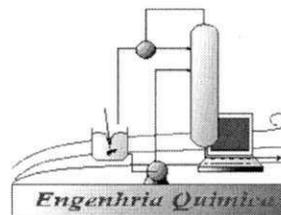




UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA  
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA QUÍMICA



## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

# “DESATIVAÇÃO POR DEPÓSITO DE COQUE EM CATALISADORES DE CRAQUEAMENTO”

*Alfredina dos Santos Araújo*

*Campina Grande – PB, 2002*

**“DESATIVAÇÃO POR DEPÓSITO DE COQUE EM CATALISADORES DE  
CRAQUEAMENTO”**

*Alfredina dos Santos Araújo*

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de Concentração: Catálise Heterogênea

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Campina Grande - Paraíba

2002



A663d

Araújo, Alfredina dos Santos  
Desativação por Depósito de Coque  
em Catalisadores de Craqueamento/  
Alfredina dos Santos Araújo – Campina  
Grande; UFPB, 2002.  
65 p.: il.

Dissertação (Mestrado). UFPB/ CCT  
Inclui bibliografia  
1. Catalisadores 2. Zeólita H-Y  
3. Desativação I. Título

CDV: 66.097

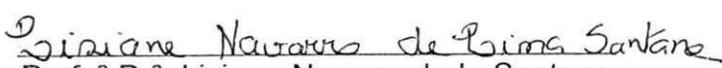
**DESATIVAÇÃO POR DEPÓSITO DE COQUE EM CATALISADORES DE  
CRAQUEAMENTO**

**Alfredina dos Santos Araújo**

Dissertação defendida e aprovada, em 24.04.2002, pela banca  
examinadora constituída dos seguintes professores:

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª Dr.ª Meiry Gláucia R. Freire  
Orientadora  
DEQ – UFPB

  
\_\_\_\_\_  
Prof. Dr. Michel François Fossy  
Examinador  
DEQ - UFPB

  
\_\_\_\_\_  
Prof.ª Dr.ª Lisiane Navarro de L. Santana  
Examinadora Externa  
DEMa – UFPB

Campina Grande – Paraíba  
Abril de 2002

***“Existem gestos incríveis, fatos inexplicáveis e pessoas incomparáveis.”***

*(autor desconhecido)*

## DEDICATÓRIA

***“Um dia a tristeza de perder-te...  
Hoje a alegria de saber que sempre estiveste presente segurando a  
minha mão em todos os momentos.  
Tenho muitas coisas para te falar, mas me faltam palavras  
Para te dizer como é grande meu amor por você,  
pois és a razão do meu viver.”***

*Você foi o pilar essencial para a construção desta vitória. Saudades Pai.*

## AGRADECIMENTOS

A minha mãe Maria Salete por me ensinar a ser forte na vida tendo-a como exemplo maior.

À Professora Meiry Gláucia Freire Rodrigues, pela extrema orientação, dedicação amizade, respeito e confiança em mim depositada.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Paraíba pela oportunidade de realizar o curso de mestrado nesta instituição e em especial aos professores da pós-graduação que muito contribuíram para minha formação ética e profissional.

Ao Professor Patrick Magnoux da Univrsité de Potiers pelas análises de espectrometria de massa e Porcentagem de carbono, a Professora Isabel Silva do Instituto Técnico Superior de Lisboa pelas análises de Adsorção Física de Nitrogênio (B.E.T.) e ao Professor Samuel Toffoli da Universidade de São Paulo (USP) pela contribuição com as análises de B.E.T..

Ao Professor Hervé Laborde pelo auxílio e atenção sempre dedicados.

Aos meus irmãos Michelle, Flóripes, Sérgio e Marcone, pelo apoio e incentivo, a Fabricíus pelo carinho.

A Andréa e Marina por sempre estarem presentes nos momentos mais difíceis da minha vida, a Kleber, Lucimar e Renato pela amizade e cumplicidade.

A Glêdes, Adriana, Socorro, Rucilana, Alessandra, Suelândia e demais colegas do curso de Engenharia Química, e Laboratório de Catálise pelo carinho e companheirismo.

A todos os funcionários desta Universidade em especial a Maria José e Maricé pela atenção dedicada.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram na minha formação pessoal e profissional.

## RESUMO

As zeólitas são minerais que apresentam como propriedades particulares a troca de íons e a desorção de água o que justifica sua possível aplicação industrial em processos químicos de refinação e petroquímicos. A desativação dos catalisadores durante as reações de craqueamento catalítico, hidrocarboneto, conversão do metanol, etc., é um dos principais problemas tecnológicos e econômicos da indústria petroquímica. A presença de compostos nitrogenados como impurezas no petróleo brasileiro, acarreta num menor aproveitamento da zeólita utilizada no processo de Craqueamento Catalítico em Leito Fluidizado (FCC), responsável pela transformação do gasóleo em hidrocarbonetos da faixa da gasolina. Neste trabalho foram estabelecidas fases distintas. Na primeira etapa foi realizada uma caracterização da zeólita H-Y desativada durante o craqueamento do n-heptano à 450°C e para tanto, foram utilizadas as técnicas de Difração de Raios-X e Adsorção Física de Nitrogênio (Método B.E.T.). A partir destas caracterizações foi possível verificar que a desativação se dá por bloqueamento dos poros. Na segunda etapa foi avaliada a influência da temperatura de reação sobre a formação do coque, onde verificou-se que a desativação ocorreu por causa de dois fatores: formação do coque e envenenamento de compostos nitrogenados (quinoleína). A terceira etapa foi realizada com o objetivo de verificar o efeito do envenenamento do composto nitrogenado (quinoleína) sobre a performance do catalisador H-Y durante craqueamento do n-heptano. Nesta etapa concluiu-se que a presença da quinoleína é um fator preponderante na desativação do catalisador.

Palavras-Chaves: Zeólita H-Y, Quinoleína, Temperatura de reação, Envenenamento, Formação de coque.

## ABSTRACT

The zeolites are minerals that present as particular properties to the change of ions and the desorption of water that justifies the possible industrial application in of refining chemical process and petroleum. The deactivation catalyst during the reactions of catalytic cracking, hydrocarbons conversion of methanol, etc.. It's one of main technological and economics problems of petrochemical industry. The nitrogenous presence compost as impure in the Brazilian petroleum, present a little make use of the zeolite that is used process in the fluid catalytic cracking (FCC), responsible for the transformation of gasoil in hydrocarbons of spicily gasoline. In this paper were established distinct phases. In the first one was done a characterization of H-Y zeolite deactivated during the cracking of the n-heptane at 450°C so, X- ray diffraction (XRD) and Physical Adsorption of the Nitrogen had been used (B.E.T. Model) tecnicas were used. From this characterization was possible to check that deactivation takes place because of the blocking of pores. In the second phase the influence of the temperature over the formation of the coke was evaluated, where was verificated that the deactivation happened because of two factors: The formation of coke and poisoning of nitrogenous compounds (quinoline). The third phase was realized with objective of checking the effect of poisoning of nitrogenous compounds over the performance of catalyst H-Y during cracking of the n-heptane. In this phase is conclude that the presence of the quinoline is the fundamental factor in deactivation of catalyst.

Palavras-Chaves: H-Y Zeolite, Quinoline, Temperature of reaction, Poisoning, Formation of coke.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Fluxograma das características gerais das zeólitas.....	5
Figura 2 – Esquema de troca iônica em zeólitas.....	8
Figura 3 – Estrutura da Zeólita Y. Arranjo espacial da Unidades de Octaedros Truncados.....	10
Figura 4 - Esquema da reação catalítica do craqueamento do n-heptano utilizando a zeólita H-Y.....	12
Figura 5 – Os cinco tipos de isothermas de adsorção. A valores de pressões relativas, $P/P_0$ , maiores do que 1 haverá condensação.....	21
Figura 6 - Fluxograma ilustrativo da metodologia.....	25
Figura 7 - Esquema ilustrativo do sistema utilizado na reação de craqueamento do n-heptano.....	27
Figura 8 (a) – Difratoograma da zeólita H - Y não desativada.....	33
Figura 8 (b) – Difratoograma da zeólita H-Y desativada à 450°C durante o craqueamento do n-heptano após 60 minutos de reação.....	33
Figura 10 – Isothermas das amostras desativadas à 450° C por 60 minutos (a) e 360 minutos (b) durante o craqueamento do n-heptano puro.....	36
Figura 11 – Porcentagem do coque total depositado sobre a zeólita H - Y (CBV 500) durante o craqueamento do n-heptano puro (a) e com 1% de quinoleína (b) à 350°C e 450°C.....	37
Figura 12 – Porcentagem do coque solúvel (a) sobre zeólita H-Y em função da porcentagem do coque total. Craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína, à 350°C e 450°C.....	39
Figura 13 – Porcentagem do coque insolúvel sobre zeólita H-Y em função da porcentagem do coque total. Craqueamento do n-heptano puro (a) e com 1% de quinoleína, à 350°C e 450°C.....	40
Figura 14 – Porcentagem de coque depositado na zeólita H-Y a reação de craqueamento do n-heptano puro e com 1 % de quinoleína à 350°C.....	45
Figura 15 – Rendimento de extração do coque solúvel (a) e insolúvel (b) em função da porcentagem do carbono total sobre a zeólita H-Y, craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína, à 350°C.....	48
Figura 16 – Rendimento de extração do coque solúvel (a) e insolúvel (b) em função da porcentagem do carbono total sobre a zeólita H-Y, craqueamento do n-heptano com 0,5% e 1% de quinoleína, à 350°C.....	51

## LISTA DE TABELAS

Tabela I – Tamanho dos poros das zeólitas.....	4
Tabela II – Adsorção Física do Nitrogênio. Área específica dos materiais após a desativação da zeólita H-Y à 450°C.....	34
Tabela III – Rendimento de extração da zeólita H-Y desativada durante o craqueamento do n-heptano com quinoleína à 350°C e 450°C.....	38
Tabela IV – Principais moléculas do coque solúvel formado durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína à 350°C e 450°C.....	42
Tabela V – Porcentagem do coque depositado sobre a zeólita H - Y durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína à 350°C.....	44
Tabela VI – Adsorção Física de Nitrogênio. Área específica dos materiais após a desativação da zeólita H-Y à 350°C.....	46
Tabela VII – Rendimento de extração da zeólita H-Y desativada durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína, à 350°C.....	47
Tabela IX – Porcentagem do coque total depositado sobre a zeólita H-Y durante o craqueamento do n-heptano com 0,5% e 1% de quinoleína à 350°C.....	49
Tabela X – Rendimentos de extração do coque solúvel das zeólita H-Y desativadas durante o craqueamento do n-heptano com 0,5% e 1% de quinoleína, à 350°C.....	50

# SUMÁRIO

1. Introdução e Objetivos.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	3
2.1 – Zeólita.....	3
2.1.2 – Estrutura Zeolítica.....	6
2.1.3. - Modificações em Zeólitas.....	7
2.1.4. - Zeólita Y.....	9
2.2. - Craqueamento Catalítico.....	11
2.3. - Desativação de Catalisadores.....	13
2.4. - Formação de Coque.....	15
2.4.1. - Caracterização do Coque.....	16
2.5. - Envenenamento Através de Moléculas Básicas Contendo Nitrogênio.....	17
2.6 – Influência da Temperatura de Operação.....	19
2.7 – Adsorção.....	20
2.7.1 – Isotermas de Adsorção.....	21
2.7.1.1 – Isotermas B.E.T.....	21
3. – Metodologia.....	24
3.1 - Materiais e Métodos.....	24
3.1.1 - Materiais Utilizados.....	26
3.2 - Preparação do Catalisador.....	26
3.2.1. - Troca Iônica.....	26
3.2.2. – Calcinação.....	26
3.3 - Avaliação Catalítica.....	26
3.3.1. - Sistema de Avaliação Catalítica.....	27
3.3.2. - Descrição do Ensaio de Atividade Catalítica.....	28
3.3.3 – Análise dos Produtos.....	29
3.4 – Desativação.....	29
3.5 – Caracterização das Zeólitas Deativadas.....	30
3.5.1 – Difração de Raios-X.....	30
3.5.2 – Adsorção Física de Nitrogênio – (Método de B.E.T).....	30
3.6 - Determinação do Teor de Coque.....	30
3.6.1 – Extração do Coque Solúvel.....	31
3.6.2 – Análise do Coque Solúvel.....	31
4. - Resultados e Discussões.....	32

4.1 – Difração de Raios-X.....	32
4.2 – Propriedades Texturais.....	34
4.2.1 – Área Superficial.....	34
4.2.2 – Influência do Coque sobre as Propriedades de Adsorção dos Catalisadores.....	35
4.3 – O Efeito da Temperatura sobre a Formação de coque.....	36
4.4 – Composição dos Produtos do Coque Solúvel no Cloreto de Metileno.....	41
4.5 – Efeito da Presença da Quinoleína sobre a Formação do Coque à 350°C.....	43
4.6 – Propriedades Texturais.....	46
4.7 – Rendimento de Extração do Coque Solúvel.....	47
4.8 - Composição dos Produtos do Coque Solúvel no Cloreto de Metileno.....	48
4.9 – Efeito da Porcentagem da Quinoleína Sobre a Formação do Coque à 350°C...	49
5. – Conclusões.....	53
6. – Sugestões para Pesquisas Futuras.....	55
7. – Referências Bibliográficas.....	56

## ABSTRACT

The zeolites are minerals that present as particular properties to the change of ions and the desorption of water that justifies the possible industrial application in of refining chemical process and petroleum. The deactivation catalyst during the reactions of catalytic cracking, hydrocarbons conversion of methanol, etc.. It's one of main technological and economics problems of petrochemical industry. The nitrogenous presence compost as impure in the Brazilian petroleum, present a little make use of the zeolite that is used process in the fluid catalytic cracking (FCC), responsible for the transformation of gasoil in hydrocarbons of spicily gasoline. In this paper were established distinct phases. In the first one was done a characterization of H-Y zeolite deactivated during the cracking of the n-heptane at 450°C so, X- ray diffraction (XRD) and Physical Adsorption of the Nitrogen had been used (B.E.T. Model) tecnic were used. From this characterization was possible to check that deactivation takes place because of the blocking of pores. In the second phase the influence of the temperature over the formation of the coke was evalueted, where was verificated that the deactivation happened because of two factors: The formation of coke and poisoning of nitrogenous compounds (quinoline). The third phase was realized with objective of checking the effect of poisoning of nitrogenous compounds over the performance of catalyst H-Y during cracking of the n-heptane. In this phase is conclude that the presence of the quinoline is the fundamental factor in deactivation of catalyst.

Palavras-Chaves: H-Y Zeolite, Quinoline, Temperature of reaction, Poisoning, Formation of coke.

## 1 - INTRODUÇÃO

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos construídos pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo  $TO_4$ , onde T representa átomos de silício ou alumínio. As zeólitas tem quatro propriedades que podem ser muito interessante para a catálise heterogênea: (1) uma grande capacidade de trocar cátions, permitindo a introdução dos mesmos com várias propriedades catalíticas, (2) se esses locais de troca de cátions são substituídos por  $H^+$ , eles podem ter um número muito alto de sítios ácidos fortes, (3) os diâmetros de poros são menores que 10 Å, e (4) têm poros com um ou mais tamanhos. As zeólitas tem sido aplicadas a catálise desde 1960, antes desta data a sílica-alumina e alumina eram mais utilizadas comumente para a catálise ácida heterogênea. A distribuição de poros, nesses materiais é muito larga: diâmetro de poros varia de 10 até 100 Å.

As zeólitas são consideradas os materiais mais promissores na busca da pedra filosofal do químico contemporâneo: o catalisador ideal. O mecanismo desse catalisador onírico funcionaria como uma pinça molecular, imobilizando cada molécula de substrato na posição apropriada para romper somente a ligação química necessária a fim de formar o produto esperado com altíssima atividade e seletividade absoluta.

A utilização da zeólita como catalisador está associada à mesma apresentar uma estrutura com canais e cavidades de dimensões moleculares, onde encontram-se presentes os cátions de compensação, moléculas de água, outros adsorbatos e sais. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação a sua superfície externa, proporcionando uma transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio que a cerca.

