

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

**CRAQUEAMENTO DO N-HEPTANO SOBRE ZEÓLITAS Y.  
FORMAÇÃO DO COQUE E DESATIVAÇÃO.**

---

**LUCIMAR PACHECO GOMES**

Campina Grande – Paraíba  
Fevereiro de 2001

---

# **CRAQUEAMENTO DO N-HEPTANO SOBRE ZEÓLITAS Y. FORMAÇÃO DO COQUE E DESATIVAÇÃO**

**LUCIMAR PACHECO GOMES**

Dissertação apresentada ao Curso de  
Mestrado em Engenharia Química  
da Universidade Federal da Paraíba,  
em cumprimento às exigências para  
obtenção do Grau de Mestre.

Área de Concentração: Operações e Processos

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

Campina Grande – Paraíba

Fevereiro de 2001



G633c Gomes, Lucimar Pacheco  
Craqueamento do n-heptano sobre zeolitas Y : formacao do coque e desativacao / Lucimar Pacheco Gomes. - Campina Grande, 2001.  
49 f.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) - Universidade Federal da Paraiba, Centro de Ciencias e Tecnologia.

1. Zeolita Y 2. Quinoleina 3. Craqueamento 4. Dissertacao - Engenharia Quimica I. Rodrigues, Meiry Glauca Freire II. Universidade Federal da Paraiba - Campina Grande (PB)

CDU 661.183.6(043)

**CRAQUEAMENTO DO N-HEPTANO SOBRE ZEÓLITAS Y.  
FORMAÇÃO DO COQUE E DESATIVAÇÃO.**

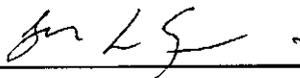
**LUCIMAR PACHECO GOMES**

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 19 / 02 / 2001



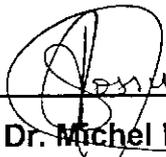
---

**Prof. Dr.ª Meiry Gláucia F. Rodrigues**  
Orientadora



---

**Dr. Henrique Soares Cerqueira**  
Examinador



---

**Prof. Dr. Michel François Fossy**  
Examinador

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais Osmar e Ana Maria  
pelo amor incondicional, o meu  
eterno agradecimento.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus pela concretização de mais um sonho.

A Profª Meiry Gláucia pela orientação, dedicação e amizade.

A Universidade de Poitiers – França, principalmente aos pesquisadores Michel Guisnet, Patrick Magnoux e Henrique Soares Cerqueira, pela disponibilidade para realização de algumas análises e pela grande colaboração no enriquecimento deste trabalho.

Ao Instituto de Química da UNICAMP, em especial, a Profª Heloíse Pastore pela colaboração na parte experimental.

Ao Prof. Hervé Laborde pelo auxílio e atenção sempre dedicados.

Ao Prof. Michel François Fossy e Henrique Soares Cerqueira, por aceitarem participar da banca examinadora para avaliação deste trabalho.

As minhas irmãs Nadja Cibele, Gleice Valéria e a tia Madalena pelo apoio e incentivo.

A Milton pela motivação, carinho e acima de tudo por compartilhar e colaborar nas etapas mais difíceis.

A Kleberson, Sharline, Joselito, Drailton, Joelma, Zora, Wilma e demais colegas de mestrado, pela cumplicidade e eterna amizade.

Aos colegas do laboratório de catálise Adriana Almeida, Socorro, Robério, Andréa, Alfredina, Genaro, Glêdes pelo carinho e agradável convívio.

Aos amigos Renato, Dayane, Alfredo, Estela Mares e Adriana pela força e amizade.

A todos os funcionários desta Universidade em especial a Maria José e Maricé pelo carinho e atenção sempre demonstrados.

À CAPES pelo apoio financeiro.

A todos que de alguma forma contribuíram na minha formação profissional e pessoal, que Deus abençoe a todos.

## **RESUMO**

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), principal processo da indústria do refino, responsável pela transformação de cargas pesadas em frações mais leves tais como hidrocarbonetos na faixa da gasolina e olefinas leves. A reação modelo de craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína foi utilizada para estudar a influência da quinoleína ( $C_9H_7N$ ) sobre a desativação da zeólita HY. Os resultados obtidos comprovam o efeito danoso da quinoleína sobre a zeólita Y comercial (CBV 500), no craqueamento catalítico do n-heptano visto que, a atividade deste catalisador diminui consideravelmente na presença da referida base. A desativação da zeólita H-Y é, principalmente, devido a formação do coque, sendo mais pronunciada quando a quinoleína é introduzida na alimentação.

**Palavras-chave:** zeólita Y, quinoleína, craqueamento, desativação.

## **ABSTRACT**

The presence of nitrogenous compounds in the Brazilian gasoil reduces the performance of the zeolite based catalyst used in the fluid catalytic cracking (FCC) process. The FCC is the main process of the oil refining, which converts heavy feedstocks into light more valuable hydrocarbons, specially gasoline and light olefins. The n-heptane cracking was used as a model reaction either pure or in the presence of 1% quinoline ( $C_9H_7N$ ), aiming to study the quinoline influence on the H-Y zeolite deactivation. The obtained results confirm the poisoning effect of quinoline during n-heptane cracking over a commercial Y zeolite (CBV 500). Indeed, the activity of this catalyst is severely reduced in the presence of this base. The deactivation of the HY zeolite is mainly related to coke formation, being more pronounced when quinoline is present in the feed.

**Keywords:** Y zeolite, quinoline, cracking, deactivation.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1.2 – Unidades secundárias de construção e alguns poliedros segundo MEIER (1968) .....	13
Figura 2.1.3 – Esquema de troca iônica em zeólitas .....	14
Figura 2.1.4 – Cella unitária de uma zeólita Y .....	16
Figura 3.1 – Esquema ilustrativo da metodologia .....	24
Figura 3.3.1 – Esquema do sistema utilizado na reação de craqueamento do n-heptano .....	26
Figura 3.6 – Método de extração do coque .....	30
Figura 4.1 – Conversão do n-heptano sobre a zeólita Y (CBV 500) durante o craqueamento do n-heptano puro e com quinoleína, à 450°C .....	33
Figura 4.2 – Porcentagem de carbono da zeólita Y (CBV 500) desativada no craqueamento catalítico do n-heptano puro e com quinoleína .....	34
Figura 4.3 – Rendimento de extração do coque em função da porcentagem de carbono sobre H-Y. Craqueamento do n-heptano puro e com quinoleína, à 450°C .....	36
Figura 4.4 - Rendimento de extração do coque (a) solúvel e (b) insolúvel sobre HY em função da porcentagem de coque total. Craqueamento do n-heptano puro e com quinoleína, à 450°C .....	37
Figura A1 – Difratoograma da zeólita Y (CBV 500) não desativada .....	45
Figura A2 – Micrografia da zeólita Y (CBV 500) não desativada .....	46

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1.1 – Classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros ..	10
Tabela 2.1.2 – Características gerais das zeólitas .....	11
Tabela 4.3 - Rendimento de extração, teor de carbono, coque solúvel e insolúvel da zeólita H-Y desativada durante o craqueamento do n-heptano puro e com quinoleína, à 450°C .....	35
Tabela 4.4 – Principais moléculas do coque solúvel formada durante durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína, à 450°C .....	38
Tabela A1 – Caracterização do catalisador utilizado .....	46

## **SUMÁRIO**

<b>CAPÍTULO I – INTRODUÇÃO .....</b>	<b>7</b>
<b>CAPÍTULO II – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>9</b>
2.1. Catalisadores Zeolíticos .....	9
2.1.1. Zeólitas .....	9
2.1.2. Estruturas Zeolíticas .....	11
2.1.3. Modificações em Zeólitas .....	14
2.1.4. Zeólita Y ou Faujasita .....	15
2.2. Craqueamento Catalítico .....	16
2.3. Desativação de Catalisadores .....	18
2.3.1. Formação do Coque .....	19
2.3.1.1. Caracterização do Coque .....	20
2.4. Envenenamento Através de Moléculas Básicas Contendo Nitrogênio	22
<b>CAPÍTULO III – MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>24</b>
3.1. Materiais Utilizados .....	25
3.2. Preparação do Catalisador .....	25
3.2.1. Calcinação .....	25
3.3. Avaliação Catalítica .....	26
3.3.1. Sistema de Avaliação Catalítica .....	26
3.3.2. Descrição do Ensaio de Atividade Catalítica .....	27
3.3.3. Análise dos Produtos .....	28
3.4. Desativação .....	28
3.5. Determinação do Teor de Carbono .....	29
3.6. Extração do Coque Solúvel .....	29

3.6.1. Análise do Coque Solúvel .....	31
<b>CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>32</b>
4.1. Avaliação Catalítica .....	32
4.2. Análise do Teor de Carbono .....	34
4.3. Rendimento de Extração do Coque .....	35
4.4. Caracterização do Coque Solúvel .....	37
<b>CAPÍTULO V – CONCLUSÕES .....</b>	<b>39</b>
<b>CAPÍTULO VI – SUGESTÕES .....</b>	<b>40</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>41</b>
<b>ANEXO A – CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR UTILIZADO .....</b>	<b>44</b>
<b>ANEXO B – CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA E PORCENTAGEM DE RENDIMENTO DE EXTRAÇÃO DO COQUE SOLÚVEL .....</b>	<b>47</b>

# **CAPÍTULO I**

## **INTRODUÇÃO**

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 (FROMENT, 1990).

