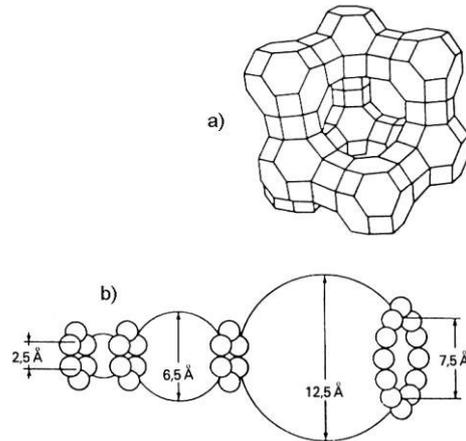


Figura 5 - a) estrutura cristalina da zeólita Y e b) corte passando pelos diferentes canais e cavidades com seus respectivos diâmetros internos e externos

Fonte: BAERLOCHER *et al.*, 2007

Essa zeólita possui um sistema de canais tridimensionais, como mostrado na Figura 6.

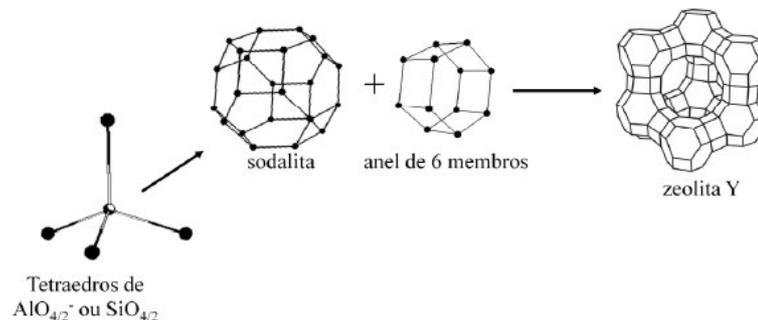


Figura 6 - Formação da estrutura da zeólita Y, com poros e cavidades específicos, gerada pelo agrupamento de tetraedros de alumínio ou silício

Fonte: Adaptada de MÜLLER *et al.*, 2013

A zeólita Y apresenta um parâmetro de cela unitária que pode variar entre 2,42 a 2,50 nm, quando está na forma sódica e hidratada, dependendo da razão Si/Al (GIANNETO, 1990). As zeólitas faujasitas são, no geral, sintetizadas na forma sódica que quase não possui atividade catalítica. Os íons  $\text{Na}^+$  são normalmente retirados pela troca iônica com íons amônio, íons de terra rara, cátions alcalinos e alcalinos terrosos e cátions de metais de transição (SADEGHBEIGI, 2000).

Para a remoção dos íons  $\text{Na}^+$  através da troca iônica, Figura 7, ou seja, substituir por prótons para que haja a formação do sítio ácido de Bronsted, utiliza-se uma solução de cloreto

de amônio, lavagem, para a retirada de resíduos de  $\text{Cl}^-$ , e, por fim, calcinação (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

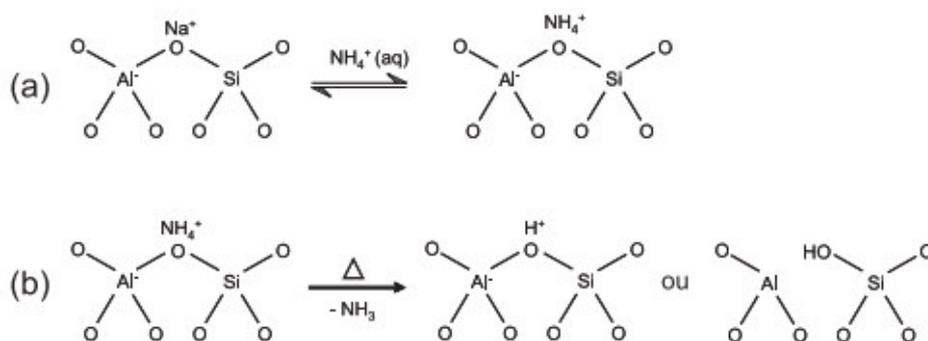


Figura 7 - Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Bronsted: a) troca do íon sódio pelo íon amônio e b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Bronsted

Fonte: Adaptado de MORENO e RAJAGOPAL, 2009

### 3.3.3 Material mesoporoso do tipo MCM-48

Esse material faz parte da família de materiais mesoporos, o M41S, peneiras moleculares sintetizadas em 1992 pelos pesquisadores da Mobil Corporation (BECK *et al.*, 1992; KRESGE *et al.*, 1992). É de um grupo de três membros (ver Figura 8), que contém silicatos e aluminossilicatos, com diferentes arranjos de poros e são atribuídos a grupos espaciais de simetria específicos, conforme a ordem de seus mesoporos:

- MCM-41: fase hexagonal, enquadra-se no grupo espacial  $P6mm$ ;
- MCM-48: fase cúbica, no grupo espacial  $Ia3d$ ;
- MCM-50: fase lamelar, não se enquadra em nenhum grupo de simetria particular.

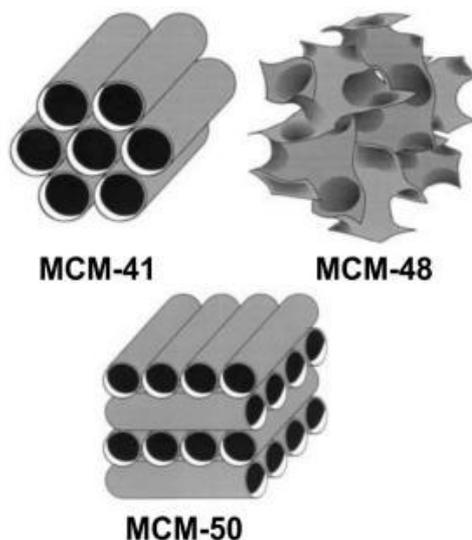


Figura 8 - Estrutura dos materiais mesoporosos: MCM-41, MCM-48 e MCM-50  
 Fonte: GRECCO *et al.*, 2013

O sistema de poros dos materiais dessa família podem ser moldados com dimensões dentro da faixa de mesoporosidade, entre 15 e 100 Å (1,5 e 10 nm) (BECK *et al.*, 1992; KRESGE *et al.*, 2004). A peneira molecular MCM-48 apresenta uma cela unitária de simetria cúbica, com um arranjo de canais tridimensionais, a qual consiste de duas redes contínuas interpenetrante de canais quirais (YATES *et al.*, 2006). Estes pares enantioméricos de canais porosos são conhecidos por estarem separados por uma parede inorgânica que segue exatamente um giróide de superfície mínima periódica infinita (KIM *et al.*, 2008). O sistema de poros do MCM-48 pode ser representado também, por um sistema de canais intergeminados que não se interseccionam.

O MCM-48 é composto por um arranjo cúbico de mesoporos interconectados, formando um sistema de poros tridimensionais, evidenciado por grandes áreas superficiais e tamanho de poros relativamente uniformes (KOSSLICK *et al.*, 1998; GRECCO *et al.*, 2013). Com esse sistema de poros tridimensionais interligados e ramificados, o MCM-48 vem sendo indicado ter maior potencial em aplicações na área da catálise e adsorção que o MCM-41, que possui sistema de poros unidirecional, pois pode permitir a difusão mais rápida através dos canais e torna esse material mais resistentes ao bloqueio dos poros (SCHUMACHER *et al.*, 2000; TROTA FILHO e FERNANDES, 2003).

Ele dispõe de propriedades físicas interessantes, como uma elevada área de superfície específica de até  $1600 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , volume específico de poros de até  $1,2 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e uma elevada estabilidade térmica (SCHUMACHER *et al.*, 1999).

A principal diferença entre materiais mesoporosos e das zeólitas é que elas possuem organização de curto e longo alcance, paredes cristalinas. Apesar da estrutura mesoporosa ser altamente periódica, não há organização de curto alcance, paredes amorfas, logo, é a ordem dos mesoporos que resulta na organização de longo alcance. (TROTA FILHO e FERNANDES, 2003).

### 3.3.4 Materiais micro-mesoporosos

Nos últimos anos, vem sendo desenvolvida uma nova classe de peneiras moleculares com estrutura micro-mesoporosa bimodal, considerada promissora, principalmente em aplicações catalíticas (WANG *et al.*, 2011).

Os materiais microporosos apresentam uma atividade catalítica alta, elevada acidez, estabilidade térmica e hidrotérmica, mas possuem seletividade deixando somente moléculas de pequenos diâmetros chegarem as seus sítios ativos devido à sua baixa difusividade, limitado tamanho de poros, impedindo assim uma eficácia destas em numerosos processos. A baixa difusividade em processos envolvendo hidrocarbonetos auxilia na formação de coque, o que provoca a desativação da zeólita por obstrução dos canais ou envenenamentos dos sítios ativos (GRECCO *et al.*, 2013). Já os materiais mesoporosos apresentam uma ótima difusividade de moléculas de maior diâmetro, porém possuem limitações ao serem empregados em situações catalíticas devido à acidez, estabilidade térmica, hidrotérmica e mecânica mais baixas (LI *et al.*, 2010).

Um dos pioneiros para o desenvolvimento dos materiais micro-mesoporosos foi Kloetstra *et al.* (1996), que utilizou uma zeólita faujasita (Y) coberta por uma fina camada do mesoporoso MCM-41 para aplicações catalíticas, onde o compósito obteve no craqueamento do gasóleo de vácuo uma conversão mais elevada de produtos pesados do que quando comparado a zeólita Y, a mais utilizada nesse tipo de processo.

Considerando-se as propriedades apresentadas de forma isolada pelos materiais micro e mesoporo, pesquisadores têm preparado materiais que minimizam as limitações de

ambos, combinando a atividade catalítica dos materiais microporosos com a boa acessibilidade de materiais mesoporosos, obtendo-se assim um único material com uma acidez elevada, estabilidade hidrotérmica e térmica das zeólitas com uma melhor difusão de grandes moléculas nos poros dos materiais mesoporosos, surgindo então os materiais micro-mesoporos, que, unindo as vantagens dos materiais isolados, espera-se que apresentem características vantajosas do ponto de vista catalítico em diversos processos, como o craqueamento de frações pesadas de petróleo (LI *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2011; SANTANA *et al.*, 2015). Dessa forma, resulta em estruturas formadas por mesoporos, com microporos inseridos em suas paredes que são amorfas, como mostra a Figura 9.

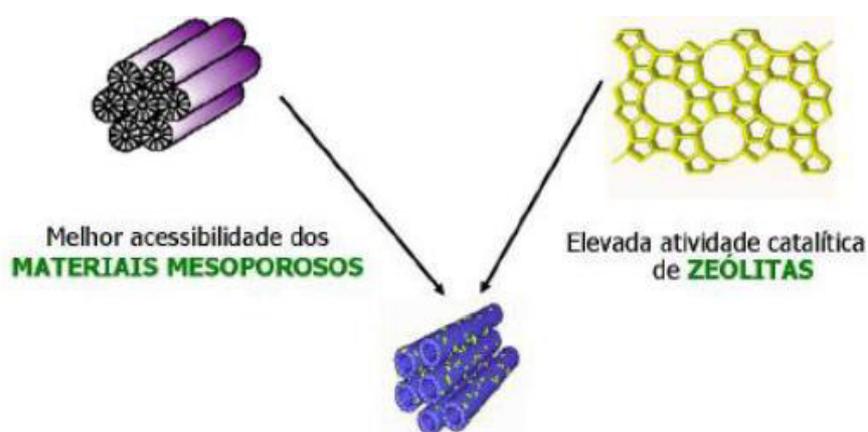


Figura 9 - Síntese de um catalisador micro-mesoporoso

Fonte: Ramírez *et al.*, 2004

Um método que está sendo difundido para a síntese de materiais micro-mesoporosos é a mecanossíntese, a qual consiste na mistura mecânica manual, onde proporções com massas pré-estabelecidas dos materiais microporoso e mesoporoso são misturados através da moagem com almofariz e pistilo até homogeneização uniforme. Diversos trabalhos vêm sendo desenvolvidos com esse método, como no trabalho feito por Silva (2015), Santos *et al.*, (2015a) e Santos *et al.*, (2015b), em que foram obtidos os compósitos ZSM-12/MCM-41 e ZSM-12/MCM-48, usados como adsorventes para capturar e separar CO<sub>2</sub>. Já Santana (2014) e Santana *et al.*, (2015) prepararam através desse método o material ZSM-12/MCM-41 para craqueamento catalítico do cumeno, assim como Rêgo *et al.* (2016), que utilizou esse método para preparar um catalisador micro-mesoporoso do tipo HZSM-5/MCM-41, usado em reações de craqueamento catalítico do cumeno.

### 3.4 Molécula modelo representativa do petróleo

O 1,3,5-triisopropilbenzeno (1,3,5-TIPB), mostrado na Figura 10, é uma molécula relativamente volumosa, possui um diâmetro molecular crítico de cerca de 9,5 Å (BHATIA, 1990). Segundo Aguiar *et al.*, (1995), essa molécula foi utilizada para simulação de limitações difusionais no craqueamento catalítico do gasóleo, devido ao seu volume.

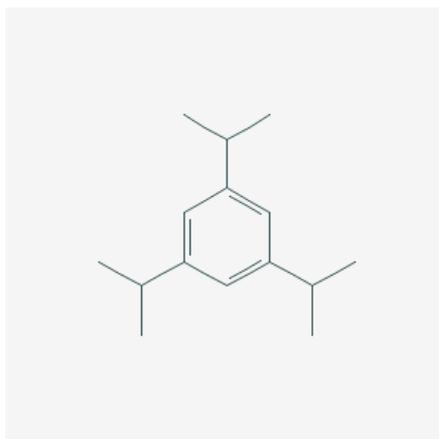


Figura 10 - Estrutura da molécula de 1,3,5-TIPB  
Fonte: National Center for Biotechnology Information, 2016

Esses mesmos pesquisadores usaram o craqueamento do 1,3,5-TIPB para estudar o efeito de superfície externa da zeólita Y com diferentes tamanhos de cristal. Já ROOS *et al.* (1997) relataram que diferentes materiais zeolíticos podem proporcionar catalisadores com atividade diferente e seletividade para o craqueamento dessa molécula.