Estes materiais, conhecidos também como peneiras moleculares, são largamente utilizados em processos industriais como adsorventes, trocadores de íons e catalisadores. A desativação dos catalisadores durante as reações de craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, conversão do metanol, etc., é um dos principais problemas tecnológicos e econômicos da indústria petroquímica. Com efeito, uma das propriedades essenciais dos catalisadores, do ponto de

vista econômico, é de poder regenerá-los. Para poder realizá-lo, é necessário conhecer a causa da desativação, sua natureza, a velocidade e o modo de desativação dos catalisadores.

Devido a grande preocupação com o custo associado à desativação indesejável de catalisadores, houve um crescimento em pesquisas na área de catálise, visando investigar o comportamento dos catalisadores em diferentes reações catalíticas.

A desativação de um catalisador é causada por diferentes fenômenos, que vão desde o envenenamento, sinterização de partículas até a perda das fases ativas. Mas o seu conhecimento é fundamental para avaliar a estabilidade do catalisador num processo industrial.

O efeito do envenenamento por compostos contendo nitrogênio é de grande interesse para o craqueamento catalítico. A mudança na qualidade da carga processada por refinarias durante a última década, conduziu a modificações significativas nas operações. As cargas hoje são mais pesadas, mais aromáticas, e contêm níveis mais altos de enxofre, nitrogênio e metais.

O desenvolvimento deste trabalho teve como objetivos as seguintes etapas:

- Caracterização de zeólitas H-Y não-desativadas e desativadas durante o craqueamento do n-heptano à 450°C;
- Craqueamento do n-heptano/quinoleína sobre a zeólita H-Y - Efeito da temperatura de reação sobre a formação de coque;
- Efeito do envenenamento do composto nitrogenado (quinoleína) sobre a performance do catalisador H-Y durante o craqueamento do n-heptano à 350°C.

## 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1- Zeólitas

A origem do termo zeólita remota ao século XVII. Foi então constatado que determinados materiais quando calcinados a elevadas temperaturas pareciam, simultaneamente, fundir e ferver com abundante liberação de vapor de água. Foram então designados por zeólitas, por composição das palavras gregas "zein" (ferver) e "lithos" (pedra), (Figueiredo, 1989).

Em 1958, Eichorn verificou que as zeólitas naturais, como a chabazite e natrolite, tinham a capacidade de permutar cátions de sódio e cálcio de soluções diluídas. Weigel e Steinhoff, em 1925, notaram que a chabazite adsorvia vapor de água e álcool etílico mas não a acetona e o benzeno, donde a designação das zeólitas por peneiras moleculares, atribuídas a Meibain, em 1932.

Em geral, a unidade estrutural básica de uma zeólita, unidade primária de construção, é um tetraedro do tipo " $TO_4$ " (T= Si ou T= Al) . Estes átomos de silício e alumínio, coordenados tetraedricamente, compartilham átomos de oxigênio resultando em uma estrutura contínua e tridimensional. Meier, em 1968, propôs uma classificação das zeólitas em grupos caracterizados pela presença de grupos estruturais comuns, ou unidades secundárias de construção, formados por tais tetraedros. A combinação simples destas unidades gera as diferentes estruturas cristalinas das zeólitas (Sobrinho, 1993).

A primeira aplicação laboratorial das zeólitas desidratadas para purificação de misturas de gases deve-se a Barrer, que em 1945 utilizou também a chabazite.

As zeólitas são obtidas por síntese hidrotérmica a partir de um gel aquoso alcalino de alumino-silicato, ocorrendo a cristalização por um processo de nucleação controlada à temperaturas entre 80°C e 300°C. No entanto, dado que as zeólitas naturais se mostravam insuficientes para satisfazer os investigadores e industriais, em 1948 começaram a surgir as primeiras zeólitas obtidas por síntese, nomeadamente a mordenite e as zeólitas A, X e Y (Figueiredo, 1989).

O termo “zeólita” foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentam como propriedades particulares à troca de íons e a dessorção de água.

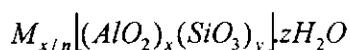
As zeólitas são utilizadas comumente em diferentes processos industriais. Silicoaluminatos ricos em alumínio tais como as zeólitas A e X são usadas como trocadores iônicos para diminuir a dureza de águas domésticas e industriais. Esta capacidade de troca nos últimos tempos tem sido aproveitada para utilizar certas zeólitas como suporte de fertilizantes, drogas medicinais e dejetos radioativos (Gianneto, 1990). Devido as suas excepcionais propriedades de atividade, estabilidade e seletividade de forma, as zeólitas são muito utilizadas nos processos catalíticos da refinação de petróleo e petroquímica (Figueiredo, 1989).

Segundo Gianneto (1990), levando em consideração o número de átomos de oxigênio que formam os anéis ou poros pelos quais penetram nos espaços intracristalinos, as zeólitas podem ser classificadas de acordo com a Tabela I descrita abaixo.

Tabela I – Tamanho dos poros das zeólitas

Tamanho do poro	Átomos de Oxigênio	Diâmetro do poro (Å)	Exemplos
Extra grande	18	$\theta > 9 \text{ \AA}$	MCM-9, VPI-5
Grande	12	$6 \text{ \AA} < \theta < 9 \text{ \AA}$	$\gamma, \beta, \Omega$
Mediano	10	$5 \text{ \AA} < \theta < 6 \text{ \AA}$	ZSM-5, ZSM-11
Pequeno	8	$3 \text{ \AA} < \theta < 5 \text{ \AA}$	Erionita, A

A fórmula química por cela unitária pode ser escrita como:



onde M é um cátion metálico de valência n geralmente dos grupos 1A ou 2A, embora possa haver cátions metálicos, não metálicos ou orgânicos usados

para balancear a carga da estrutura;  $z$  é o número de moles de água de hidratação e a soma de  $x$  com  $y$  indica o número total de tetraedros por cela unitária. Dependendo da estrutura zeolítica, a razão  $y/x$  varia usualmente entre 1 e 5 (Breck, 1974).

As características gerais das zeólitas são observadas na Figura 1 onde, as mesmas dependem basicamente da estrutura e da composição química de cada sólido (Gianneto, 1990).

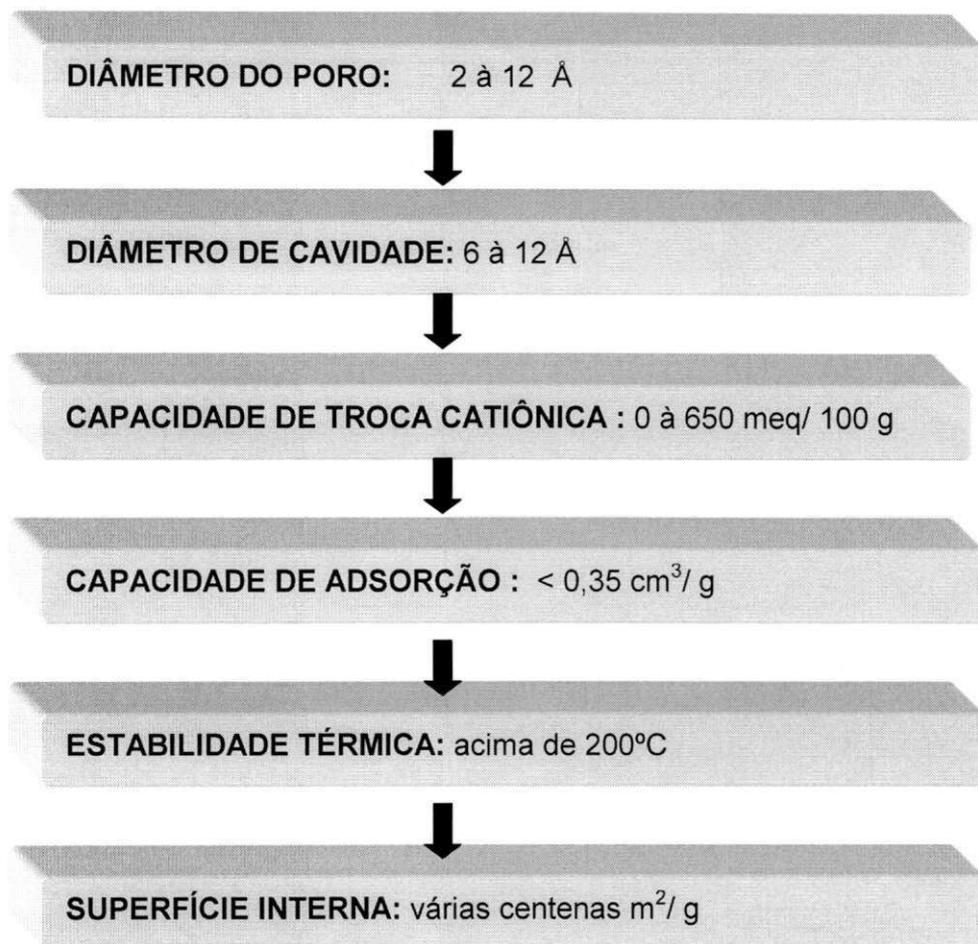


Figura 1 – Fluxograma das características gerais das zeólitas

O tamanho do poro, sua forte acidez, sua alta resistência térmica e hidrotérmica dão as zeólitas pentasil grandes possibilidades de aplicação na indústria petrolífera, que se estendem também às petroquímicas e química fina (Gianneto, 1990).

### 2.1.2 – Estrutura Zeolítica

A estrutura de uma determinada zeólita define, em grande extensão, sua possível aplicação industrial tanto em processos físicos de separação e purificação como em processos químicos de refinação e petroquímicos (Gianneto, 1990).

As zeólitas são silicoaluminatos cristalinos, cuja estrutura tridimensional apresenta uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, sendo as aberturas dos poros variáveis de 3 a 10 Å conforme o tipo de estrutura.

Os elementos estruturais de base são os tetraedros  $[\text{AlO}_4]^-$  e  $[\text{SiO}_4]$ , ligados entre si pelos quatro vértices do oxigênio, originando assim uma estrutura microporosa. As cargas negativas dos tetraedros  $[\text{AlO}_4]^-$  são compensados por cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions por troca iônica.

Conforme o arranjo dos tetraedros, assim se obtém uma grande variedade de estruturas cristalinas, conhecendo-se atualmente mais de trinta zeólitas naturais e uma centena de zeólitas sintéticas, embora só algumas como a mordenita, as zeólitas A, X, Y e as da série ZSM tenham interesse industrial (Figueiredo, 1989).

Hoje em dia, o termo zeólita engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos que apresentam características estruturais comuns. Constam de um esqueleto cristalino formado pela combinação tridimensional de tetraedros  $\text{TO}_4$  (T= Si, Al, B, Ga, Ge, Fe, P, Co, ...) unidos entre si através de átomos de oxigênio comuns. A estrutura apresenta canais e cavidades de dimensões moleculares nos quais se encontram os eventuais cátions de compensação, moléculas de água e outros adsorbatos e sais. Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma superfície interna extremamente grande em relação a sua superfície externa (Gianneto, 1990).

Os cátions trocáveis e o aluminossilicato estrutural podem ser modificados por um tratamento químico apropriado, que permitirá controlar as forças químicas na moléculas adsorvidas (Velasco, 1989).

De acordo com Breck (1984), as principais propriedades das zeólitas são:

---

*“Desativação por Depósito de Coque em Catalisadores de Craqueamento”*

- 1) Alto grau de desativação;
- 2) Baixa densidade e grande volume poroso;
- 3) Troca iônica;
- 4) Canais de tamanho uniforme;
- 5) Adsorção de gases e vapores;
- 6) Atividade catalítica.

Estas propriedades físicas e químicas, são relacionadas à estrutura cristalina, ou melhor, ao rearranjo dos componentes básicos da estrutura: os tetraedros, os cátions e as moléculas de água.

É difícil a construção de uma estrutura espacial contínua através de uma simples combinação de tetraedros de  $[\text{AlO}_4]^-$  e  $[\text{SiO}_4]$ . A formação das mesmas podem ser visualizadas mais facilmente através da existência, no gel de síntese, de unidades estruturais comuns ou “unidades secundárias de construção” originadas pela união de tetraedros. A combinação destas espécies, conduzirá a diferentes estruturas cristalinas das zeólitas (Gianneto, 1990).

### 2.1.3- Modificações de Zeólitas

As zeólitas são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre as moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades, provoca o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise (Bond, 1987).

As zeólitas podem ser modificadas segundo estratégias variadas de forma a melhorar substancialmente sua atividade e seletividade catalíticas (Luna, 2001).

As zeólitas podem ser submetidas a diversos tratamentos térmicos (trocas catiônicas, desaluminação, realuminação, tratamentos hidrotérmicos, ...) por meio dos quais é possível dar-lhes a propriedades físicas e químicas desejadas (Gianneto, 1990).

Para utilização em catálise as zeólitas, devem possuir uma elevada estabilidade térmica. Para estabilizar a sua estrutura, cuja resistência depende essencialmente da natureza dos cátions de compensação e da razão sílica-alumina, as zeólitas são submetidas a tratamentos térmicos a temperaturas elevadas, usualmente sob corrente de ar seco mas que diferem conforme o tipo de zeólita (Figueiredo, 1989).

Uma das características mais importante das zeólitas é a capacidade de permutar total ou parcialmente seus cátions de compensação, geralmente Na e K, por outros cátions. Esta permuta conduz a modificações muito importantes na acidez, capacidade de adsorção e na estabilidade térmica (Gianneto, 1990).

A constatação do fenômeno de troca iônica é atribuída aos ingleses Thompson e Way que, em 1850, observaram que certos solos em meio amoniacal trocavam a maior parte da amônia do meio com uma certa quantidade de íon cálcio de sua estrutura. Em 1870, Lemberg e, posteriormente, Wiegner, mostraram que silicatos hidratados, zeólitas e argilas, encontrados nestes solos eram responsáveis por este processo e este foi provavelmente, o primeiro experimento de reconhecimento das propriedades de troca iônica das zeólitas (Sherman, 1984).

As propriedades catalíticas de uma zeólita dependem da natureza dos cátions que podem ser introduzidos por troca iônica devido à excelente capacidade de permuta destes materiais.

Os sítios ácidos que catalisam reações de craqueamento e isomerização podem ser obtidos por calcinação da zeólita na forma de amônio, obtido por permuta catiônica com um sal de amônio (Figueiredo, 1989).

A Figura 2 mostra como acontece a troca iônica para alguns tipos de zeólitas (por exemplo a zeólita Y). Essa troca iônica é necessária para obter-se a zeólita na forma ácida, para isso, utiliza-se o método indireto que implica na permuta da zeólita com determinados íons (como exemplo  $\text{NH}_4^+$ ), o qual por aquecimento se decompõe originando a zeólita na forma ácida.

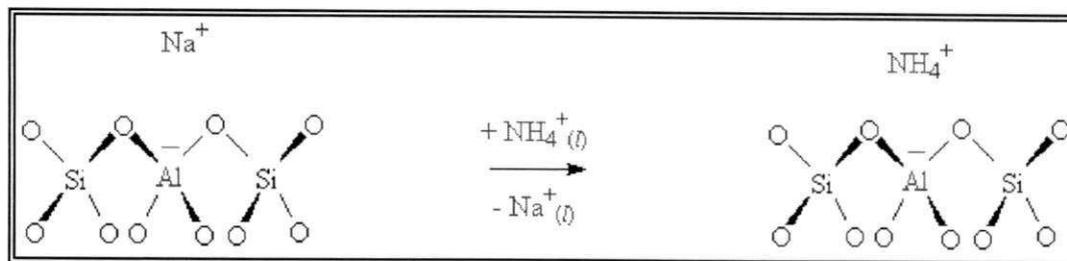


Figura 2 – Esquema de troca iônica em zeólitas.

Estas propriedades físicas e químicas, são relacionadas à estrutura cristalina, ou melhor, ao rearranjo dos componentes básicos da estrutura: os tetraedros, os cátions e as moléculas de água.

Devido a limitações estéricas, a troca iônica na zeólita atinge, aproximadamente, 70% dos cátions de  $\text{Na}^+$ . Os cátions não trocados estão localizados nos prismas hexagonais DR6, pois os cátions  $\text{NH}_4^+$  não conseguem penetrar nestes prismas (Breck, 1984).