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.

CORMA et al (1987) relataram uma severa redução na atividade de craqueamento dos catalisadores de sílica-alumina amorfa quando moléculas básicas estão presentes na alimentação. Este problema foi resolvido parcialmente com o advento de catalisadores de craqueamento zeolíticos, devido ao elevado número de sítios ativos ácidos que eles possuem. O problema reapareceu recentemente, devido ao fato de que além das unidades de FCC estarem sendo atualmente usadas para processar resíduo, as cargas estão cada vez mais

pesadas (inclusive as *offshore*) contendo além de metais (Ni, V), enxofre e moléculas básicas contendo nitrogênio (WOLTERMANN et al, 1996).

A capacidade de envenenamento dos compostos que contêm nitrogênio é determinada, em primeira aproximação, através de um balanço entre o peso/tamanho e a basicidade da molécula (HO et al, 1992).

Em linhas gerais, o presente trabalho propõe estudar o comportamento de catalisadores zeolíticos do tipo Y e a sua desativação devido à formação do coque, utilizando para isso, a reação de craqueamento do n-heptano puro e com quinoleína. Como objetivos específicos temos:

- 1) Avaliar as propriedades catalíticas da zeólita Y comercial (CBV 500), utilizando a reação de craqueamento catalítico do n-heptano puro e com 1% de quinoleína.

- 2) Esclarecer a influência da quinoleína sobre a desativação da zeólita Y comercial (CBV 500). Para tanto foi utilizada a reação de craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína a diferentes tempos de reação.

- 3) Caracterizar as zeólitas desativadas através da análise do teor de carbono e extração do coque solúvel.

## **CAPÍTULO II**

### **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

#### **2.1. Catalisadores Zeolíticos**

##### **2.1.1. Zeólitas**

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

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).

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

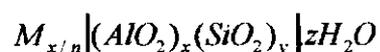
No entanto, dado que as zeólitas naturais se mostravam insuficientes (presença de impurezas, etc.) para satisfazer os pesquisadores e industriais, em 1948 começaram a surgir as primeiras zeólitas obtidas por síntese, nomeadamente a mordenita e as zeólitas A, X e Y (FIGUEIREDO, 1989).

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 da seguinte maneira:

Tabela 2.1.1 - Classificação das zeólitas em relação ao tamanho dos poros.

<b>Zeólita</b>	<b>Átomos de O que formam abertura</b>	<b>Diâmetro de poro (Å)</b>	<b>Exemplos</b>
Poros extragrandes	18	$9 < \theta$	MCM-9, VPI-5
Poros grandes	12	$6 < \theta < 9$	Y, $\beta$
Poros medianos	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Poros pequenos	8	$3 < \theta < 5$	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).

A tabela 2.1.2 apresenta as características gerais das zeólitas, que dependem basicamente da estrutura e da composição química de cada sólido (GIANNETO, 1990).

Tabela 2.1.2 - Características gerais das zeólitas

<i>Diâmetro de poro</i>	2 a 12 Å
<i>Diâmetro de cavidades</i>	6 a 12 Å
<i>Superfície interna</i>	Várias centenas de m <sup>2</sup> /g
<i>Capacidade de troca catiônica</i>	0 a 650 meq/100g
<i>Capacidade de adsorção</i>	< 0,35 cm <sup>3</sup> /g
<i>Estabilidade térmica</i>	Acima de 200°C

### 2.1.2. Estruturas Zeolíticas

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).

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 TO<sub>4</sub> (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).

A estrutura cristalina das zeólitas é constituída por uma rede tridimensional de tetraedros do tipo "TO<sub>4</sub>", que representam a unidade primária de construção. Estes átomos "T" compartilham átomos de oxigênio resultando em uma estrutura contínua, sendo que os átomos de silício ou alumínio ocupam os centros dos tetraedros e os átomos de oxigênio seus vértices. Os tetraedros se ligam formando unidades secundárias de construção, que pela combinação destas unidades formam-se poliedros (figura 2.1.2), gerando as diferentes estruturas cristalinas das zeólitas contendo canais e cavidades regulares e uniformes (BRECK, 1984; GIANNETO, 1990; RABO, 1989).

A estrutura das zeólitas contém canais, dentro das quais moléculas podem ser introduzidas, dependendo do diâmetro efetivo dos canais e tamanho das moléculas. Os cátions trocáveis e o aluminossilicato estrutural podem ser modificados por um tratamento químico apropriado, que permitirá controlar as forças químicas nas moléculas adsorvidas (VELASCO, 1989).

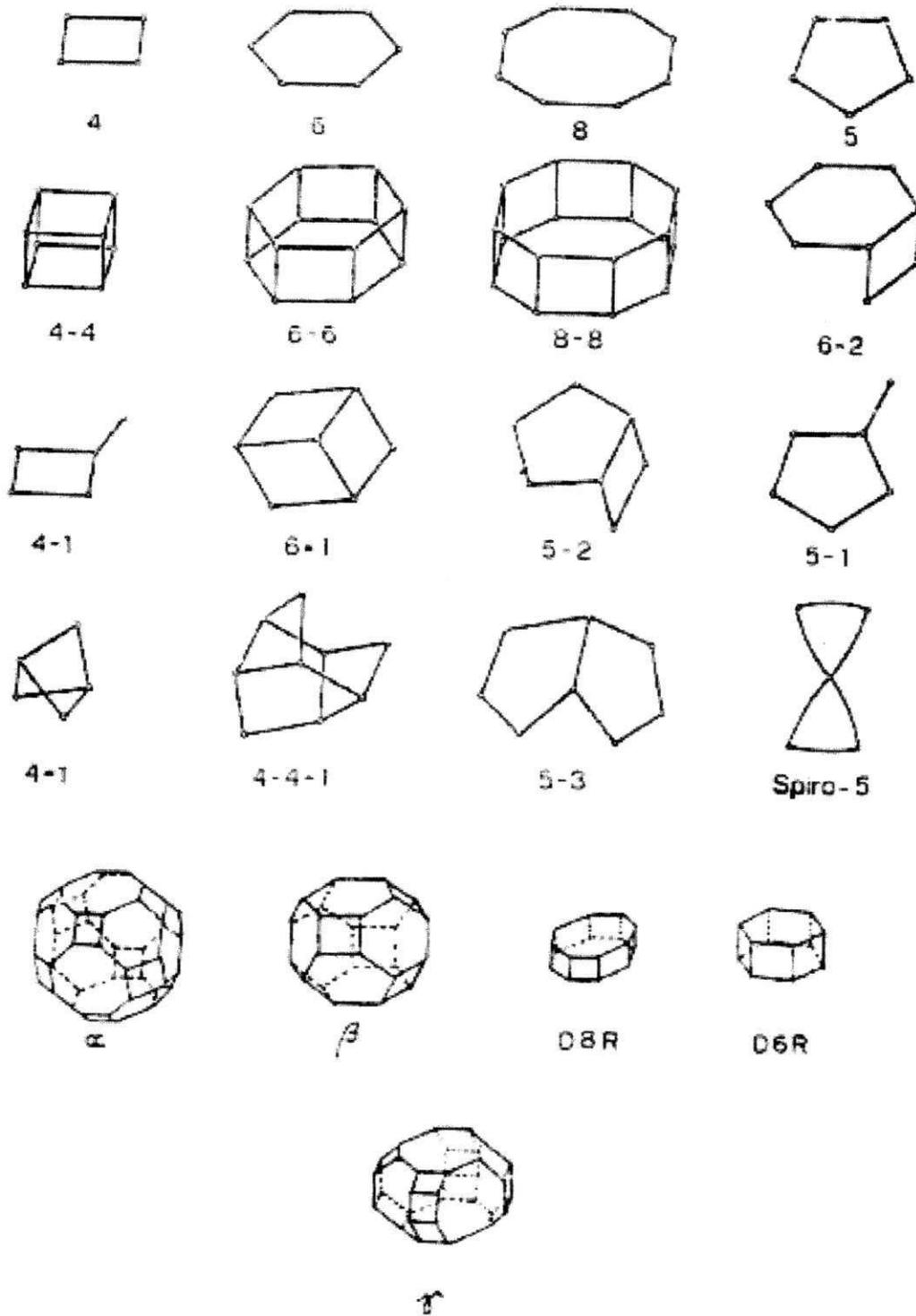


Figura 2.1.2 – Unidades secundárias de construção e alguns poliedros segundo MEIER (1968).

