UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

Preparo e avaliação de zeólita Beta mesoporosa para aplicação no craqueamento catalítico em leito fluidizado

Luciana Rego Monteiro dos Santos

Tese de Doutorado

Orientadores:

Mônica Antunes Pereira da Silva
Yiu Lau Lam

Setembro, 2016

Luciana Rego Monteiro dos Santos

PREPARO E AVALIAÇÃO DE ZEÓLITA BETA MESOPOROSA PARA APLICAÇÃO NO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO EM LEITO FLUIDIZADO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de Doutora em Ciências

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva, D. Sc.
Yiu Lau Lam, D.Sc.

Rio de Janeiro
2016

Santos, Luciana Rego Monteiro dos

Preparo e avaliação da zeólita Beta mesoporosa para aplicação em FCC.

Luciana Rego Monteiro dos Santos-Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2016.

xvii, 137f.il; 22 cm.

Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2016.

Orientadores: Mônica Antunes Pereira da Silva e Yiu Lau Lam
Referências Bibliográficas: f. 101-111

1. Zeólita Beta. 2.Mesoporos. 3. Tratamento alcalino. 4. Tese (Doutorado-UFRJ/EQ). I. Silva, Mônica Antunes Pereira da e Lam, Yiu Lau (Orient.) II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Preparo e avaliação da zeólita Beta mesoporosa para aplicação no craqueamento catalítico em leito fluidizado

Preparo e avaliação de zeólita Beta mesoporosa para aplicação no craqueamento catalítico em leito fluidizado

Luciana Rego Monteiro dos Santos

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutora em Ciências.

Aprovada por:

_____

Mônica Antunes Pereira da Silva, D.Sc
(Orientador-presidente da banca)

_____

Yiu Lau Lam, D.Sc.
(Orientador)

_____

Mariana de Mattos Vieira Mello Souza, D.Sc

_____

Donato Alexandre Gomes Aranda, D.Sc.

_____

Leonardo Fialho de Mello, D.Sc.

_____

Marcelo Maciel Pereira, D.Sc.

_____

Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço aos meus amados pais, Maria Lúcia e Orlando (In Memoriam) por todo o apoio, exemplos de amor e de luta, a quem eu dedico essa tese.

Ao meu orientador e colega de trabalho Lam, pelos ricos ensinamentos na área de catálise e pela grande contribuição na minha formação e nessa tese.

À prof[a] Mônica Antunes pela orientação desta tese, por todo apoio e ensinamentos que certamente contribuíram muito na minha formação e realização desse trabalho.

Aos meus irmãos: Orlando Junior, Mauro, Marlana e Ana Lúcia por toda amizade e companheirismo durante toda minha vida.

À Petrobras/Cenpes por toda a infraestrutura e por tornar possível a realização dessa tese e aos meus gerentes da área de Tecnologia de FCC, Raul Rawet e Antônio Vicente pela oportunidade de desenvolver esse trabalho.

A toda equipe do laboratório de Avaliação e de Preparo de Catalisadores do TFCC pelo grande auxílio na elaboração desse trabalho e principalmente aos amigos, Nilda, Paulo e Leandro, por todo carinho e incentivo durante toda a caminhada da tese.

À Rosana Wasserman e Janaína Gorne (TFCC-CENPES) que me ajudaram bastante em toda a parte de preparo de catalisadores, como também por toda a amizade e dedicação.

Aos amigos do TFCC-CENPES, por todas as críticas, sugestões durante a elaboração desse trabalho e principalmente amizade.

À Sônia Cabral (QUÍMICA/CENPES), pelas análises de RMN realizadas e grandes discussões, as quais foram essenciais para realização desse trabalho.

À Carmem Lúcia e Danielle Rosas pelas análises de TPD de n-propilamina.

Ao prof. Marcelo Pereira (IQ/UFRJ) e seu grupo de trabalho pelas análises de n-hexano.

Aos queridos amigos Alexandre, Rosa e Ana Maria por estarem presentes em todos os momentos da minha vida.

À querida Telma, por todo incentivo, carinho e apoio, os quais foram essenciais durante essa “jornada”.

Aos professores e colegas de trabalho: Mariana Souza, Donato Aranda, Leonardo Mello, Marcelo Pereira, Cristiane Henriques, que aceitaram participar da banca examinadora desta tese.

A todos os que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a realização deste trabalho.

“A persistência é o menor caminho do êxito”

(Charles Chaplin)

RESUMO

A zeólita Beta pode ser usada em diversas aplicações, incluindo o refino, a petroquímica e a área de biomassa. Nesse trabalho estudou-se o tratamento alcalino na zeólita Beta, como forma de melhorar seu desempenho catalítico, através do aumento de sua área externa, e com isso, à acessibilidade aos sítios ativos. No tratamento alcalino foi utilizada a Beta com duas razões de Si/Al (20 e 36,5), 0,2M NaOH, 2,5% (m/m) de sólido, a temperatura foi variada de 30 a 100°C e o tempo reacional de 10 a 240 min. Observou-se que a faixa de condição estudada do tratamento alcalino foi muito drástica para a zeólita de maior razão de Si/Al (36,5), destruindo em torno de 70% dos microporos. Os efeitos da temperatura e do tempo reacional usados no tratamento alcalino foram avaliados para a Beta de Si/Al 20, aumentando-se a severidade da reação, observou-se que os microporos inicialmente decresceram e em seguida aumentaram. Essa mudança foi acompanhada por um decréscimo inicial, seguido de um incremento na sua cristalinidade. A área de mesoporos atingiu um valor máximo. Através desses resultados concluiu-se que durante a formação dos mesoporos na zeólita Beta ocorreu inicialmente a formação de uma fase sólida amorfa, a qual se recristalizou e se reorganizou durante esse processo. Posteriormente, fez-se a seleção de algumas amostras de Beta com mesoporos (Meso-Beta), previamente preparadas, com alta área externa e volume de microporos (V_{mic}) para serem avaliadas em teste catalítico. Os catalisadores à base de Meso-Beta foram preparados de duas maneiras: 1) A zeólita Meso-Beta foi fisicamente misturada a uma partícula de catalisador de referência; 2) a zeólita Meso-Beta foi incorporada em uma formulação catalítica típica do processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC). Todas as amostras foram desativadas e avaliadas em uma unidade de bancada de avaliação de catalisadores em leito fluidizado (ACE) a 535 °C utilizando uma carga padrão de gasóleo de vácuo. Os dois métodos de preparo dos catalisadores mostraram que a zeólita Beta com mesoporos aumentou a conversão de fundos e gerou maior quantidade de gasolina e LCO em relação à Beta original. Os catalisadores contendo a Meso-Beta geraram menor rendimento de gasolina, em comparação com o catalisador de referência, porém com maior qualidade (maior MON). Com isso, concluiu-se que introdução de mesoporosidade na zeólita Beta aumentou significativamente seu desempenho.

Palavras-chave: Zeólita Beta; Tratamento alcalino; Meso-Beta; FCC

ABSTRACT

Beta zeolite has high potential in various applications including refining, petrochemical and biomass transformation. To enhance its catalytic performance, this work examined the alkaline treatment in Beta zeolite, to increase its mesoporous area and hence the access to the active sites. In the alkaline treatment it was used Beta with two Si/Al ratios (20 and 36.5) 0.2M NaOH; 2.5% (wt/wt) of solid content; the reaction temperature was varied from 30 to 100°C and reaction time from 10 to 240 min. It was observed that range of the alkaline treatment condition selected was too drastic for high Si/Al ratios: destroying around 70% of the micropores. The effects of the temperature and the reaction time used in the alkaline treatment were evaluated in Beta of Si/Al 20, enhancing the severity of the reactions, one observed that micropore first decreases and then increased. This change was accompanied by a decrease and then an increase in X ray crystallinity. The mesopore area went through a maximum. Hence, one concluded that Beta zeolite first formed a solid amorphous phase that recrystallized and reorganized during the formation of mesopores. Later, it was selected some Beta samples with mesoporous (Meso-Beta), previously prepared, with high external area and micropore volume to be evaluated in a catalytic test. The Meso-Beta catalysts were prepared by two ways: 1) Meso-Beta zeolites were physically mixed with the reference catalyst particles; 2) Meso-Beta zeolites incorporated in a typical FCC (fluidized catalytic cracking) catalyst formulation. All the samples were deactivated and then evaluated in the fluidized bed catalytic cracking bench unit (ACE) at 535 °C using a standard vacuum gasoil feed. Both catalyst preparation methods showed that Beta with mesoporous increased the bottoms conversion and produced more gasoline and LCO, compared with the original Beta. Meso-Beta catalysts yielded less gasoline in comparison to the reference catalyst, but with a better quality (higher MON). Hence one indeed observe improve performance by introducing mesoporosity into Beta zeolites.