#### 2.1.4 - A Zeólita Y

A zeólita faujasita elegantemente denominada de Y apresenta uma estrutura idêntica a cela da faujasita natural. Esta constitui também outras zeólitas de tetraedros como  $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4^-$  conectados por seus átomos de oxigênio de 24 tetraedros  $\text{TO}_4$  ( $\text{T}=\text{Si}$  ou  $\text{Al}$ ), que se unem de maneira a formar 8 ciclos de 6 tetraedros e 6 ciclos de 4 tetraedros formando um cubo-octaedro ainda chamada de cavidade sodalítica ou cavidade  $\beta$ . A estrutura da zeólita faujasita pode se descrever como sendo uma reunião de cubos octaédricos unidos a outros por prismas hexagonais (Figura 3). Esta reunião une a grande cavidade poliedrica à 26 faces chamada de supercavidade  $\alpha$  que constitui a base da microporosidade da zeólita. Elas se interagem por intermédio da abertura de 12 átomos de oxigênio de 7,4 Å de (Meier, 1992), só que permite o acesso a numerosas moléculas. A cavidade  $\beta$  de diâmetro interno de 7,4 Å. Ela está conectada a uma supercavidade pela abertura de 6 átomos de oxigênio de

2,7 Å de diâmetro em torno dela, pois esta é inacessível as moléculas orgânicas.

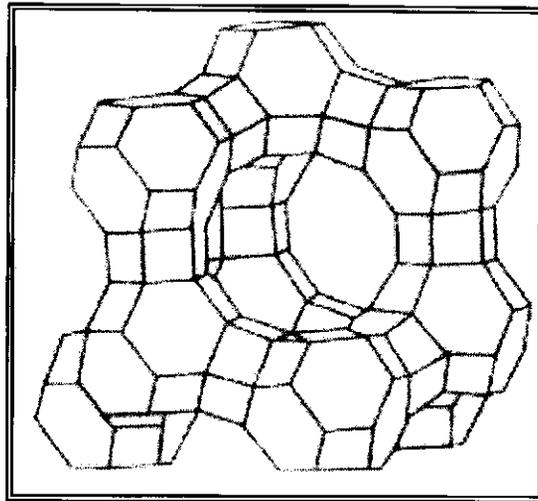
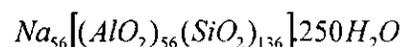


Figura 3 – Estrutura da Zeólita Y. Arranjo espacial da Unidades de Octaedros Truncados.

Na Figura 3 pode-se observar que a cela unitária da zeólita faujasita tem oito cavidades  $\beta$  e dezesseis prismas hexagonais, formando uma estrutura cúbica com Fd3m como grupo especial.

Seus parâmetros de cela variam de 24,8 a 24,2 Å em função da estrutura do alumínio e seus cátions de compensação (Wang, 1989). A fórmula sódica da cela da zeólita é:



A síntese por via de coloração hidrotérmica apontada por (Breck, 1964) o qual foi o primeiro método de preparação da zeólita Y. Ele nos permite obter os sólidos de fraca proporção Si/Al ( $1,5 \leq Si/Al \leq 3$ ), quando as estruturas estão mais sólidas provém do preparo da desaluminização.

A utilização das estruturas orgânicas como as de éter, permitem sintetizar as zeólitas faujasitas, que por sua vez possuem uma proporção de Si/Al mais elevada ( $3,5 \leq Si/Al \leq 5$ ) (Delprato et al, 1990).

A zeólita Y representa um importante papel na catálise hoje, em particular no processo de craqueamento catalítico de fluido. A atividade e estabilidade térmica desta zeólita dependem da razão sílica-alumina (Dougner, 1992).

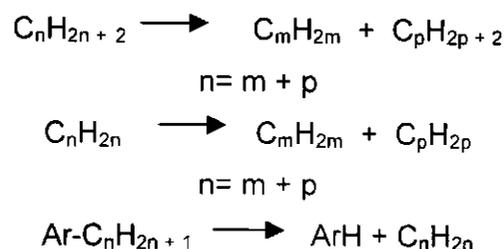
## 2.2 - Craqueamento Catalítico

Um dos mais importantes procedimentos catalíticos industriais, e o mais importante procedimento de uma refinaria de petróleo é o craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC)(Dwyer et al, 1993). O objetivo deste procedimento é de satisfazer as necessidades do mercado em produtos petrolínicos para a conversão das moléculas pesadas do petróleo geralmente depois de uma destilação sob vácuo de (350 - 550 °C), em moléculas mais leves que, em misturas (GPL) (C<sub>3</sub> - C<sub>4</sub>), a gasolina (C<sub>5</sub> - C<sub>11</sub>), mas também a mistura de querosene (C<sub>12</sub> - C<sub>14</sub>) e diesel (C<sub>15</sub> - C<sub>20</sub>) (Meyers, 1996).

Uma particularidade do procedimento da desativação rápida do catalisador, e por este motivo a zeólita Y, foi escolhida para se trabalhar é utilizar um leito fluidizado com a rápida circulação do catalisador entre a regeneração no reator. A regeneração num passo total tem água formada e é responsável por uma degradação da estrutura zeolítica (Guisnet et al, 2000). Uma parte regular do catalisador fresco deve realizar, 1400 toneladas por dia para 350 unidades de FCC. Realiza-se um craqueamento catalítico que é o mais importante na catálise (Biwas, 1990).

Constitui a mais importante utilização das zeólitas em catálise, obtendo-se uma gasolina mais rica em aromáticos do que com catalisadores amorfos de sílica-alumina, pois as reações de transferência de hidrogênio são favorecidas pela maior densidade de sítios ácidos dos catalisadores (Figueiredo, 1989).

As reações de craqueamento de hidrocarbonetos referem-se à ruptura da ligação carbono-carbono, que é termodinamicamente favorecida a altas temperaturas por ser um processo endotérmico e é definido como o reverso das reações de alquilação e de polimerização.



As equações acima apresentam, respectivamente, as equações básicas envolvidas no craqueamento de parafinas, olefinas e hidrocarbonetos aromáticos (Ciola, 1981).

O craqueamento do n-heptano tem como produtos principais propano e butano sendo também formados etano e pentano, Figura 4. A reação é muito sensível à pressão parcial de hidrogênio e ocorre pela ruptura da ligação em carbonos secundários. O controle da reação é regido pela acidez do catalisador (Parera, 1984).

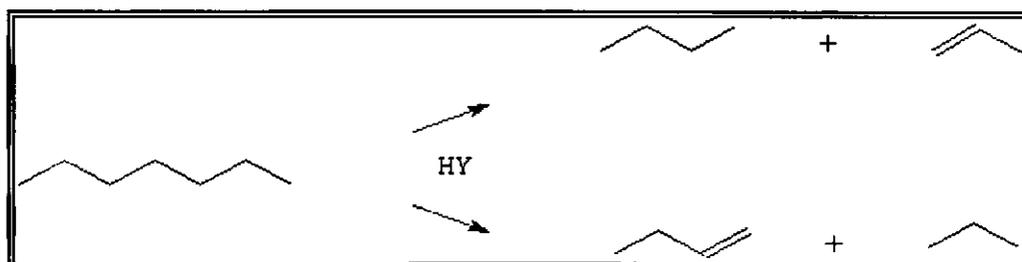


Figura 4 – Esquema da reação catalítica do craqueamento do n-heptano, utilizando zeólita H-Y.

A reação de craqueamento catalítico é feita sempre com catalisadores fortemente ácidos e, portanto, é uma reação de baixa especificidade, o que significa que existe uma série enorme de reações colaterais, tais como a isomerização, transferência de hidrogênio, transalquilação de aromáticos, ciclização, etc.

Os produtos que se obtém são hidrocarbonetos de menor peso molecular do que os de partida; daí o emprego industrial na transformação de óleos pesados em gasolina. Por outro lado, ocorre, em pequenas quantidades, a formação de compostos de alto peso molecular, chamados geralmente de coque, que permanece sobre a superfície do catalisador, desativando-o.

O processo de craqueamento catalítico representa, na atualidade, o processo mais importante de toda a química orgânica industrial. Milhões de barris de petróleo são craqueados diariamente em todo o mundo, e é o processo que permite, a partir de resíduos de petróleo de peso molecular elevado, se chegar à gasolina e também aos gases liqüefeitos de petróleo, ambos usados como combustível ou matéria-prima para a indústria petroquímica (Ciola, 1981).

### 2.3 - Desativação de Catalisadores

A desativação por coque pode se produzir pela cobertura dos sítios ou por bloqueio dos poros. No primeiro caso, uma molécula de coque envenena um sítio ativo por adsorção, enquanto que no segundo, ele impede o acesso dos reagentes a todos os sítios ativos do poro, no qual está situado. O efeito desativante do coque é, evidentemente, mais marcante se a desativação se produz por bloqueio dos poros, do que a mesma for produzida por cobertura. (Magnoux, 1987, Froment, 1979, Froment, 1991).

Muitos processos petroquímicos de refino do petróleo, como o craqueamento catalítico do gasóleo, reforma catalítica da nafta, desidrogenação do etilbenzeno, etc., são acompanhados pela formação de depósitos carbonáceos, que são fortemente adsorvidos na superfície e bloqueiam os sítios ativos do catalisador. Este coque causa uma diminuição na atividade do catalisador, que é refletido por uma queda na conversão dos produtos de interesse (Beeckman, 1979). Para manter as taxas de produção dentro dos limites desejados, o catalisador tem que ser regenerado, continuamente. Em torno de 1940, foram desenvolvidas técnicas como operações com leito fluidizado, com a finalidade de regeneração contínua do catalisador (Froment, 1990).

A frente do bloqueio dos poros, o coque não se distribui de uma maneira uniforme dentro da rede cristalina com uma maior concentração próxima da superfície externa (fechando os poros); Neste caso o diâmetro efetivo dos poros diminui, a resistência da difusão dos reagentes na direção do núcleo da rede cristalina aumenta (Beeckman, 1979).

Para os teores de coque elevados, o coque pequeno impede o acesso do reagente a um volume importante, na direção da rede cristalina. E mais a desativação por cobertura dos sítios pouco converte a seletividade das diferentes reações (Reyniers et al. 2000).

Existem muitos exemplos de reações nas quais os catalisadores perdem sua atividade com o decorrer do tempo de reação por deposição sobre sua superfície, de uma camada com filme de altos polímeros (coque). É o caso dos catalisadores de craqueamento, do ácido fosfórico na polimerização dos butenos, do cobre na desidrogenação. Geralmente estes filmes são eliminados por combustão controlada (regeneração) (Ciola, 1981).

A medida em que são usados, os catalisadores apresentam um decréscimo em suas atividades. Algumas vezes, essa queda é muito rápida, da ordem de segundos, e outras vezes é tão lenta que a regeneração ou reposição catalítica somente são necessárias após anos de uso. Mas em ambos os casos, ocorrendo desativação do catalisador, faz-se necessária a regeneração de sua atividade (Cardoso, 1987).

Os processos catalíticos já são projetados tomando em consideração a desativação esperada do catalisador, e incluem geralmente as unidades de regeneração necessárias. As causas da desativação dos catalisadores podem classificar-se em três grupos:

- *Envenenamento*: adsorção química de impurezas da alimentação sobre os sítios ativos do catalisador. Consequentemente, os números de sítios ativos do catalisador por unidade de área diminui.
- *Incrustação "fooling"*: deposição de material não reativo sobre a superfície do catalisador, destruindo o acesso ao interior da estrutura porosa. Implica a diminuição da área específica do catalisador e do fator de eficiência do catalisador.
- *Transformações no estado sólido*: incluem-se nesta categoria as reações químicas entre diversas fases sólidas ou das fases sólidas com

componentes da fase gasosa, as transformações estruturais e a sinterização. Estes processos são geralmente resultantes de sobre aquecimentos excessivos e provocam uma diminuição da área específica do catalisador (Figueiredo, 1989).

## 2.4 - Formação do Coque

Por coque entende-se todo um conjunto de substâncias carbonadas de estruturas diversas que vão desde as altamente cristalinas (grafite) às principalmente amorfas, dependendo do modo como são obtidas (Figueiredo, 1989).

Todas as reações de combinação orgânicas em catalisadores sólidos são acompanhadas pela formação de subprodutos pesados que são depositados na superfície do catalisador e provocam a desativação (Barbier, 1986).

A formação do coque e sua composição dependem de vários parâmetros, tais como: tipo de estrutura (porosa), sítios ativos, natureza dos reagentes, temperatura, pressão, etc.

Na maioria das reações catalisadas por zeólitas, a deposição do coque ocorre dentro dos poros e/ou na superfície externa. Entretanto, caso o tamanho dos intermediários e estados de transição envolvidos na formação das moléculas de coque estejam próximos ao tamanho disponível junto aos sítios ácidos (cavidades, interseção de canais), impedimentos entéricos poderão limitar a formação destes intermediários.

Essa limitação não ocorre só por causa do tamanho relativo dos intermediários e cavidades, mas também por suas formas, causando assim, obstruções que limitariam a formação do coque, explicando a razão da produção do coque no craqueamento catalítico ser menor sobre zeólitas (Rodrigues, 1997).

A coqueificação em sistemas que utilizam catalisadores ácidos resulta de reações que envolvem como intermediários, íons carbônio formados na superfície dos catalisadores em sítios ácidos de Bronsted ou de Lewis (Figueiredo, 1989).

A estrutura porosa tem uma finalidade marcante no efeito da desativação por coque. As zeólitas, por terem uma estrutura porosa perfeitamente definida, são os sólidos ideais para o estudo do bloqueio dos poros pelo coque e, em particular, para estabelecer a relação entre as características da estrutura porosa e o efeito da desativação das moléculas de coque. Um ponto significativo é que os compostos responsáveis pela desativação das zeólitas (coque) podem estar situados dentro dos microporos e/ou na superfície externa, sendo que o efeito desativador do coque é mais pronunciado quando a desativação é devida ao bloqueio dos poros do que quando devido ao envenenamento por cobertura do sítio (Bibby, 1986).

Rollman e Walsh (1987), mostraram que a formação do coque acontece de forma seletiva: a tendência é uma propriedade intrínseca da estrutura do poro da zeólita. Assim quanto menor o tamanho do poro menor será o rendimento do coque no craqueamento de hidrocarbonetos (Rollman, 1977).

#### **2.4.1 – Caracterização do Coque**

O coque é composto por hidrocarbonetos, que se encontram retidos no interior do catalisador após a reação, e são responsáveis pela desativação.

Até recentemente a caracterização do coque estava freqüentemente limitada à medida da relação atômica H/C. Para isto, foi mostrado que os subprodutos pesados responsáveis pela desativação da zeólita (coque), nem sempre são poliaromáticos. Além disto, o valor da razão H/C é freqüentemente ambíguo no caso de catalisadores zeolíticos. O coque formado no interior e exterior dos poros, com diferentes composições, pode coexistir na mesma zeólita, e o seu significado depende das características da zeólita (estrutura de poro, acidez) e das condições operacionais (temperatura, tempo de reação).

O princípio básico para o conhecimento do modo de ativação através do coque, é de estabelecer a composição do coque. Porém, não é fácil determinar a sua composição porque o coque é uma mistura complexa, difícil de separar da zeólita. Geralmente, são utilizados métodos de caracterização "in situ", mas eles fornece, apenas informações sobre a natureza do coque (identidade química) e não permitem obter a distribuição dos componentes do coque.

Estudos de infravermelho fornecem informações relativas à identidade química dos componentes do coque (presença de aromáticos, alcanos, alcenos), quantidade de coque (pela intensidade da banda a  $1585\text{ cm}^{-1}$ ) e também mudanças nas características do catalisador (efeito do coque sobre os grupos OH da zeólita) (Guisnet et al, 1989).

Diferentes técnicas foram desenvolvidas com o intuito de recuperar o coque depositado na zeólita, como por exemplo a extração com solventes orgânicos, a remoção sob vácuo ou por fluxo de gás inerte a temperaturas elevadas. O uso destas técnicas permite, porém, apenas a recuperação de uma pequena fração do coque (Santos, 1996).

O método desenvolvido por Guisnet et al (1989), apresenta-se como o mais eficiente para a recuperação total do coque. A técnica consiste na dissolução da zeólita desativada em uma solução de HF a 40%, liberando o coque solúvel que é caracterizado por diferentes técnicas como: cromatografia gasosa, espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear.

## 2.5 - Envenenamento Através de Moléculas Básicas Contendo Nitrogênio

O efeito do envenenamento por compostos contendo nitrogênio é de grande interesse para o craqueamento catalítico.

A mudança na qualidade da carga processada por refinarias durante a última década, conduziu a modificações significativas nas operações. As cargas hoje são mais pesadas, mais aromáticas, e contém níveis mais altos de enxofre, nitrogênio e metais.