Essa molécula é um composto valioso para estudar a difusão e reação em catalisadores de FCC. Segundo Al-Kattaf *et al.*, (2002), há vantagens de se utilizar esse composto como modelo, pois ele pode ser considerado uma molécula de gasóleo típico, já que tem diâmetro crítico de 9,5 Å, significativamente maior do que a da zeólita Y com 7,4 Å e o caminho reacional é relativamente fácil de seguir, conforme é demonstrado na Figura 11.

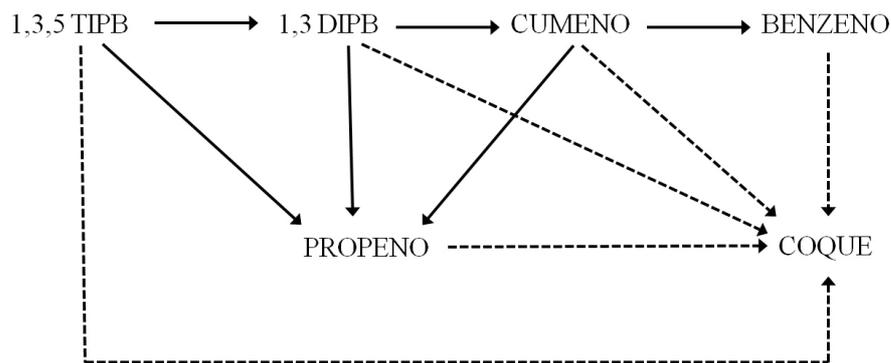


Figura 11 - Descrição esquemática do craqueamento catalítico do 1,3,5-TIPB

Fonte: Adaptado de AL-KATTAF *et al.*, 2002

### 3.5 Desativação dos catalisadores

#### 3.5.1 Deposição de coque

É a deposição física de espécies da fase fluida para a superfície do catalisador, ocasionando o bloqueio de poros e de sítios ativos, como mostra a Figura 12.

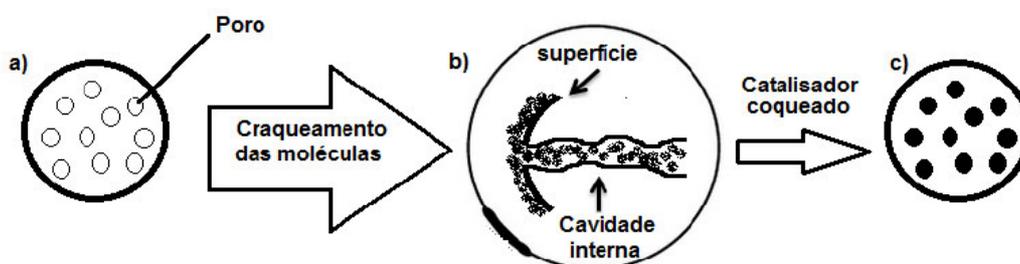


Figura 12 - Desativação por formação de coque: a) catalisador antes do craqueamento; b) deposição do coque na superfície e nos poros e c) catalisador coqueado

Fonte: LIMA, 2015

Em reações de hidrocarbonetos sobre catalisadores ácidos há uma considerável produção de coque, que consiste em moléculas de alto peso molecular que ficam adsorvidas no catalisador. Essa deposição de coque sobre o catalisador ocasiona em sua desativação e, de acordo com Guisnet e Ribeiro (2004), tem-se quatro tipos de coque envolvidos com o processo de FCC:

I. Carbono Conradson: oriundo da deposição direta de constituintes pesados da carga sobre o catalisador;

II. Coque de contaminação: gerado pelos metais e depositado sobre o catalisador durante o processo de craqueamento;

III. Coque ocluso: formado por hidrocarbonetos gasosos;

IV. Coque catalítico: constituído no decorrer do processo de craqueamento.

A desativação por formação de coque é um problema que afeta todas as espécies de catalisadores envolvidas em reações de hidrocarbonetos e em qualquer processo catalítico não é desejável, porém o coque pode ser utilizado como moderador de envenenamento, já que o envenenamento de catalisadores de hidrotratamento por sais de vanádio e níquel podem ser reduzidos caso o coque seja depositado antes desses metais. Dessa forma, o filme de coque atua protegendo o catalisador que quando regenerado, o metal é removido fisicamente (BIBBY *et al.*, 1992).

As zeólitas com poros maiores, a exemplo da X e da Y, são mais passíveis à desativação por coqueificação. Para minimizar o depósito de coque, são feitas alterações das características ácido-básicas, como o controle de acidez do catalisador, controlada por meio a apresentar sítios mais fracos ou introduzir algum componente com características básicas, que limite a formação ou polimerização dos resíduos carbonáceos (MORENO e RAJAGOPAL, 2009).

### **3.6 Caracterização dos catalisadores**

#### **3.6.1 Difractometria de raios-X**

Através dessa técnica é possível obter informações sobre as fases presentes nos catalisadores. Ela é utilizada para identificação e análise quantitativa de fases cristalinas, como também para determinação do tamanho de cristalitos e da cristalinidade de um material (SCHMAL, 2011).

Esta técnica é considerada um fenômeno de interação entre a radiação eletromagnética (raios-X) e a matéria ordenada. Ocorre a incidência de raios-X sobre um átomo que provoca o espalhamento da radiação em todas as direções, como mostra a Figura 13. A interferência construtiva dos raios-X de vários átomos caracteriza a difração (KLUG e

ALEXANDER, 1974).

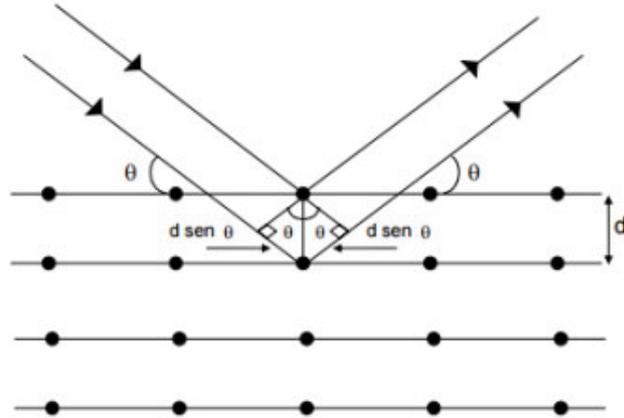


Figura 13 - Esquema representativo da formulação da Lei de Bragg  
Fonte: Adaptado de JENKINS e SNYDER, 1996

A difração de raios-X é aplicada segundo a Lei de Bragg (Equação 1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, que são característicos para cada fase cristalina (JENKINS e SNYDER, 1996).

$$n_d \lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Onde:

$d$  = espaçamento interplanar dos planos difratantes (Å)

$\theta$  = ângulo de difração de Bragg (°)

$n_d$  = ordem de difração

$\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente (m)

A figura de difração será formada por uma série de difratogramas superpostos, um para cada fase da amostra. As fases são identificadas comparando-se os difratogramas com padrões catalogados (JENKINS e SNYDER, 1996).

Na Figura 14, tem-se o difratograma do padrão de raios-X da estrutura da zeólita FAU (Faujasita), o qual apresenta picos de cristalinidade característicos, com difrações intensas em  $2\theta = 6,19^\circ$ ,  $23,58^\circ$  e  $15,61^\circ$  atribuídos a estrutura (TREACY e HIGGINS, 2001).

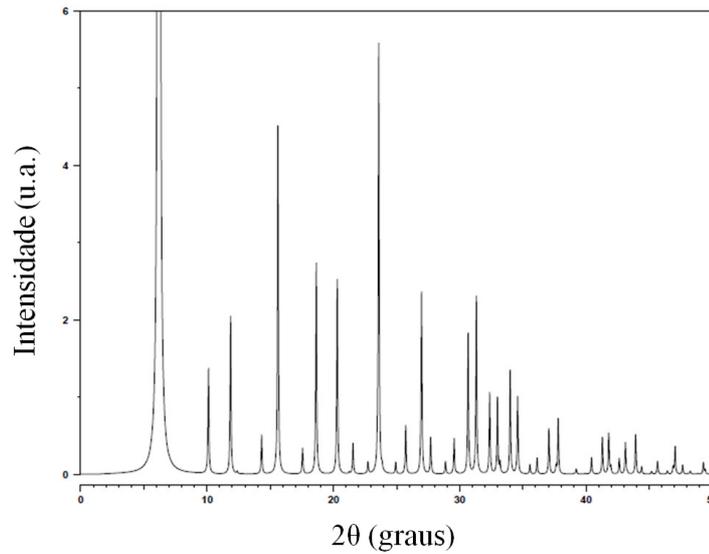


Figura 14 - Padrão de difração de raios-X da estrutura da zeólita Faujasita  
Fonte: TREACY e HIGGINS, 2001

O difratograma de raios-X da zeólita HY, Figura 15, é caracterizada por difrações intensas em  $2\theta = 6,39^\circ$ ,  $23,71^\circ$  e  $15,76^\circ$  atribuídos a estrutura FAU (PEDROSA *et al.*, 2006; MEIER *et al.*, 1996). A zeólita HY é obtida através da troca iônica, havendo apenas uma compensação de cargas, não alterando a estrutura da mesma.

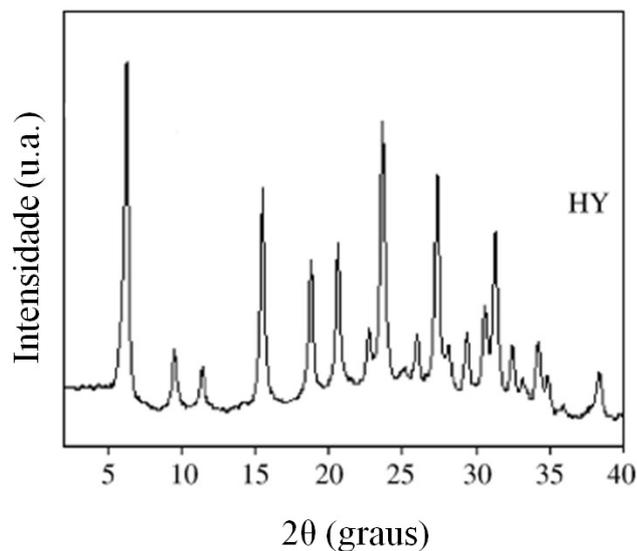


Figura 15 - Padrão de difração de raios-X da zeólita Y  
Fonte: Adaptado de PEDROSA *et al.*, 2006

A identificação da fase para materiais mesoporosos do tipo MCM-48 ocorre quando se observa a obtenção de tipicamente oito picos, os quais são referentes aos planos (211), (220), (321), (400), (420), (332), (422) e (431) que são observados em baixo ângulo ( $2\theta$  de 1 a  $10^\circ$ ) (BECK *et al.*, 1992; KRESGE *et al.*, 1992). O difratograma do padrão de difração de raios-X do MCM-48 calcinado é mostrado na Figura 16.

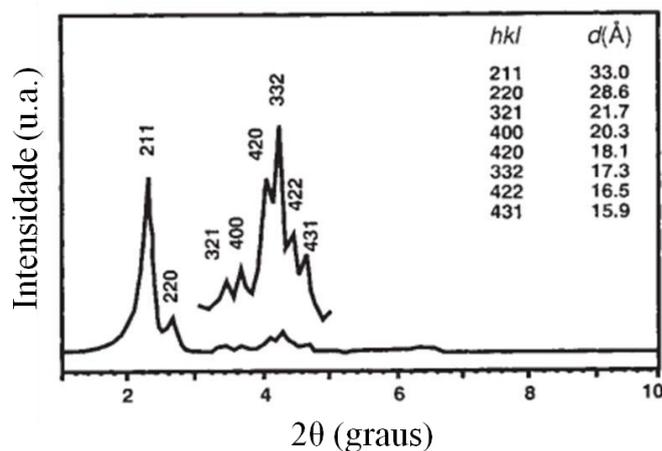


Figura 16 - Padrão de difração de raios-X do mesoporoso MCM-48 demonstrando a fase cúbica ( $Ia3d$ ), inserido na expansão da região  $2\theta = 3-5^\circ$

Fonte: Adaptado de Kresge *et al.*, 1992

### 3.6.2 Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K

As características texturais de um material, como o volume de poros e a área superficial específica são tipicamente determinadas com base em curvas, chamadas de isotermas de adsorção, que relacionam a quantidade de gás adsorvido à pressão relativa em um sistema mantido à temperatura constante.

Isoterma de adsorção é considerada uma função que relaciona a quantidade de uma substância adsorvida em equilíbrio com sua pressão ou concentração na fase gasosa, à uma temperatura constante. E sua representação gráfica mostra o volume adsorvido em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ), sendo  $P_0$  a pressão de saturação da substância adsorvida e  $P$  a pressão de equilíbrio. Quando a relação  $P/P_0$  atinge o valor igual a 1, inicia-se a dessorção (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 1987).

As isotermas por fisissorção foram agrupadas em seis tipos por recomendações da

IUPAC em 1985. No entanto, ao longo dos últimos 30 anos, novos tipos característicos de isotermas foram identificados e estão relacionados com determinadas estruturas de poros (THOMMES *et al.*, 2015). A classificação proposta das isotermas de fisissorção atualizada é mostrada na Figura 17.