### 2.1.3. Modificações em Zeólitas

As zeólitas podem ser submetidas a diversos tratamentos (trocas catiônicas, desaluminação, realuminação, tratamentos hidrotérmicos, ...) por meio dos quais é possível modificar as propriedades físicas e químicas (GIANNETO, 1990).

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 centros ácidos que catalisam reações de craqueamento e isomerização podem ser obtidos por calcinação da zeólita na forma amoniacal, obtida por troca catiônica com um sal de amônio (FIGUEIREDO, 1989).

De acordo com a estrutura da zeólita, como o átomo de alumínio é trivalente e está coordenado tetraedricamente com o oxigênio, gera uma carga negativa, a qual é balanceada através dos cátions de compensação.

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).

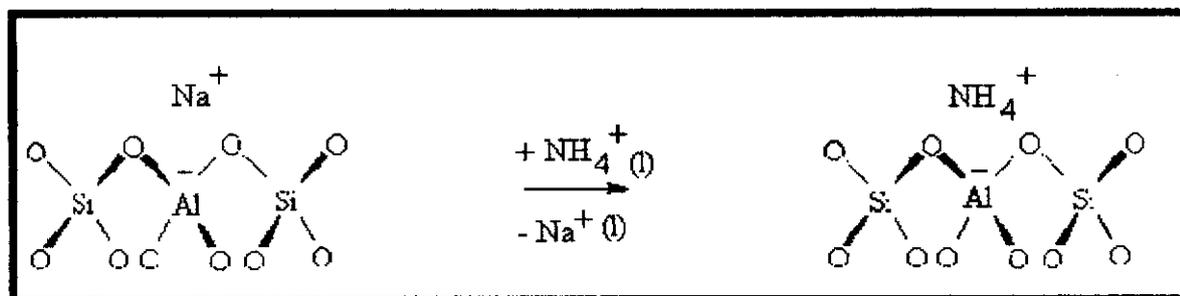


Figura 2.1.3 – Esquema de troca iônica em zeólitas

A figura 2.1.3 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 (por exemplo,  $\text{NH}_4^+$ ), o qual por aquecimento se decompõe originando  $\text{NH}_3$  e a zeólita na forma ácida.

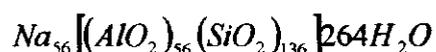
Devido a limitações estéricas, a troca iônica na zeólita atinge, aproximadamente, 70% dos cátions de  $\text{Na}^+$ . Os cátions não trocados estão localizados nos prismas hexagonais DR6, pois os cátions  $\text{NH}_4^+$  não conseguem penetrar nestes prismas (BRECK, 1984).

#### 2.1.4. Zeólita Y ou Faujasita

A faujasita é uma zeólita de ocorrência natural, porém escassa; que apresenta duas formas isoestruturais: X e Y. Tais formas são diferenciadas apenas pela razão Si/Al reticular. A zeólita X apresenta uma razão Si/Al compreendida entre 1 e 1,5 e é superior a 1,5 para a zeólita Y (GIANNETO, 1990).

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

O parâmetro de cela unitária da zeólita Y, varia de 24,8 à 24,2 Å de acordo com o número de alumínio presente na composição e dos cátions de compensação (WANG, 1989). A fórmula típica da zeólita na forma sódica é:



A zeólita Y apresenta na sua estrutura 192 tetraedros constituindo 16 prismas hexagonais, 8 cavidades sodalita e 8 grandes cavidades (figura 2.1.4).

As grandes cavidades tem 12,5 Å de diâmetro, sendo as aberturas dos poros de 7,5 Å (FIGUEIREDO, 1989).

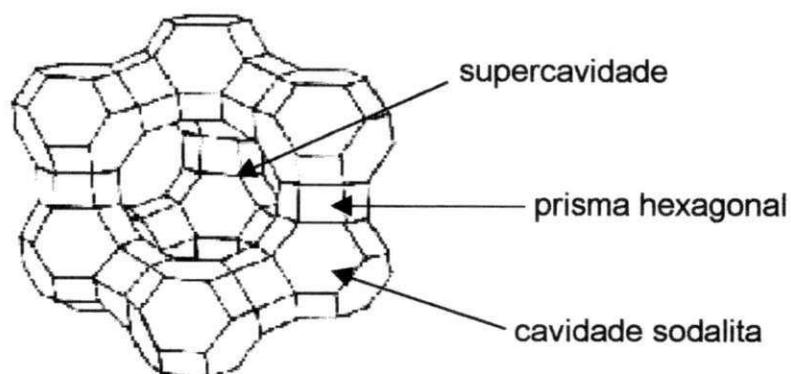


Figura 2.1.4 – Cella unitária de uma zeólita Y.

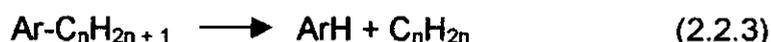
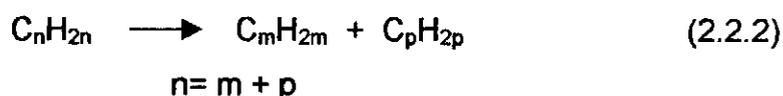
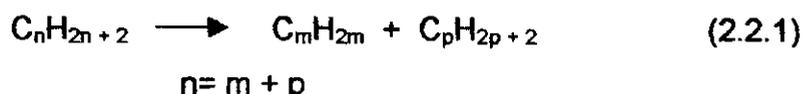
Existem dois canais de acesso na zeólita Y (GIANNETO, 1990). O primeiro sistema é formado pela união das supercavidades, denominadas de  $\alpha$  com aberturas formadas por anéis com 12 átomos de oxigênio de diâmetro de 7,4 Å e o segundo sistema formado por canais conectados a cavidades sodalitas alternadas com supercavidades  $\alpha$ , no qual se penetra por uma abertura formada com seis átomos de oxigênio e diâmetro de 2,2Å, tornando-o inacessível à moléculas orgânicas e inorgânicas.

## 2.2.Craqueamento Catalítico

O craqueamento catalítico 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 centros 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 aromáticos (CIOLA, 1981).

O craqueamento do n-heptano tem como produtos etenos, pentenos, propenos, butenos, propanos, butanos, etanos e pentanos. 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).

A reação de craqueamento catalítico é feita sempre com catalisadores fortemente ácidos e, portanto, é uma reação de baixa especificidade, o que significa que existem inúmeras reações em paralelo, 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 que permanecem sobre a superfície do catalisador, chamados geralmente de coque que são, responsáveis pela desativação do catalisador.

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, querosene de aviação, óleo diesel e também aos gases liquefeitos de petróleo, que são usados como combustível ou matéria-prima para a indústria petroquímica (CIOLA, 1981).

### **2.3.Desativação de Catalisadores**

Muitos processos petroquímicos do 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. 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).

Se a desativação for rápida, causada por uma deposição e bloqueamento físico da superfície, o processo é comumente chamado de incrustação e a remoção desse sólido é denominada regeneração. A deposição de carbono durante o processo de craqueamento catalítico é um exemplo comum de incrustação.

Caso a superfície do catalisador seja lentamente modificada por adsorção química nos locais ativos de materiais cuja remoção é difícil, o processo é freqüentemente denominado envenenamento. A restauração da atividade, quando possível, é chamada de reativação. Se a adsorção é reversível, uma

mudança nas condições de operação pode ser suficiente para reativar o catalisador. Caso ela seja irreversível, tem-se um envenenamento permanente. Isso pode exigir um tratamento químico da superfície ou uma reposição completa do catalisador gasto (GUISNET et al, 1989).

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 de hidrocarbonetos com elevado peso molecular (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).

### **2.3.1. Formação do Coque**

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

Na maioria dos processos industriais, a formação de subprodutos pesados que permanecem nos poros ou formam um depósito na superfície externa, é a principal responsável pela desativação da zeólita. Estes subprodutos são definidos como "coque" que são hidrocarbonetos pesados que se encontram retidos no catalisador, após a reação, responsável pela desativação da maioria dos catalisadores.