Corma et al. (1987), estudaram a influência da natureza e da quantidade de moléculas contendo nitrogênio básico presentes na alimentação, na atividade e seletividade de uma série de zeólitas com elevada razão  $\text{SiO}_2/\text{AlO}_3$ , através da reação de craqueamento do n-heptano.

Os resultados apresentados para as diferentes bases adsorvidas (piridina, quinoleína, 2,6-dimetilpiridina) mostraram que a ordem de envenenamento foi a seguinte: 2-6 dimetilpiridina > quinoleína > piridina, constatando que moléculas nitrogênio orgânico com elevada basicidade possuem um maior poder de desativação. Sendo assim, os autores concluíram

que a base com elevada basicidade e maior quantidade adsorvida no catalisador provoca o maior poder de desativação da molécula.

De acordo com os dados experimentais obtidos, a atividade diminui linearmente com a quantidade de base adsorvida na zeólita. Essa linearidade indica que o envenenamento não é seletivo ou, o que é equivalente, que a superfície da zeólita é bastante homogênea para o craqueamento de alcanos. Para zeólitas Y com  $\cong 24$  Al por cela unitária a diminuição na atividade devido ao envenenamento é mínima. No estudo observaram também, que zeólitas de poros grandes podem diminuir a susceptibilidade em relação aos venenos.

Diante das observações citadas, para o craqueamento do n-heptano, os autores chegaram as seguintes conclusões:

- O poder de desativação de moléculas básicas para o craqueamento é diretamente relacionado com a afinidade dos prótons deles;
- Uma molécula básica pode desativar mais de um sítio ativo, quanto maior afinidade do próton, maior será o poder de desativação intrínseca;
- Altamente desaluminizada as zeólitas Y ultraestáveis são muito sensíveis ao envenenamento através de combinações de nitrogênio básico. Então, se zeólitas ultraestáveis tiverem que ser usadas em craqueamento catalítico comercial com alimentação contendo quantidades importantes de produtos de base na composição, elementos adicionados tem que ser incluídos na matriz para preservar a atividade da zeólita.

Namba et al (1984), estudaram a influência do envenenamento dos derivados da quinoleína com diferentes dimensões moleculares, na atividade da zeólita HZSM-5 para isomerização do p-xileno. No estudo, observaram que a quinoleína pode entrar nos poros da HZSM-5 facilmente envenenando assim, o catalisador completamente. Por outro lado, 2,4-dimetilquinoleína e  $\beta$ -naftoquinoleína, que são moléculas maiores nos derivados da quinoleína, não podem entrar nos poros e seletivamente envenenam os sítios ácidos somente na superfície externa dos cristalitos da HZSM-5. A 4-Metilquinoleína, que tem um tamanho intermediário, é adsorvida sobre os sítios ácidos não só na superfície externa mas também perto das entradas dos poros e inibe a difusão dos xilenos.

Ho et al. (1992), utilizando dados do modelo desenvolvido por Fu e Shaffer (1985), estudaram 24 variáveis estruturais para cada combinação de nitrogênio avaliada (foram avaliadas 30 diferentes combinações), com a finalidade de obter informações sobre a possível relação entre o poder de envenenamento e a estrutura da molécula do veneno. Com isso, mostraram o poder de envenenamento através de combinações de nitrogênio é, principalmente, determinado pelo equilíbrio entre seu peso/ tamanho e basicidade da molécula.

Scherzer et al. (1984), avaliaram 8 tipos de catalisadores de FCC, com composições e propriedades físicas específicas, através do craqueamento catalítico na presença de elevadas quantidades de compostos contendo nitrogênio. Os resultados obtidos mostraram uma queda na conversão, quando maiores quantidades de compostos nitrogenados foram introduzidas na alimentação. Verificaram também, que o aumento na quantidade de nitrogênio introduzido na alimentação resulta em uma diminuição no rendimento da gasolina, enquanto aumenta a quantidade de coque. As zeólitas em maior porosidade, com grande quantidade de sítios ácidos, elevada área específica e larga distribuição de tamanho de poro na matriz do catalisador, são consideradas satisfatórias para o craqueamento catalítico alimentado com elevada quantidade de compostos contendo nitrogênio.

## **2.6 - Influência da Temperatura de Operação**

Dentre as variáveis operacionais, a temperatura tem sido aquela cujos efeitos sobre a taxa de formação e a composição do coque têm sido mais estudados.

Magnoux et al.; (1991), investigaram a influência da temperatura na formação do coque a partir de diferentes reagentes sobre USY. Os resultados encontram-se resumidos. Verificaram que, com o propeno ou ciclohexeno como reagentes, a formação de coque passa por um mínimo, enquanto que com n-heptano e com o tolueno ela aumenta com a temperatura. Verifica-se também que com n-heptano não há formação de coque na ausência da reação de craqueamento ( $T < 120^{\circ}\text{C}$ ), enquanto que, com o tolueno, foi detectada a

presença de material retido no catalisador mesmo em temperatura na qual o desproporcionamento não ocorria.

Este comportamento complexo pode ser relacionado ao fato da deposição de coque depender, tanto das taxas químicas envolvidas, quanto da retenção das moléculas de coque sendo ambas influenciadas pela temperatura, mas tendo efeitos opostos sobre a formação do coque.

Apesar da composição química do coque ter variado, com a temperatura e com o reagente considerado, de um modo geral, o coque formado a baixas temperaturas era constituído por moléculas resultantes de reações de condensação que ficariam retidas devido à sua baixa volatilidade ou forte adsorção. Com a elevação da temperatura, as reações de ciclização, transferência de hidrogênio e de alquilação tornavam-se importantes e o coque passou a ser formado por moléculas complexas que ficavam bloqueadas estericamente no interior dos poros.

## 2.7 - Adsorção

A adsorção é um processo de separação no qual certos componentes de uma fase gasosa ou líquida são seletivamente transferidos para a superfície de um adsorvente sólido, sem passar por uma reação química. A adsorção é um fenômeno, físico espontâneo, ocorrendo, pois, com diminuição da energia livre superficial ( $\Delta H$ ) (Cavalcante Jr., 1998).

O fenômeno de adsorção ocorre em um curto período de tempo, mas se o constituinte adsorvido começar a ser incorporado à estrutura do sólido, ocorre uma reação lenta, conhecida como absorção.

A espécie química que será adsorvida recebe o nome de soluto ou adsorbato e a superfície sólida será chamada de substrato ou adsorvente.

A grande vantagem da adsorção em relação aos demais processos de separação reside no fato desta possuir uma alta seletividade a nível molecular, permitindo a separação de componentes com pontos de ebulição próximos e, a cima de tudo, não desperdiçando energia com refrigeradores e condensadores, como no caso da destilação (Santos, 2000).

### 2.7.1 - Isotermas de adsorção .

As isotermas, é a maneira mais conveniente para se especificar o equilíbrio da adsorção e seu tratamento teórico.

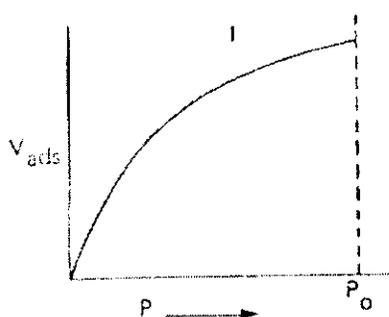
As isotermas derivadas teórica ou empiricamente podem freqüentemente ser representadas por equações simples que relacionam diretamente o volume adsorvido em função da pressão do gás.

Na catálise heterogênea a equação que apresenta-se como a mais importante é a de Langmuir, porque ela faz parte, praticamente, de todas as expressões cinéticas das expressões catalisadas.

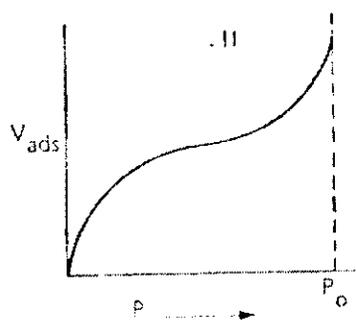
A equação de Brunauer, Emmelt e Teeler (BET), permite entrar em mais detalhes no fenômeno de adsorção física e ela é aplicada principalmente na determinação da área de superfície dos catalisadores (Ciola, 1981).

#### 2.7.1.1 - Isoterma B.E.T.

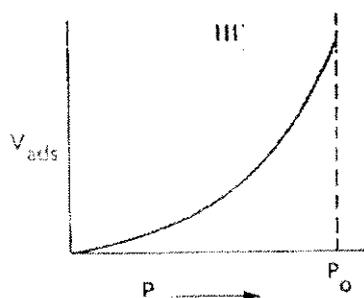
Existe uma série de cinco isotermas típicas, apresentadas na Figura 5, e que representa algumas curvas encontradas na prática.



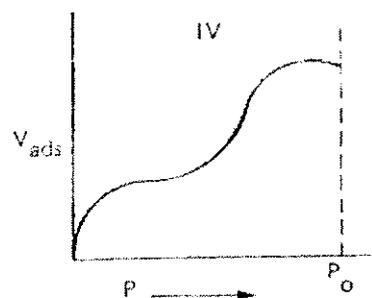
ISOTERMAS DO TIPO I – Ocorrem quando a adsorção é limitada a uma ou, na pior das hipóteses, a poucas camadas moleculares. São geralmente obtidas por adsorção química. Adsorção física, que produz as isotermas do tipo I, indica que os poros são microporos e que a superfície exposta reside somente dentro dos microporos, os quais, uma vez cheios com o adsorbato, deixam pouca ou nenhuma superfície para adsorção adicional.



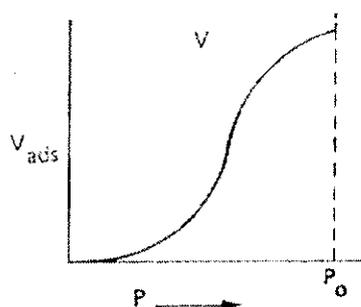
ISOTERMAS DO TIPO II – São encontradas quando a adsorção ocorre em pós não – porosos ou com poros de grande diâmetro. O ponto de inflexão ou joelho ocorre quando a primeira camada de cobertura fica completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito.



ISOTERMAS DO TIPO III – São caracterizadas, principalmente por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente.



ISOTERMAS DO TIPO IV – Ocorrem com adsorventes porosos com diâmetro de poros entre 15 e 1000 angstroms. A inclinação (a menores valores de  $P/P_0$ ) corresponde também à cobertura de uma monocamada. A segunda inclinação mostra a adsorção devido à condensação capilar.



ISOTERMAS DO TIPO V – Resultam quando existe pouca interação entre o adsorvente e o adsorbato, como no tipo III. Entretanto, o tipo V está associado a estruturas porosas que produzem o mesmo joelho que nas isotermas de tipo IV.

Figura 5 – Os cinco tipos de isotermas de adsorção. A valores de pressões relativas,  $P/P_0$ , maiores do que 1 haverá condensação.

Não existia, até 1938, nenhuma teoria que pudesse explicar um comportamento deste tipo. Nem a própria teoria de Langmuir ( a equação generalizada de Langmuir), que assumia uma adsorção em multicamada, pôde explicar as formas em S (curvas II a V). A explicação veio com a teoria de Brunauer, Emmett e Teller que, ao lado do seu significado teórico, é de extrema importância prática, pois a equação por eles deduzida permite a medida da área da superfície e de calores de adsorção.

Ela foi, possivelmente, o maior fator de progresso no campo da catálise heterogênea, desde 1938, quando foi elaborada.

A teoria de BET, como é designada, leva realmente a uma equação com duas constantes e emprega as mesmas considerações iniciais feitas com a equação de Langmuir, mas assume, além disso, que o tratamento da monocamada localizada pode ser estendido a diversas camadas, da forma exposta a seguir.

Cada espécie adsorvida na primeira camada serve como sítio para a adsorção na segunda camada, e cada espécie na segunda camada serve como sítio de adsorção para a terceira camada, e assim por diante.

Despreza-se no tratamento as interações laterais e assume-se uma superfície homogênea. Apesar de muitas deduções elegantes da equação de BET, os conceitos emitidos por Brunauer, Emmett e Teller no trabalho fundamental são importantes e devem ser citados. Eles discutiram, por exemplo, que no equilíbrio a velocidade de condensação (adsorção) na superfície limpa é igual à velocidade de evaporação (dessorção) da primeira monocamada, de modo que duas expressões semelhantes àquelas empregadas na dedução da equação Langmuir para a velocidade de adsorção e velocidade de dessorção podem ser igualadas.

Da mesma maneira, as expressões da velocidade de condensação da primeira monocamada e velocidade de evaporação da segunda monocamada podem ser igualadas, e assim por diante (Ciola, 1981).

### 3 - METODOLOGIA

Este capítulo descreve os procedimentos para o desenvolvimento do trabalho de mestrado intitulado: “Desativação por Depósito de Coque em Catalisadores de Craqueamento”.

#### 3.1 – Materiais e Métodos

Estão descritos neste capítulo, os procedimentos experimentais realizados para avaliação catalítica da Zeólita Y comercial (CBV 500) fornecida pela ‘Zeolyst International’, na forma amoniacal, através da reação de craqueamento do n-heptano puro e na presença de 0,5% e 1% de quinoleína à 350°C e 450°C.

Os procedimentos e condições operacionais para o estudo da desativação deste catalisador são descritos. Segue-se também a metodologia empregada para avaliar, determinação do teor de coque, extração do coque solúvel, Difração de Raios-X e Adsorção Física de Nitrogênio (Método BET). A Figura 6 mostra o fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.

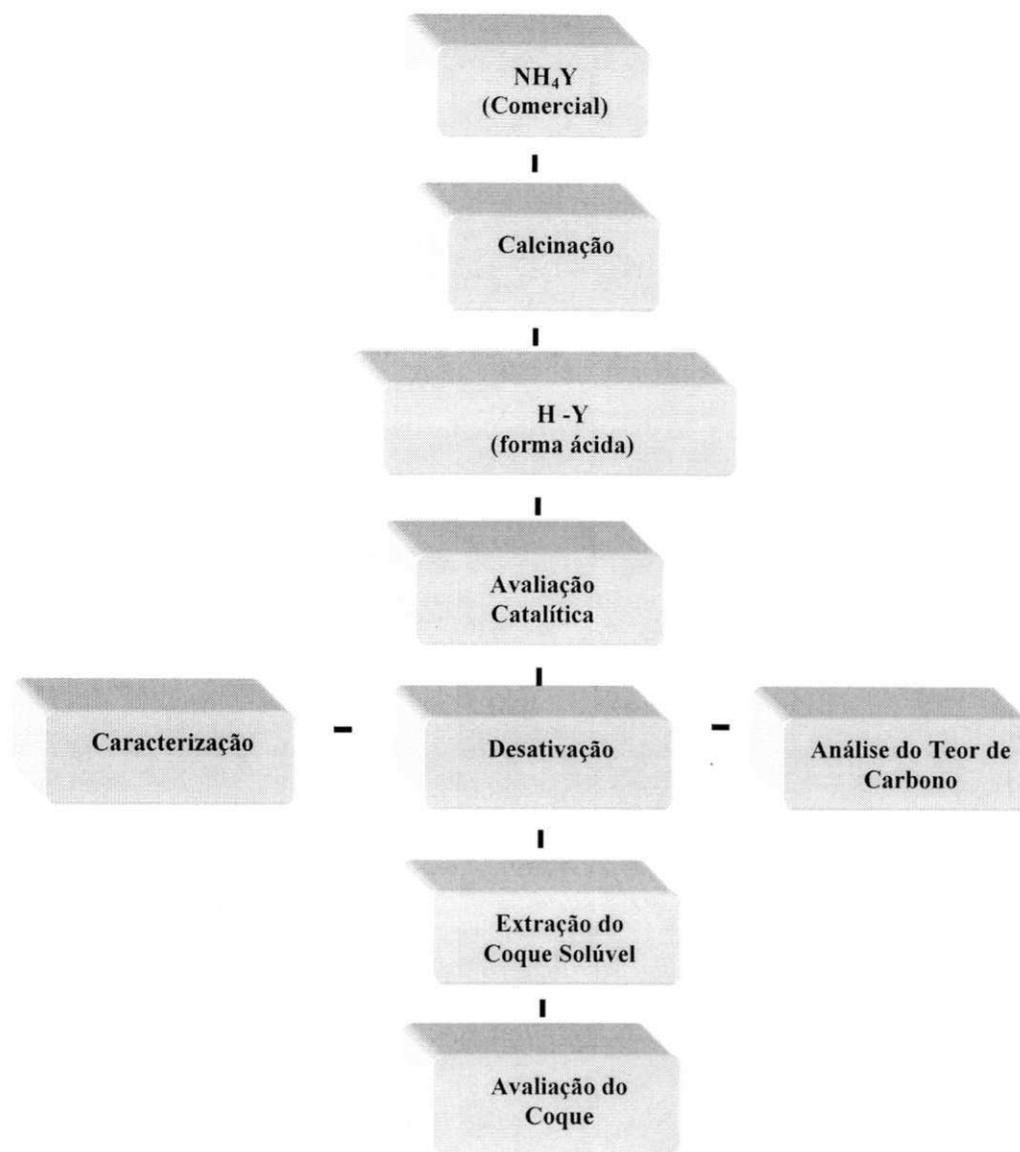


Figura 6 - Fluxograma ilustrativo da metodologia.