Key-words: Beta zeolite; Alkaline treatment; Meso-Beta; FCC

SUMÁRIO

1. Introdução 16

2. Revisão Bibliográfica 18

2.1. Processo de FCC 18
2.1.1. Reações que ocorrem no processo de FCC 20
2.1.2. O catalisador de FCC 28
2.2. Zeólita Beta 31
2.3. Métodos para criação de mesoporos em zeólitas 32
2.3.1 Tratamento pós-síntese via desaluminização 32
2.3.2 Tratamento pós-síntese via dessilicação 36
2.4. Teste Catalítico utilizando a zeólita Beta com mesoporos 52

3. Objetivos Gerais 62

Objetivos Específicos 62

4. Materiais e Métodos 63

4.1. Zeólitas Beta precursoras utilizadas no tratamento alcalino 63
4.2. Tratamento alcalino: Efeitos da temperatura e do tempo reacional 63
4.3. Teste Catalítico 64
4.3.1. Zeólitas desativadas misturadas com catalisador desativado 64
4.3.2. Zeólitas incorporadas ao catalisador na forma desativada 65
4.3.3. Unidade de avaliação de catalisadores em leito fluidizado (ACE) 65
4.4. Caracterização das amostras 68
4.4.1. Análise dos efluentes gerados no craqueamento catalítico 68
4.4.2. Adsorção de N_2 71
4.4.3. Difração de raios X (DRX) 71
4.4.4. Fluorescência de raios X (FRX) 71
4.4.5. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS) 72
4.4.6. ICP-OES análise 72
4.4.7. Análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) 73
4.4.8. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) 73
4.4.9. Análise de acidez por DTP de n-propilamina 74
4.4.10. Análise de acidez por n-hexano 75

5. Resultados e Discussão 76

5.1. Caracterização da zeólita Beta, precursoras do tratamento alcalino, com diferentes razões de Si/Al 76
5.2. Efeito do tempo reacional nas zeólitas Beta de diferentes razões de Si/Al 77
5.3. Efeito da temperatura na formação de mesoporos na Beta de Si/Al 20 80
5.4. Caracterizações da Beta 20 e das amostras de Beta tratadas 82
5.5. Modelo de formação de mesoporos na zeólita Beta 91
5.6. Craqueamento de Gasóleo na Unidade ACE 92
5.6.1. Teste catalítico com zeólitas desativadas misturadas com catalisador 92

5.6.2. Teste Catalítico com zeólitas incorporadas ao catalisador na forma desativada.... ..... .105
6. Conclusões..... 113
7. Sugestões para trabalhos futuros..... 115
8. Referências Bibliográficas 116
APÊNDICE 1..... 127
APÊNDICE 2..... 130
APÊNDICE 3..... 132
APÊNDICE 4..... 134

LISTA DE ABREVIATURAS

$(Si/Al)_b$ -Razão Si/Al mássica

$(Si/Al)_s$ -Razão Si/Al da superfície

ACE -Unidade de bancada de avaliação de catalisadores em leito fluidizado

A_{ext} -Área externa

Al_{EFAL} -Alumínio extrarede

BEA -Zeólita Beta

CG -Cromatografia gasosa

CGAR - Cromatografia em fase gasosa de alta resolução

CGAR-DCT -Cromatografia em fase gasosa de alta resolução acoplada ao detector de condutividade térmica

CGAR-DIC - Cromatografia em fase gasosa de alta resolução acoplada ao detector de ionização de chama

CGxCG-DIC - cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada ao detector de ionização de chama

CP/MAS -Polarização cruzada com rotação no ângulo mágico

CTO -razão de massa de catalisador/massa de óleo

DIC -Detector de ionização de chama

DRX -Difração de raios X

DS -Método adaptado de destilação simulada

DTC -Detector de condutividade térmica

DTP -Dessorção à temperatura programada

E-cat -Catalisador de equilíbrio

F_{C60} -vazão molar de alimentação de n-hexano (µmol/min)

FCC - Craqueamento catalítico em leito fluidizado

FER -Zeólita ferrierita

FRX -Fluorescência de raios X

FTIR -Análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Fundos - fração mais pesada do processo de FCC

GLP -Gás liquefeito de petróleo

GOP -Gasóleo de vácuo pesado

HCO -Óleo pesado de reciclo

ICP-OES -Espctroscopopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado

i-Olefinas -Iso-olefinas ou olefinas ramificadas

i-Parafinas -Iso-Parafinas ou parafinas ramificadas

LCO -Óleo leve de reciclo

Meso-Beta -Zeólita Beta com mesoporos

Meso-ZSM-5 -Zeólita ZSM-5 com mesoporos

MEV -Microscopia eletrônica de varredura

MEV-EDX -Microscopoia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raios X

MFI -Zeólita ZSM-5

MON -Número de octano motor (octanagem)

MOR -Zeólita mordenita

Naftênicos - Cicloparafinas

n-Olefinas -Normal olefinas

n-Parafinas -Normal parafinas

P.E. -Pontos de ebulição

PIANIO - Parafinas, iso-parafinas, aromáticos, naftênicos, iso-olefinas e olefinas

-r_{C6} - taxa de consumo do n-hexano

Riser -Reator

RMN-MAS - Análise de ressonância magnética nuclear com rotação do ângulo mágico

SAR -Razão molar SiO_2/Al_2O_3

USY -Zeólita Y na forma ultra estável

V_{meso} -Volume de mesoporos

V_{mic} - Volume de microporos

W - massa de catalisador (g)

X_{C6} - conversão de n-hexano

XPS -Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X

Y -Zeólita faujasita

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1: Esquema geral do processo de FCC 19
Figura 2.2: Mecanismo de craqueamento proposto utilizando a molécula de n-hepteno. Reprodução com autorização de DEN HOLLANDER *et al*. (2012). Copyright 2012, Elsevier. 21
Figura 2.3: Mecanismo de craqueamento monomolecular envolvendo a ZSM-5. Reprodução com autorização de DEN HOLLANDER *et al*. (2002). Copyright 2002, Elsevier. 23
Figura 2.4: Mecanismo de craqueamento bimolecular que pode ocorrer na zeólita Y juntamente com o mecanismo monomolecular. Reprodução com autorização de DEN HOLLANDER *et al*. (2002). Copyright 2002, Elsevier. 23
Figura 2.5: Esquema do catalisador de FCC (Fonte: MORGADO, E. Curso Funcional de Craqueamento Catalítico- Módulo 1, Outubro (2007)-PETROBRAS/CENPES). 28
Figura 2.6: Estrutura das zeólitas: ZSM-5 (MFI) e Y (FAU). Reprodução com autorização de DEN HOLLANDER *et al*. (2002). Copyright 2002, Elsevier. 30
Figura 2.7: Estrutura da zeólita Beta referente ao plano [100] (Fonte: www.iza-structure.org/databases) 31
Figura 2.8: Representação esquemática simplificada da influência da concentração de Al no tratamento de dessilicação com solução de NaOH nas zeólitas MFI, associado ao mecanismo de formação de poros (GROEN *et al*., 2004b). 40
Figura 2.9: Área externa (◆) e volume de microporos (Vmic) (■) em função do tempo reacional do tratamento alcalino (a) zeólita Beta a 45°C e (b) zeólita ZSM-5 a 65 °C. As linhas pontilhadas são referentes às zeólitas não tratadas: para Beta (·····) 60 m^2/g de área externa e (— · -) 0,22 cm^3/g de V_{mic} e para ZSM-5 (·····) 40 m^2/g de área externa e (— · -) 0,17 cm^3/g de V_{mic} 47
Figura 2.10: Área externa (◆) e volume de microporos (V_{mic}) (■) em função temperatura do tratamento alcalino com 30 min (a) na zeólita Beta (b) na zeólita ZSM-5. As linhas pontilhadas são referentes às zeólitas não tratadas: para Beta (·····) 60 m^2/g de área externa e (— · -) 0,22 cm^3/g de V_{mic} e para ZSM-5 (·····) 40 m^2/g de área externa e (— · -) 0,17 cm^3/g de V_{mic} 47
Figura 2.11: (a) Reação de benzilação do benzeno com álcool benzílico (AB) e (b) Reação de benzilação do mesitileno (MS) com o álcool benzílico (AB). Reprodução com autorização de WANG *et al*. (2015). Copyright 2015, Elsevier. 59
Figura 4.1: Esquema da unidade ACE 66
Figura 5.1: Isotermas de adsorção de N_2 (símbolos fechados) e dessorção (símbolos abertos), das amostras de Beta de razão Si/Al de 20 (curva azul) e de razão Si/Al de 36,5 (curva vermelha) 76
Figura 5.2: Isotermas de adsorção de N_2 (símbolos fechados) e dessorção (símbolos abertos), (a) amostra de Beta de razão Si/Al de 36,5 (Beta 36,5) e das amostras Beta 36,5 tratadas com diferentes tempos de reação (b) amostra de Beta de razão Si/Al de 20 (Beta 20) e das amostras Beta 20 tratadas com diferentes tempos de reação. 77
Figura 5.3: Efeito do tempo reacional do tratamento alcalino na área externa (◆) e no V_{mic} (▲) a 65 °C, na Beta (36,5). O precursor está representado pelas linhas pontilhadas: (·····) 233 m^2/g área externa e (— ·) 0,18 cm^3/g V_{mic} 78
Figura 5.4: Efeito do tempo reacional do tratamento alcalino na área externa (◆) e no V_{mic} (▲) a 65 °C, na Beta 20. O precursor está representado pelas linhas pontilhadas: (·····) 121 m^2/g área externa e (— · -) 0,23 cm^3/g V_{mic}. 79