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.

Nas 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 estéricos poderão limitar a formação destes intermediários (seletividade de forma). Essa limitação ocorre não só por causa do tamanho relativo dos intermediários e cavidades, mas também por suas formas, causando assim, obstruções que limitariam a formação do coque. Isto explica porque a produção de coque no craqueamento catalítico é menor sobre zeólitas de menor tamanho de poros (GUISNET et al, 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 marcante é que os compostos responsáveis pela desativação das zeólitas (coque) podem estar situados dentro dos microporos e/ou na superfície externa. O efeito desativador do coque é mais pronunciado quando a desativação é devido ao bloqueio dos poros do que devido ao envenenamento por cobertura do sítio (BIBBY, 1986).

ROLLMAN e WALSH (1987), mostrou que a formação do coque acontece de forma seletiva: a tendência do coque 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).

### **2.3.1.1. Caracterização do Coque**

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 podem 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 desativação 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 fornecem apenas informações sobre a natureza do coque (identidade química) e não permite 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. A extração é feita utilizando diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) e o coque solúvel é caracterizado por diferentes técnicas como: cromatografia gasosa, espectrometria de massas e ressonância magnética nuclear.

O conjunto de trabalhos reportados na literatura (MAGNOUX et al, 1992; GALLETOT et al, 1988; MAGNOUX et al, 1989), envolvendo a identificação dos componentes do coque, levaram a resultados que em linhas gerais indicam que:

- a composição do coque é significativamente afetada pela estrutura porosa da zeólita, pela natureza dos reagentes, pela temperatura de reação e pelo gás inerte empregado;

- a formação do coque insolúvel, em  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , dá-se a partir da evolução das moléculas de coque solúveis e moléculas maiores e mais volumosas;
- para uma mesma zeólita, o aumento na temperatura e o uso de  $\text{N}_2$  como gás de arraste aceleram a formação do coque solúvel e insolúvel;
- a temperatura é o principal parâmetro operacional que afeta a composição da fração solúvel do coque.

#### 2.4. 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  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 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 contendo nitrogênio básico, possuem um maior poder de desativação.

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;

•As zeólitas Y ultraestáveis desaluminizadas são muito sensíveis ao envenenamento através de combinações de nitrogênio básico.

NAMBA et al. (1984), estudaram a influência do envenenamento dos derivados da quinoleína com diferentes dimensões moleculares, na atividade da zeólita HZSM-5 para a 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 somente os sítios ácidos 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 que 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. (1988) 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 destes compostos na alimentação resulta em uma diminuição do rendimento da gasolina, enquanto aumenta a quantidade de coque. As zeólitas de maior porosidade, com grande quantidade de sítios ácidos, elevada área específica e larga distribuição de tamanho de poro na matriz do catalisador, são utilizadas para o craqueamento catalítico alimentado com elevada quantidade de compostos contendo nitrogênio.

## CAPÍTULO III

### MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo estão descritos os procedimentos experimentais realizados para avaliação catalítica da zeólita Y comercial (CBV 500) fornecida pela “Zeolyst Intenational”, na forma amoniacal, através da reação de craqueamento do n-heptano puro e na presença de quinoleína. Os procedimentos e condições operacionais para o estudo da desativação deste catalisador também são descritos. A figura 3.1 mostra o fluxograma da metodologia empregada neste trabalho.

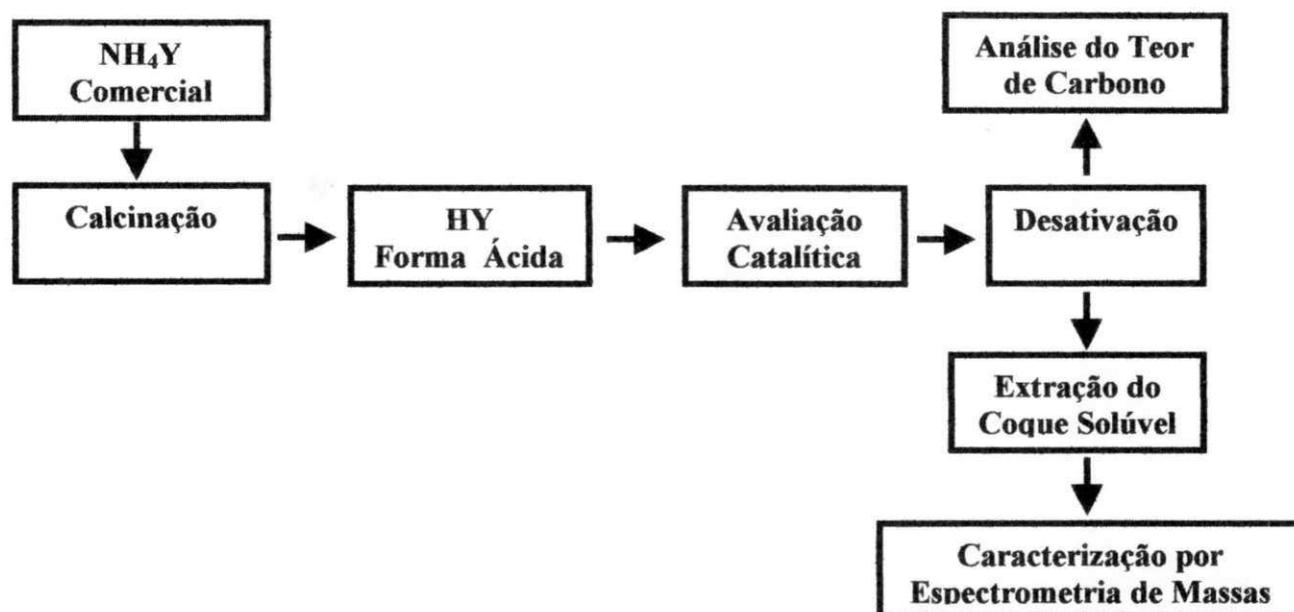


Figura 3.1 – Esquema ilustrativo da Metodologia.

### 3.1. Materiais Utilizados

⇨ **n-heptano puro da marca Merck** – com 99% de pureza, massa molecular de 100,21 g, 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, ar sintético, oxigênio (White Martins).

⇨ **Catalisador** - zeólita Y comercial (CBV 500) fornecida pela Zeolyst International, na forma amoniacal, cuja caracterização está apresentada no anexo A.

### 3.2. Preparação do Catalisador

#### 3.2.1. Calcinação

A zeólita  $\text{NH}_4\text{Y}$  comercial foi calcinada para a obtenção da zeólita na forma ácida. Foram utilizadas 5 g do catalisador, o qual foi calcinado num reator catalítico por 12 horas a  $500^\circ\text{C}$  com fluxo ascendente de ar seco de 0,869 ml/s e velocidade de aquecimento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$  (MORIN, 1997).

### 3.3. Avaliação Catalítica

A avaliação catalítica objetiva analisar as propriedades catalíticas relacionadas a 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 quinoleína em tempos de reação diferentes.

#### 3.3.1. Sistema de Avaliação Catalítica

Os experimentos de atividade catalítica foram realizados num micro reator do tipo tubular, com leito fixo de vidro pyrex de 50 cm de comprimento. O reator era provido de uma placa porosa de vidro sinterizado, soldada nas paredes do interior do reator. Na figura 3.3.1 apresenta-se um esquema do sistema utilizado na reação de craqueamento do n-heptano.

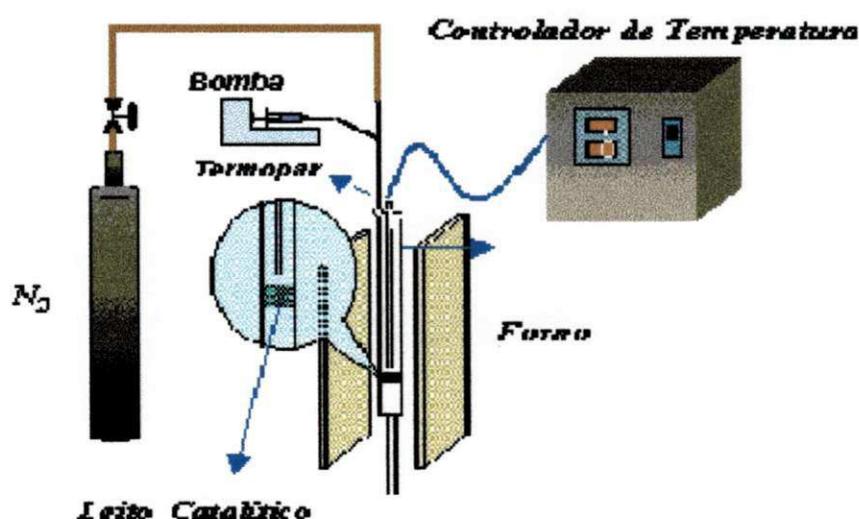


Figura 3.3.1 – Esquema do sistema utilizado na reação de craqueamento do n-heptano.