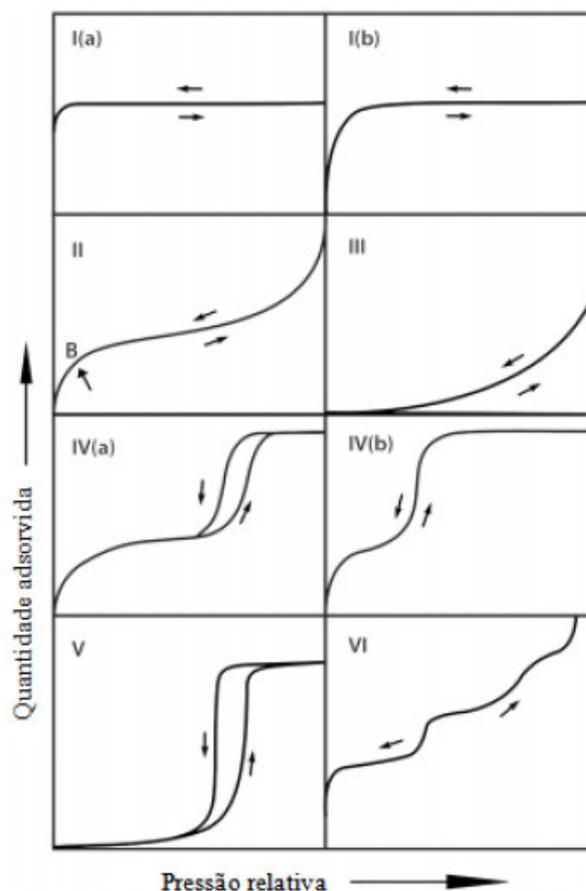


Figura 17 - Classificação de isotermas de fisissorção  
 Fonte: Adaptado de THOMMES *et al.*, 2015

Isotermas reversíveis do tipo I são dadas por sólidos microporosos possuindo pequenas superfícies externas. As do tipo I(a) são obtidas para materiais microporosos possuindo principalmente microporos estreitos (de largura inferior a 1 nm); as do tipo I(b) são encontradas para materiais que têm distribuições de tamanho de poro ao longo de um intervalo mais amplo, incluindo microporos e mesoporos possivelmente mesoporos estreitos (inferior a 2,5 nm). A isoterma reversível do tipo II é obtida para materiais não porosos ou macroporosos. Na isoterma do tipo III, não há formação de monocamada identificável e as interações adsorvente-adsorvato são relativamente fracas. As isotermas de tipo IV são dadas por adsorventes mesoporosos. O comportamento de adsorção em mesoporos é determinado pelas interações de adsorção do adsorvente e também pelas interações entre as moléculas no

estado condensado. No caso de uma isoterma de tipo IVa, a condensação capilar é acompanhada por histerese. Isto ocorre quando a largura de poro excede uma determinada largura crítica, que é dependente do sistema de adsorção e temperatura. Já para adsorventes de mesoporos de largura menor, são observadas isotermas completamente reversíveis do tipo IVb. Em intervalos baixos de  $P/P_0$ , a forma da isoterma do tipo V é muito semelhante ao do tipo III e isto pode ser atribuída a interações adsorvente-adsorbato relativamente fracas. Estas isotermas são observadas em adsorção de água em adsorventes hidrofóbicos microporosos e mesoporosos. A isoterma reversível gradual do tipo VI é representativa de adsorção camada por camada sobre uma superfície não porosa altamente uniforme (THOMMES *et al.*, 2015).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UFS (LabCat/DEQ/UFS) e contou com apoio de outros laboratórios como o Condomínio de Laboratórios Multiusuários do Programa de Pós-Graduação em Química da UFS (CLQM/PPGQ/UFS) e o Laboratório de Síntese de Catalisadores da Universidade Federal de Alagoas (LSCat/UFAL).

### 4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados durante as etapas de preparação dos catalisadores e durante a avaliação catalítica encontram-se descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes utilizados e procedência

Reagente	Procedência
Brometo de cetiltriethylamônio (CTMABr)	Neon
Zeólita Y sódica (NaY)	Zeolyst International
Tetraetil ortosilicato (TEOS)	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio (NaOH)	Vetec
Água deionizada (H <sub>2</sub> O)	-
Cloreto de amônio P.A. (NH <sub>4</sub> Cl)	Dinâmica
Nitrato de prata (AgNO <sub>3</sub> )	Synth
1,3,5 - triisopropilbenzeno	Fluka

Fonte: Produção própria, 2016

### 4.2 Síntese dos catalisadores HY, MCM-48 e HY/MCM-48

#### 4.2.1 Síntese do HY

A zeólita HY foi obtida através do processo de troca iônica com base no procedimento descrito por Machado (2015). Para o procedimento foram utilizados 2,0 gramas da zeólita NaY e 250 mL de uma solução de cloreto de amônio a 1 mol L<sup>-1</sup>. O sistema de troca iônica foi mantido sob agitação a 80°C por 2 horas, Figura 18.

A solução 1 resultante da troca iônica foi filtrada a vácuo e lavada com cerca de 1 L de água deionizada para remover os íons amônio ( $\text{NH}_4^+$ ) não trocados e íons cloreto ( $\text{Cl}^-$ ). Para a identificação dos íons cloreto no meio aquoso foram utilizadas algumas gotas de nitrato de prata  $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ . A lavagem foi cessada quando não se observou mais a precipitação dos íons em meio aquoso.



Figura 18 - Ilustração do sistema utilizado para a troca iônica  
Fonte: Produção própria, 2016

Depois das etapas descritas anteriormente, a amostra foi submetida a mais um processo de troca iônica. Ao final do processo, a amostra foi colocada em estufa a  $100^\circ\text{C}$  por 2 horas para secagem e depois submetida à calcinação em um forno mufla a  $450^\circ\text{C}$  com taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$  por 2 horas, liberando assim a amônia e obtendo-se a forma HY. As principais etapas da síntese são mostradas na Figura 19.

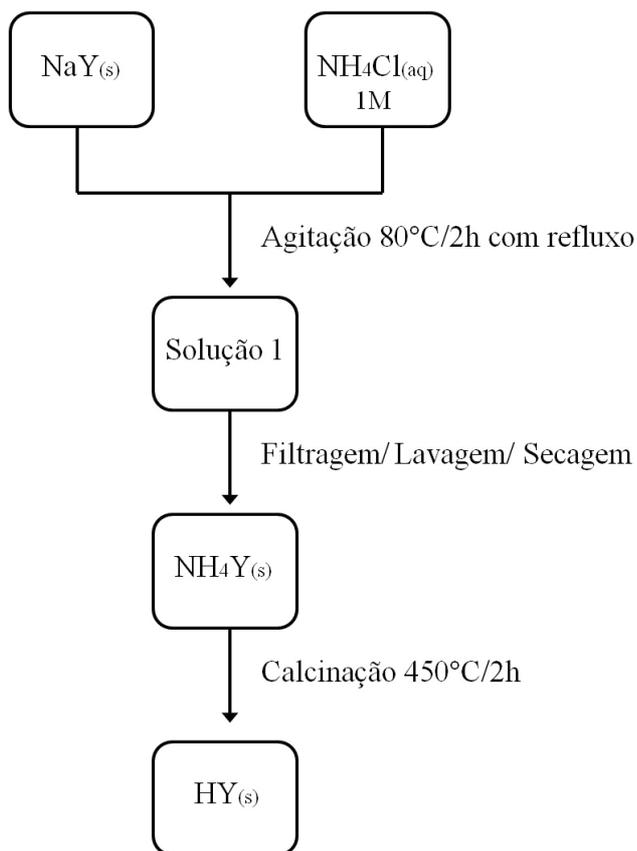


Figura 19 - Principais etapas da síntese da zeólita HY  
Fonte: Produção própria, 2016

#### 4.2.2 Síntese do MCM-48

A síntese do material foi feita pelo método hidrotérmico, empregando uma metodologia adaptada de Jun *et al.*, (2000), Doyle e Hodnett (2003) e Boote *et al.*, (2007). As principais etapas realizadas estão descritas na Figura 20.

As razões molares dos precursores para a síntese do MCM-48 foram as seguintes: 0,55CTMABr:0,25Na<sub>2</sub>O:1,0SiO<sub>2</sub>:101,4H<sub>2</sub>O. A primeira etapa consistiu na dissolução do hidróxido de sódio em água deionizada (solução 2). Em seguida, adicionou-se o brometo de cetiltrimetilamônio (CTMABr) como direcionador de estrutura e se manteve o sistema sob agitação por 30 minutos e aquecimento a 40°C, formando a solução 3. Logo após, adicionou-se vagarosamente o tetraetilortosilicato (TEOS), como fonte de silício.

Para o gel de síntese obtido foi medido o pH e corrigido com gotas de uma solução de ácido acético 30% (v/v), até pH 11, logo após colocado em vaso de teflon e autoclave de

aço inox para tratamento hidrotérmico em estufa, a 120°C, por um período de 24 horas. Posteriormente, a amostra resultante foi filtrada a vácuo e lavada com água deionizada e seca a 100°C por 2 horas em estufa, e calcinada em forno mufla a 450°C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>.

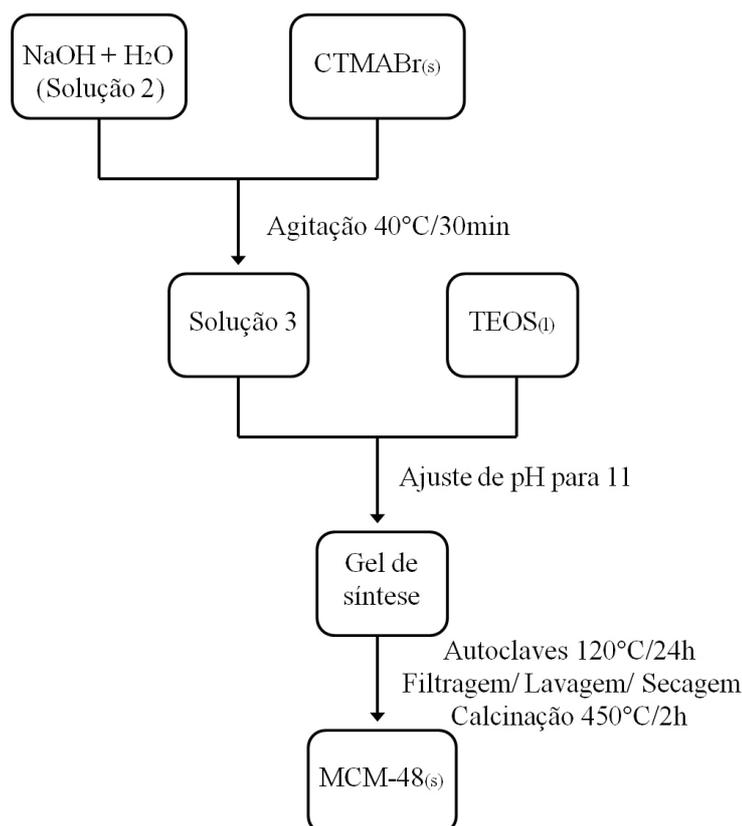


Figura 20 - Principais etapas da síntese do material mesoporoso MCM-48  
Fonte: Produção própria, 2016

#### 4.2.3 Síntese do HY/MCM-48

A síntese do catalisador HY/MCM-48 foi realizada pelo método da mecanossíntese, empregando um procedimento adaptado do realizado por Silva (2015), Santos *et al.*, (2015a) e Santos *et al.*, (2015b), onde proporções com massas pré-estabelecidas, considerando o teor de umidade dos componentes microporoso HY e mesoporoso MCM-48, foram misturados através da moagem em um almofariz com pistilo durante 20 minutos até homogeneização uniforme. A moagem foi realizada em quatro etapas: uma quantidade equivalente a ¼ da massa do material microporoso e ¼ do material mesoporoso (previamente pesados na

proporção estabelecida) foram colocados no almofariz e submetidos à moagem manual contínua durante 5 minutos. Este procedimento foi repetido por mais de três vezes, sendo que, a cada etapa, a massa dos materiais microporoso e mesoporoso era adicionada sobre o material já moído contido no almofariz. As proporções mássicas utilizadas da zeólita HY e do material mesoporoso MCM-48 estão descritas na Tabela 4. Os materiais resultantes estão ilustrados na Figura 21.

Tabela 4 - Proporções da zeólita HY e do MCM-48 nos materiais micro-mesoporosos do tipo HY/MCM-48

Proporção	Percentual mássico		Notação para HY/MCM-48
	HY	MCM-48	
1:3	25%	75%	25HY/75MCM-48
1:1	50%	50%	50HY/50MCM-48
3:1	75%	25%	75HY/25MCM-48

Fonte: Produção própria, 2016

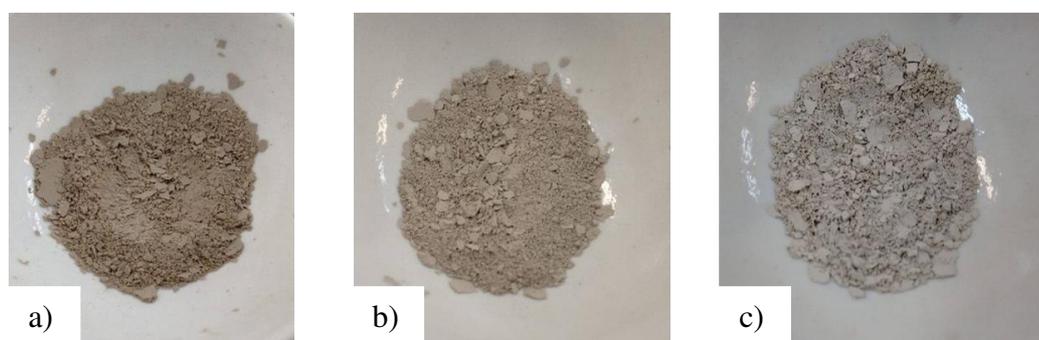


Figura 21 - Catalisadores micro-mesoporosos: a) 25HY/75MCM-48, b) 50HY/50MCM-48 e c) 75HY/25MCM-48

Fonte: Produção própria, 2016

### 4.3 Caracterização dos catalisadores

Por meio da caracterização físico-química dos catalisadores foi possível determinar algumas de suas principais propriedades. Os métodos utilizados para caracterizar a zeólita HY, o mesoporoso MCM-48 e os micro-mesoporosos do tipo HY/MCM-48, foram a difratometria de raios-X (DRX) e a adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K.

### 4.3.1 Difractometria de raios-X

Para os catalisadores microporoso (HY) e mesoporoso (MCM-48) foram investigadas as fases presentes e para os catalisadores HY/MCM-48 a manutenção das estruturas microporosas e mesoporosas após as etapas de síntese.

As análises de DRX foram realizadas através do método do pó em um equipamento Shimadzu XRD6000 com fonte de radiação Cu, voltagem de 40 kV, corrente de 30 mA, velocidade de varredura  $0,5^{\circ} \text{ min}^{-1}$ . Para o material HY, foi utilizado um passo de  $0,02^{\circ}$  graus e uma faixa angular ( $2\theta$ ) de 5 a  $55^{\circ}$ , para a amostra de MCM-48 a faixa angular ( $2\theta$ ) foi de 1 a  $10^{\circ}$  e um passo de  $0,01^{\circ}$ . Os DRX dos materiais compósitos foram realizados em um equipamento Rigaku DMAX100 à 40 kV e 40 mA em uma faixa de varredura angular de 1 a  $60^{\circ}$  com passo de  $0,02^{\circ}$ .