Figura 5.5: Distribuição de poros gerada através da análise de BJH: efeito do tempo reacional a 65°C 79
Figura 5.6: Efeito do temperatura do tratamento alcalino na área externa (◆) e no V_{mic} (▲) com 240 min de reação, na Beta 20. O precursor está representado pelas linhas pontilhadas: (·····) 121 m^2/g área externa e (— · ·) 0,23 cm^3/g V_{mic}. 80
Figura 5.7: Distribuição de poros gerada através da análise de BJH: efeito da temperatura com 240 min. 81
Figura 5.8: Difratograma da Beta 20 e das amostras tratadas com diferentes temperaturas com 240 min de reação. 83
Figura 5.9: Taxa de craqueamento do n-hexano em diferentes tempos reacionais das amostras Beta 20 e das amostras de Beta 20 tratadas em diferentes tempos reacionais..... 84
Figura 5.10: Difratogramas da Beta 20 e das amostras tratadas em diferentes tempos reacionais a 65 °C. 86
Figura 5.11: MEV da amostra Beta 20 e da amostra Beta tratada a 100°C por 240 min (Beta T100) 87
Figura 5.12: (a) Espectro de RMN de ^{29} Si MAS (b) Espectro de RMN de ^{29} Si CP/MAS da amostra de Beta T65 com 240 min de reação..... 88
Figura 5.13: Espectros de RMN de ^{29} Si CP/MAS de Beta 20 e das amostras de Beta 20 tratadas e selecionadas em diferentes temperaturas de reação por 240 min. Onde o sinal Q_2 é referente aos Si(2Al) + $Si(OH)_2$, o sinal Q_3 é referente aos Si(1Al) + SiOH e o sinal Q_4 é referente ao Si(0Al). 89
Figura 5.14: Esquema ilustrativo das etapas de amorfização e recristalização que ocorrem durante a formação dos mesoporos na zeólita Beta..... 92
Figura 5.15: Conversão de gasóleo *versus* razão catalisador/óleo dos catalisadores avaliados. 94
Figura 5.16: Rendimentos de fundos em função da conversão dos catalisadores avaliados. . 95
Figura 5.17: Rendimento em Gasolina (a) e Rendimento em LCO (b) em função da conversão dos catalisadores avaliados..... 96
Figura 5.18: Rendimento em Coque *versus* conversão dos catalisadores avaliados..... 97
Figura 5.19: Conversão mássica em função da relação catalisador/óleo. 100
Figura 5.20: Rendimento em produtos de fundo em função da conversão. 101
Figura 5.21: Rendimento em gasolina (a) e Rendimento em LCO (b) *versus* conversão dos catalisadores avaliados. 102
Figura 5.22: Percentual de aromáticos na gasolina (a) e MON (b) obtido através do método de PIANIO, em função da razão catalisador/óleo. 104
Figura 5.23: Percentual de aromáticos no LCO obtido através análise de CGxCG-DIC. 104
Figura 5.24: Conversão em função da razão catalisador/óleo..... 107
Figura 5.25: Rendimentos de fundos em função da conversão..... 108
Figura 5.26: Rendimento em gasolina (a) e Rendimento em LCO (b) em função da conversão 109
Figura 5.27: Percentagem de aromáticos na gasolina (a) e MON (método de PIANIO) (b) em função da razão catalisador/óleo..... 110
Figura 5.28: Percentagem de aromáticos no LCO (via CGXCG- DIC) em função do razão catalisador/óleo. 111
Figura A.1. Crescimento dos cristais zeolíticos em torno das partículas de carbono. Reprodução com autorização de JACOBSEN *et al*. (2000). Copyright 2000, American Chemical Society. 128

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 Efeito nas propriedades texturais da ZSM-5 depois do tratamento térmico..... 33
Tabela 2.2 Condições experimentais do tratamento alcalino para a ZSM-5, parâmetros avaliados e principais resultados referentes aos trabalhos da literatura 37
Tabela 2.3 Propriedades das zeólitas estudadas, antes e depois do tratamento alcalino 44
Tabela 2.4 Condições experimentais do tratamento alcalino para a Beta, parâmetros avaliados e principais resultados 45
Tabela 2.5 Propriedades físico-químicas das amostras de Beta tratada e não tratada..... 49
Tabela 2.6 Caracterização textural da zeólita Beta não tratada e tratada (AT-Beta-X) 52
Tabela 2.7 Rendimento de produtos com os catalisadores estudados 53
Tabela 2.8 Caracterização textural da zeólita Beta tratada (meso-Beta) e não tratada 55
Tabela 2.9. Conversão e seletividade aos produtos no craqueamento do TIB com beta original e mesoporosa 55
Tabela 2.10 Desempenho catalítico na reação de alquilação do fenol 57
Tabela 2.11 Desempenho catalítico na reação de eterificação do glicerol..... 58
Tabela 2.12 Resultados da reação de benzilação do benzeno e do mesitileno com álcool benzílico 60
Tabela 4.1 Tratamento alcalino na zeólita Beta Si/Al =20 com 0,2M NaOH..... 64
Tabela 5.1 Caracterização textural e cristalinidade da zeólita Beta de diferentes razões Si/Al, antes do tratamento alcalino 76
Tabela 5.2 Propriedades texturais, cristalinidade, composição do sólido e análise do filtrado da amostra Beta 20 e das amostras tratadas em diferentes temperaturas após 240 min de reação..... 82
Tabela 5.3 Propriedades texturais, cristalinidade, composição do sólido e análise do filtrado da Beta 20 e das amostras tratadas em diferentes em diferentes tempos reacionais a 65 °C ... 85
Tabela 5.4 Análise de RMN das amostras tratadas selecionadas em diferentes temperaturas por 240 min..... 90
Tabela 5.5 Caracterização textural das amostras de Beta e Meso-Beta, USY e do catalisador de referência (Cat) antes e depois da desativação 93
Tabela 5.6 Rendimento em produtos de craqueamento, a isoconversão de 70% com os catalisadores contendo as zeólitas Beta e Meso-Betas 94
Tabela 5.7 DTP-n-propilamina de algumas amostras selecionadas, previamente desativadas 98
Tabela 5.8 Rendimentos aos produtos de craqueamento , a isoconversão de 70%, com as amostras desativadas..... 103
Tabela 5.9 Caracterização dos catalisadores preparados antes e depois da desativação 106
Tabela 5.10 Rendimentos em produtos, a isoconversão de 67%, com os catalisadores estudados 109

1. Introdução

As zeólitas pertencem à família conhecida dos aluminossilicatos cristalinos. Possuem a combinação de propriedades como alta área superficial, microporosidade bem definida, alta estabilidade térmica alta acidez, e a capacidade de “confinar” espécies metálicas ativas no interior de seus poros. Também apresentam a propriedade de seletividade de forma, muito utilizada em catálise, o que restringe também o transporte de muitas moléculas para os sítios ativos e dos sítios ativos para fora das zeólitas (MÖLLER e BEIN, 2013).

Atualmente, flexibilidade é a palavra chave de uma refinaria. O processo de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) pode ser considerado como o processo central de uma refinaria e tem demandado diversas modificações nos catalisadores visando à obtenção de produtos com rendimentos e qualidades desejados. Sabe-se que a seleção de um catalisador adequado ao processo é um fator essencial e determinante na distribuição dos produtos de FCC (SEDRAN, 1994).

Além da zeólita Y, outro componente que até hoje é amplamente usado nos catalisadores de FCC, é a zeólita ZSM-5. A ZSM-5 vem sendo utilizada como um aditivo ao catalisador base de FCC, com o objetivo de produzir olefinas leves. As olefinas leves são de grande interesse para a geração de produtos petroquímicos de alto valor agregado (SEDRAN, 1994).

Um dos maiores problemas no FCC em relação ao uso de um catalisador zeolítico é o craqueamento de moléculas volumosas. Os microporos presentes nas zeólitas estão na faixa de (0,25 -1) nm, o que limita a difusão de reagentes e produtos ao longo dos cristais zeolíticos. Essas limitações difusionais além de impedirem o total aproveitamento do volume zeolítico, também diminuem a atividade catalítica e em alguns casos promovem a desativação do catalisador (BONILLA *et al*., 2009).