A alimentação do reagente líquido foi feita diretamente no reator através de bomba dosadora peristáltica. O reagente era armazenado numa seringa de 10 ml, na saída da seringa o reagente era rapidamente vaporizado antes de atingir o leito catalítico. O gás de arraste utilizado foi o nitrogênio puro e o fluxo foi regulado através de um fluxímetro.

O microreator encontrava-se inserido verticalmente no centro do poço coaxial do forno elétrico modelo FE50RP. O aquecimento e o controle da temperatura no leito catalítico foi feito por meio de um termopar tipo K (Chromel-alumel) que foi colocado dentro da bainha do reator (até a altura da placa porosa) e ligado a um controlador de temperatura onde, programou-se o tempo, temperatura e velocidade de aquecimento da reação.

O sistema de amostragem dos produtos da reação era composto de um condensador, onde ocorreu 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 ativação ocorreu sob fluxo constante de nitrogênio (5 ml/s), o catalisador foi submetido ao aquecimento no forno elétrico até a temperatura de 500°C por 1 hora, com taxa de aquecimento de 5°C/min.

Ao término da ativação a temperatura do reator foi reduzida de 500°C para 450°C e as condições para a reação foram alteradas.

Na reação de craqueamento, utilizou-se 100 mg do catalisador que foi levado ao aquecimento no forno elétrico a 450°C com velocidade de aquecimento de 5°C/min e tempos de reação de 15, 30, 60, 180 e 360 minutos. Os reagentes utilizados foram o n-heptano puro e misturado com quinoleína, com o fluxo de alimentação de 2 ml/h e fluxo de N<sub>2</sub> de 0,83 ml/s.

A contagem do tempo para a reação foi iniciada no momento em que a primeira gota do reagente entrou 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.

Repetiu-se esse procedimento com as mesmas condições de ativação e de operação da reação, utilizando como reagente o n-heptano misturado com 1% de quinoleína.

### 3.3.3. Análise dos Produtos

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

A coluna cromatográfica operou a 230°C com a temperatura do vaporizador e detector 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 0,45 ml/s. Os cromatogramas foram registrados através de um integrador modelo GSX-190S Citizen.

### 3.4. Desativação

Para o estudo da desativação da zeólita Y comercial (CBV 500), 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 10ml/h e fluxo de N<sub>2</sub> 4,17ml/s.

Como no procedimento anterior utilizou-se como reagente o n-heptano puro e misturado com 1% de quinoleína. Este ensaio foi realizado para estudar o comportamento da desativação da zeólita Y (CBV 500).

### **3.5.Determinação do Teor de Carbono**

Após a desativação, as amostras foram recuperadas para análise do teor de carbono.

O teor em carbono dos catalisadores coqueificados foi medido por combustão total à 1293 K sob hélio e oxigênio, com um analisador Thermoquest NA2100. O CO<sub>2</sub> produzido por combustão é quantificado em linha por cromatografia em fase de vapor, permitindo determinar a quantidade de carbono.

### **3.6.Extração do Coque Solúvel**

A totalidade do coque foi recuperada por um método de extração desenvolvido por GUISET et al (1989), como mostra a figura 3.6.

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

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

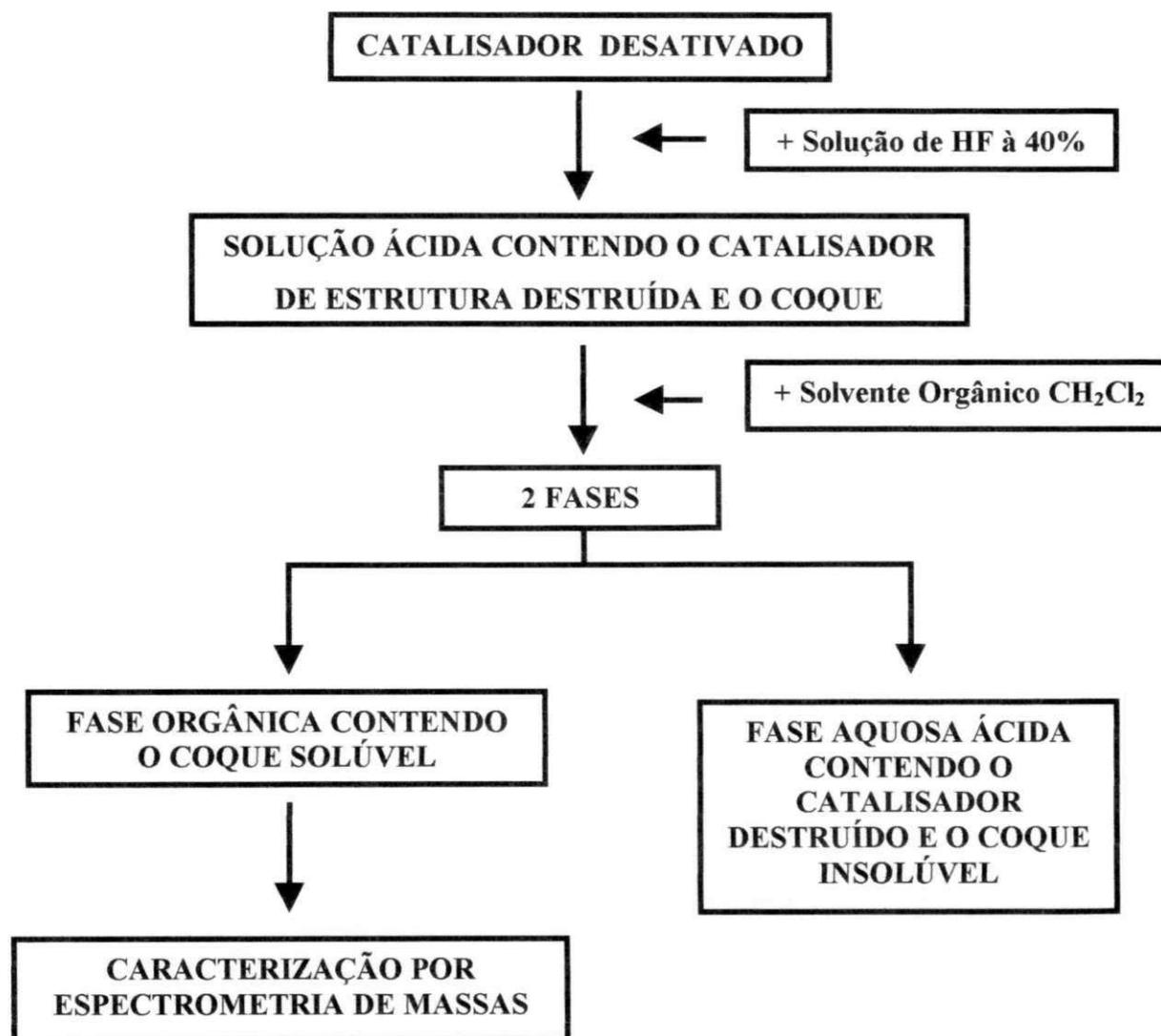


Figura 3.6 - Método de extração do coque.

### 3.6.1. Análise do Coque Solúvel

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

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

O coque solúvel, inicialmente, foi solubilizado com  $CH_2Cl_2$ , 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 do espectrometro de massas (INCOS 500 de Finigan MAT) onde, através de aquecimento, os componentes são liberados.

## **CAPÍTULO IV**

### **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

Neste capítulo estão descritos os resultados obtidos no decorrer da realização deste trabalho. Estão aqui relacionados os resultados dos ensaios para a avaliação catalítica da zeólita HY, obtida a partir da zeólita comercial (CBV 500) através da reação de craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína bem como, a caracterização do catalisador desativado através da análise do teor de carbono e extração do coque. Os cálculos para obtenção destes resultados, estão demonstrados no anexo B.

#### **4.1.Avaliação Catalítica**

O n-heptano foi selecionado como reagente para os testes de avaliação catalítica, tendo sua reação de craqueamento sido utilizada para avaliar as atividades do catalisador H-Y.

Na figura 4.1 estão representadas as conversões do n-heptano puro e com 1% de quinoleína em função do tempo.