### 4.3.2 Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K

As análises foram realizadas em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA 1200e, sendo que as áreas superficiais específicas foram calculadas usando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller) desenvolvido por Brunauer *et al.*, (1938) na faixa de pressão relativa ( $P/P_0$ ) de 0,05 a 0,20. Partindo das isotermas de adsorção, foram também estimados os volumes e a distribuição de tamanho de poros através do método BJH (Barrett-Joyner-Halenda) Barret *et al.*, (1951). A espessura da parede de sílica foi estimada pela expressão  $W_t = [(a_0 / 3.092) - (D_{p(BJH)} / 2)]$  segundo Ravikovitch e Neemark (2010).

### 4.4 Testes catalíticos

A avaliação catalítica dos catalisadores (microporo, mesoporo e micro-mesoporoso) foi realizada através de reações modelo de craqueamento catalítico de 1,3,5-triisopropilbenzeno (molécula modelo) em um microreator catalítico de leito fixo com fluxo contínuo (Benchcat HP4000R). As condições reacionais do craqueamento catalítico do 1,3,5-TIPB foram determinadas com base em estudos prévios com isopropilbenzeno e com outras moléculas modelos (PUJRO, *et al.*, 2012 e RIBEIRO *et al.*, 2014).

O microreator utilizado consistiu em um tubo de aço inox 316, com comprimento de 30 cm e 0,635 cm de diâmetro interno ( $\frac{1}{4}$ ). Para a preparação do microleito, foi utilizada uma massa de 200 miligramas de cada amostra de catalisador em pó e esta foi seca previamente em estufa a 60°C, por 30 minutos, a fim de se eliminar a umidade. O catalisador era em seguida colocado entre duas camadas de lã de quartzo alocadas de forma simétrica à distância longitudinal do reator com referência à sua entrada e saída. Além disso, a fim de assegurar a minimização dos efeitos provenientes de limitações difusionais ao transporte de calor e massa, alguns outros aspectos experimentais foram levados em consideração durante a condução das reações, tais como: reação isotérmica em leito fixo, fase vapor em estado de gás ideal, escoamento em fluxo pistonado, porosidade uniforme e queda de pressão no leito desprezível.

Antes do início das reações, após a colocação da amostra de catalisador no microreator, as mesmas foram ativadas com aquecimento *in situ* em fluxo de nitrogênio de 50 mL min<sup>-1</sup>, partindo da temperatura ambiente até a temperatura de reação (450°C), com taxa de aquecimento de 5 °C min<sup>-1</sup>. Após alcançar essa temperatura o reator foi isolado, desviando-se o fluxo pelo *by pass* e nesse momento foi acionada a bomba que impulsionava uma seringa contendo 1,3,5-TIPB líquido pelas linhas capilares de fluxo da unidade.

A seringa de injeção do líquido tem um volume interno de 20 mL e é construída em aço inox, possuindo *orings* de vedação de *Chemrez*. O líquido injetado pela seringa a 50µL min<sup>-1</sup> foi sendo continuamente vaporizado e transportado pelas linhas de fluxo de forma contínua, a 200°C, e se misturando com a corrente de gás inerte (nitrogênio) durante 10 minutos, até que as linhas ficassem totalmente preenchidas da mistura, sendo direcionados após esse tempo ao reator em fluxo descendente a uma WHSV (*Weight Hourly Space Velocity*) de 3 h<sup>-1</sup>. Os gases efluentes do microreator foram injetados em intervalos de tempos regulares, através de uma válvula de amostragem Valco de 6 vias, em um cromatógrafo a gás Agilent 6890N equipado com uma coluna HP-5 – 5 % de Phenyl Methyl Siloxane de 30 m. A análise dos produtos foi realizada através do detector FID à temperatura de 300°C com fluxo na coluna de capilar 1 mL min<sup>-1</sup>. Os cromatogramas provenientes das injeções da molécula modelo foram integrados através do software ChemStation da Agilent.

A conversão do 1,3,5 - triisopropilbenzeno, como resposta do teste de avaliação dos catalisadores é calculada conforme a equação 2:

$$C(\%) = \frac{Q_i - Q_f}{Q_i} \cdot 100 \% \quad (2)$$

Onde:

C(%) = Conversão

$Q_i$  = Quantidade inicial do 1,3,5 - triisopropilbenzeno

$Q_f$  = Quantidade final do 1,3,5 - triisopropilbenzeno

#### **4.5 Deposição de coque**

O teor de coque depositado nos catalisadores foi determinado através da análise dos teores de C, H e N. A análise elementar de CHN dos catalisadores pós-reação foi realizada em um equipamento LECO CHN628 e seus resultados foram tratados através do software CHN628 versão 1.30. Este equipamento opera com o hélio (99,995%) e oxigênio (99,99%), com temperatura do forno que vai até 950°C e temperatura da chama até 850°C. O equipamento foi calibrado com um padrão de EDTA (41% de C, 5,5% de H e 9,5% de N), utilizando um intervalo de massa entre 10-200 mg. O padrão e as amostras foram analisadas usando aproximadamente 50 mg de cada amostra em uma folha de estanho. Através dessa análise foi possível quantificar os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio concentrado nas amostras dos catalisadores na forma de coque.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Difractometria de raios-X

A Figura 22 mostra o difratograma de raios-X do catalisador HY. Os picos de difração observados podem ser atribuídos a estrutura FAU da zeólita HY, caracterizada por reflexões intensas em  $2\theta$  igual a  $6,4^\circ$ ,  $23,76^\circ$  e  $15,78^\circ$ , conforme descritos na literatura (PEDROSA *et al.*, 2006; RAMLI e AMIN, 2015). Os demais picos presentes também são atribuídos à zeólita com estrutura do tipo FAU e com alto grau de pureza.

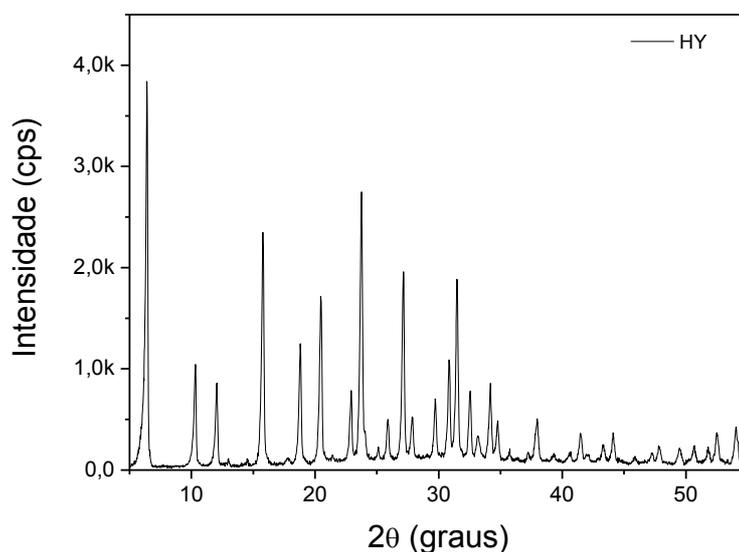


Figura 22 - Difratograma de raios-X da zeólita HY  
Fonte: Produção própria, 2016

O difratograma de raios-X do mesoporoso MCM-48 é mostrado na Figura 23. É possível observar os picos em região de baixo ângulo referente aos planos de reflexão (211) e (220), localizados em  $2\theta$  igual  $2,44^\circ$  e  $2,71^\circ$ , e um conjunto de picos de baixa intensidade: (321), (400), (420), (332), (422) e (431), que são característicos de uma estrutura cúbica, comum a materiais MCM-48. Esses planos estão de acordo com vários difratogramas relatados na literatura para esse tipo de material (SOUZA *et al.*, 2005; ZHAO *et al.*, 2005; ZHAO e WAN, 2007; HUANG *et al.*, 2008).

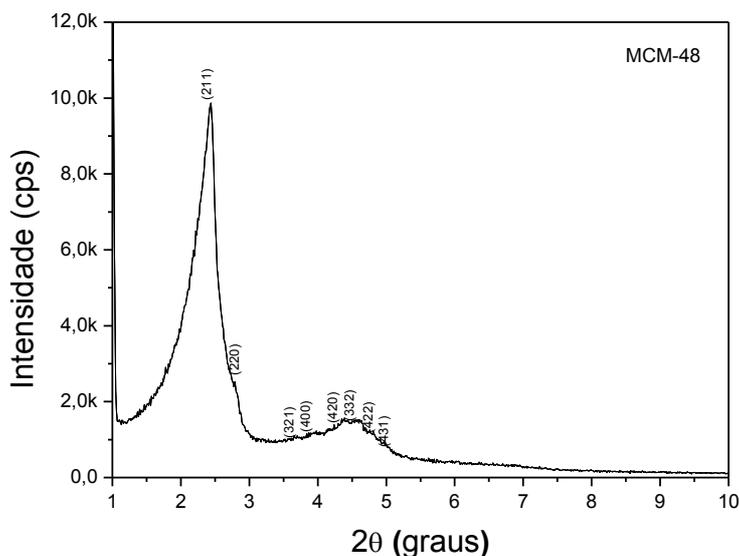


Figura 23 - Difratoograma de raios-X do mesoporoso MCM-48  
Fonte: Produção própria, 2016

O valor do parâmetro mesoporoso ( $a_0$ ) para o MCM-48 foi calculado de acordo com a Equação 3 (CAMPELO *et al.*, 2005):

$$a_0 = d_{(211)}/6^{0,5} \quad (3)$$

Onde  $d_{(211)}$  = distância interplanar dos planos (211) e é calculada através da Equação 4:

$$d_{(211)} = \lambda / 2\text{sen}\theta \quad (4)$$

O valor do parâmetro mesoporoso ( $a_0$ ) para o MCM-48 foi de 8,87 nm, o qual é similar aos encontrados na literatura para este material (CAMPELO *et al.*, 2005; KRESGE e ROTH, 2013).

Na Figura 24, têm-se os difratogramas de raios-X dos catalisadores micro-mesoporosos do HY/MCM-48 em três proporções (25HY/75MCM-48; 50HY/50MCM-48; 75HY/25MCM-48). Os difratogramas apresentaram picos de difração característico do HY para o catalisador 25HY/75MCM-48 em ângulo  $2\theta = 6,2^\circ$ ;  $23,64^\circ$  e  $14,98^\circ$ , para o catalisador 50HY/50MCM-48 em ângulo  $2\theta = 6,46^\circ$ ;  $23,86^\circ$  e  $15,72^\circ$ , e para o catalisador 75HY/25MCM-48 em ângulo  $2\theta = 6,68^\circ$ ;  $23,94^\circ$  e  $14,12^\circ$ .

Todos os difratogramas dos catalisadores apresentaram picos de difração referentes ao MCM-48 em baixos ângulos, confirmando assim que após o processo de mecanossíntese houve a manutenção da estrutura do MCM-48 no catalisador micro-mesoporoso.

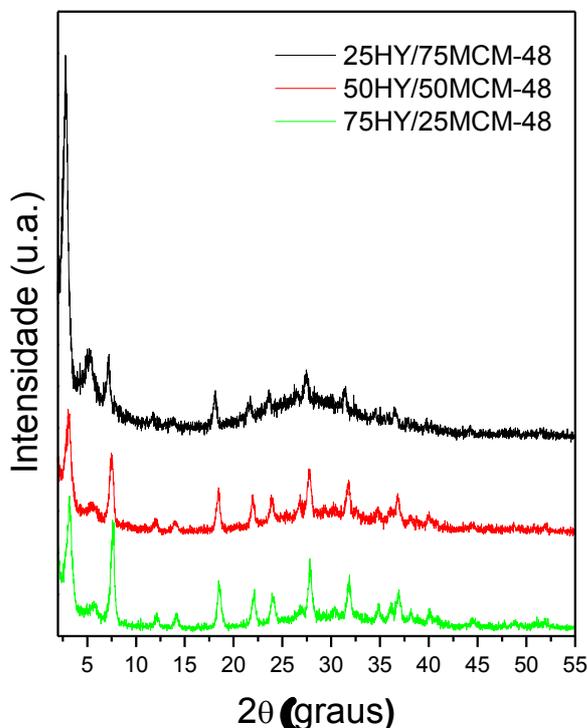


Figura 24 - Difratograma de raios-X dos catalisadores micro-mesoporosos do tipo HY/MCM-48  
Fonte: Produção própria, 2016

De acordo com a Figura 24, observa-se que as intensidades dos picos relativos ao MCM-48 são levementes diminuídas em relação ao MCM-48 puro (Figura 23), refletindo dessa forma na diminuição do grau de ordenamento (GO) da estrutura (Tabela 5).

É possível observar que nas amostras relativas ao HY/MCM-48 ocorreu deslocamento do pico (211) para ângulos um pouco menores, o que resulta no ligeiro aumento nos valores do parâmetro mesoporoso ( $a_0$ ). No entanto, esse aumento no valor do parâmetro mesoporoso não é significativo, já que há a presença dos dois picos característicos do MCM-48, o que indica que os mesocanais são mantidos (KRESGE e ROTH, 2013; RÊGO *et al.*, 2016).

Na Tabela 5 são mostrados os valores de  $2\theta$  e da distância interplanar do plano (211) do MCM-48 e dos catalisadores do tipo HY/MCM-48, do parâmetro mesoporoso, que pode ser definido como o centro de dois poros vizinhos, que forma a fase cúbica e é diretamente proporcional a espessura da parede dos poros (Tabela 6), e o grau de ordenamento, que foi

calculado obtendo-se como referência o pico (211) da amostra do MCM-48 e comparado a intensidade do pico nas demais amostras dos catalisadores 25HY/75MCM-48, 50HY/50MCM-48, 75HY/25MCM-48.

Tabela 5 - Principais parâmetros estruturais do MCM-48 nos catalisadores HY/MCM-48

Catalisador	Índice de				
	Miller (hkl)	2 $\theta$ (graus)	d <sub>211</sub> (nm)	a <sub>0</sub> (nm)	GO (%)
MCM-48	(211)	2,44	3,62	8,87	100
25HY/75MCM-48	(211)	2,42	3,65	8,94	97
50HY/50MCM-48	(211)	2,40	3,68	9,02	24
75HY/25MCM-48	(211)	2,43	3,64	8,91	31

Fonte: Produção própria, 2016

Observa-se na Tabela 5 que com a diminuição do teor mássico da fase MCM-48 utilizado na mecanossíntese dos catalisadores do tipo HY/MCM-48 ocorreu a diminuição do grau de ordenamento.