### 3.1.1 – Materiais Utilizados

- **n-heptano puro da marca Merck** – com 99% de pureza, massa molecular de 100,21g densidade 0,68 kg / L.
- **Quinoleína da marca Riedel- de-Haën** – com 96% de pureza, massa molecular 129,16 g/ mol, densidade 1,09 kg /L.
- **Gases Inertes** – Nitrogênio, ácido sintético, oxigênio (White Martins).
- **Catalisador** – Zeólita Y comercial (CBV 500), fornecida pela Zeolyst International, na forma amoniacal, cuja caracterização foi realizada segundo a metodologia apresentada por Cerqueira (2000).

## 3.2 – Preparação do Catalisador

### 3.2.1 – Troca Iônica

Objetiva realizar uma troca iônica no catalisador  $\text{NH}_4$ , com a finalidade de obter a zeólita ácida HY (Sobrinho,1993).

### 3.2.2 – Calcinação

A zeólita  $\text{NH}_4\text{Y}$  comercial, foi calcinada para torna-se a zeólita na forma ácida. Foram utilizadas 5g do catalisador, o qual foi calcinado num reator catalítico por 12 horas a  $500^\circ\text{C}$  com fluxo ascendente de ar seco de 3,5 L/h e velocidade de aquecimento de  $120^\circ\text{C}/\text{h}$  (Morin, 1997).

## 3.3 – Avaliação Catalítica

A avaliação catalítica tem por objetivo analisar as propriedades catalíticas relacionadas à atividade do sólido no decorrer da reação. Para avaliar a atividade da zeólita Y comercial (CBV 500), foi utilizada a reação de craqueamento do n-heptano puro e na presença de 0,5% e 1% de quinoleína em tempos de reação diferentes, à  $350^\circ\text{C}$  e  $450^\circ\text{C}$ .

### 3.3.1 – Sistema de Avaliação Catalítica

Os experimentos de avaliação catalítica foram realizados num micro reator do tipo tubular, com leito fixo de vidro pyrex e de 50 cm de comprimento. O reator foi provido de uma placa porosa de vidro sinterizado, soldada nas paredes do interior do reator, como mostra o esquema da Figura 7 abaixo.

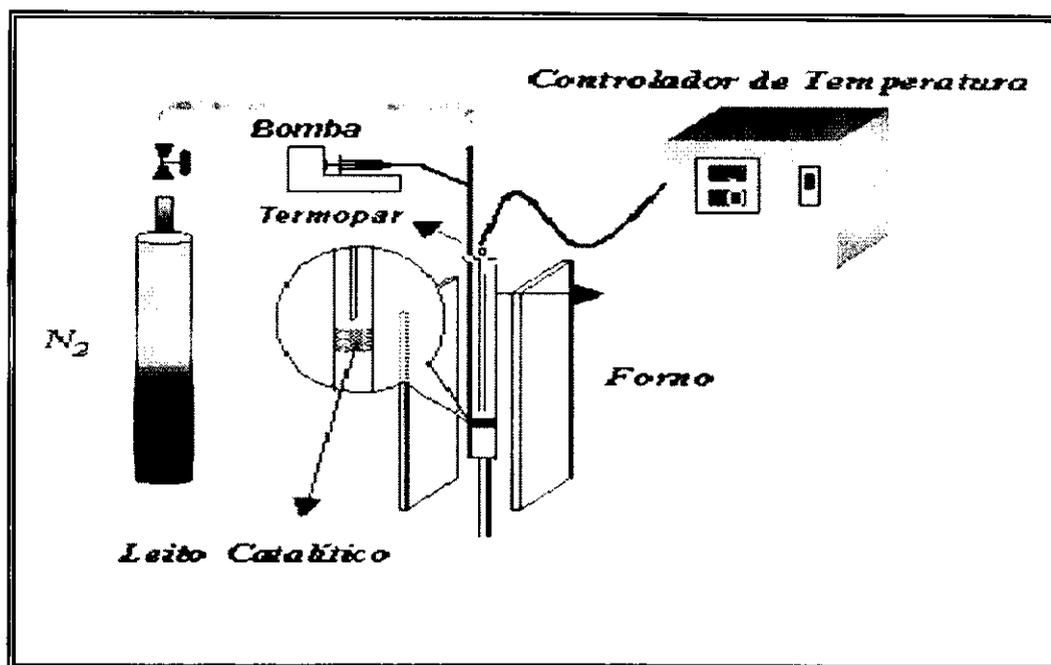


Figura 7 – Esquema ilustrativo do sistema utilizado na reação de craqueamento do n-heptano.

A alimentação do reagente líquido foi feita diretamente no reator através de bomba dosadora peristáltica. O reagente foi armazenado numa seringa de 10 mL, a qual proporcionou a obtenção de diferentes fluxos de alimentação. Na saída da seringa o reagente foi rapidamente vaporizado antes de atingir o leito catalítico. O gás de arraste utilizado é o nitrogênio puro. O fluxo de gás foi regulado através de rotametro.

O reator encontra-se num forno elétrico modelo FE50RP, o aquecimento e o controle da temperatura no leito catalítico é feito por meio de um termopar tipo K (Chromel-alumel), foi colocado dentro da bainha do reator (até a altura

da placa porosa) e ligado a um controlador de temperatura onde, foi programado o tempo, temperatura e velocidade de aquecimento da reação.

O sistema de amostragem dos produtos da reação é composto de um condensador mantido a temperatura relativamente baixa onde ocorre a condensação dos produtos da reação.

### **3.3.2 – Descrição do Ensaio de Atividade Catalítica**

O ensaio da atividade catalítica foi iniciado com a ativação da amostra; esta etapa teve como objetivo a eliminação de água e outras substâncias adsorvidas nos poros e cavidades da zeólita, antes do início da reação. A atividade ocorreu sob fluxo constante de nitrogênio (18 L/h). O catalisador foi submetido ao aquecimento no forno elétrico até a temperatura de 500°C por 1 hora.

Ao término da ativação a temperatura do reator foi reduzida para 350°C e as condições para a reação foram alteradas.

Na reação de craqueamento, foram utilizadas 200 mg do catalisador que foram levado ao aquecimento no forno elétrico a 350°C com velocidade de aquecimento de 5°C/min e tempos de reação de 15, 60, 180 e 360 minutos. Os reagentes utilizados foram o n-heptano puro e misturado com quinoleína, com o fluxo de alimentação de 0,002 L/h e fluxo de N<sub>2</sub> de 2,9 L/h.

A contagem do tempo para a reação foi iniciada no momento em que a primeira gota do reagente entrar no reator catalítico. A amostragem dos produtos realizou-se através do sistema refrigerante (o condensador permaneceu em contato com pedras de gelo). Os produtos obtidos foram armazenados em recipientes de vidro adequados e estocados num refrigerador.

Este mesmo procedimento foi repetido para a temperatura de 450°C, e com as mesmas condições de ativação e de operação da reação, utilizando como reagente o n-heptano misturado com 0,5 e 1% de quinoleína.

Os ensaios de avaliação catalítica foram realizados para comparar o comportamento do catalisador quando adsorve o n-heptano puro e misturado

com 0,5 e 1% de quinoleína e, verificar o poder de adsorção da zeólita H-Y quando adsorve esses reagentes.

### 3.3.3 – Análise dos Produtos

Os produtos da reação foram analisados por cromatografia gasosa. Foi utilizado um cromatógrafo CG 90 da Instrumentos Científicos CG Ltda, equipado com um detetor de condutividade térmica (DCT). A separação dos produtos foi obtido, através de uma coluna cromatográfica de aço inoxidável com 3m de comprimento e diâmetro interno de 1/8", recheada com alumina desativada 60/80 mesh utilizando-se H<sub>2</sub> como gás de arraste.

A coluna cromatográfica opera a 230°C com a temperatura do vaporizador e detetor de 220°C e 210°C, respectivamente. A corrente utilizada nos ensaios foi de 190 mA e a vazão do gás H<sub>2</sub> foi de 1,6 L/h. Os cromatogramas foram registrados através de um integrador modelo GSX – 190S Citizen

### 3.4 – Desativação

Para o estudo da desativação da zeólita H-Y, foi utilizado um reator tubular de quartzo e repetiu-se o procedimento descrito anteriormente para a avaliação catalítica, com algumas modificações nas condições de operação da reação. Foram utilizadas 500 mg do catalisador, fluxo do reagente de 0,01 L/h e fluxo de N<sub>2</sub> 15 L/h.

Como no procedimento anterior utilizou-se como reagente o n-heptano puro e misturado com 0,5 e 1% de quinoleína com temperaturas de 350°C e 450°C. Este ensaio foi realizado para estudar o comportamento da desativação da zeólita H-Y, na reação de craqueamento catalítico do n-heptano, à 350°C e 450°C.

### **3.5 – Caracterização das Zeólitas Desativadas**

#### **3.5.1 – Difração de Raios - X**

Com o intuito de observar modificações estruturais no catalisador foi realizada a técnica de Difração de Raios - X da zeólita desativada.

A análise por Difração de Raios – X (DRX), aplicada na caracterização de sólidos, cumpre o importante papel de informar qualitativa e quantitativamente sobre a estrutura e as fases cristalinas numa amostra. Esta análise pode, também, ser usada para determinar expansões ou contrações da rede da zeólita a partir da medida da posição dos picos no difratograma de raios – X (Garralon, 1998 ).

#### **3.5.2 – Adsorção Física de Nitrogênio – (Método de B.E.T.)**

Pelo método de B. E. T, é possível obter-se informações sobre a área superficial, volume de poros e isotermas de adsorção do catalisador desativado.

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio a  $-196^{\circ}\text{C}$  foram obtidas com o auxílio de um equipamento da Micromeritics ASAP 2010 por injeção automática de nitrogênio. As amostras foram ativadas sob vácuo primário à  $350^{\circ}\text{C}$  durante 4 horas e, depois sob vácuo secundário durante 2 horas a mesma temperatura e, em seguida, mantidas a temperatura de nitrogênio líquido realizada no Instituto Superior Técnico, Lisboa – Portugal.

### **3.6 – Determinação do Teor de Coque**

O carbono foi dosado no Serviço Central de Análise do CNRS (Poitiers – França). A amostra foi submetida a uma temperatura de  $1050^{\circ}\text{C}$  sob um excessivo fluxo de oxigênio, o gás liberado passou por óxido de cobre para

completar a combustão. O dióxido de carbono formado foi dosado por calorimetria.

### 3.6.1 – Extração do Coque Solúvel

A totalidade do coque foi recuperada por um método de extração desenvolvido por Guisnet et al. (1989).

Os compostos carbonáceos retidos na zeólita durante a reação foram liberados por dissolução da zeólita com uma solução de (40%) de ácido fluorídrico. A mistura foi realizada sob agitação magnética e a temperatura ambiente, durante uma hora.

A parte do coque solúvel foi recuperada com o auxílio de um solvente orgânico cloreto de metileno ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). As duas fases formadas foram submetidas a agitação por cerca de 30 minutos. Após a agitação, a amostra ficou em repouso por 15 minutos para proporcionar a separação da fase orgânica da aquosa.

### 3.6.2 – Análise do Coque Solúvel

A natureza dos componentes do coque solúvel, foi determinada através da introdução direta da amostra na fonte do espectômetro de massa.

A introdução direta é utilizada para identificar as composições de elevado peso molecular contidas no coque solúvel. Através desta técnica, foi possível obter a massa molecular dos constituintes e deduzir algumas das fórmulas gerais do tipo  $\text{C}_n\text{H}_{2n-x}$ . Vários constituintes podem ter a mesma fórmula e neste caso, é difícil deduzir uma fórmula precisa.

O coque solúvel, inicialmente, foi solubilizado com  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , em seguida foi inserido em um pequeno capilar de vidro. O solvente foi evaporado e o capilar foi colocado na sonda, a qual foi introduzida diretamente na fonte de espectrometria de massa (INCOS 500 de Finigan MAT) onde, através de aquecimento os componentes foram liberados.

## 4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

Estão descritos neste capítulo os resultados obtidos decorrente da realização deste trabalho.

### PARTE I

#### CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS H - Y NÃO-DESATIVADAS E DESATIVADAS DURANTE O CRAQUEAMENTO DO n-HEPTANO À 450°C

A desativação da zeólita H-Y durante reações de hidrocarbonetos é, usualmente, devido a deposição do coque, isto é, depósitos carbonáceos que são deficientes em hidrogênio (J. Karge, 1998).

Nesta etapa do trabalho, caracterizamos as amostras não-desativadas e desativadas durante o craqueamento do n-heptano à 450°C, através das técnicas de Difração de Raios-X, e Adsorção Física de Nitrogênio (Método B.E.T.).

#### 4.1 – Difração de Raios - X

O difratograma apresentado na figura 8(a), mostra o espectro característico da zeólita H-Y não desativada.

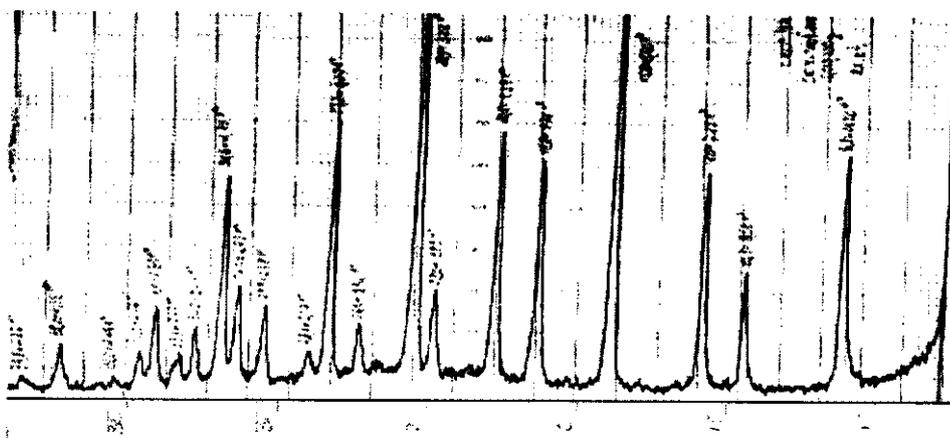


Figura 8(a) – Difratoograma da zeólita H-Y não desativada.

A amostra mostrou-se com uma boa cristalinidade, como mostra a figura 8(a).

A figura 8(b) apresenta o difratograma da zeólita H-Y desativada durante o craqueamento do n-heptano à 450°C.

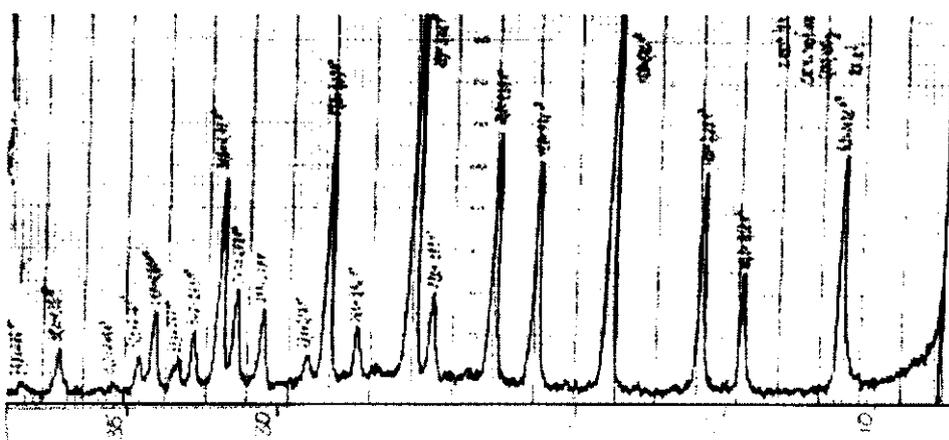


Figura 8(b) – Difratoograma da zeólita H-Y desativada à 450°C durante o craqueamento do n-heptano após 60 minutos de reação.