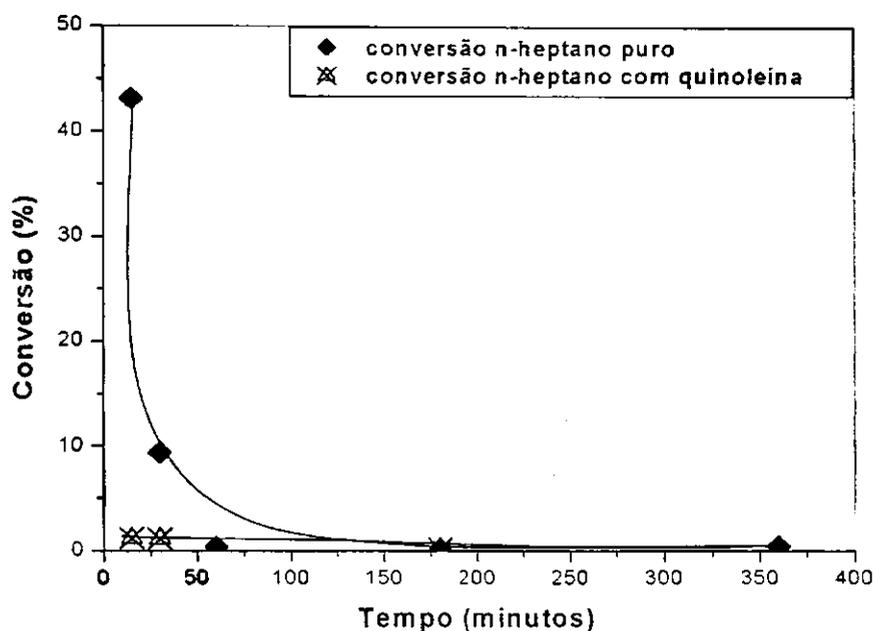


Figura 4.1 – Conversão do n-heptano sobre a zeólita Y (CBV 500) durante o craqueamento do n-heptano puro e com quinoleína, a 450°C.

Através dos resultados obtidos para o craqueamento do n-heptano, é possível verificar o comportamento da conversão do n-heptano puro no decorrer do tempo. Para 15 minutos de reação, observou-se uma conversão superior a 40%, este fato pode ser justificado pela existência de uma maior quantidade de sítios ativos na zeólita. Para tempos maiores, verifica-se uma queda brusca na conversão do n-heptano puro, certamente devido a formação do coque durante a reação.

Os resultados mostram que as conversões do n-heptano com 1% de quinoleína são inferiores às conversões do n-heptano puro. Este comportamento, é explicado pelo fato do efeito da quinoleína sobre a desativação da zeólita Y, fato esse confirmado pelos resultados das análises de teor de carbono mostradas na seção seguinte.

## 4.2. Análise do Teor de Carbono

A porcentagem do coque depositado sobre as zeólitas (H-Y) varia com o tempo e com as condições de reação (n-heptano puro e com quinoleína), como mostra a figura 4.2.

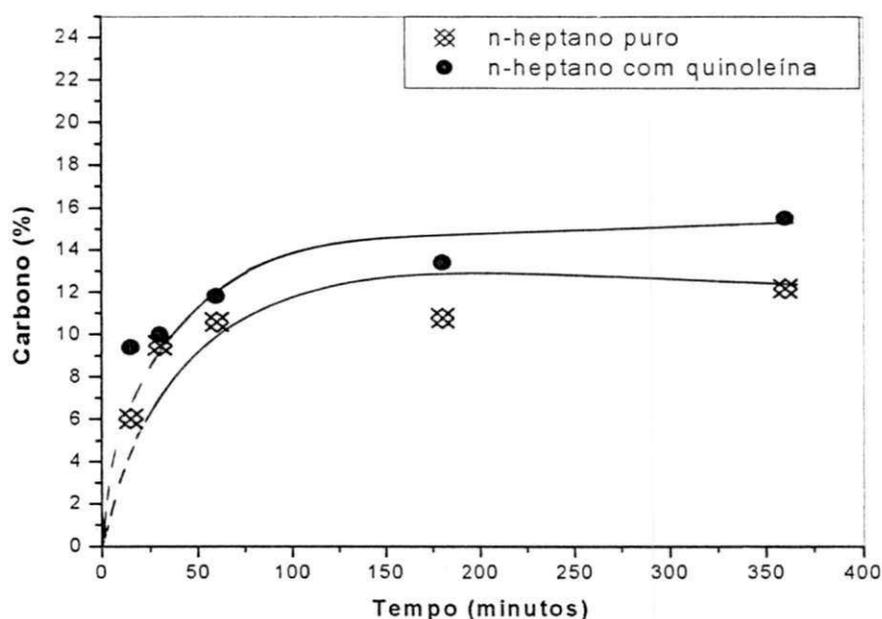


Figura 4.2 – Porcentagem de carbono da zeólita Y (CBV 500) desativada no craqueamento catalítico do n-heptano puro e com quinoleína.

Os resultados demonstram que a medida que a reação transcorre o teor de carbono aumenta. Ao comparar os resultados de teor de carbono obtidos para o n-heptano com 1% de quinoleína, é possível verificar que os mesmos são superiores aos resultados para o n-heptano puro, evidenciando desta forma uma maior formação do coque e, portanto, uma desativação mais elevada.

### 4.3. Rendimentos de Extração do Coque

Na tabela 4.3 estão apresentados os resultados de rendimento de extração do coque solúvel.

Tabela 4.3 - Rendimentos de extração, teor de carbono, coque solúvel e insolúvel da zeólita H-Y desativada durante o craqueamento do n-heptano puro e com quinoleína, à 450°C.

Reagente	Tempo (min)	Rendimento de Extração (%)	Teor de Carbono (%)	Coque Solúvel (%)	Coque Insolúvel (%)
nC <sub>7</sub>	15	85%	6,05	5,14	0,91
nC <sub>7</sub>	30	n.a.	9,05	n.a.	n.a.
nC <sub>7</sub>	60	60%	10,60	6,36	4,24
nC <sub>7</sub>	180	30%	10,80	3,24	7,56
nC <sub>7</sub>	360	n.a.	12,20	n.a.	n.a.
nC <sub>7</sub> +Quinoleína	15	30%	9,40	2,82	6,58
nC <sub>7</sub> +Quinoleína	30	n.a.	10,00	n.a.	n.a.
nC <sub>7</sub> +Quinoleína	60	10%	11,80	1,18	10,62
nC <sub>7</sub> +Quinoleína	180	8%	13,40	1,07	12,32
nC <sub>7</sub> +Quinoleína	360	n.a.	15,50	n.a.	n.a.

A partir dos resultados apresentados na tabela 4.3, é possível verificar que o rendimento de extração do coque à 450°C depende da presença de quinoleína, uma vez que existe uma maior facilidade de extrair o coque solúvel durante o craqueamento do n-heptano puro do que com 1% de quinoleína. À título de exemplo, pode-se verificar que para um tempo de reação de 15 minutos, tem-se 85% de rendimento de extração para o n-heptano puro e em contra partida 30% para o n-heptano com 1% de quinoleína.

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

Nota-se que o rendimento de extração do coque depende da presença de quinoleína, e diminui com o tempo de reação, por consequência diminui com o teor em carbono (figura 4.3).

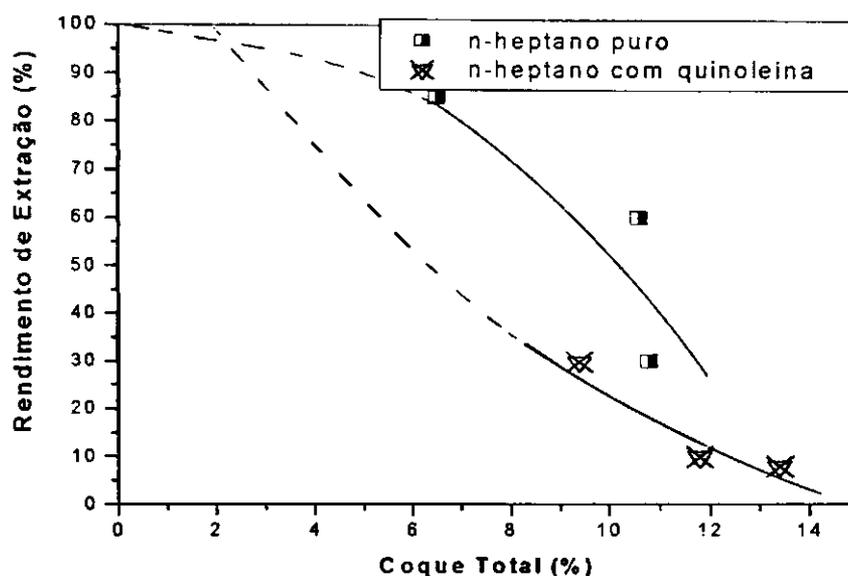


Figura 4.3 – Rendimento de extração do coque em função da porcentagem de carbono sobre H-Y. Craqueamento do n-heptano puro e com quinoleína, à 450°C.