## 5.2 Adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K

Nas Figuras 25 a 29 podem ser vistas as isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> dos materiais sintetizados. É mostrada na Figura 25 a isoterma da zeólita HY, que, segundo a classificação da IUPAC, é do tipo I, típica de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas e pode também ser adquirida quando a adsorção forma uma monocamada superficial ou formação de camadas de filme condensado. O gás adsorvido aumentou linearmente com baixas pressões relativas (RAMLI e AMIN, 2015).

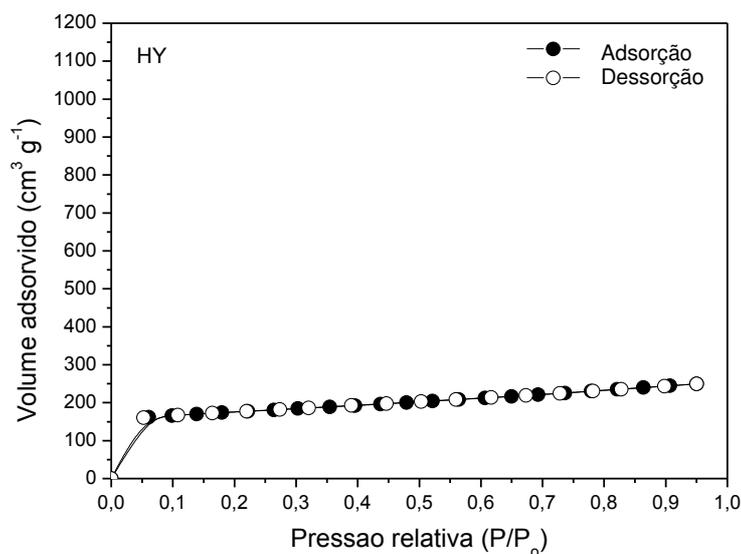


Figura 25 - Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K da zeólita HY  
Fonte: Produção própria, 2016

Na Figura 26, é apresentada a isoterma do material mesoporoso MCM-48, onde é possível observar a isoterma do tipo IV, segundo a classificação da IUPAC. Ao ser iniciada a adsorção ( $P/P_0$  varia 0-0,45) tem-se a adsorção de N<sub>2</sub> nas monocamadas e multicamadas nas paredes dos mesoporos. Além disso, pode-se notar uma inflexão em  $P/P_0 = 0,3-0,5$ , que corresponde a uma característica da condensação capilar com mesoporos uniformes. Como a histerese é praticamente inexistente, pressupõe-se que o material pode ser formado por poros de formato cilíndrico fechado em uma das extremidades, formando assim um menisco esférico. Então, uma isoterma sem histerese ocorre a partir da evaporação desse menisco na mesma pressão que a condensação ocorre (TEIXEIRA *et al.*, 2001). Segundo Garcia *et al.*, (2007), as isotermas sem histerese são características de poros com formatos cônicos ou de canais em "v", em que o processo de adsorção é similar ao processo de dessorção.

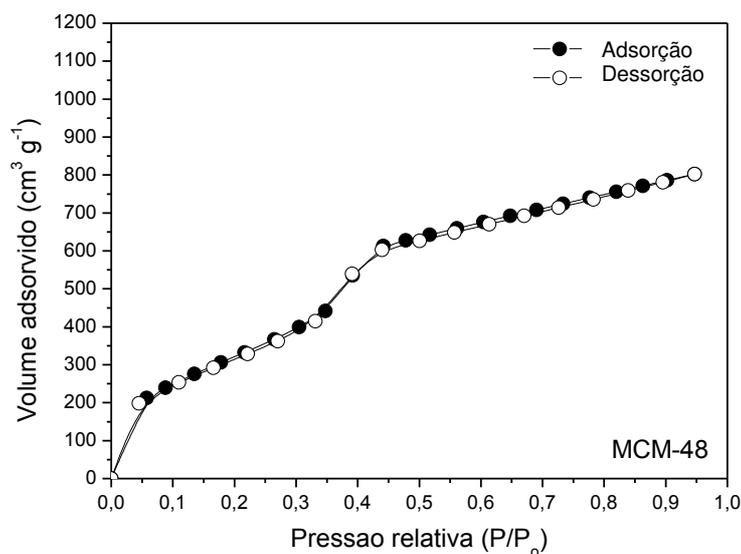


Figura 26 - Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K do mesoporoso MCM-48  
 Fonte: Produção própria, 2016

De acordo com os resultados apresentados nas isotermas dos materiais micro-mesoporosos (Figuras 27 e 28) são do mesmo tipo dos materiais mesoporosos, porém exibem alterações no processo de adsorção das multicamadas decorrentes das alterações estruturais promovidas pela mecanossíntese. As curvas na região de condensação capilar são íngremes, identificando o preenchimento dos mesoporos. Os pontos de inflexão se iniciam geralmente em pressões relativas  $P/P_0 = 0,3$ , valor relatado para materiais mesoporosos.

Observa-se nas Figuras 27 e 28, que o material 25HY/75MCM-48 e 50HY/50MCM-48 são do tipo IV e na Figura 29 que o material 75HY/25MCM-48 é do tipo I, de acordo com a IUPAC, revelando assim que a porcentagem da zeólita adicionada é muito importante para a definição do formato da isoterma de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub>.

A Tabela 6 apresenta os valores correspondentes da área superficial, diâmetro de poros, volume de poros e espessura da parede de sílica para os materiais microporosos, mesoporosos e micro-mesoporosos. Os valores de área superficial para os materiais HY e MCM-48 estão na faixa dos tipicamente encontrados para estes tipos de materiais.

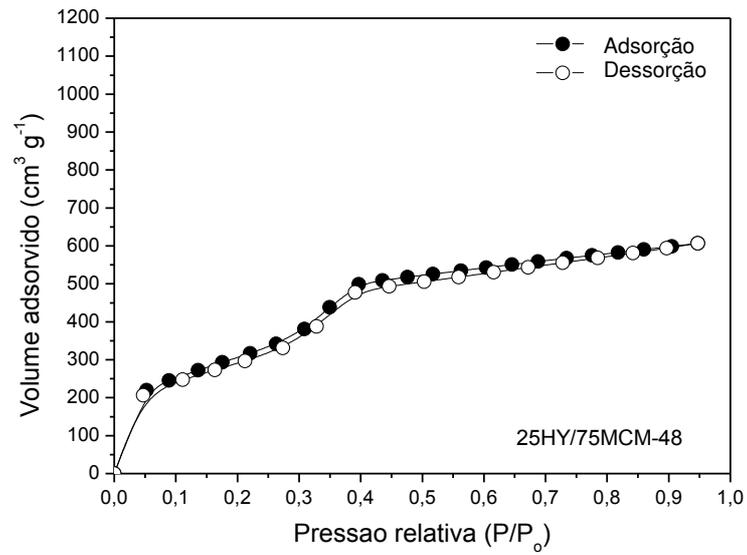


Figura 27 - Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K do composto 25HY/75MCM-48  
Fonte: Produção própria, 2016

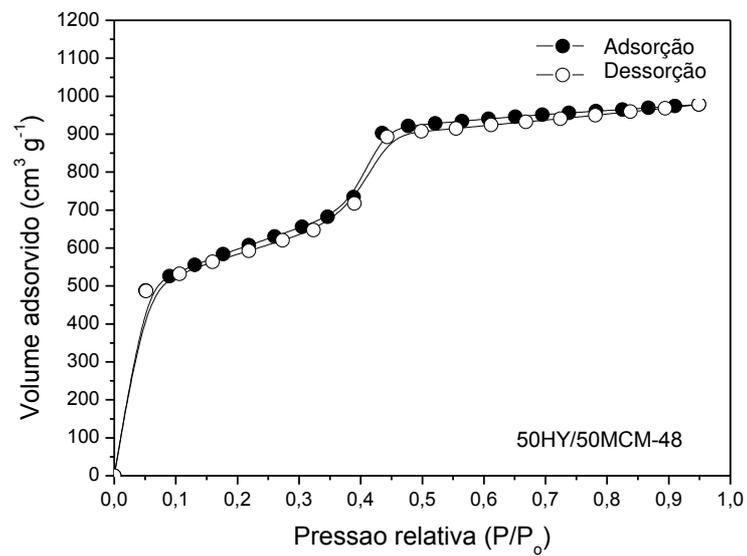


Figura 28 - Isoterma de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K do composto 50HY/50MCM-48  
Fonte: Produção própria, 2016

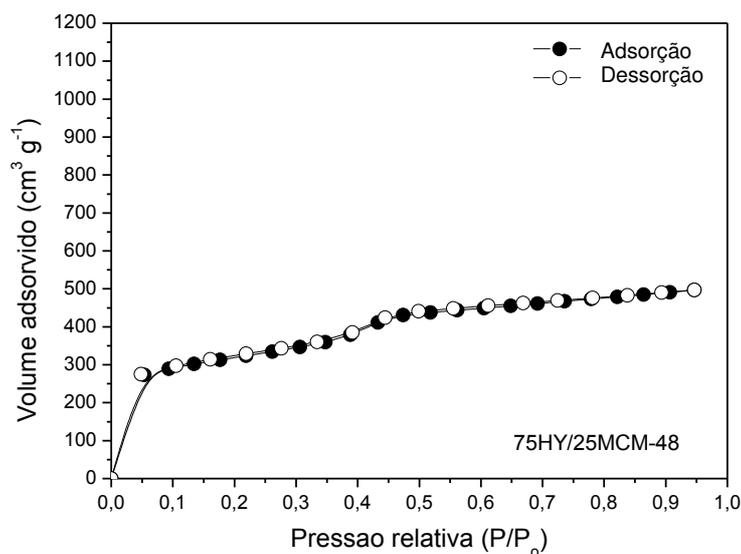


Figura 29 - Isotherma de adsorção/dessorção de  $N_2$  a 77 K do composto 75HY/25MCM-48  
Fonte: Produção própria, 2016

Tabela 6 - Propriedades texturais dos catalisadores microporoso, mesoporoso e micro-mesoporosos

Catalisador	$S_{BET}$ ( $m^2 g^{-1}$ )	$D_p$ (nm)	$V_p$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$W_t$ (nm)
HY	587	0,735*	0,225	-
MCM-48	1241	3,350	0,693	0,740
25HY/75MCM-48	1124	3,340	0,256	0,778
50HY/50MCM-48	1996	3,312	0,780	0,647
75HY/25MCM-48	1098	3,302	0,319	0,551

Fonte: Produção própria, 2016

\*Base de dados da IZA

É possível observar na Tabela 6 que, com o aumento da porcentagem do material microporoso HY nos materiais HY/MCM-48 ocorre, em geral, uma redução nos valores da área superficial, diâmetro de poros e espessura da parede de sílica dos catalisadores HY/MCM-48. Estes resultados refletem de uma forma geral as contribuições percentuais do material microporoso (HY) e do mesoporoso (MCM-48) para as características texturais dos materiais micro-mesoporoso (HY/MCM-48). Conforme esperado, o material micro-mesoporoso com menor percentual de fase mesoporosa (75HY/25MCM-48) foi o que apresentou menor valor de  $S_{BET}$ ,  $D_p$  e  $W_t$  em comparação com os demais.

Como os parâmetros  $D_p$  e  $W_t$  são relativos ao diâmetro do poro e espessura da parede para o MCM-48 presente no material HY/MCM-48, pode-se observar que não

ocorreu variação muito significativa nestes parâmetros em relação ao valor encontrado para o MCM-48 puro. Por outro lado, o valor de área total encontrado para a amostra 50HY/50MCM-48 indica que, além dos aspectos discutidos anteriormente, deve existir também um efeito sinérgico entre as duas estruturas que contribui de uma forma diferenciada para o valor da área total.

### 5.3. Testes catalíticos

A Figura 30 mostra os resultados da conversão média do 1,3,5-TIPB sobre os catalisadores HY, MCM-48, 25HY/75MCM-48, 50HY/50MCM-48 e 75HY/25MCM-48.

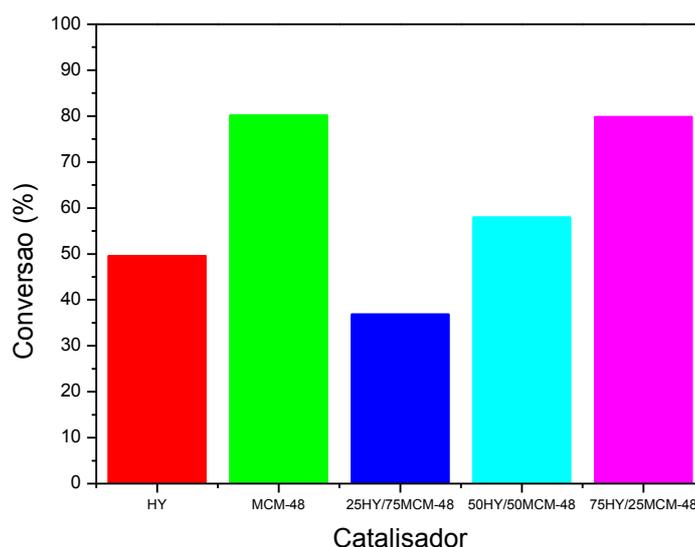


Figura 30 - Conversão média de 1,3,5-TIPB sobre diferentes catalisadores  
Fonte: Produção própria, 2016

Os resultados mostrados na Figura 30 evidenciam que os diferentes materiais e as diferenças nos seus sistemas de poros estão afetando de forma diferenciada a atividade dos catalisadores, uma vez que o valor de conversão obtido para o material MCM-48 que apresenta uma estrutura mesoporosa, foi maior que para a zeólita HY com estrutura microporosa, e os valores de conversão obtidos para os materiais micro-meso aumentaram com o aumento da contribuição da microporosidade.

Observar-se que um dos catalisadores que apresentou elevada conversão foi o MCM-48 com 80%, com uma área superficial de  $1241 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , que por ser um mesoporoso permitiu a difusão do 1,3,5-TIPB nos seus canais, assim fragmentando-o. De acordo com AL-KHATTAF *et al.*, (2002), o catalisador mesoporoso MCM-41, da mesma família do MCM-48, com poros grandes, mostrou uma maior conversão do 1,3,5-TIPB do que o catalisador de FCC comercial que contem a zeólita Y. O catalisador micro-mesoporoso 75HY/25MCM-48 também apresentou uma conversão de 80%, sendo que este apresentou uma área superficial de  $1098 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ .

De acordo com os resultados apresentados na Figura 30, pode-se observar que a ordem de conversão do 1,3,5-TIPB sobre os catalisadores micro-mesoporosos foi: 75HY/25MCM-48 > 50HY/50MCM-48 > 25HY/75MCM-48. Portanto, os resultados indicam que valores de conversão do 1,3,5-TIPB usando os catalisadores micro-mesoporosos aumentaram com o aumento da contribuição da microporosidade para o material final.

Podemos inferir desta forma que a matriz amorfa do MCM-48 impregnada com mais sítios ácidos provenientes da zeólita HY facilitou para que a molécula tivesse mais acesso aos mesmos, devido a área de superfície externa dos pequenos cristais da zeólita, além dos canais mesoporosos. Sabe-se que as zeólitas possuem sítios ácidos mais fortes que materiais mesoporosos do tipo MCM-48, que apresenta paredes amorfas (SAYARI; ZHAO *et al.*, 1996). Logo, a quantidade de zeólita HY presente nos catalisadores está sendo um fator predominante em relação a mesoporosidade do MCM-48, pois está afetando os níveis de conversão do 1,3,5-TIPB sobre estes catalisadores.

Com base nos estudos de Aguiar *et al.*, (1995) pode-se presumir que o tamanho do cristal da zeólita e a abertura dos poros tem um papel muito importante na determinação da via de reação de moléculas grandes, como no caso do 1,3,5-TIPB. Segundo Kloetstra *et al.*, (1996), que prepararam uma peneira molecular biporosa, a zeólita faujasita coberta com uma fina camada do mesoporoso MCM-41, o composto USY/MCM-41, mostrou uma maior conversão de produtos pesados em comparação com o USY.

Apesar dos catalisadores micro-mesoporosos do tipo HY/MCM-48 terem apresentado valores do parâmetro mesoporoso próximos, os valores do grau de ordenamento variaram significativamente para cada catalisador, como mostrado na Tabela 5. O catalisador micro-

mesoporoso com menor  $S_{BET}$ ,  $D_p$  e  $W_t$  foi o que apresentou maior valor de conversão do 1,3,5-TIPB. Conforme discutido anteriormente, isto ocorreu devido ao catalisador 75HY/25MCM-48 ter maior percentual de material zeolítico HY.

Nas Figuras 31 a 35 são apresentados os resultados de rendimento aos produtos 1,4-diisopropilbenzeno (1,4-DIPB); 1,3-diisopropilbenzeno (1,3-DIPB); iso-propilbenzeno (IPB), benzeno (B) e propeno (P) após o craqueamento catalítico de 1,3,5-TIPB sobre os diferentes catalisadores.

Dados da literatura tem relatado que existem vários passos envolvidos no craqueamento catalítico do 1,3,5-TIPB, logo a extensão destas etapas dependem da temperatura e das propriedades dos catalisadores (TSAI *et al.*, 1999).

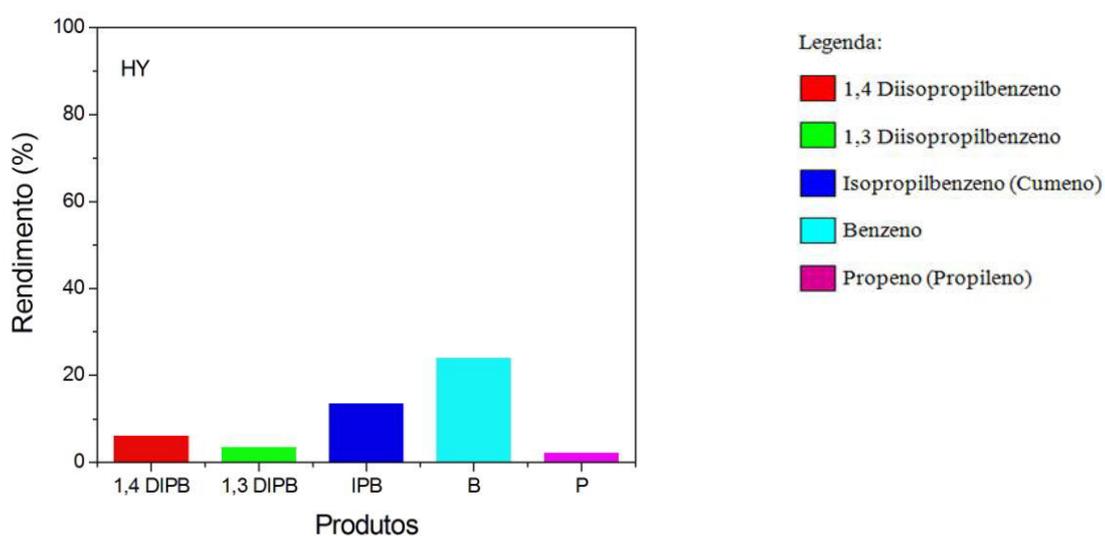


Figura 31 - Rendimentos médios dos produtos obtidos da reação de craqueamento de 1,3,5-TIPB sobre a zeólita HY

Fonte: Produção própria, 2016

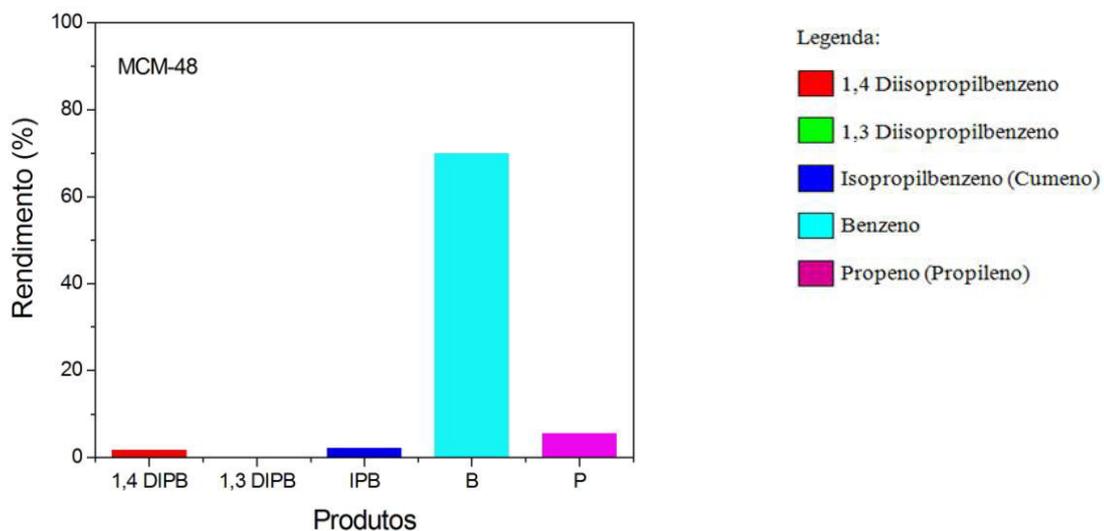


Figura 32 - Rendimentos médios dos produtos obtidos da reação de craqueamento de 1,3,5-TIPB sobre o mesoporoso MCM-48  
Fonte: Produção própria, 2016

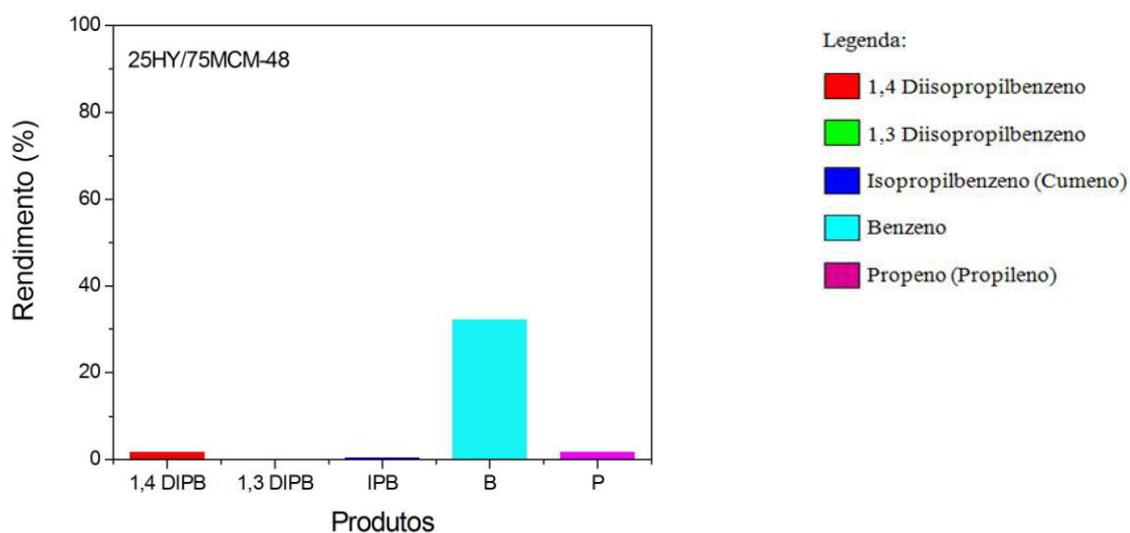


Figura 33 - Rendimentos médios dos produtos obtidos da reação de craqueamento de 1,3,5-TIPB sobre o catalisador 25HY/75MCM-48  
Fonte: Produção própria, 2016

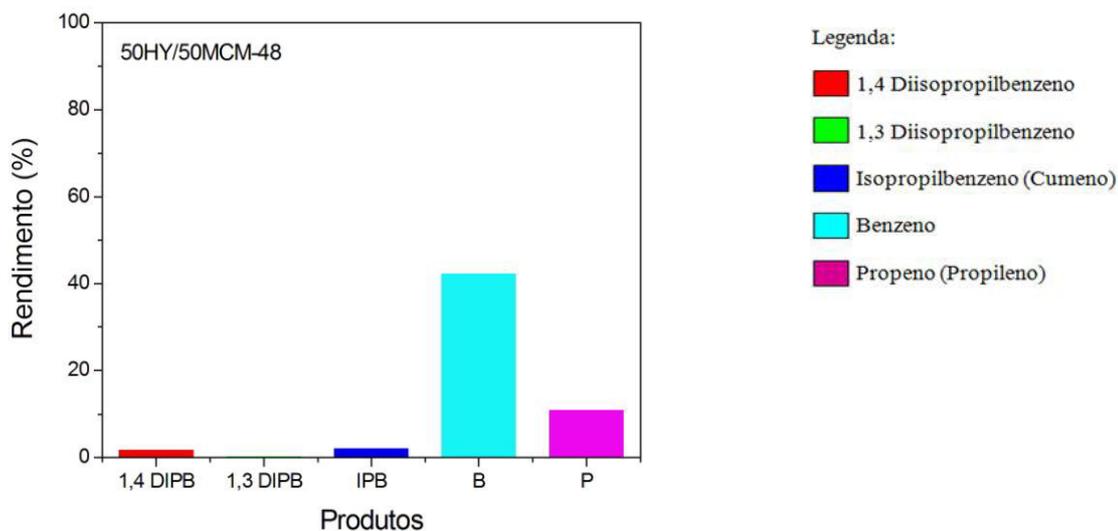


Figura 34 - Rendimentos médios dos produtos obtidos da reação de craqueamento de 1,3,5-TIPB sobre o catalisador 50HY/50MCM-48  
 Fonte: Produção própria, 2016

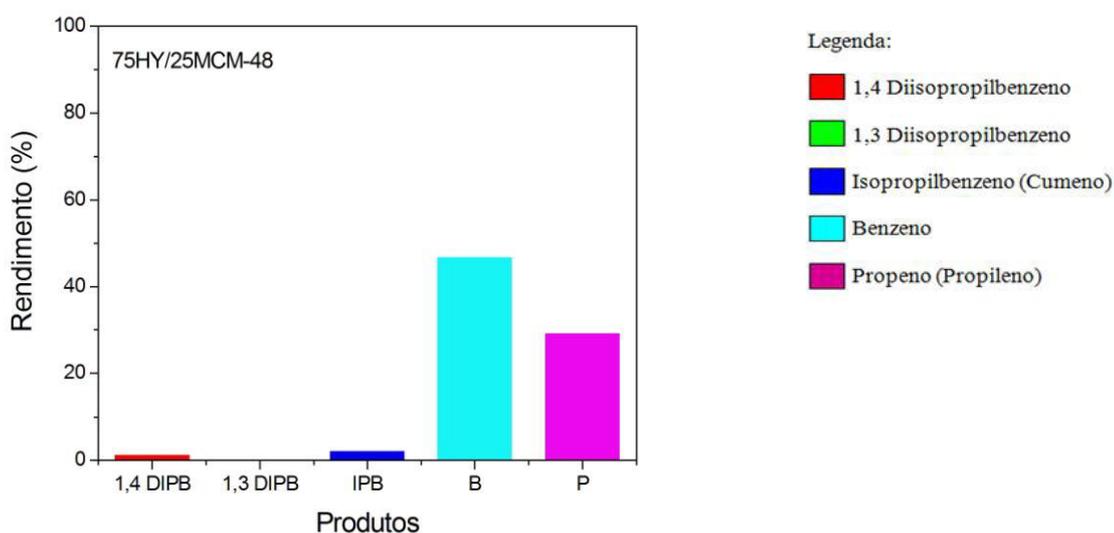


Figura 35 - Rendimentos médios dos produtos obtidos da reação de craqueamento de 1,3,5-TIPB sobre o catalisador 75HY/25MCM-48  
 Fonte: Produção própria, 2016

Como mostrado nas Figuras 31 a 35, independente do catalisador, a produção de benzeno foi maior do que os outros produtos. Dos vários passos envolvidos no craqueamento

do 1,3,5-TIPB, uma série de três reações (Figuras 36, 37 e 38) são consideradas para essa produção, conforme descritos por Al-Khattaf *et al.*, (2002), Al-Khattaf e Lasa (2002) e Mahgoub e Al-Khattaf (2005).