Na última década, vários esforços foram realizados no sentido de adicionar a dimensão de mesoporos aos materiais zeolíticos. O termo “hierarquia” do sistema poroso (criação de mesoporos) é amplamente usado quando pelo menos um nível de porosidade é adicionado ao sistema de microporos, intrínseco das zeólitas. Na prática essa porosidade adicional, na região dos mesoporos, se encontra na faixa de 2-50 nm (HOLM *et al*., 2011).

O comportamento das zeólitas mesoporosas tem sido amplamente comparado aos materiais mesoporosos do tipo, MCM-41 e SBA-15. O grande problema desses últimos materiais vem do fato de serem menos estáveis em altas temperaturas e alta pressão de vapores e apresentarem acidez limitada, em comparação com as zeólitas (ČEJKA *et al*., 2012).

Sabe-se que a presença dos mesoporos, dos materiais hierarquicamente ordenados facilita consideravelmente a acessibilidade das moléculas aos sítios ativos. A atividade das zeólitas mesoporosas é usualmente superior à das zeólitas convencionais. Além disso, a seletividade em relação aos produtos primários aumenta nas zeólitas mesoporosas, resultante de um tempo de contato menor das moléculas no interior das cavidades zeolíticas. Com isso, as zeólitas mesoporosas geram menos coque, aumentando o tempo de vida do catalisador, em comparação com as zeólitas convencionais (ČEJKA *et al.*, 2012).

A utilização da zeólita Beta no FCC pode ser de grande valia, visto que é uma zeólita a qual possui diversas vantagens em relação à zeólita Y, como por exemplo: favorece menos as reações de transferência de H_2 (menos coque e menos aromáticos) (CORMA *et al*., 1987 e 1988), além de ser uma zeólita com maior propensão de gerar mesoporos através do tratamento alcalino. A geração de mesoporos na zeólita Y realizada através de tratamentos pós-síntese, em geral, resulta em uma amorfização substancial do material (GROEN *et al.*, 2004c; MARTÍNEZ *et al.*, 2013). Com isso, o uso da zeólita Beta com mesoporos surge como uma alternativa em substituição à zeólita Y ou mesmo em conjunto com esta, no catalisador de FCC, com o objetivo principal de aumentar a conversão de fundos (devido a sua alta acessibilidade) gerando maior rendimento em produtos líquidos (gasolina e LCO).

Inserido neste contexto, o objetivo deste trabalho foi gerar uma zeólita Beta mesoporosa (com alta área externa) e com grande preservação de volume de microporos e avaliar esses materiais, cataliticamente, nas condições do FCC. Com base na caracterização físico química dos materiais gerados foi proposto um modelo de formação dos mesoporos na zeólita Beta.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Processo de FCC

O craqueamento catalítico é um processo em leito fluidizado para conversão de destilados de vácuo e resíduo, em gases, frações de gasolina e óleo diesel através de um catalisador ácido (MAXWELL e STORK, 2001).

Em uma unidade de FCC o catalisador circula continuamente entre o *riser* (reator) e o regenerador. O catalisador base da unidade de FCC é a zeólita Y estabilizada dispersa em uma matriz de sílica-alumina. A carga líquida é introduzida na parte inferior do *riser*, onde é vaporizada em temperaturas entre 470 e 540 °C quando em contato com o catalisador quente. A pressão no *riser* varia de 49 a 147 kPa, com o tempo de contato em torno de 1-3 seg. Os vapores do óleo juntamente com o catalisador são arrastados até o topo do *riser*, ocorrendo, nesse percurso, as reações de craqueamento catalítico, as quais são endotérmicas. No topo do *riser*, o catalisador é separado dos produtos, através de ciclones, retificadores aquecidos e é encaminhado para o regenerador, para que o coque formado seja queimado, regenerando o catalisador, para que este retorne ao processo, agindo como um carreador de calor. As reações que ocorrem no regenerador são exotérmicas e a temperatura alcança 700 °C produzindo 20 % de vapor. Os produtos da reação do craqueamento catalítico são enviados para torres de destilação para que ocorra a sua separação em frações de interesse conforme ilustrado n Figura 2.1 (MAXWELL e STORK, 2001; BUCHANAN, 2000).

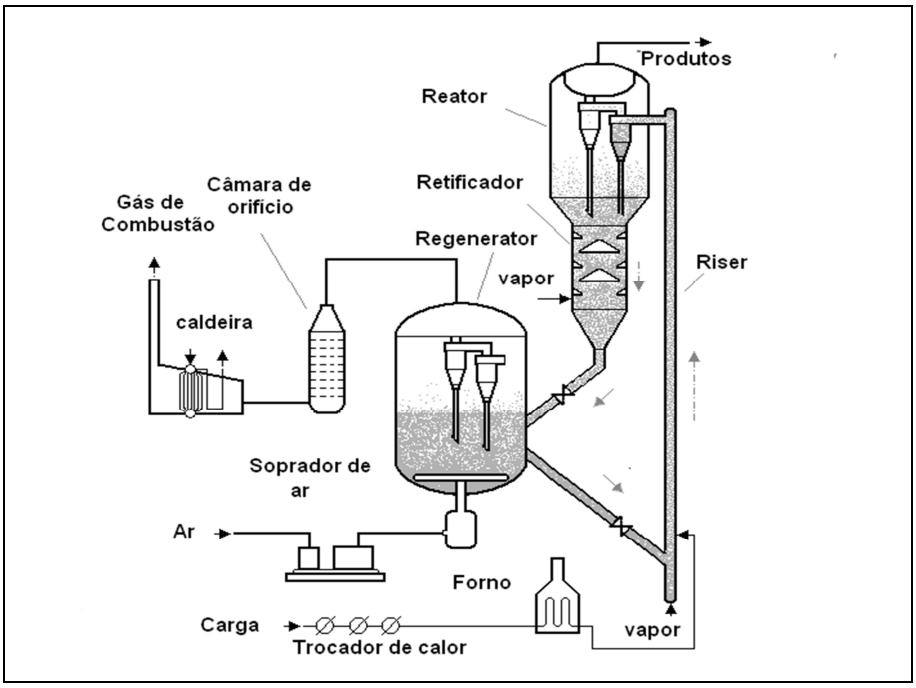


Figura 2.1: Esquema geral do processo de FCC

Em um processo de FCC convencional, os produtos são: o gás combustível, o GLP (gás liquefeito de petróleo), a gasolina, uma fração não convertida e coque. O gás combustível é composto por hidrogênio, metano, etano e eteno. O GLP é formado de propano, propeno, butano, buteno e isobuteno. A gasolina é constituída por olefinas, parafinas, isoparafinas, naftênicos e aromáticos (VENUTO e HABID Jr, 1979).

A fração não convertida pode ser separada em três frações conforme as suas faixas de destilação: a fração mais leve é conhecida como “óleo leve de reciclo” (LCO), normalmente essa fração é adicionada diretamente ao diesel, já que sua faixa de destilação é compatível com esse produto. A fração intermediária é conhecida como “óleo pesado de reciclo” (HCO) e sua faixa de destilação enquadra-se a um óleo combustível enquanto a fração mais pesada, residual, é conhecida como “óleo clarificado”, “óleo decantado” ou “fundos” contendo grande quantidade de núcleos aromáticos policondensados (VENUTO e HABID Jr, 1979).

O coque é composto por cadeias poliméricas de alta massa molar e elevada porcentagem de carbono. Ao se depositarem na superfície de um catalisador, diminuem sua atividade, podendo até desativá-lo completamente (VENUTO e HABID Jr, 1979).

Os gasóleos de vácuo e atmosférico (oriundos da destilação à vácuo e da destilação atmosférica do óleo, respectivamente), são as cargas mais usuais da unidade de FCC. As principais classes de moléculas presentes no gasóleo de vácuo são parafinas, naftênicos e aromáticos. Apesar das olefinas não estarem presentes na carga, elas são geradas durante o craqueamento (CORMA, 2006).

A craqueabilidade da carga é um dos parâmetros mais importantes para a composição dos combustíveis, afetando diretamente sua qualidade, como por exemplo, na octanagem da gasolina e no número de cetano do diesel. Enquanto os aromáticos favorecem a octanagem da gasolina, causam um efeito negativo no número de cetano do diesel (DUPAIN *et al*., 2003a, 2003b).

O objetivo do processo de FCC pode variar bastante de acordo com as demandas sazonais/regionais, como por exemplo: aumento de olefinas leves para insumo da indústria Petroquímica, maximizar gasolina e ou a fração de destilados médios, ora maximizar a qualidade desses produtos líquidos.

2.1.1. Reações que ocorrem no processo de FCC

As reações envolvidas no processo de FCC são craqueamento catalítico e térmico, isomerização, ciclização, transferência de hidrogênio, abertura de anéis, desidrogenação, remoção de heteroátomos, desproporcionamento, condensação e coqueamento (CHRISTENSEN *et al*., 1999).

Craqueamento Catalítico

No caso do craqueamento catalítico, ocorre a conversão através do catalisador, de moléculas alifáticas ou moléculas com substituintes alifáticos em produtos de menor massa molar.