É possível verificar também que, para um mesmo teor de coque, existe uma maior quantidade de coque solúvel para o catalisador H-Y desativado durante o craqueamento do n-heptano à 450°C na ausência de quinoleína. De maneira análoga, observa-se que em presença de quinoleína, para teores idênticos de coque total, existe uma maior quantidade de coque insolúvel (figura 4.4).

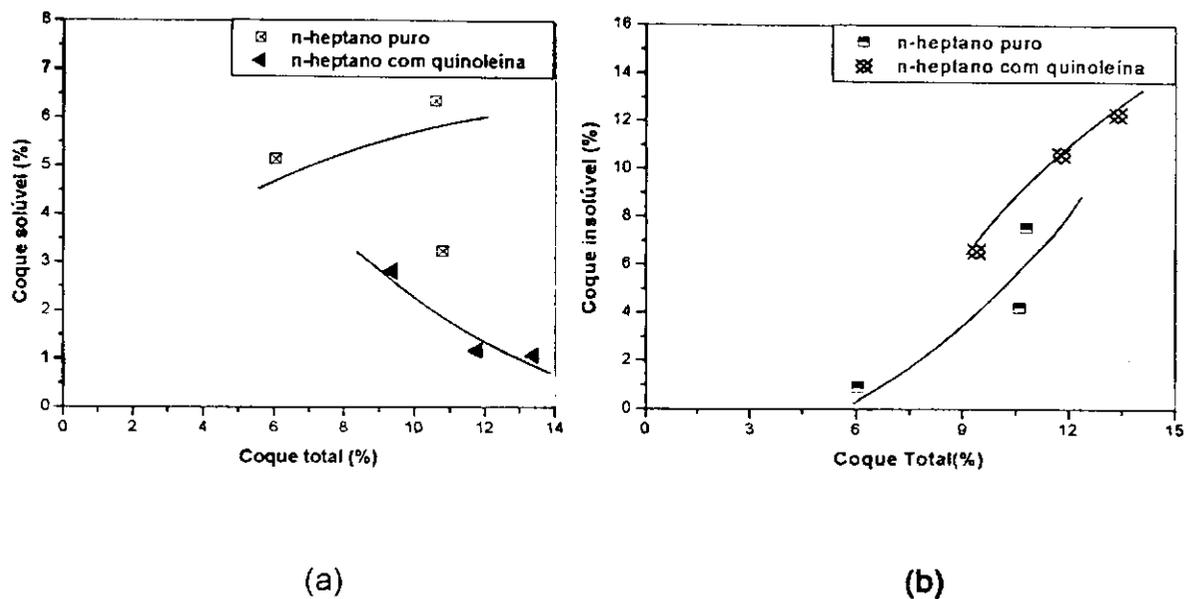


Figura 4.4 – Rendimento do coque (a) solúvel e (b) insolúvel sobre H-Y em função da porcentagem do coque total. Craqueamento do n-heptano puro e com quinoleína, à 450°C.

Esse resultado indica que a presença de quinoleína favorece as reações sucessivas de condensação, ciclização, isomerização e transferência de hidrogênio (GUISNET et al, 1997), que resultam no aparecimento de compostos muito poliaromáticos, insolúveis no  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

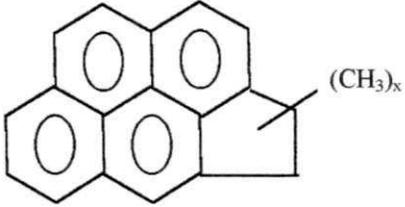
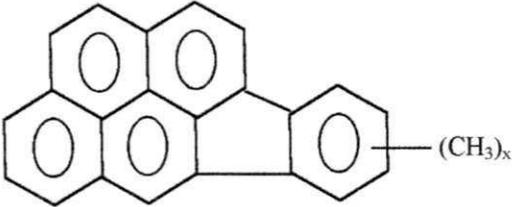
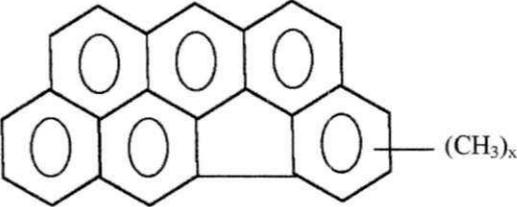
#### 4.4. Caracterização do Coque Solúvel

A caracterização do coque solúvel, para determinação da composição do coque depositado sobre a zeólita HY durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína, foi determinada através da técnica desenvolvida por GUISNET (1989) isto é, dissolução da zeólita em ácido fluorídrico. A parte do coque solúvel foi recuperada com o auxílio do cloreto de

metileno, sendo constituído por poliaromáticos contendo de 4 a 6 anéis aromáticos.

A composição do coque solúvel independe da presença da quinoleína. As fórmulas das diversas famílias e moléculas do coque solúvel são mostradas na tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Principais moléculas do coque solúvel formada durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína, à 450°C.

Família	Moléculas do Coque
$C_nH_{2n-26}$	
$C_nH_{2n-32}$	
$C_nH_{2n-36}$	

Para as zeólitas HY 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 4.4). 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).

## CAPÍTULO V

### CONCLUSÕES

O estudo da desativação da zeólita HY durante o craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína, permitiu chegar as seguintes conclusões:

- ◆As conversões do n-heptano com 1% de quinoleína são inferiores as conversões do n-heptano puro.
- ◆A porcentagem de coque depositado sobre os catalisadores HY varia com o tempo e as condições de reação (com e sem quinoleína), sendo maior na presença de quinoleína.
- ◆A desativação das amostras realizadas com o n-heptano com 1% de quinoleína, é muito maior do que a desativação das amostras sem quinoleína.
- ◆O rendimento de extração do coque depende da presença de quinoleína e diminui com o tempo de reação.
- ◆A presença de quinoleína favorece a transformação do coque solúvel em compostos muito poliaromáticos, insolúveis no  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .
- ◆A composição do coque solúvel independe da presença da quinoleína.

## **CAPÍTULO VI**

### **SUGESTÕES**

Após ter sido realizado um estudo da reação de craqueamento do n-heptano puro e com 1% de quinoleína, para verificar a influência da referida base na desativação da zeólita Y, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- 1) Realizar um estudo da desativação da zeólita HY, utilizando para tanto a reação de craqueamento do n-heptano à 350°C, para verificar a influência da temperatura neste processo.
- 2) Substituir o gás de arraste por H<sub>2</sub> e certificar se há influência do mesmo na desativação.
- 3) Trabalhar com teores diferentes de quinoleína
- 4) Caracterizar os catalisadores desativados através da difração de raios-X, para observar se há alguma alteração na estrutura.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- BARBIER, J. ***Applied Catalysis***, v. 23, p. 225, 1986.
- BIBBY, D. M.; MILESTONE, N. B.; PATTERSON, J. E.; ALDRIDGE, L. P. ***J. Catalysis***, v. 97, p. 493, 1986
- 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, p. 771, 1984.
- CERQUEIRA, H. S. ***Transformation du Méthylcyclohexane et du m-Xylène sur Catalyseurs Zéolithiques: Formation de Coke et Désactivation***, Thèse Doctorat, Université de Poitiers, França, 2000.
- CERQUEIRA, H. S.; MAGNOUX, P.; MARTIN, D. et GUISET, M. ***Applied Catalysis A***, 2000.
- CIOLA, R. ***Fundamentos de Catálise***, 1ª edição, editora USP, 1981.
- CORMA, A.; FORNÉS, V.; MONTÓN, J. B.; ORCHILLÉS, A. V. ***Industrial & Engineering Chemistry Research***, v. 26, p. 882, 1987.
- DOUGNIER, F.; PATARIN, J.; GUTH, J. L.; ANGLEROT, D. ***Zeolites***, v. 12, p. 160, 1992.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. ***Catálise Heterogênea***, edição da Fundação Calouste Gulbenfian, Lisboa, 1989.