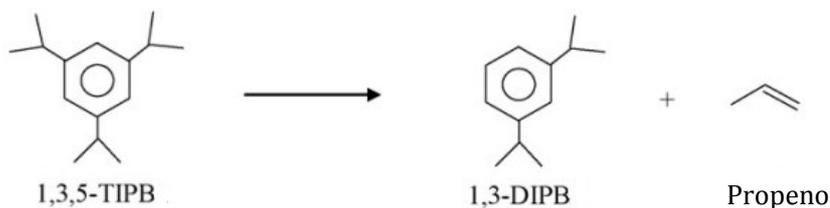


Figura 36 - Passo 1: Desalquilação do 1,3,5-TIPB para formação 1,3-DIPB e propeno  
 Fonte: Adaptado de MORALES-PACHECO *et al.*, 2011

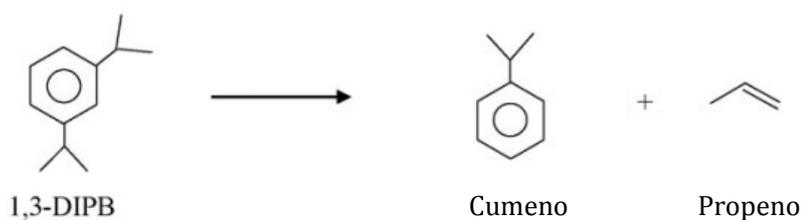


Figura 37 - Passo 2: Desalquilação do 1,3-DIPB para formação do IPB (cumeno) e propeno  
 Fonte: Adaptado de MORALES-PACHECO *et al.*, 2011

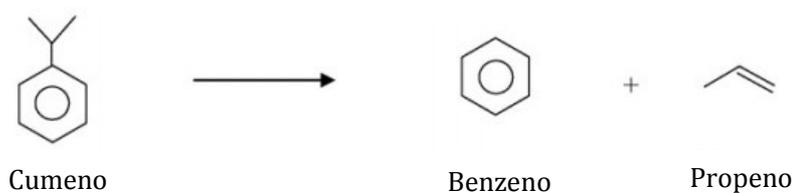


Figura 38 - Passo 3: Desalquilação do cumeno para formação do benzeno e propeno  
 Fonte: Adaptado de MORALES-PACHECO *et al.*, 2011

A produção do benzeno se dá pela desalquilação do cumeno (Figura 38) e também pelos produtos da desalquilação das três reações, em que as moléculas de cumeno desproporcionais formam além do benzeno, o 1,3-DIPB e o 1,4-DIPB (AL-KHATTAF e LASA, 2002; MAHGOUB e AL-KHATTAF, 2005), como mostra a Figura 39.

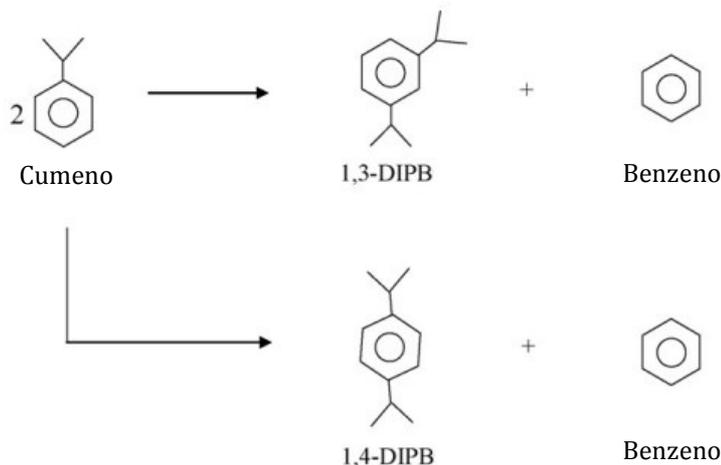


Figura 39 - Formação do benzeno através do cumeno  
 Fonte: Adaptado de MORALES-PACHECO *et al.*, 2011

Segundo Annuar *et al.*, (2014) o craqueamento catalítico do cumeno tem como principais produtos de reação a formação de propeno e benzeno na proporção 1/1, como mostra a proposta de mecanismo para o craqueamento do cumeno em meio ácido (Figura 40). Entretanto, outros produtos, geralmente em quantidade muito reduzida podem ser formados por meio de reações secundárias quando se tem a presença de catalisadores com força ácida elevada. Assim, a formação do propeno mostra-se mais favorecida nos catalisadores teoricamente mais ácidos e a formação do benzeno em catalisadores menos ácidos.

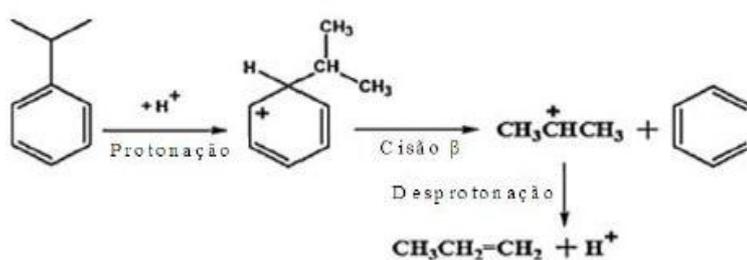


Figura 40 - Mecanismo de reação do craqueamento catalítico do cumeno produzindo propeno e benzeno  
 Fonte: Adaptado de ANNUAR, *et al.*, 2014

Os resultados mostrados nas Figuras 33 a 35 indicam que a formação do propeno tem uma correlação direta com o teor de material microporoso no catalisador micro-mesoporoso. O rendimento a propeno sobre os catalisadores micro-mesoporosos diminuiu na seguinte

ordem: 75HY/25MCM-48 > 50HY/50MCM-48 > 25HY/75MCM-48. Ou seja, quanto mais material zeolítico (HY) no material micro-mesoporoso maior foi o rendimento a propeno.

#### 5.4 Deposição de coque

Para essa análise foi utilizado o método da combustão total, onde a deposição de coque sobre os catalisadores é representada como porcentagem de carbono total impregnado nas amostras. Os resultados dos catalisadores analisados encontram-se apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Porcentagens totais médias de carbono, hidrogênio e nitrogênio depositado na forma de coque, sobre as amostras de catalisadores pós-reação

<b>Catalisador</b>	<b>C (%)</b>	<b>H (%)</b>	<b>N (%)</b>
HY	1,03	2,94	0,07
MCM-48	2,52	3,55	0,19
25HY/75MCM-48	1,53	1,95	0,20
50HY/50MCM-48	2,07	2,87	0,12
75HY/25MCM-48	3,17	2,46	0,12

Fonte: Produção própria, 2016

Na Tabela 7 é demonstrado em porcentagem elementar o carbono, hidrogênio e nitrogênio sobre os catalisadores analisados. Os catalisadores apresentaram baixos teores de coque. Isso é um fator muito importante no craqueamento catalítico, já que se objetiva a menor deposição possível do coque, o qual ocasiona a desativação dos catalisadores (LIMA, 2007).

Ainda é possível observar que os catalisadores MCM-48 e o 75HY/25MCM-48, que apresentaram maior porcentagem de deposição de coque foram os que resultaram em maior conversão na atividade catalítica, similarmente como descritos também no trabalho de Laosiripojana e Assabumrungrat (2005).

## 6. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos mostraram que materiais compósitos micro-mesoporos do tipo HY/MCM-48 com diferentes teores micro-mesoporos podem ser obtidos pelas metodologias propostas.

As análises estruturais de difratometria de raios-X permitiram concluir que as estruturas esperadas dos catalisadores foram formadas. Nos catalisadores micro-mesoporoso HY/MCM-48 foi possível observar a presença de picos referentes tanto do mesoporoso MCM-48 como da zeólita HY em conjunto e também uma pequena redução no grau de ordenamento em relação ao mesoporoso MCM-48 puro.

As isotermas de adsorção e dessorção de  $N_2$  a 77 K para os micro-mesoporosos com 25% e 50% de zeólita HY são do tipo IV e para o catalisador com 75% de zeólita HY é do tipo I, todos de acordo com a IUPAC, mostrando dessa forma que as propriedades texturais dos materiais sintetizados possuem contribuições das estruturas microporosa e mesoporosa atuando sinergicamente na estrutura.

Os testes catalíticos mostraram que o catalisador micro-mesoporoso 75HY/25MCM-48 obteve um potencial catalítico no craqueamento do 1,3,5-TIPB melhor que os outros catalisadores micro-mesoporosos, com uma conversão de 80%, enquanto que o 25HY/75MCM-48 obteve 37% e o 50HY/50MCM-48 58%. Quando se compara com a zeólita HY, que teve uma conversão de 50%, pode-se dizer que a porcentagem da zeólita/mesoporoso é de extrema importância, a zeólita pela sua acidez e o mesoporoso pelos seus canais, tendo assim um efeito sinérgico.

O catalisador micro-mesoporoso 75HY/25MCM-48 foi o que apresentou maior porcentagem de deposição de coque frente aos demais micro-mesoporosos, e também o que atingiu maior conversão na atividade catalítica.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Caracterizar os catalisadores pela técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV);

Complementar a caracterização textural dos catalisadores com análises microestruturais de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET);

Realizar estudos de desativação hidrotérmica para os compósitos micro-mesoporosos;

Avaliar a atividade catalítica dos catalisadores utilizando outras moléculas modelos representativas do petróleo como decalina e *n*-hexadecano.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGUIAR, E. F.; MURTA VALLE, M. L.; SILVA, M. P.; SILVA, D. F. Influence of external surface area of rare-earth containing Y-zeolites on the cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene. **Zeolites**, v. 15, p. 620-623, 1995.

AL-KHATTAF, S.; ATIAS, J. A.; JAROSCH, K.; LASA, H. Diffusion and catalytic cracking of 1,3,5 tri-iso-propyl-benzene in FCC catalysts. **Chemical Engineering Science**, v. 57, p. 4909-4920, 2002.

AL-KHATTAF, S.; LASA, H. The role of diffusion in alkyl-benzenes catalytic cracking. **Applied Catalysis A: General**, v. 226, p. 139-153, 2002.

ANNUAR, N. H. R.; JALIL, A. A.; TRIWAHYONO, S.; FATAH, N. A. A.; TEH, L. P.; MAMAT, C. R. Cumene cracking over chromium oxide zirconia: Effect of chromium(VI) oxide precursors, **Applied Catalysis A: General**, v. 475, p. 487-496, 2014.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), disponível em <<http://www.anp.gov.br/?pg=7854&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&1476882873817>> consultado 17/10/2016.

BAERLOCHER, Ch.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Structure Types**. 6 ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 398 p.

BALDESSAR, F. **Modelagem matemática de unidades de craqueamento catalítico**. 2005. 131 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Departamento de Pesquisa e Pós-Graduação, Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná, Curitiba-PR, Brasil, 2005.

BARBOSA, A. C.; LOPESA, G. C.; ROSA, L. M.; MORIA, M.; MARTIGNONI, W. P. Three Dimensional Simulation of Catalytic Cracking Reactions in an Industrial Scale Riser Using a 11-lump Kinetic. **Chemical Engineering Transactions**, v. 32, p. 637-642, 2013.

BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances I. Computations from Nitrogen Isotherms. **Journal of the American Chemical Society**, v. 73, p. 373-380, 1951.

BECK, J. S.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C. T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; MCCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates, **Journal American Chemical Society**, v. 114, n. 27, p. 10834-10843, 1992.

BHATIA, S. Zeolite catalysis, principles and applications, **Boca Raton: CRC Press**. v. 7-18, p. 239-250, 1990.

BIBBY, D. M.; HOWE, R. F.; McLELLAN, G. D. Coke formation in high-silica zeolites. **Applied Catalysis A: General**, v. 93, p. 1-34, 1992.

BIONDA, K. S.; KUZMIC, V.; JEDNACAK, M. The influence of process parameters on catalytic cracking LPG fraction yield and composition. **Fuel Processing Technology**, v. 64, p. 107-115, 2000.

BOOTE, B., SUBRAMANIAN, H., RANJUT, K. Rapid and facile synthesis of siliceous MCM-48 mesoporous materials. **Chemistry Communication**, v. 43, p. 4543- 4545, 2007.

BORGES, L. D. **Preparação, Caracterização e Atividade Catalítica de Zeólitas Y Desaluminizadas: Investigação das Interações Fluido-Sólido**. 2011. 134 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília-DF, Brasil, 2011.

BUZETZKI, E; SIDOROVÁ, K; CVENGROŠOVÁ, Z.; CVENGROŠ, J. **Catalytic cracking of vegetable oil and animal fat in presence of zeolite catalysts**. *Energie Strategie Pannonier*, p. 33, 2010.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society**. v. 60, p. 309-319, 1938.

CAMPELO, J. M.; LUNA, D.; LUQUE, R.; MARINAS, J. M.; ROMERO, A. A.; CALVINO, J. J.; RODRÍGUEZ-LUQUE, M. P. Synthesis of acidic Al-MCM-48: influence of the Si/Al ratio, degree of the surfactant hydroxyl exchange, and post-treatment in NH<sub>4</sub>F solution. **Journal of Catalysis**, v. 230, p. 327–338, 2005.

DOYLE, A; HODNETT, B. K. Stability of MCM-48 in aqueous solution as a function of pH. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 63, p. 53-57, 2003.

ERTHAL, R. H. **Modelagem e Simulação Dinâmica de um Conversor de Craqueamento Catalítico**. 2003.133 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná. Curitiba-PR. Brasil. 2003.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, 1 ed., chap. 9, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.

FRANSOO, J. C.; RUTTEN, W. G. M. M. A Typology of Production Control Situations in Process Industries. **International Journal Of Operations & Production Management**, v. 14, n. 12, p. 47-57, 1994.

GARCIA, I. T. S.; NUNES, M. R.; CARREÑO, N. L. V.; WALLAW, W. M. Obtenção e Caracterização de Carbono Ativado a partir de Resíduos Provenientes de Bandas de Rodagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 4, p. 329-333, 2007.

GIANNETO, G. **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**. 1 ed. Caracas: Ediciones Innovación Tecnológica, 1990.

GONÇALVES, A. M. **Melhorias no desempenho ambiental do Setor de Transformação de Plásticos decorrentes de aperfeiçoamento tecnológico realizado pelo PRUMO/Plásticos do IPT**. Dissertação (Mestrado Profissional em Tecnologia Ambiental)- Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 2011.

GRECCO, S. T. F.; RANGEL, M. C.; URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. Zeólitas hierarquicamente estruturadas. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p.131-142, 2013.

GUINET, M.; RIBEIRO, F. Zeólitos - Um nanomundo ao serviço da catálise. 1 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2004, 220 p.