Em geral, para compostos com igual número de carbonos, a taxa de craqueamento decresce na ordem: olefinas ramificadas (i-olefinas) > normal olefinas (n-olefinas) > parafinas ramificadas (i-parafinas) ≈ naftênicos (cicloparafinas) > normal parafinas (n-parafinas) > aromáticos (SCHERZER, 1989).

O mecanismo do craqueamento catalítico dos hidrocarbonetos deve ser visto como um mecanismo primário e em cadeia, o qual envolve a formação de intermediários carbocátions. Os carbocátions incluem tanto íons carbênions (Ex: R_1-CH_2-C^+H-R_2, R1-CH=C^+-R_2) onde o carbono o qual carrega a carga positiva pode ser bi ou tri coordenado e íons carbônions (Ex: R1-CH2-C+H3-R2, R1-CH=C+H2-R2), onde o carbono o qual carrega a carga positiva pode ser tetra ou penta coordenado. A estabilidade dos carbocátions decresce na seguinte ordem: terciário > secundário> primário (SCHERZER, 1989).

Reações envolvendo as olefinas

A formação dos íons carbênions a partir das olefinas se processa facilmente através da adição de próton (vindo de um sítio ácido de Brönsted do catalisador) à dupla ligação carbono-carbono, ocorrendo a formação do íon carbênio adsorvido. O craqueamento desse íon carbênio se processa através do mecanismo de β cisão ou através do mecanismo de protonação do ciclopropano, conforme é ilustrado na Figura 2.2 (DEN HOLLANDER *et al*., 2002).

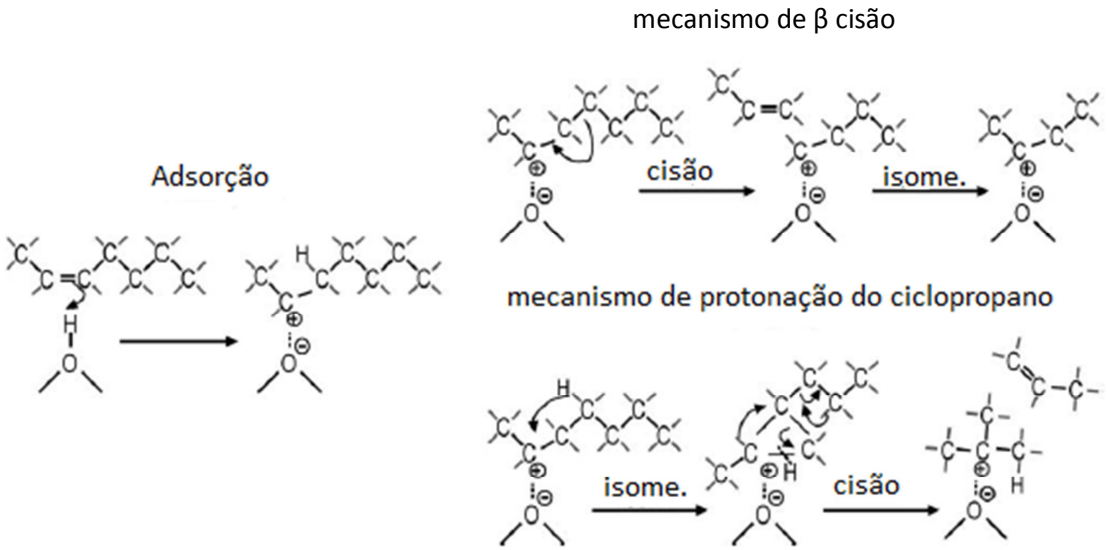


Figura 2.2: Mecanismo de craqueamento proposto utilizando a molécula de n-hepteno. Reprodução com autorização de DEN HOLLANDER *et al*. (2012). Copyright 2012, Elsevier.

As outras reações que podem ocorrer com o íon carbênio adsorvido são:

1. Isomerização para um íon carbênio mais estável, por exemplo, através da migração da metila:

$$R_1\text{-}CH_2\text{-}C^+H\text{-}R_2 \rightarrow R_1\text{-}\underset{\underset{CH_3}{|}}{C^+}\text{-}R_2$$

2. Oligomerização com uma olefina através de uma reação bimolecular, formando um íon carbênio adsorvido maior:

$$R_1\text{-}C^+H\text{-}R_2 + R_3\text{-}CH{=}CH\text{-}R_4 \rightarrow R_1\text{-}\underset{\underset{R_3\text{-}CH_2\text{-}CH\text{-}R_4}{|}}{C^+}\text{-}R_2$$

3. Dessorção e desprotonação para formar uma olefina:

$$R_1\text{-}CH_2\text{-}C^+H\text{-}R_2 \rightarrow R_1\text{-}CH{=}CH\text{-}R_2 + H^+$$

4. Dessorção do íon carbênio com abstração de hidreto de uma parafina para formar uma nova parafina e um novo íon carbênio (reação de transferência de H_2)

$$R_1\text{-}C^+H\text{-}R_2 + R_3\text{-}CH_2\text{-}R_4 \rightarrow R_1\text{-}CH_2\text{-}R_2 + R_3\text{-}C^+H\text{-}R_4$$

5. Dessorção com abstração de hidreto das olefinas (ou moléculas naftênicas) ou do coque (precursor) para formar a parafina e compostos aromáticos (reação de transferência de H_2)

$$R_1\text{-}C^+H\text{-}R_2 + R_3\text{-}HC{=}CH\text{-}R_4 \rightarrow R_1\text{-}CH_2\text{-}R_2 + R_3\text{-}C^+{=}CH\text{-}R_4$$

As reações bimoleculares (2), (4) e (5) podem ocorrer caso o tamanho dos poros do catalisador seja grande o suficiente para acomodar os intermediários reativos, ou podem ocorrer na superfície externa das partículas zeolíticas (DEN HOLLANDER *et al*., 2002).

No caso de zeólitas de poros pequenos, como no caso da ZSM-5 (0,53 nm x 0,56 nm) as reações de craqueamento envolvendo olefinas com número de carbono maior que 7 (C7+)

estão restritas somente as reações de β cisão, onde parte da molécula pode entrar nos poros da zeólita, ser adsorvida e craquear em olefinas menores e depois ocorrer a dessorção dessas moléculas. Como exemplo é citado a reação do n-hepteno com ZSM-5. Um dos possíveis mecanismos propostos está representado na Figura 2.3. O íon carbênio C7 adsorvido é craqueado em propeno e um íon carbênio C4. Este íon C4 pode ser dessorvido como buteno ou ser craqueado em duas moléculas de eteno (DEN HOLLANDER *et al*., 2002).

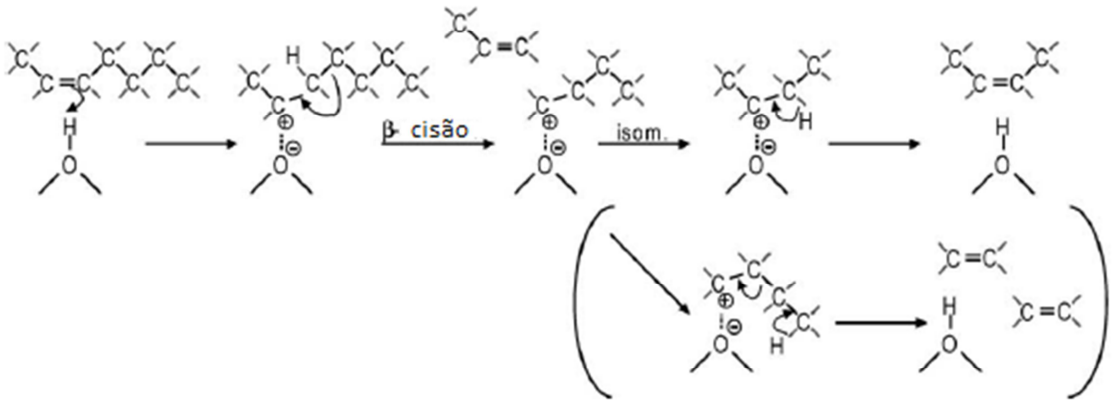


Figura 2.3: Mecanismo de craqueamento monomolecular envolvendo a ZSM-5. Reprodução com autorização de DEN HOLLANDER *et al*. (2002). Copyright 2002, Elsevier.

Já no caso de zeólitas de poros maiores, como por exemplo, a zeólita Y (0,74 nm), os íons C4 carbênios adsorvidos, além de poderem fazer as mesmas reações já citadas com a ZSM-5, podem também oligomerizar com uma nova molécula de hepteno, por exemplo, e formar um íon carbênio C11, o qual pode craquear gerando hexeno e um íon carbênio C5 adsorvido, que também pode oligomerizar com uma nova olefina e assim por diante. Esse mecanismo bimolecular está descrito na Figura 2.4 (DEN HOLLANDER *et al*., 2002).