- FROMENT, G. F.; BISCHOFF, K. B. **Chemical Reactor Analysis and Design**, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, USA, p. 230, 1990.
- FU, C. M.; SCHAFFER, A. M. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, v. 24, p. 68, 1985.
- GALLEZOT, P.; LECLERQ, C.; GUISET, M. e MAGNOUX, P. **J. Catalysis**, v. 114, p. 100, 1998.
- GIANNETO, G. P. **Zeólitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**, editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.
- GUISET, M.; MAGNOUX, P. **Applied Catalysis**, v. 54, p. 1, 1989.
- GUISET, M.; MAGNOUX, P.; MARTIN, D. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 111, p. 1, 1997.
- HO, T. C.; KATRITZ, A. R.; CATO, S. J. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 34, p. 1589, 1992.
- MAGNOUX, P.; ROGER, P.; CANAFF, C.; FOUCHE, V.; Gnep, N.S.; GUISET, M. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 34, p. 317, 1987.
- MAGNOUX, P. e GUISET, M.; **Zeolites**, v. 9, p. 329, 1989.
- MAGNOUX, P.; CANAFF, C.; MACHADO, F. E GUISET, M. **J. Catalysis**, v. 134, p. 286, 1992.
- MEIER, W. N. **Molecular Sieves, Soc. Chem. Ind.**, p. 10, London, 1968.
- MORIN, S. **Mecanismos d'Isomérization des Xylenes sur Zéolithes et Solides Mesoporeux**, Thèse Doctorat, Université de Poitiers, 1997.

- NAMBA, S.; NAKANISHI, S.; YASHIMA, T. *Journal of Catalysis*, v. 88, p. 505, 1984.
- PARERA, J. M.; JABLONSKI, E. L.; CABROL, R. A. ; FÍGOLI, N. S.; MUSSO, J. C.; VEDERONE, R. J. *Applied Catalysis*, v. 12, p. 125, 1984.
- RABO, J. A. *Catalysis by Zeolites*, Elsevier, 1977.
- ROLLMANN, L. D. *Journal of Catalysis*, v. 47, p. 133, 1977.
- ROLLMANN, L. D. and WALSH, D. E. *Journal of Catalysis*, v. 56, p. 139, 1987.
- SANTOS, R. F. dos, *Craqueamento do n-heptano sobre zeólitas USY – Efeito do Alumínio extra-extrutural e da temperatura na desativação e seletividade*, Dissertação de Mestrado, UFSCar, São Carlos, 1996.
- SCHERZER, J.; McARTHUR, D. P. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v.27, n° 9, p. 1571, 1988.
- 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 Désaluminés*, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 1989.
- WOLTERMANN, G. M.; DODWELL, G.; LERNER, E. B. *Modern Cracking Catalyst and Residue Processing Challenges*, National Petroleum Refiners Association Annual Meeting, San Antonio, Texas, USA, 17-19/Março, 1996.

## **ANEXO A**

### **CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR UTILIZADO**

## 1.1. Difração de Raio-X

A amostra H-Y foi submetida a análise de difração de raio X e mostrou-se com uma boa cristalinidade com picos bem definidos, como mostra a figura A1.

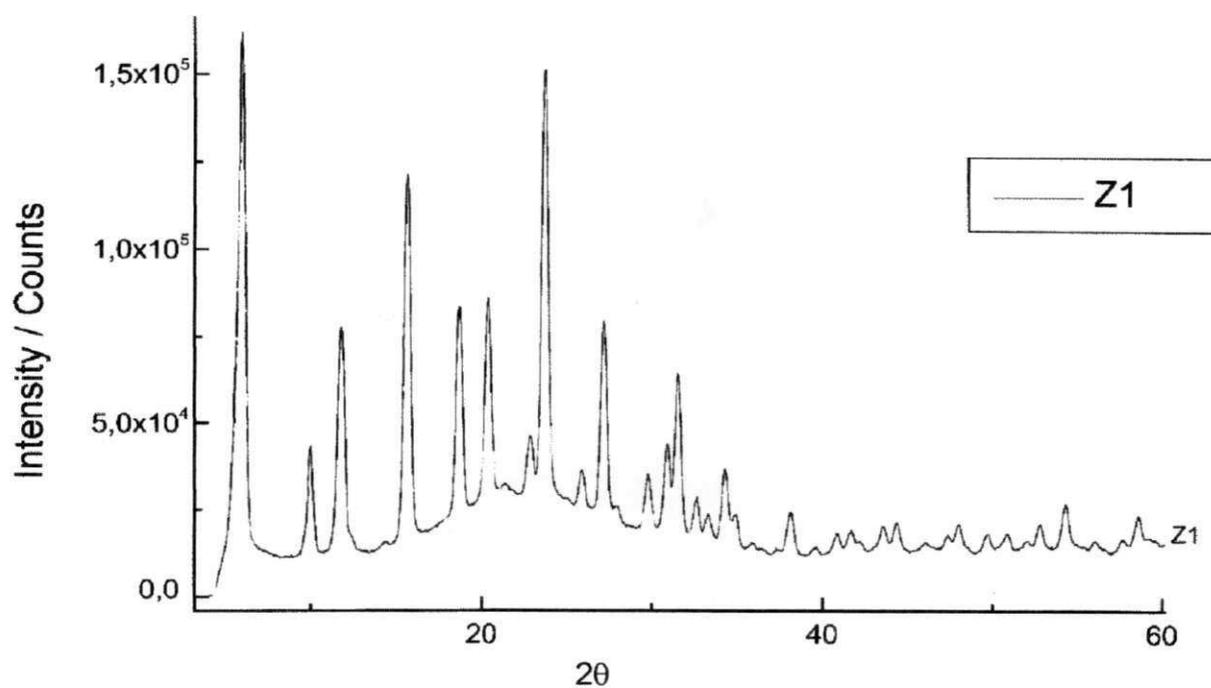


Figura A1 – Difratograma da zeólita Y (CBV 500) não desativada.

## 1.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão foi empregada para determinar a morfologia e tamanho dos cristais da zeólita Y (CBV 500).

A figura A2 mostra a imagem da zeólita H-Y. Sobre a morfologia, os resultados obtidos através da microscopia eletrônica de transmissão, mostram partículas bem definidas com tamanhos uniformes.

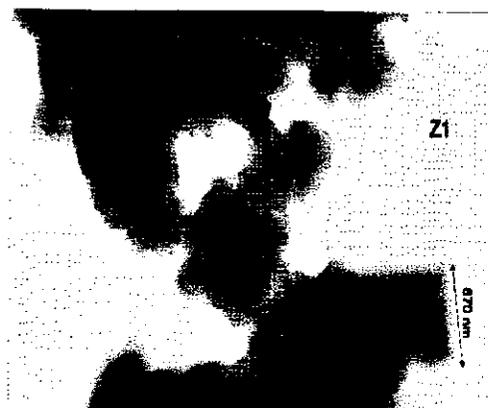


Figura A2 – Micrografia da zeólita Y (CBV 500) não desativada.

A tabela A1 mostra as especificações para a zeólita Y comercial (CBV 500), fornecida pela Zeolyst International, segundo dados fornecidos por CERQUEIRA (2000).

Tabela A1 – Caracterização do catalisador utilizado (CERQUEIRA, 2000).

<i>Referência</i>		CBV500	
<i>Fórmula de Malha</i>		$\text{Na}_{0.4}\text{H}_{29.6}\text{Al}_{30.0}\text{Si}_{162.0}\text{O}_{384}22.7$ EFAL	
<i>Tamanho dos Cristalitos (<math>\mu\text{m}</math>)</i>		0.5	
<i>Si/Al<sub>rede</sub></i>		5.4	
<i>Volume de Poros (<math>\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}</math>)</i>	<i>Ultramicroporos (&lt; 0,8nm)</i>	0.256	
	<i>Supermicroporos (0,8-2nm)</i>	0.032	
	<i>Meso (&gt; 2nm)</i>	0.061	
<i>Acidez (<math>\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}</math>)</i>	<i>Brönsted</i>	<i>Total (150 °C)</i>	670
		<i>Fortes (350 °C)</i>	245
	<i>Lewis</i>	<i>Total (150 °C)</i>	247
		<i>Fortes (350 °C)</i>	69

## **ANEXO B**

**CÁLCULOS PARA DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE CATALÍTICA E  
PORCENTAGEM DE RENDIMENTO DE EXTRAÇÃO DO COQUE SOLÚVEL**

Onde:  $m_e$  = massa do extrato do coque solúvel

$m_c$  = massa total do coque

$R_S$  = rendimento da extração do coque solúvel

A partir dos valores obtidos para o rendimento de extração, é possível calcular a percentagem de coque solúvel e insolúvel contidos no catalisador desativado, de acordo com as equações a seguir:

$$C_{solúvel} = C_{Total} \times \frac{R_S}{100}$$

Onde:  $C_{Solúvel}$  = percentagem de coque solúvel

$C_{Total}$  = percentagem de coque total

$R_S$  = rendimento de coque solúvel

$$C_{Total} = C_{Solúvel} + C_{Insolúvel}$$