HUANG, L.; HUANG, Q.; XIAO, H.; EIC, M. Al-MCM-48 as a potential hydrotreating catalyst support: I – Synthesis and adsorption study. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 111, p. 404-410, 2008.

IUPAC. Manual of Symbols and Terminology, Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. Part I. **Pure Applied Chemistry**, v. 31, p.12, 1972.

IZA (International Zeolite Association), disponível em <[http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc\\_fw.php?STC=FAU](http://asia.iza-structure.org/IZA-SC/ftc_fw.php?STC=FAU)> consultado 18/10/2016.

JENKINS, R.; SNYDER, R. L. **Introduction to X-ray powder diffractometry**. New York: John Wiley, 1996. 403 p.

JEWUR, S. S. Química de Zeólitas e Catálise. **Química Nova**, p. 99-105. 1985.

JUN, S., KIM, J. M., RYOO, R., AHN, Y-S., HAN, M-H. Hydrothermal stability of MCM-48 improved by post-synthesis restructuring in salt solution. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 41, p. 199-127, 2000.

KAUFMANN, T. G.; KALDOR, A.; STUNTZ, G. F.; KERBY, M. C.; ANSELL, L. L. Catalysis science and technology for cleaner transportation fuels. **Catalysis Today**, v. 62, p. 77- 90, 2000

KIM, S.; IDA, J.; GULIANES, V. V.; LIN, J. Y. S. Adsorption using amine-functionalized mesoporous silica prepared via anionic surfactant-mediated synthesis. **Journal Physical Chemistry B**, v.109, p.628, 2008.

KOSSLICK, H.; LISCHKE, G.; LANDMESSER, H.; PARLITZ, B.; STOREK, W.; FRICKE, R. Acidity and Catalytic Behavior of Substituted MCM-48. **Journal of Catalysis**, v. 176, p. 102-114, 1998.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710-712, 1992.

KRESGE, C. T.; VARTULI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E. The discovery of ExxonMobil's M41S family of mesoporous molecular sieves. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 148, p. 53-72, 2004.

KRESGE, C. T.; ROTH, W. J. The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. **Chemical Society Reviews**, v. 42, p. 3663-3670, 2013.

KLOETSTRA, K. R.; ZANDBERGEN, H. W.; JANSEN, J. C.; BEKKUM, H. V.

Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite. **Microporous Materials**, v. 6, p. 287-293, 1996.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2. ed. New York: Wiley-Interscience, 1974. 992 p.

LAOSIROPOJANA, N.; ASSABUMRUNGRAT, S. Methane steam reforming over Ni/Ce-ZrO<sub>2</sub> catalyst: Influences of Ce-ZrO<sub>2</sub> support on reactivity, resistance toward carbon formation, and intrinsic reaction kinetics. **Applied Catalysis A: General**, v. 290, p. 200-211, 2005.

LI, B.; LI, X.; XU, J.; PANG, X.; GAO, X.; ZHOU, Z. Synthesis and characterization of composite molecular sieves M1-MFI/M2- MCM-41 (M1, M2 = Ni, Co) with high heteroatom content and their catalytic properties for hydrocracking of residual oil. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 346, p. 199-207, 2010.

LIMA, S. P. **Efeito do alumínio nas propriedades de catalisadores de níquel suportados em óxido de lantânio**. 2007. 95 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, Brasil, 2007.

LIMA, A. J. C. **Desativação e regeneração de catalisadores zeolíticos (HY e HZSM-5) utilizados em Craqueamento Catalítico Fluidizado - FCC**. 2015. 80 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal- RN, Brasil, 2015.

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

MACHADO, E. L. **Economia de baixo carbono: avaliação de impactos de restrições e perspectivas tecnológicas - Petróleo e Petroquímica**. 2012. 105 f. Contrato de colaboração financeira não-reembolsável, N° 11.2.0488.1, FUNDACE – BNDES. Faculdade de Economia, Administração e Contabilidade de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, Brasil, 2012.

MACHADO, S. W. M. **Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos contendo terras raras para utilização no craqueamento de frações de petróleo**. 2015. 150 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, Brasil, 2015.

MAESER, T.; MARCUS, B. The Zeolite Scene - An Overview. In: BEKKUM, H.V.; FLANIGEN, E.M.; JACOBS, P.A.; JANSEN, J.C. (eds) **Introduction to Zeolite Science and Practice**, 2 ed., chap. 1, Amsterdam: Studies in Surface Science and Catalysis, 2001.

MAHGOUB, K. A.; AL-KHATTAF, S. Catalytic cracking of hydrocarbons in a riser simulator: the effect of catalyst accessibility and acidity. **Energy Fuels**, v. 19, p. 329-338, 2005.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H.; BAERLOCHER, Ch. **Atlas of Zeolite Structure Types**. 4 ed. New York: Elsevier, 1996.

MORAES, M. R. F. S.; JESUS, D. B.; SANTOS, C. D.; MACHADO, S. W. M.; PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B. Síntese e caracterização de catalisadores zeolíticos do tipo ZSM-12 utilizando diferentes fontes de alumínio. **Scientia Plena**, v. 6, n. 12, 2010.

MORALES-PACHECO, P.; DOMÍNGUEZ, J. M.; BUCIO, L.; ALVAREZ, F.; SEDRAN, U.; FALCO, M. Synthesis of FAU(Y)- and MFI(ZSM5)-nanosized crystallites for catalytic cracking of 1,3,5-triisopropylbenzene. **Catalysis Today**, v. 166, p. 25-38, 2011.

MOREIRA, F. S. **A integração refino petroquímica como alternativa para atendimento do crescente mercado de petroquímicos**. 2008. 135 f. Dissertação (Mestrado em Ciências)-Programa em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2008.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. Desafios da acidez na catálise em estado sólido. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 538-542, 2009.

MOTA, C. J. A. Química e tecnologia para o desenvolvimento. Aplicações e necessidades da Petrobrás à produção de gasolina. **Química Nova**, v. 18, n. 2, p. 202-209, 1995.

MÜLLER, J. M.; BORGES, L. D.; MACEDO, J. L. Zeólitas. **Ciência Hoje**, v. 52, p. 34, 2013.

National Center for Biotechnology Information. PubChem Composto Banco de Dados; CID=12860, disponível em [https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1\\_3\\_5-triisopropylbenzene#section=Top](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1_3_5-triisopropylbenzene#section=Top) consultado em 11/10/2016.

NOGUEIRA, L.; SCHMAL, M.; LAM, Y. L.; SCHUCHARDT, U. F. Manual de Catálise. Rio de Janeiro: **IBP**, 1984.

PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B.; MELO, D. M. A.; ARAUJO, A. S. Cobalt and nickel supported on HY zeolite: Synthesis, characterization and catalytic properties. **Materials Research Bulletin**, v. 41, p. 1105-1111, 2006.

PUJRO, R. A.; FALCO, M. G.; PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B.; MORGADO JR, E.; SEDRAN, U. Yield of aromatics from naphthenics upon catalytic cracking. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 7, p. 1378-1387, 2012.

RAMLI, N. A. S.; AMIN, N. A. S. Fe/HY zeolite as an effective catalyst for levulinic acid production from glucose: Characterization and catalytic performance. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 163, p. 487-498, 2015.

RAMÍREZ, S.; DOMÍNGUEZ, J. M.; GARCÍA, L. A.; MANTILLA, M. A.; FLORES, C. A.; SALMONES, J.; JERÓNIMO, D. One-pot synthesis of hybrid materials composed by crystalline ZSM-5 and noncrystalline MCM-41 phases. **Petroleum Science and Technology**, v. 22, p. 119-127, 2004.

RAVIKOVITCH, P. I.; NEIMARK, A. V. Relations between structural parameters and adsorption characterization of templated nanoporous materials with cubic symmetry. **Langmuir**, v.16, p. 2419-2423, 2000.

RÊGO, A. C. B.; NASCIMENTO, E. V.; NASCIMENTO, T. G. S.; PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B. Conversão catalítica de alquilaromáticos sobre catalisadores micro-mesoporosos em reator gás-sólido de leito fixo visando à obtenção de olefinas. **Scientia Plena**, v.12, n. 05, 2016.

RIBEIRO, F. M.; PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B. Conversion of isopropylbenzene over AISBA-15 nanostructured materials. **Modern Research in Catalysis**, v. 3, p. 94-98, 2014.

RODRIGUES, G. **Estudo comparativo da pirólise convencional e catalítica de óleo de soja refinado com catalisadores do tipo HAIMCM-41**. 2010. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)- Núcleo de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão -SE, 2010.

ROOS, K.; LIEPOLD, A.; KOCH, H.; RESCHETILOWSKI, W. Impact of Accessibility and Acidity on Novel Molecular Sieves for Catalytic Cracking of Hydrocarbons. **Chemical Engineering & Technology**. v. 20, p. 326-332, 1997.

ROTH, W. J.; SEWELL, N. J. U. S. **Patent 6**, 096, 288, 2000.

ROTH, W. J., VARTULI, J. C. Synthesis of mesoporous molecular sieves. **Studies in Surface Science Catalysis**. v.57, p. 91-110, 2005.

SADEGHBEIGI, R. **Fluid Catalytic Cracking Handbook: Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities**. 2 ed., Houston: Gulf Professional Publishing, 2000. 369 p.

SANTANA, J. C. **Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos do tipo ZSM-12/MCM-41 para utilização no craqueamento de frações de petróleo**. 2014. 98 f. Dissertação (Mestrado em Química)- Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão-SE, Brasil, 2014.

SANTANA, J. C.; MACHADO, S. W. M.; SOUZA, M. J. B.; PEDROSA, A. M. G. Desenvolvimento de materiais híbridos micro-mesoporosos do tipo ZSM-12/MCM-41. **Química Nova**, v. 38, n. 3, p. 321-327, 2015.

SANTOS, S. C. G.; MACHADO, S. W. M.; PEDROSA, A. M. G.; SOUZA, M. J. B. Development of micro-mesoporous composite material of the ZSM-12/MCM-41 type for the CO<sub>2</sub> adsorption. **Journal of Porous Materials**, v. 22, ed. 5, p. 1145-1151.

SANTOS, S. C. G.; PEDROSA, A. M. G.; CECILIA, J. A.; Rodríguez-Castellón, E. Carbon dioxide adsorption on micro-mesoporous composite materials of ZSM-12/MCM-48 type: The role of the contents of zeolite and functionalized amine. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 663-672, 2015.

SAYARI, A. Catalysis by crystalline mesoporous molecular sieves. **Chemistry of Materials**, v. 8, p. 1840-1852, 1996.

SCHUMACHER, K.; RAVIKOVITCH, P. I.; DU CHESNE, A.; NEIMARK, A. L.; UNGER, K. K. Characterization of MCM-48 Materials. **Langmuir**, v. 16, n. 10, 2000.

SCHUMACHER, K.; GRÜN, M.; UNGER, K. K. Novel synthesis of spherical MCM-48. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 201-206, 1999.

SCHMAL, M. **Catálise Heterogênea**. Rio de Janeiro: Synergia, 2011. 376 p.

SOUZA, M. J. B.; SILVA, A. O. S.; AQUINO, J. M. F. B.; FERNANDES JR, V. J.; ARAUJO, A. S. Thermal analysis applied to template removal from siliceous MCM-48 nanoporous material. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 493-497, 2005.

SILVA, S. C. G. S. **Síntese de materiais compósitos micromesoporosos visando a captura de CO<sub>2</sub>**. 2015. 200f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)- Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão -SE, Brasil, 2015.

SILVESTRE, A. H. O.; VIEIRA, E. B.; BARRETO, L. S. Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (fcc). **Bolsista de valor: Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense**, v. 2, n. 1, p. 63-75, 2012.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. C.; BONFÁ, M. H. P. **Fundamentos do refino de petróleo – Tecnologia e Economia**. 3 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 344 p.

TALLMAN, M.J., ENG, C. KBR SUPERFLEXSM Process to Significantly Upgrade Fischer-Tropsch Liquids at Sasol, In: *5th EMEA Petrochemicals Technology Conference, Paris, 2003*.

TSAI, T. C.; LIU, S. B.; WANG, I. Disproportionation and transalkylation of alkylbenzenes over zeolite catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 181, p. 355-398, 1999.

TEIXEIRA, V. G., COUTINHO, F. M. B., GOMES, A. S. Principais métodos de caracterização da porosidade de resinas à base de divinilbenzeno. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 808-818, 2001.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 272 p.

THOMMES, M.; KANEKO, K.; NEIMARK, A. V.; OLIVIER, J. P.; RODRIGUEZ-REINOSO, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, p. 1051-1069, 2015.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. Amsterdam: Elsevier, 2001. 586 p.

TROTA FILHO, J.; FERNANDES, L. D. Estudo da Síntese de Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 Contendo Alumínio. **Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR**, v. 22, n. 1-2, p. 11-18, 2003.

VILLALUENGA, J. P. G.; TABE-MOHAMMADI, A. A review on the separation of benzene/cyclohexane mixtures by evaporation process. **Journal of Membrane Science**, v. 169, p. 159-174, 2000.

WANG, Y.; CUI, D.; LI, Q. Synthesis, characterization and influence parameters on the overgrowth of micro/mesoporous  $\gamma$ -zeolite-MCM-41 composite material under acidic conditions. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, p. 503-510, 2011.

YATES, T. J. V.; THOMAS, J. M.; FERNANDEZ, J. J.; TERASAKI, O.; RYOO, R.; MIDGLEY, P. A. Three-dimensional real-space crystallography of MCM-48 mesoporous silica revealed by scanning transmission electron tomography. **Chemical Physics Letters**, v. 418, p. 540-543, 2006.

ZDRAVKOV, B. D; CERMAK, J. J.; SEFARA, M.; JANKU, J. Pore classification in the characterization of porous materials: A perspective. **Central European Journal of Chemistry**, v. 5, p. 385-395, 2007.

ZHAO, X. S.; LU, G. Q.; MILLAR, G. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 2075-2090, 1996.

ZHAO, W.; HAO, Z.; HU, C. Synthesis of MCM-48 with a high thermal and hydro-thermal stability. **Materials Research Bulletin**, v. 40, p. 1775-1780, 2005.

ZHAO, D.; WAN, Y. The synthesis of mesoporous molecular sieves. In: CEJKA, J.; VAN BEKKUM, H.; CORMA, A. SCUTH (eds.) **Introduction to Zeolite Science and Practice**, 3 ed., chap. 8, Amsterdam: Elsevier, 2007.