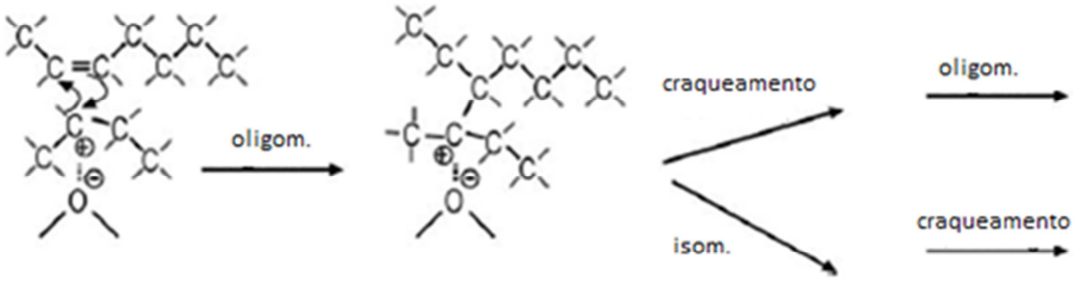


Figura 2.4: Mecanismo de craqueamento bimolecular que pode ocorrer na zeólita Y juntamente com o mecanismo monomolecular. Reprodução com autorização de DEN HOLLANDER *et al*. (2002). Copyright 2002, Elsevier.

Reações envolvendo as parafinas

Comparando com as olefinas, as parafinas são menos reativas ao craqueamento devido a maior dificuldade na formação dos íons carbênios. A formação dos íons carbênios requer a abstração do íon hidreto. Isso pode ocorrer através dos sítios ácidos de Lewis ou via íons carbênios adsorvidos os quais podem reagir com as parafinas através de um mecanismo bimolecular. Esse último mecanismo só deve ocorrer se os poros do catalisador forem suficientemente largos para acomodarem o estado de transição (DEN HOLLANDER *et al*., 2002).

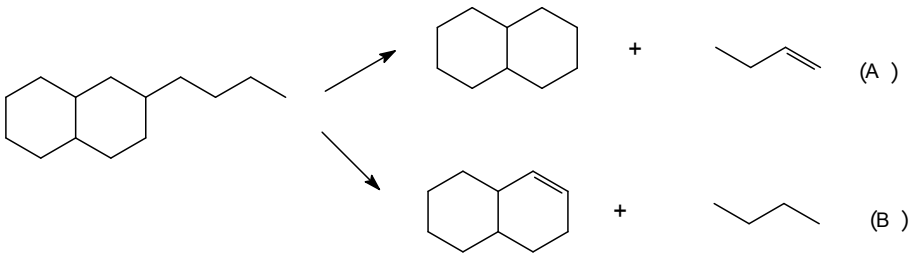
Para as parafinas o mecanismo mais aceito é o bimolecular a partir dos íons carbênios formados facilmente pelas olefinas. Na ausência das olefinas é proposto um mecanismo não muito provável de ocorrer, a partir da ativação das parafinas. Esse mecanismo somente é favorecido em altas temperaturas, baixas pressões de hidrocarbonetos e baixas conversões de parafinas. Ocorre através da reação da parafina com o próton do sítio ácido de Brönsted resultando em um íon carbônium adsorvido. Esse íon é craqueado a um íon carbênio adsorvido e hidrogênio ou uma olefina pequena. A formação de um íon carbônium requer um estado de transição energeticamente desfavorável e apresenta uma elevada energia de ativação (DEN HOLLANDER *et al*., 2002).

Reações envolvendo as moléculas naftênicas

Os compostos naftênicos, componentes típicos das cargas de FCC incluem espécies de múltiplos anéis, em geral com substituintes alquílicos (CHRISTENSEN *et al.*, 1999).

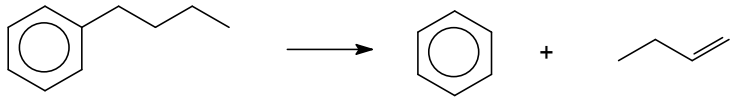
A cadeia lateral dos aromáticos e moléculas naftênicas craqueiam de acordo com diferentes mecanismos (CHRISTENSEN et al., 1999).

Os alquil-naftênicos podem seguir duas rotas:



Na primeira (A) ocorre a formação de uma olefina e um naftênico, enquanto na segunda (B) ocorre a formação de uma parafina e de uma cicloolefina.

Já no caso dos alquil-benzenos, o craqueamento se processa predominantemente via desalquilação do substituinte do anel aromático:



Craqueamento Térmico

As reações de craqueamento térmico se processam independentemente da via catalítica, e ocorre através de reações de radicais livres, resultando na formação de produtos muito distintos dos gerados no craqueamento catalítico (CHRISTENSEN *et al*., 1999).

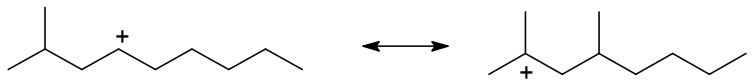
Devido as suas altas energias de ativação comparadas com as das reações catalíticas, as reações de craqueamento térmico somente são relevantes em áreas de temperatura extremamente elevadas e ou em locais onde o tempo de contato seja muito grande (área pós-*riser*) (CHRISTENSEN *et al*., 1999).

Isomerização

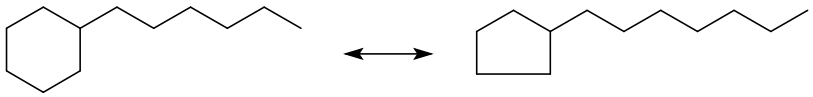
As reações de isomerização no processo de FCC incluem todas as reações que convertem parafinas, olefinas, di-olefinas e moléculas naftênicas de 1 anel em isômeros estruturais. Todas essas reações são consideradas reversíveis (CHRISTENSEN *et al*., 1999).

Admite-se que as taxas de reações de isomerização de olefinas sejam similares às das parafinas, apesar de em geral serem mais elevadas.

O esquema a seguir representa uma típica reação de isomerização envolvendo um carbocátion alifático:

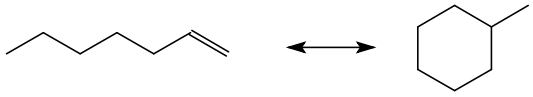


A isomerização entre anéis naftênicos de 5 e 6 membros e cicloolefinas também pode ocorrer e é representada de acordo com a seguinte reação:



Ciclização

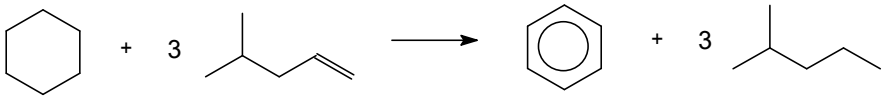
As olefinas podem ciclizarem de forma reversível gerando um anel naftênico, como exemplificado a seguir (CHRISTENSEN *et al*., 1999):



Transferência de hidrogênio

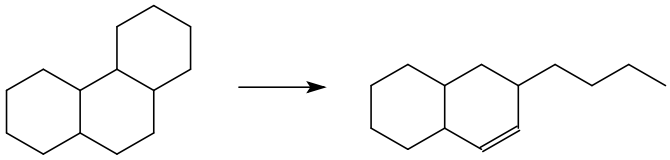
O termo transferência de hidrogênio é usado para descrever uma importante grande gama de reações que ocorrem no processo de FCC. Toda reação de transferência de hidrogênio envolve uma molécula rica em hidrogênio a qual reage transferindo o átomo de hidrogênio para uma molécula mais deficiente em hidrogênio (CHRISTENSEN *et al*., 1999).

O exemplo clássico de transferência de hidrogênio é a reação entre os cicloexanos (presentes na gasolina) com as olefinas, formando aromáticos e parafinas, essa é a reação mais importante na química das moléculas aromáticas e naftênicas (CHRISTENSEN *et al*., 1999).



Abertura de anéis

A abertura de anéis naftênicos é uma reação essencial no processo de melhoramento dos fundos (fração mais pesada do FCC). Múltiplos anéis naftênicos e cicloolefinas podem participar desse tipo de reação, segundo o seguinte esquema (CHRISTENSEN *et al*., 1999):



Reações similares podem ocorrer com moléculas nafteno-aromáticas e moléculas contendo heteroátomos.

Desidrogenação

Em geral, os catalisadores de FCC acumulam metais contaminantes como: níquel, vanádio, ferro, durante o processamento do gasóleo. Esses metais, particularmente o níquel catalisam reações de desidrogenação nas condições de FCC, formando hidrogênio e coque (CHRISTENSEN *et al*., 1999).

Remoção de heteroátomos

A remoção de heteroátomos como dessulfurização e desnitrogenação são reações importantes no FCC. A extensão dessas reações vai depender do tipo de moléculas de enxofre e nitrogênio presentes na carga (CHRISTENSEN *et al*., 1999).

Desproporcionamento

Um dos exemplos da reação de desproporcionamento que ocorre no FCC é a inter-reação entre olefinas C_2-C_6 para formarem outras olefinas C_2-C_6 (CHRISTENSEN *et al*., 1999).