Observa-se que o espectro da zeólita desativada durante o craqueamento do n-heptano à 450°C, é similar ao espectro da zeólita não desativada. Este comportamento indica que a presença do coque não alterou a estrutura, ou seja, aparentemente não houve modificação das dimensões da zeólita H-Y.

## 4.2 – Propriedades Texturais

### 4.2.1 – Área Superficial

Segundo Sing e Gregg (1982), o fundamento do método consiste na adsorção física de moléculas gasosas pela superfície de um determinado sólido, onde é escolhido um gás cujas moléculas são suficientemente pequenas para penetrar nos poros do sólido. O nitrogênio é usado justamente por que ele pode ser fisissorvido em praticamente toda a superfície do catalisador.

Análises das isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> à temperatura de nitrogênio líquido, com o objetivo de acompanhar as modificações nas propriedades texturais causadas pela desativação foram feitas conforme procedimento descrito na seção 3.5.2.

Os valores de área superficial (Método B.E.T.), para as amostras que se submeteram a reação de craqueamento do n-heptano à 450°C por 60 e 360 minutos, obtidos estão demonstrados na Tabela II.

Tabela II – Adsorção Física de Nitrogênio. Área específica dos materiais após a desativação da zeólita H-Y à 450°C.

Reagente	Carbono (%)	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)
Zeólita / n-heptano/60 minutos	10,6	257,9
Zeólita / n-heptano/360 minutos	12,2	26,5

Observa-se, a partir da tabela acima, que os valores da área superficial (Método B.E.T.) das amostras desativadas durante o craqueamento do n-heptano diminuem, com o tempo de reação

No caso de bloqueamento dos poros, ocorre uma diminuição do acesso do reagente e portanto a área específica é menor (Paweewan, 1998).

A diminuição da área superficial, é observado na Tabela II, indicando que a desativação se dá por bloqueamento dos poros, concordando com a literatura (Gomes, 2001, Paweewan, 1998).

#### 4.2.2 – Influência do Coque Sobre as Propriedades de Adsorção dos Catalisadores

Na Figura 10 são mostrados os gráficos relacionados as isotermas (B.E.T.), para as amostras que se submeteram a reação de craqueamento do n-heptano desativado à 450°C por 60 e 360 minutos.

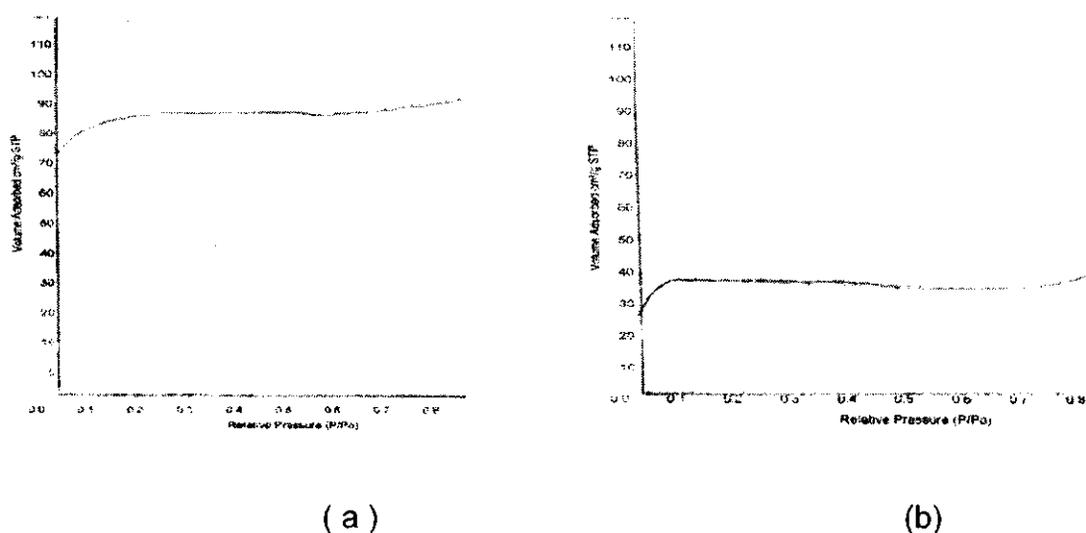


Figura 10 – Isotermas das amostras desativadas à 450° C por 60 minutos (a) e 360 minutos (b) durante o craqueamento do n-heptano puro.

Verifica-se que as isotermas são do tipo I, segundo a classificação de B.E.T.

As isotermas de adsorção do tipo I caracterizam-se porque aumentam rapidamente com a pressão do gás até uma saturação, tal como ocorre com a quimissorção. Este comportamento é observado em sólidos que possuem só microporos ( $d_s < 20 \text{ \AA}$ ).

É possível constatar a partir da Figura 10, que o volume adsorvido da amostra desativada durante o craqueamento do n-heptano à 450°C por 360

minutos é inferior a amostra desativada por 60 minutos. Este fato indica que o nitrogênio não teve acesso da mesma forma nos dois sistemas diferentes, enfatizando o bloqueamento dos poros.

## PARTE II

### CRAQUEAMENTO DO n-HEPTANO/QUINOLEÍNA SOBRE A ZEÓLITA H - Y - EFEITO DA TEMPERATURA DE REAÇÃO SOBRE A FORMAÇÃO DE COQUE

#### 4.3 - O Efeito da Temperatura Sobre a Formação do Coque

Para o estudo da desativação, a massa do catalisador utilizada foi de 500 mg, fluxo de reagente de 0.002 L/h e fluxo de N<sub>2</sub> de 2.9L/h, onde a desativação ocorreu num reator tubular de quartzo a temperatura de 350°C e 450°C.

A composição do coque foi determinada a partir da reação de craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína sobre o catalisador H-Y, a temperaturas de 350°C e 450°C e vários tempos de reação.

Na Figura 11 estão representadas as composições do coque para as amostras desativadas (n-heptano puro e com 1% de quinoleína) em função do tempo nas temperaturas de 350°C e 450°C.

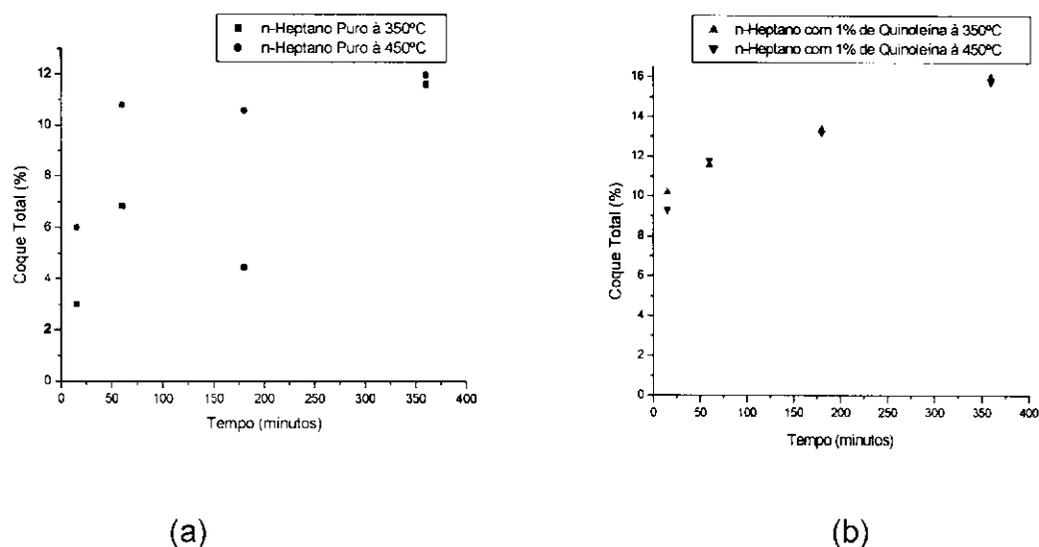


Figura 11 – Porcentagem do coque total depositado sobre a zeólita H-Y durante o craqueamento do n-heptano puro (a) e com 1% de quinoleína (b) à 350°C e 450°C.

Os resultados obtidos para o craqueamento do n-heptano com quinoleína comprovam o que cita a literatura (Corma, 1987), quando menciona que compostos contendo moléculas de nitrogênio envenenam rapidamente os centros ativos da zeólita no craqueamento do n-heptano, provocando uma diminuição na atividade até a desativação do catalisador.

Os resultados mostram que as conversões do n-heptano com 1% de quinoleína à temperatura de 450°C são inferiores às conversões do n-heptano com 1% de quinoleína à 350°C. Este comportamento, é explicado pelo fato da zeólita Y possuir uma taxa de desativação mais elevada quando em contato com um maior gradiente de temperatura, concordando com os resultados das análises de teor de carbono.

A porcentagem do coque depositado sobre as zeólitas (H-Y) varia com o tempo e com as condições de reação (350°C e 450°C), como mostra a Figura 11.

Na Tabela III estão apresentados os resultados de rendimento de extração do coque solúvel, para as zeólitas H-Y desativadas durante o craqueamento do n-heptano com quinoleína, à 350°C e 450°C.

Tabela III– Rendimentos de extração das zeólitas H-Y desativada durante o craqueamento do n-heptano com quinoleína, à 350°C e 450°C.

<b>Tempo (minutos)</b>	<b>n-Heptano Puro 350°C (%)</b>	<b>n-Heptano Puro 450°C (%)</b>	<b>n-Heptano c/1% de Quinoleína 350°C (%)</b>	<b>n-Heptano c/ 1 % de Quinoleína 450°C (%)</b>
15	n.a.	85	n.a.	30
60	100	60	70	10
180	n.a.	30	n.a.	8
360	75	n.a.	30	n.a.

A partir dos resultados apresentados na Tabela III, é possível verificar que o rendimento de extração do coque depende da temperatura de reação do catalisador à 350°C e 450°C e da presença de compostos nitrogenados. Nota-se também que existe uma quantidade superior de coque solúvel para o catalisador H-Y desativado durante o craqueamento do n-heptano, independente do reagente, puro ou com 1% de quinoleína à 350°C, em relação ao catalisador H-Y desativado durante o craqueamento do n-heptano puro ou com 1% de quinoleína à 450°C (Figura 12).

A Figura 12 apresenta a porcentagem do coque solúvel sobre a zeólita H-Y, desativada durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína à 350°C e 450°C, em função da porcentagem do coque total.

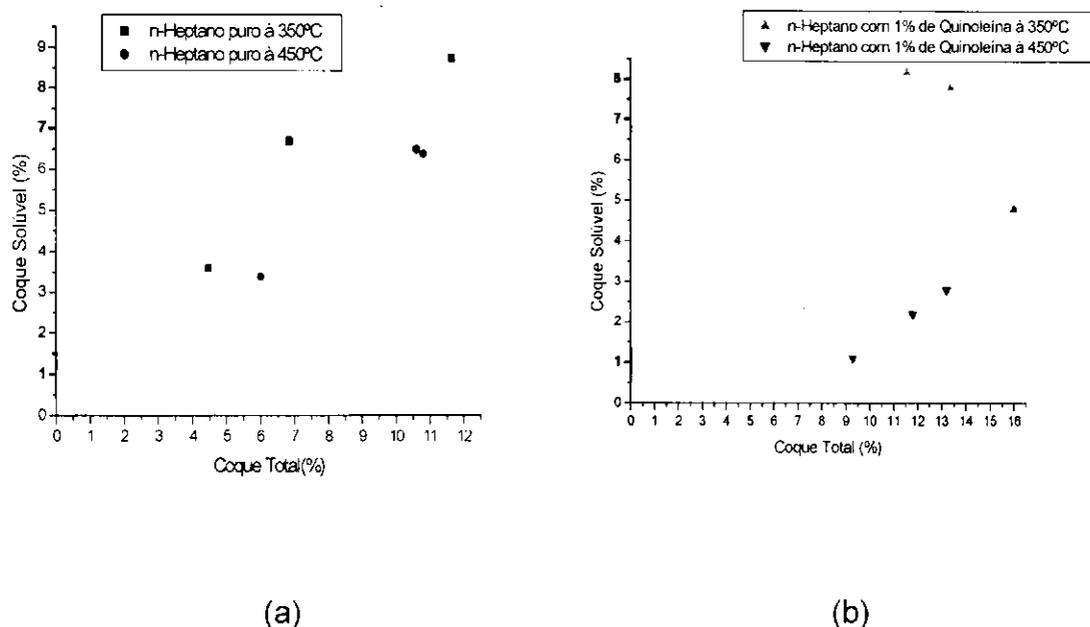


Figura 12 – Porcentagem do coque solúvel (a) sobre zeólita H-Y em função da porcentagem do coque total. Craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína, à 350°C e 450°C.

Observa-se que para o catalisador H-Y desativado durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína, à 350°C, existe uma maior quantidade de coque solúvel do que para o catalisador desativado durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína à 450°C, indicando que quanto menor a temperatura de reação maior a quantidade de coque solúvel dentro do catalisador desativado.

Este comportamento indica que o aumento da temperatura favorece a transformação secundária do coque solúvel em compostos muito poliaromáticos, insolúveis em cloreto de metileno ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) (Guisnet et al., 1997).

A Figura 13 apresenta a porcentagem do coque insolúvel sobre a zeólita H-Y, desativada durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína à 350°C e 450°C, em função da porcentagem do coque total.

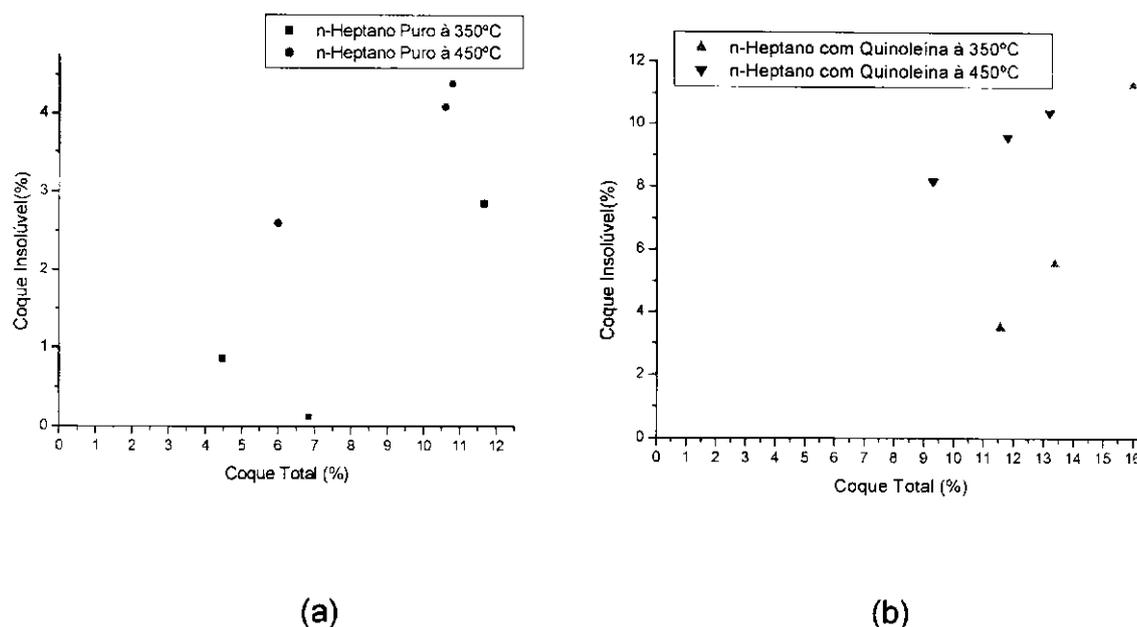


Figura 13 – Porcentagem do coque insolúvel sobre zeólita H-Y em função da porcentagem do coque total. Craqueamento do n-heptano puro (a) e com 1% de quinoleína, à 350°C e 450°C.

Na Figura 13, observa-se que a quantidade de coque insolúvel para o catalisador H-Y, desativado durante o craqueamento do n-heptano puro e com quinoleína à 450°C, é superior ao coque insolúvel formado no craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína à 350°C. Esse resultado concorda com os valores do rendimento de extração do coque solúvel (Tabela III) onde observa-se, que para a reação de craqueamento contendo a quinoleína à 450°C os valores do rendimento de extração do coque solúvel diminuem, evidenciando a formação de maior quantidade de coque insolúvel.

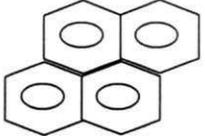
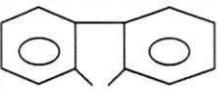
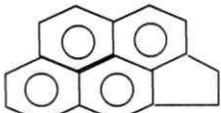
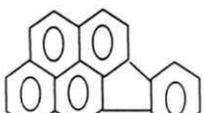
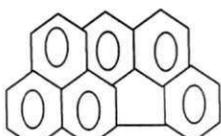
Pode-se observar que em maiores temperaturas ou seja à 450°C, existe uma maior formação de compostos aromáticos evidenciado pela maior quantidade de coque insolúvel das amostras, enquanto que a presença da quinoleína é um fator que também favorece o aumento do coque insolúvel.

#### 4.4 – Composição dos Produtos do Coque Solúvel no Cloreto de Metileno

A natureza dos componentes do coque solúvel no  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  foi realizada por cromatografia – espectrometria de massa.

Para os catalisadores H-Y desativados durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína à 350°C e 450°C, os componentes do coque solúvel podem ser distribuídos em famílias mostradas na Tabela IV.

Tabela IV: Principais moléculas do coque solúvel formadas durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína à 350°C e 450°C.

Família	Moléculas	Reagente
$C_nH_{2n-12}$	 <p>Naftaleno</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- n-heptano puro à 350°C</li> <li>- n-heptano puro à 450°C</li> <li>- n-heptano com 1% de quinoleína à 350°C.</li> </ul>
$C_nH_{2n-22}$	 <p>Pireno</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- N-heptano puro à 350°C</li> <li>- N-heptano puro à 450°C</li> <li>- N-heptano com 1% de quinoleína à 350°C</li> </ul>
$C_nH_{2n-16}$	 <p>H<sub>2</sub> Fluoreno</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- N-heptano puro à 350°C</li> <li>- N-heptano puro à 450°C</li> <li>- n-heptano com 1% de quinoleína à 350°C</li> </ul>
$C_nH_nN$	 <p>N Quinoleína</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- n-heptano com 1% de quinoleína à 350°C.</li> </ul>
$C_nH_{2n-26}$	 <p>Cicloetenopireno</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- n-heptano com 1% de quinoleína à 450°C.</li> </ul>
$C_nH_{2n-32}$	 <p>Ortofenilpireno</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- n-heptano com 1% de quinoleína à 450°C.</li> </ul>
$C_nH_{2n-36}$	 <p>α- naftilpireno</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- n-heptano com 1% de quinoleína à 450°C.</li> </ul>

Os compostos identificados, através da introdução direta das amostras na fonte do espectro de massa foram: naftaleno, pireno, quinoleína, fluoreno, entre outros citados na Tabela IV.

Os compostos nitrogenados somente são observados na temperatura de reação de 350°C. Com relação a temperatura de reação de 450°C, estes compostos nitrogenados provavelmente se encontram no coque insolúvel.

Para as amostras desativadas durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína à 350°C e 450°C, os componentes do coque solúvel podem ser distribuídos em famílias de acordo com a fórmula geral:  $C_nH_{2n-x}$  (Tabela IV).

As famílias  $C_nH_{2n-12}$ ,  $C_nH_{2n-16}$ ,  $C_nH_{2n-22}$ ,  $C_nH_{2n-26}$ ,  $C_nH_{2n-32}$ , e  $C_nH_{2n-36}$ , foram detectadas dentro dos produtos analisados pela cromatografia gasosa.

## PARTE III

### EFEITO DO ENVENENAMENTO DO COMPOSTO NITROGENADO (QUINOLEÍNA) SOBRE A PERFORMANCE DO CATALISADOR H-Y DURANTE O CRAQUEAMENTO DO n-HEPTANO À 350°C

#### 4.5 – Efeito da Presença da Quinoleína sobre a Formação do Coque à 350°C

Para o estudo da desativação, a massa de catalisador utilizada foi de 500 mg, fluxo do reagente 0,01L/h e fluxo de  $N_2$  0,01L/6,8 x 10<sup>-4</sup>h. A reação ocorreu num reator tubular de quartzo a temperatura de 350°C.

Os resultados de porcentagem do coque depositado sobre a zeólita H - Y durante o craqueamento do n-heptano puro, com 1% de quinoleína à 350°C, são mostrados na Tabela V.

Tabela V – Porcentagem do coque depositado sobre a zeólita H - Y durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína à 350°C.

<b>Tempo ( minutos)</b>	<b>n-Heptano Puro (%C)</b>	<b>n-Heptano c/1% de Quinoleína (%C)</b>
15	3,0	10,2
60	6,8	11,5
180	n.a.	13,4
360	11,6	16,0

Os dados apresentados na Tabela V, mostram que há uma relação entre o tempo de reação e a porcentagem do coque. À medida que o tempo de reação transcorre a porcentagem do coque depositado sobre a zeólita H-Y aumenta, independente da natureza do reagente ( n-heptano puro ou com 1% de quinoleína).

Para melhor visualização, parte dos dados da tabela acima são também apresentados na forma de gráfico na Figura 14.

A Figura 14 apresenta os resultados da porcentagem do coque depositado sobre a zeólita H-Y durante a reação de craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoléina em função do tempo que transcorreu esta reação.

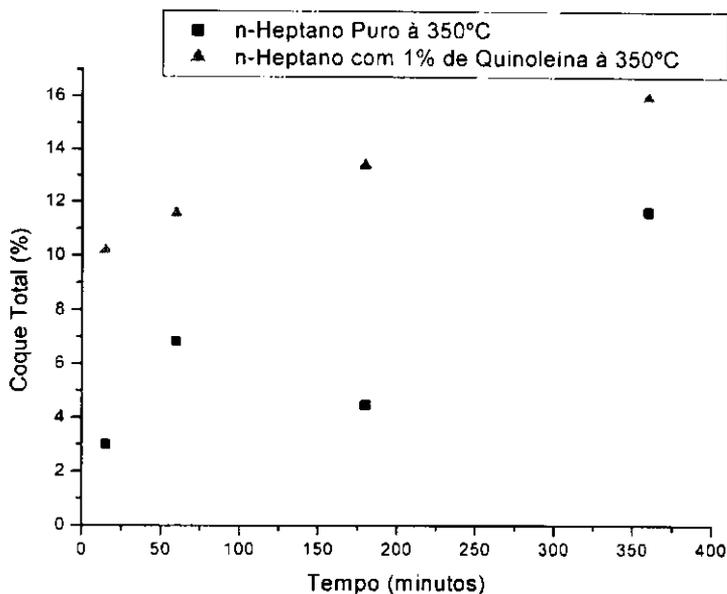


Figura 14 – Porcentagem de coque depositado na zeólita H-Y a reação de craqueamento do n-heptano puro e com 1 % de quinoleína à 350°C.

É interessante comparar a porcentagem do coque para um mesmo tempo de reação. A título de exemplo, 15 minutos de reação e natureza de reagentes diferentes ( n-heptano puro ou com 1% de quinoleína), é produzida uma maior quantidade de porcentagem de carbono para o sistema com 1% de quinoleína. Estes resultados estão em boa concordância com aqueles apresentados por (Hughes et al. (1996); Gomes (2001)).

A presença do composto nitrogenado (quinoleína), resulta num aumento da porcentagem do coque. Tem-se sugerido na literatura (Hughes, 1996), que compostos nitrogenados adsorvidos agem como precursores do coque, desativando mais rapidamente o catalisador, comportamento observado através dos resultados acima.

#### 4.6 – Propriedades Texturais

Foi descrito na parte I, 4.2.1, o fundamento do método para se obter resultados das propriedades texturais das amostras desativadas durante a reação de craqueamento do n-heptano.

Os valores de área específica (Método B.E.T.), para as amostras desativadas durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína à 350°C estão mostrados na Tabela VI.

Tabela VI – Adsorção Física de Nitrogênio. Área específica dos materiais após a desativação da zeólita H-Y à 350°C.

Reagente	Carbono (%)	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)
n-heptano/60 minutos	6,8	271,5
n-heptano/360 minutos	11,6	131,7
n-heptano com 1% de Quinoleína /60 minutos	11,5	234,1
n-heptano com 1% de Quinoleína /360 minutos	16,0	14,8

A partir dos resultados da Tabela VI é possível constatar que independente do sistema (n-heptano puro ou n-heptano com 1% de quinoleína), a medida que o tempo de reação aumenta, a área específica diminui.

Para um mesmo tempo de reação e sistemas diferentes (n-heptano puro e n-heptano com 1% de quinoleína), verifica-se que o valor da área específica diminui. Este efeito pode ser atribuído a forte adsorção dos compostos nitrogenados sobre a superfície do catalisador quando comparadas com outras estruturas de hidrocarbonetos presentes na alimentação (Dong, 1997).

A título de exemplo, pode-se observar que para um tempo de 60 minutos de reação do n-heptano puro, tem-se 271,5 m<sup>2</sup>/g de área específica e para o sistema (n-heptano com 1% de quinoleína), tem-se 234,1 m<sup>2</sup>/g.

#### 4.7 – Rendimento de Extração do Coque Solúvel

Na Tabela VII, estão apresentados os resultados de rendimento de extração do coque solúvel.

Tabela VII – Rendimento de extração da zeólita H-Y desativada durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína, à 350°C.

<b>Tempo ( minutos)</b>	<b>n-Heptano Puro (%R)</b>	<b>n-Heptano c/ 1% de Quinoleína (%R)</b>
15	n.a.	n.a.
60	100,0	70,0
180	n.a.	n.a.
360	75,0	30,0

É possível constatar que, a partir dos resultados apresentados na Tabela VII, o rendimento de extração do coque solúvel à 350°C depende da presença da quinoleína, uma vez que existe uma maior facilidade de extrair o coque solúvel durante o craqueamento do n-heptano puro. Resultados semelhantes foram obtidos por (Gomes, 2001), que utilizou o mesmo sistema a uma temperatura de reação de 450°C.

A técnica desenvolvida para determinar a composição do coque solúvel (Guisnet, et al, 1989), foi aplicada as amostras desativadas.

A Figura 15 mostra os gráficos de porcentagem de coque solúvel (a) e insolúvel (b) em função da porcentagem de coque total sobre a zeólita H-Y, durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína, à 350°C.

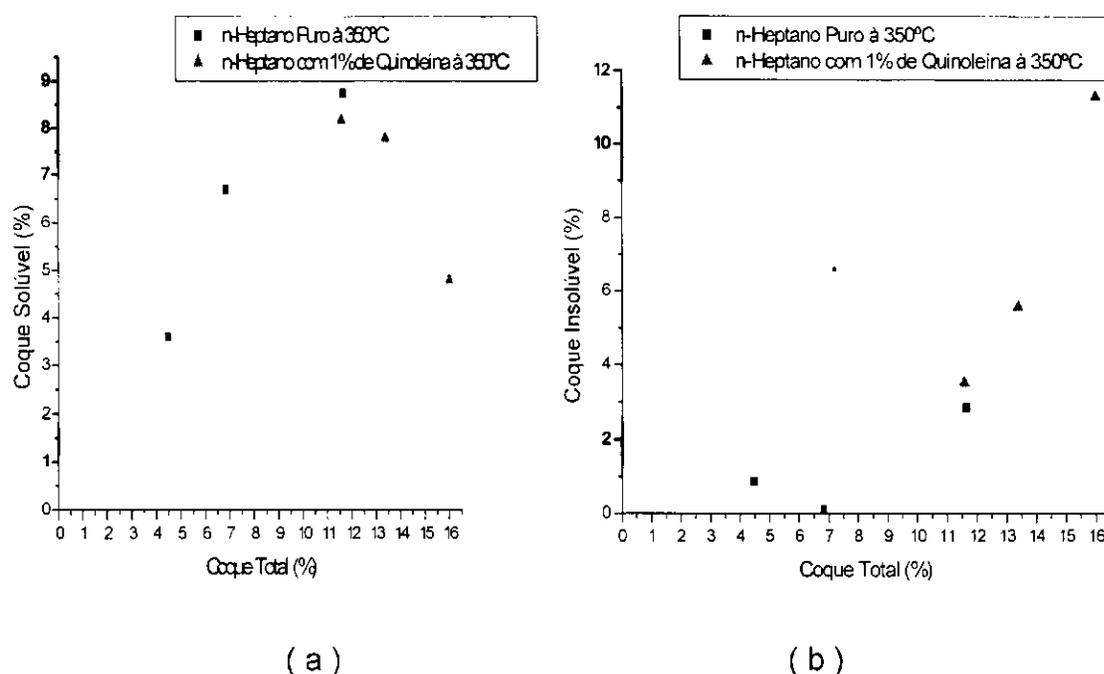


Figura 15 – Rendimento de extração do coque solúvel (a) e insolúvel (b) em função da porcentagem do carbono total sobre a zeólita H-Y, craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína, à 350°C.

As Figuras 15(a) e (b), mostram o rendimento do coque solúvel e insolúvel sobre a zeólita H-Y em função da porcentagem do coque total.

Podemos observar também que, existe uma maior quantidade do coque solúvel para o catalisador desativado durante o craqueamento do n-heptano à 350°C na ausência de quinoleína (Figura 15(a)).

A formação do coque é mais rápida com os compostos nitrogenados e após 360 minutos de reação, o coque é largamente insolúvel (Figura 15(b)).

#### 4.8 – Composição dos Produtos do Coque Solúvel no Cloreto de Metileno

A análise do coque solúvel no cloreto de metileno ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), foi realizada por cromatografia gasosa – espectrometria de massa.

As famílias existentes nas amostras analisadas, estão apresentadas na Tabela IV.

Para as zeólitas desativadas durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína, os componentes do coque solúvel podem ser distribuídos em famílias de acordo com a fórmula geral:  $C_nH_{2n-x}$  (Tabela IV).

As famílias  $C_nH_{2n-26}$ ,  $C_nH_{2n-32}$ ,  $C_nH_{2n-36}$  são observadas. Tais moléculas apresentam um diâmetro cinético intermediário entre o tamanho interno da supercavidade da zeólita Y e a abertura dos poros, estando portanto localizadas no interior dos microporos (Cerqueira, 2000).

A natureza do coque solúvel diferencia da amostra desativada com n-heptano puro para a amostra desativada com n-heptano com 1% de quinoleína pela presença do composto nitrogenado.

#### 4.9 – Efeito da Porcentagem da Quinoleína Sobre a Formação do Coque à 350°C

Os valores da porcentagem do coque total obtidos com a variação do percentual da quinoleína estão apresentados na Tabela IX.

Tabela IX – Porcentagem do coque total depositado sobre a zeólita H-Y durante o craqueamento do n-heptano com 0,5% e 1% de quinoleína à 350°C.

Tempo (minutos)	n-heptano com 0,5% de quinoleína (%C)	n-heptano com 1% de quinoleína (%C)
15	5,9	10,2
60	7,7	11,6
180	7,9	13,4
360	11,7	16,0

Pode ser vista, a partir dos dados apresentados nesta tabela, uma diferença considerável dos valores da porcentagem do coque, para as amostras desativadas com n-heptano (0,5% de quinoleína) e n-heptano (1% de quinoleína).

Na literatura (Hughes, 1996), sugere que os compostos nitrogenados adsorvidos agem como precursores do coque. As diferenças se devem, possivelmente, a uma maior formação de coque quando tem-se uma maior percentagem de compostos nitrogenados na alimentação.

Na Tabela X, estão apresentados os resultados de rendimento de extração do coque solúvel.

Tabela X – Rendimentos de extração do coque solúvel das zeólita H-Y desativadas durante o craqueamento do n-heptano com 0,5% e 1% de quinoleína, à 350°C.

<b>Tempo ( minutos)</b>	<b>n-Heptano c/ 0,5% de Quinoleína (%R)</b>	<b>n-Heptano c/ 1% de Quinoleína (%R)</b>
15	n.a.	n.a.
60	86	70
180	64	n.a.
360	41	30

Nota-se claramente, a partir dos dados mostrados na Tabela X, a influência do teor de quinoleína sobre a extração do coque solúvel. Para cada amostra, o rendimento diminui com o aumento do teor de quinoleína. Isto é uma indicação de que os compostos formados a partir do n-heptano com 0,5% de quinoleína, são mais solúveis do que os compostos formados a partir do n-heptano com 1% de quinoleína.