Condensação e Coqueamento

Uma característica peculiar do processo de FCC é que depósitos carbonáceos (coque) são formados rapidamente em paralelo com a maior parte das outras reações já descritas no processo de FCC. Existe um claro incremento na taxa de coqueamento com o número de anéis aromáticos e alquil substituídos presentes na carga (CHRISTENSEN *et al*., 1999).

As reações de condensação sucessivas vão dar origem ao coque a partir de moléculas aromáticas de baixa massa molar que reagem com outros aromáticos (CHRISTENSEN *et al*., 1999).

2.1.2. O catalisador de FCC

O catalisador de FCC é um sistema complexo, em que o componente ativo é tipicamente a zeólita Y (ácida) associada a um óxido inorgânico como a alumina ou a sílica-alumina (matriz), um ligante (Figura 2.5).

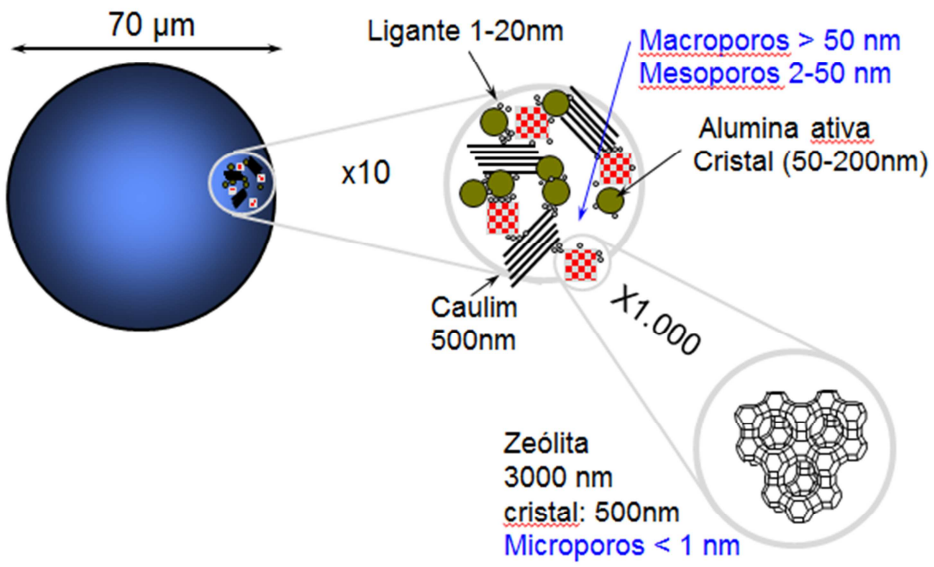


Figura 2.5: Esquema do catalisador de FCC (Fonte: MORGADO, E. Curso Funcional de Craqueamento Catalítico- Módulo 1, Outubro (2007)-PETROBRAS/CENPES).

A matriz ativa possui poros grandes e é responsável pelo pré-craqueamento das moléculas maiores presentes nas frações mais pesadas, podendo fornecer ao catalisador uma maior tolerância aos metais (venenos). Apresenta também uma matriz inerte, como o caulim.

O ligante pode ser a alumina ou sílica-alumina. Ambos, o ligante e a matriz inerte são usados principalmente para fornecer resistência mecânica e densidade adequada ao catalisador de FCC.

O contato do catalisador com vapor d´água em altas temperaturas, principalmente no regenerador da unidade de FCC, provoca uma desativação irreversível: ocorre a desaluminização da estrutura zeolítica, aumento da razão Si/Al, perda de sítios ativos, área externa e sua distribuição de poros é modificada. A desativação é rápida nas primeiras horas de operação da unidade. Os metais contaminantes (principalmente Ni e V) também contribuem para a destruição da estrutura cristalina da zeólita. Com todo esse tipo de desativação que o catalisador é submetido na unidade, torna-se necessário a adição de catalisador fresco à unidade. Depois de sucessivos ciclos de reação-regeneração dentro da unidade, as partículas do catalisador alcançam o chamado "estágio de equilíbrio" e esse catalisador é denominado de catalisador de equilíbrio (E-cat), representando as propriedades médias do catalisador de operação (SEDRAN, 1994).

Além do catalisador principal do FCC, ainda existem componentes que podem ser acrescentados para compor o sistema catalítico, designados de aditivos. Estes são normalmente utilizados para melhorarem o seu desempenho. Por exemplo, a ZSM-5 é o componente ativo do aditivo clássico mais usado nos catalisadores de FCC, com o intuito de aumentar o rendimento de GLP e de olefinas leves. As olefinas leves são de grande interesse para a geração de produtos petroquímicos de alto valor agregado (ROSSINI, 2003).

A zeólita Y tem uma estrutura do tipo faujasita (FAU); cadeias sodalitas conectadas tetraedricamente. A sua estrutura de poros é tridimensional e a dimensão dos poros é determinada por anéis de 12 átomos de oxigênio, de 0,74 nm. É incorporada ao catalisador de FCC na forma ultra-estável (USY), que é obtida a partir da forma sódica precursora (NaY) por troca iônica (troca de íons Na^+ por cátions, por prótons, ou por ambos) e por desaluminização hidrotérmica. Esta última reduz o teor de alumínio da rede cristalina e as dimensões da cela unitária. A zeólita Y começou a ser introduzida no craqueamento catalítico a partir de 1960, em substituição à sílica-alumina, com o intuito de aumentar o rendimento de gasolina, já que promove com facilidade reações bimoleculares de transferência de hidrogênio, gerando a maior parte das parafinas da gasolina, consequentemente aumentando o rendimento desta fração (BUCHANAN, 2000; DEGNAN *et al.*, 2000; DEN HOLLANDER *et al*., 2002).

A zeólita ZSM-5 é um aluminossilicato cristalino, microporoso com tamanho de poros, determinado por anéis de dez átomos de oxigênio (menor do que a zeólita Y). Sua estrutura é tridimensional e é formada por dois tipos distintos de poros: canais retos com dimensões de 0,53 nm x 0,56 nm interligados por canais sinuosos de 0,51 nm x 0,55 nm. Foi sintetizada pela primeira vez em 1965 por Landolt e Argauer da *Mobil Oil Corporation*, desde então essa zeólita vem ganhando cada vez mais importância em diversas reações industriais, principalmente por possuir estrutura específica, com baixo teor de alumínio, e propriedades especiais de seletividade de forma (DEGNAN *et al.*, 2000; DEN HOLLANDER *et al.*, 2002; TYNJÄLÄ e PAKKANEN, 1996; WU *et al.*, 2005).

A primeira aplicação da zeólita ZSM-5 nos catalisadores de FCC foi por volta de 1983 com o objetivo de melhorar a qualidade da gasolina com o aumento da octanagem. Esse aumento da octanagem era acompanhado pela diminuição no rendimento de gasolina com o aumento no rendimento de olefinas leves (olefinas com menos de 5 átomos de carbono). O aumento da octanagem provocado pelo uso da ZSM-5, como aditivo, ocorre principalmente pela concentração de aromáticos na gasolina (DEN HOLLANDER *et al.*, 2002; LIU *et al.*, 2004).

A estrutura das zeólitas ZSM-5 (MFI) e Y (FAU) está representada na Figura 2.6.

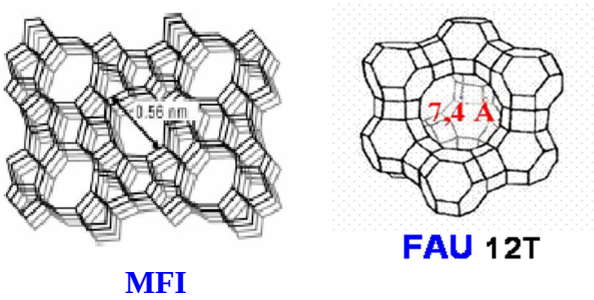


Figura 2.6: Estrutura das zeólitas: ZSM-5 (MFI) e Y (FAU). Reprodução com autorização de DEN HOLLANDER *et al.* (2002). Copyright 2002, Elsevier.

2.2. Zeólita Beta

A zeólita Beta pertence a uma família complexa de 2 polimorfos (A e B), e é caracterizada por um sistema tridimensional de canais formado por microporos com anéis de 12 membros. Possui dois canais de 0,72 x 0,62 nm (poros grandes) e um de 0,55 nm, (o que confere a estrutura certa seletividade de forma) (Figura 2.7) (BONETTO *et al.*, 1992; HIGGINS *et al.*, 1988).

A primeira publicação acerca da estrutura da zeólita Beta foi em 1988 causando grande interesse aos pesquisadores principalmente por ser um material de alta acidez e um sistema peculiar de poros (OMEGA *et al.*, 2004).