Podemos perceber também que o rendimento de extração do coque solúvel, diminui com o tempo de reação, o que indica, possivelmente, que os compostos são mais aromáticos, dificultando a dissolução do coque solúvel.

A Figura 16, mostra os resultados do rendimento do coque solúvel (a) e insolúvel (b) sobre a zeólita H-Y, em função da percentagem do coque total.

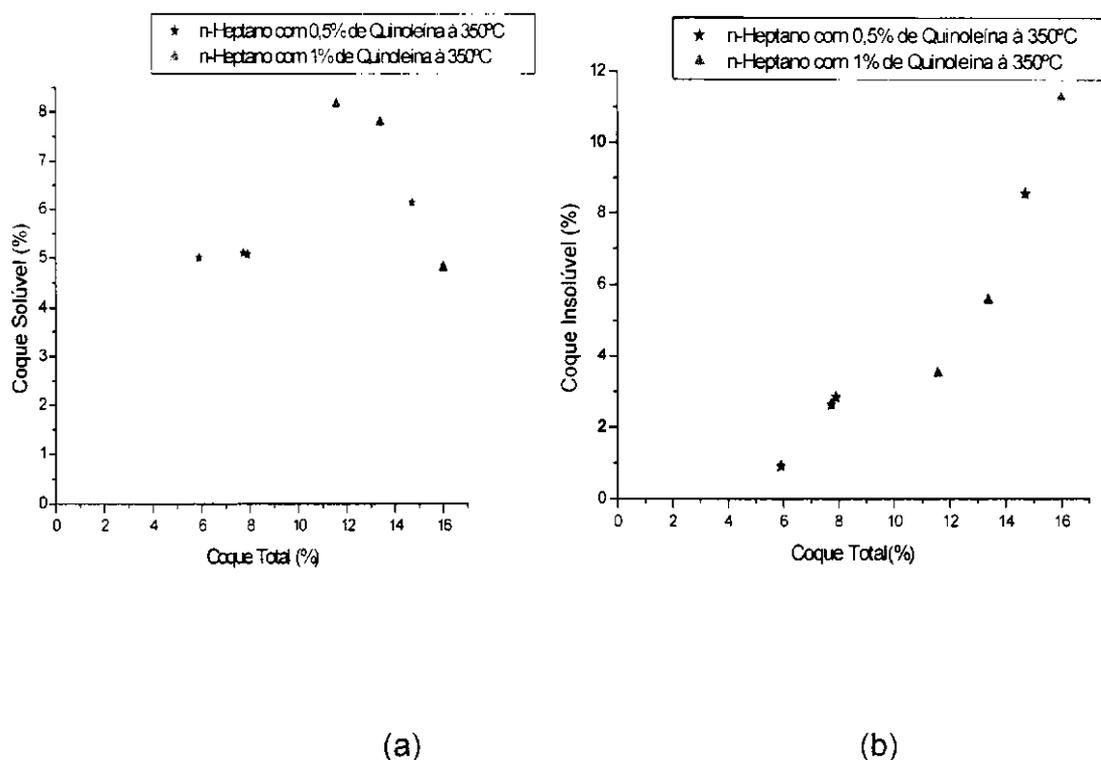


Figura 16 – Rendimento de extração do coque solúvel (a) e insolúvel (b) em função da porcentagem do carbono total sobre a zeólita H-Y, craqueamento do n-heptano com 0,5% e 1% de quinoleína, à 350°C.

De acordo com as figuras observa-se que quanto maior a porcentagem de quinoleína na amostra, maior a quantidade de coque insolúvel na mesma. No entanto, quanto maior a quantidade de quinoleína menor a quantidade de coque solúvel nas amostras estudadas, ou seja, em porcentagens menores de quinoleína há um maior rendimento do coque solúvel.

Este comportamento indica, que a porcentagem da quinoleína influencia na desativação da zeólita H-Y, durante o craqueamento do n-heptano à 350°C.



## 5- Conclusões

O presente trabalho teve por fim estudar a desativação por depósito de coque em catalisadores de craqueamento do tipo H-Y comercial, visando à desativação dos mesmos através da reação de craqueamento do n-heptano puro e com quinoleína à 350°C e 450°C.

### Conclusões Gerais

Após a caracterização das zeólitas H-Y não- desativadas e desativadas durante o craqueamento do n-heptano à 450°C, foi possível concluir que:

- processo de desativação não afetou a estrutura da zeólita H-Y, confirmada através da Difração de Raios-X;
- A área superficial diminuiu com o transcorrer da reação, indicando que a desativação se dá por bloqueamento de poros.
- A isoterma de adsorção é do tipo I, segundo a classificação de B.E.T.

O estudo do craqueamento do n-heptano/quinoleína sobre a zeólita H-Y – efeito da temperatura de reação sobre a formação de coque permitiu chegar as seguintes conclusões:

- A temperatura de reação (350°C, 450°C), influencia a desativação do catalisador H-Y, sendo este efeito mais pronunciado na temperatura de 450°C;
- O efeito da temperatura de reação sobre a formação do coque é mais acentuado quando o reagente é o n-heptano puro;
- Para uma mesma temperatura de reação, por exemplo: 450°C, com sistemas diferentes (n-heptano puro ou n-heptano com 1% de quinoleína), observou-se um aumento do teor de coque na presença da quinoleína;

- Na temperatura de 350°C, independente do sistema (n-heptano puro ou n-heptano com 1% de quinoleína), verificou-se um teor maior de coque solúvel;
- O rendimento de extração do coque solúvel diminuiu com o tempo de reação e a temperatura de reação;
- Os compostos nitrogenados foram observados, somente, na temperatura de reação de 350°C;
- A desativação ocorreu por causa de dois fatores: formação do coque e envenenamento do composto nitrogenado (quinoleína).

Ao término do estudo do efeito do envenenamento do composto nitrogenado (quinoleína) sobre a performance do catalisador H-Y durante o craqueamento do n-heptano à 350°C, foi possível concluir que:

- A adição da quinoleína na alimentação do reator, produz mais teor de coque total quando comparada as amostras sem quinoleína;
- Existe uma maior facilidade em extrair o coque solúvel no sistema em que há ausência da quinoleína;
- A presença da quinoleína é um fator preponderante na desativação do catalisador;
- Com relação ao estudo do efeito da porcentagem da quinoleína sobre a desativação, dois fatores foram importantes: a presença da quinoleína e a porcentagem da mesma.

## 6 – SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Visando contribuir para pesquisas futuras que permitam um maior entendimento e interpretação do fenômeno de desativação nos catalisadores de craqueamento, pode-se sugerir os seguintes pontos:

- Avaliar a acidez das amostras desativadas a fim de identificar se suas características ácidas foram modificadas, através dos tratamentos submetidos por elas;
- Utilizar como gás de arraste  $H_2$  e certificar a influência do mesmo na desativação das amostras da zeólita H-Y.
- Realizar um estudo de regeneração, para verificar se é viável.
- Utilizar outra molécula nitrogenada, por exemplo a piridina, para verificar o efeito de envenenamento da molécula.

BARBIER, J. – **Applied Catalysis**, 23, 225 , 1986.

BEECKMAN, J. W. et FROMENT, G. F.; **Catalyst Deactivation by Active Coverage and Pore Blockage**. Ind. Eng. Chem. Fundam. 18,245, 1979.

BIBBY, D. M.; MILESTONE, N. B.; PATTERSON, J. E.; ALDRIDGE, L. P.; **J. Catalysis**, 97, 493, 1986.

BISWAS, J., et MAXWELL, I. E.; **Recent Process and Catalyst - Related Developments in Fluid Catalytic Cracking**, Appl. Catal. 63,193, 1990.

BOND, G.; **Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications**, 2<sup>nd</sup> ed, Clarendon, Oxford, 1987.

BRECK, D. W.; **Crystalline Zeolite Y**, J. Chem. Education 41,678, 1964.

BRECK, D. W.; **Crystalline Zeolite Y**, J. U.S. Pat. 3,130,007, 1964.

BRECK, D. W. – **Zeolite Molecular Sieves: Structure, chemistry and use**, New York, ed. John Wiley & Sons, 1974.

BRECK, D. W. – **Zeolite Molecular Sieve**. Malabar, Flórida, Robert e Krieger Publishing, 771, 1984.

CARDOSO, D.; **Introdução à Catálise Heterogênea**, São Carlos/DEQ/UFSCar, 1987.

CAVALCANTI JR., C. L. - **Physical chemistry**, Separação de Misturas por Adsorção: dos Fundamentos ao Processamento em Escala Comercial. Fortaleza-Ceará, 1998.

CERQUEIRA, H. S.; **Transformation du M'ethylcyclohexane et du m-Xylène sur Catalyseurs Zéolithiques: Formation de Coke et Désactivation**, Thèse Doctorat, Université de Poitiers, França, 2000.

CIOLA, R.; **Fundamentos de Catálise**, 1ª ed., Editora USP, 1981.

CORMA, A. ; FORNÉS, V.; MONTÓN, J. B.; ORCHILLÉS, A. V.; **Catalytic Cracking of Alkanes on Large Pore, High SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Zeolites in the Presence of Basic Nitrogen Compounds. Influence of Catalyst Structure and Composition in the Activity and Selectivity**. Ind. Eng. Chem. Res., 26, 882, 1987.

DELPRATO, F., DELMOTTE, J. L., GUTH, et HUVE, L.; **Synthesis of New Silica-rich Cubic and Hexagonal Faujasites Using Crown-ether-based Supramolecules Astemplates**, Zeolites 10, 546 , 1990.

DONG, D., JEONG, S., MASSOTH, F. E.; **Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating ctalysts by coke**, Catal. Today 37,267-2750, 1997.

DOUGNIER, F.; PATARIN, J.; GUTH, J. L.; ANGLEROT, D. – **Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties of Silica – rich Faujasite Type Zeolite (FAU) and its Hexagonal Nalog (EMT) Prepared by Using crown – ethers as Templates**, Zeolites, 12, 160, 1992.

DWYER, J. et RAWLENCE, D. J.; **Fluid Catalytic Cracking: Chemistry**, Catal. Today 18, 487, 1983.

FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R.; **Catálise Heterogênea**, Edição da Fundação Caloustre Gulbenfian – Lisboa, 1989.

FROMENT, G. F. et NAM, I. -S.; **Catalyst Deactivation by Coke Formation**, J. Catal. 108,271, 1979.

FROMENT, G. F., BISCHOFF, K. B.; **Chemical Reactor Analysis and Design**, 2<sup>nd</sup> ed. John Wiley & Sons, USA, 230, 1990.

FROMENT, G. F.; **The Modeling Catalyst Deactivation by Coke Formation**, C.H. Bartholomew et J.B. Butt (Eds.) Catalyst Deactivation 1991. Elsevier, Amsterdam, Stud. Surf. Sci. Catal. 68, 53B, 1991.

FU, C. M.; SCHAFFER, A. M.; **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, 24, 68, 1985.

GARRALON, G. P.; FORNÉS, V., and CORMA, A.; **Faujasites dealuminated with ammonium hexafluorosilicate: Variables affecting the method of preparation**, Zeolites, 8, 268, 1998.

GIANNETO, G. P.; **Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**, Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.

GOMES, L. P.; **Craqueamento do n-Heptano sobre Zeólitas Y. Formação do Coque e Desativação**, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2001.

GUINET, M.; MAGNOUX, P.; **Applied Catalysis**, 54, 1, 1989.

GUINET, M., MAGNOUX, P., MARTIN, D.; **Studies in Surface Science and Catalysis**, 111, 1, 1997.

GUINET, M. et MIGNARD, S.; **Le Craquage Catalytique, Unité clé d' une Raffinerie**, L'actualité Chinique, Fév., 14, 2000.

HO, T.C.; KATRITZ, A. R.; CATO, S. J.; **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 34, 1589, 1992.

HUHES, R.; HUTCHINGS, G. J.; KOON, C. L.; MCGHEE, B.; SNAPE, C. E.; and YU, D.; **Deactivation of FCC Catalysts Using n-Hexadecane Feed With Various Additives**, *Applied Catalysis*, 144, 269 - 279, 1996.

KARGE, J. H.; BOLDINGH, E.; **Spectroscopic Investigations on Deactivation of Zeolite Catalysts During Reactions of Olefins**, *Catal. Today*, 3, 379 - 386, 1998.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U.; **Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise**, *Química Nova*, 24, 885-892, 2001.

MAGNOUX P.; **Modes de Formation du Cake et de Desactivation des Zéolithes. Influence de la Structure Poreuse et de L'acidité**. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 1987.

MAGNOUX, P. and GUISET, M. ; **Zeolite Microporous Solids, Synthesis, Structure and Reactivity**, Derouane, E.G. et al. (eds.), NATO ASI Series, 437-456, 1991.

MEIER, W. M. et OLSON, D. H.; **Atlas of Zeolite Structure Types**, Butterworth-Heinemann, Londres, 1992.

MEYERS, R. A. (ED); **Handbook of Petroleum Refining Process**, 2<sup>nd</sup> ed. Mc Graw Hill, 1996.

MORIN, S.; **Mecanismos Dísomerisation des Xylenes sur Zéolithes et Solides Mesoporeux**, Thèse Doctorat, Université de Poitiers, 1997.

NAMBA, S.; NAKANISHI, S.; YASHIMA, T.; **Journal of Catalysis**, 28, 505, 1984.

PARERA, J. M., JABLONSKI, E.L., CABROL, R. A., FÍGOLI, N. S., MUSSO, J. C. E VERDERONE, R. J.; **Appl. Catal.**, 12, 125, 1984.

PAWEEWAN, B., BARRIE, P.J., GLADDEN, L. F.; **Coking During Ethene Conversion on Ultrastable Zeolite Y**, Appl. Catal., 167, 353 - 362, 1998.

REYNIERS, M. -F., BEIRNAERT, H. et MARIN, G.B.; **Influence of Coke Formation on the Conversion of Hydrocarbons I. Alkanes on a USY-zeolites**. Appl. Catal. 202, 65, 2000.

RICHARDSON, F. F. & COULSON, F. M.; - **Tecnologia Química**, 2ª edição, vol. III, Fundação Calouste Gulbenkian; 1985.

RODRIGUES, M. G. F.; **Apostila: Desativação de Catalisadores Zeolíticos**, DEQ/CCT/UFPB, Campina Grande, 1997.

ROLLMANN, L. D.; **Journal of Catalysis**, 47, 133, 1977.

ROLLMANN, L. D. e Walsh, D.E.; **J.Catalysis**, 56(1), 139-140, 1979.

ROLLMANN, L. D. and WALSH, D. E.; **Journal of Catalysis**, 56, 139, 1987.

RUTHVEN, D. M. - **Principles of adsorption and adsorption process**, New York , John Wiley & Sons, 1984.

SANTOS, R. F. dos; **Dissertação**, PPG/DEQ/UFSCar, São Paulo, Brasil, 1996.

SANTOS, E. G – **Estudo da dinâmica de adsorção do etanol e a co-Adsorção do metanol-etanol com zeólita 4A em uma coluna de leito fixo** – Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – UFPB, Campina Grande, 2000.

SHERMAN, J. D. – **Ion Exchange Separations With Molecular Sieve Zeolites: Science and Technology**, NATO ASI Series, Boston, 1984.

SHERMAN, J. D. – **Ion Exchange Separations With Molecular Sieve Zeolites: Science and Technology**, NATO ASI Series, Boston, 1984.

SING, K. S. W. & GRGG, S. J. – **Adsorption, surface área and porosity**, Academic Press. London, 1982.

SOBRINHO, E. V. – **Preparação e Caracterização de Zeólita Y com Alto Teor de Silício, Obtida por Desluminização em Série**, Dissertação de Mestrado, PPG-EQ, UFSCar, São Carlos-SP, 1993.

VELASCO, N. D. – **Formação do Etilbenzeno por Alquilação do Benzeno com Etanol sobre Zeólitas**, Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos, 1989.

WANG, Q. L.; **Désalumination de Zéolithes Y :influence de la Méthode de Préparation sur les Propriétés Physicochimiques et Catalytiques des Échantillons Désalumines**, Thèse de Doctorat Université de Poitiers, 1989.