A zeólita Beta tem vantagem sobre a zeólita Y, uma vez que possui uma menor capacidade para as reações de transferência de hidrogênio (zeólitas comparadas com razão Si/Al similares) além de poder ser sintetizada em uma ampla faixa de razão Si/Al (de 5 a 100) enquanto a zeólita Y só pode ser sintetizada na razão Si/Al de até 2,8. Por outro lado, a zeólita Beta é menos ativa no craqueamento do gasóleo de vácuo (carga típica de FCC) e gera mais coque do que a zeólita Y (BONETTO *et al.*, 1992; CORMA *et al.*, 1987 e 1988). A introdução de mesoporosidade na zeólita Beta também pode contribuir para aumentar sua atividade, como também diminuir a formação de coque através de reação secundária.

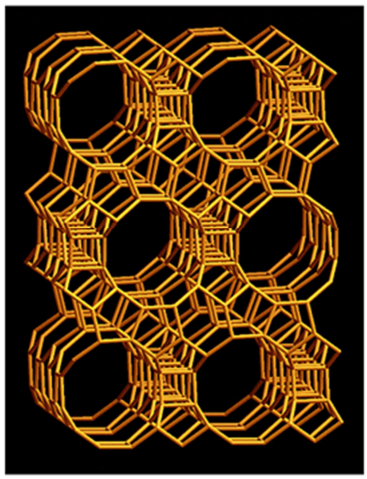


Figura 2.7: Estrutura da zeólita Beta referente ao plano [100] (Fonte: www.iza-structure.org/databases)

2.3. Métodos para criação de mesoporos em zeólitas

A obtenção de estruturas hierarquizadas pode ser abordada segundo duas categorias: via tratamento pós-síntese (*top-down*) ou diretamente na síntese (*bottom-down*) (ZHANG e OSTRAT, 2016).

Dentre os tratamentos pós-síntese, a desaluminização e a dessilicação representam os métodos mais utilizados, dessa abordagem. Já a síntese para a construção de zeólitas hierarquizadas muitas vezes envolve rotas com uso de direcionadores orgânicos (ZHANG e OSTRAT, 2016)

No apêndice 1 está descrito um pequeno levantamento bibliográfico sobre métodos de síntese para gerar mesoporos.

2.3.1 Tratamento pós-síntese via desaluminização

Originalmente os tratamentos de desaluminização eram realizados com o intuito de controlar a força e concentração dos sítios ácidos através do aumento da relação de Si/Al de zeólitas contendo baixas concentrações de Si (CHAL *et al.*, 2011).

A desaluminização pode ser conduzida através de várias metodologias, como por exemplo: tratamento térmico, tratamento hidrotérmico *steaming*, lixiviação ácida, ou tratamentos químicos (CHAL *et al.*, 2011).

<u>Tratamento térmico</u>

O tratamento térmico pode ser uma calcinação pós-síntese em zeólitas ou pode ser um método utilizado com o intuito de gerar mesoporosidade em zeólitas.

No caso de ser utilizado como um método pós-síntese é empregado principalmente em zeólitas que são sintetizadas com direcionadores orgânicos, para a geração de zeólitas estáveis. Dependendo das condições de calcinação e do tipo de zeólita, parte dos átomos de Al pode ser removida da rede para formar o alumínio extrarede (Al_{EFAL}). Nesse caso não há mudanças no SAR químico (razão molar SiO_2/Al_2O_3), já que as espécies de alumínio permanecem nos canais zeolíticos, somente ocorrendo mudanças no SAR de rede (MÜLLER *et al.*, 2000).

Já no caso de ser um método utilizado com o intuito de geração de mesoporosidade em zeólita, pode-se destacar alguns trabalhos reportados na literatura como, por exemplo, o de Zhang *et al.* (2003) com a ZSM-5. As condições experimentais adotadas pelos referidos autores estão descritas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Efeito nas propriedades texturais da ZSM-5 depois do tratamento térmico

SAR	**Condições experimentais**		**Efeito A_{ext} [a], V_{meso} [b] e V_{mic} [c]**		
	Temp. (°C)	**Tempo (h)**	**A_{ext}**	**V_{meso}**	**Retenção V_{mic} (%)**
100	950-1100	(2-7)	Aumento de 5 vezes em relação a amostra precursora	Aumento de 3 vezes em relação à amostra precursora	88
38	1000	3	Aumento de 4 vezes em relação a amostra precursora	Aumento de 4 vezes em relação à amostra precursora	87

[a]A_{ext} = área externa; [b]V_{meso}= Volume de mesoporos ; [c] V_{mic} = Volume de microporos

Os resultados mostraram que a estrutura da ZSM-5 é destruída parcialmente sob altas temperaturas, levando a uma leve redução na área BET e no volume de microporos (V_{mic}), porém houve um aumento significativo na área externa (A_{ext}) e volume de mesoporos (V_{meso}). A condição de teste de 1000 °C e 7 horas de reação na ZSM-5, com SAR de 100, foi a condição que mais favoreceu a formação de mesoporos preservando ainda 88% do volume de microporos.

Aumentando ainda mais a temperatura houve uma drástica redução no V_{mic}, indicando que foi uma condição muito severa. O tratamento na ZSM-5 (SAR 38) produziu o mesmo efeito que na ZSM-5 com SAR 100, houve formação de mesoporos através do tratamento térmico a 1000 °C preservando 87% do V_{mic}.

Tratamento hidrotérmico

O tratamento hidrotérmico normalmente é realizado em temperaturas acima de 500 °C na presença de vapor d´água, e a zeólita é utilizada na forma amoniacal ou ácida. Nesse caso, o vapor d´água provoca um grande aumento na mobilidade das espécies de Si e Al dentro dos cristais zeolíticos. O Al é deslocado da rede zeolítica através da hidrólise da ligação Si-O-Al causando a amorfização da rede zeolítica e criação de mesoporos, com a formação de grupos silanóis (Si-OH) (MORENO e PONCELET, 1997).

Um exemplo típico da utilização do tratamento hidrotérmico é na formação da zeólita Y ultra estável (USY). Após a remoção do Al da rede da zeólita, são criados defeitos que em grande parte são ocupados por átomos de Si os quais migram a partir de porções colapsadas do cristal. A troca do Al pelo Si na zeólita gera uma zeólita Y de dimensões de cela unitária menor do que a de partida (24,56 Å) e com maior estabilidade hidrotérmica (BAYERLEIN *et al.*, 1997).

O tratamento hidrotérmico, apesar de formar mesoporos, possui algumas desvantagens como:

- A cristalinidade diminui com a severidade do tratamento levando a um decréscimo na fase ativa;
- Parte dos microporos e mesoporos é preenchida com fragmentos amorfos resultando em um bloqueio parcial dos sítios ativos;
- Os mesoporos formados são predominantemente cavidades dentro dos cristais zeolíticos, não havendo conexão entre a superfície externa e o interior do cristal, contribuindo pouco para diminuir o problema de difusividade de moléculas volumosas;
- A desaluminização através desse tratamento é limitada pela composição química da zeólita de origem (VAN DONK *et al.*, 2003; JANSSEN *et al.*, 2002).

Lixiviação ácida

Um dos principais objetivos do uso de ácidos é a remoção do material amorfo contendo espécies de Al e Si que é criado ou durante o tratamento hidrotérmico ou durante outros processos de criação direta de mesoporos. Essas espécies amorfas podem ocupar alguns defeitos na rede zeolítica, obstruindo alguns mesoporos formados durante os tratamentos de calcinação ou hidrotérmico. Com isso, muitas vezes torna-se necessário a realização de um tratamento ácido para remover esse Al_{EFAL} presente nas cavidades da zeólita, através da formação de oxo-ânions solúveis (RIBEIRO CARROTT *et al.*, 2005; GIUDICI *et al.*, 2000; O'DONOVAN *et al.*, 1995).

O tratamento ácido também pode ser utilizado com o intuito de se criar mesoporos (sem a presença de vapor). Nesse caso são utilizados ácidos inorgânicos fortes com o objetivo de remover o Al da rede (desaluminizar). A natureza do ácido empregado influencia fortemente na estrutura mesoporosa final. Um dos grandes problemas do tratamento com ácidos para formar mesoporos é que o SAR aumenta resultando na perda de sítios ácidos de Brönsted. A desaluminização é mais eficiente em zeólitas que possuem alto conteúdo de Al (baixo valor de SAR), como por exemplo, as zeólitas Y e mordenita (VAN DONK *et al.*, 2003; GROEN *et al.*, 2004a; GIUDICI *et al.*, 2000; MÜLLER *et al.*, 2000).

Tratamentos Químicos

Usualmente a desaluminização através de tratamentos químicos envolve ou a utilização de agentes quelantes como o ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) ou agentes químicos capazes de substituírem isomorficamente o Al pelo Si, como no caso do hexafluorsilicato de amônio (AFS) ou tetracloreto de silício (MÜLLER *et al.*, 2000; KERR *et al.*, 1994; CHAUVIN *et al.*, 1990; BEYER e BELENYKAJA, 1980).

No caso do tratamento com AFS, este demonstrou pouca eficácia em termos de formação de mesoporos na zeólita Y. Quando utilizado de forma branda ocorre o depósito de Si dentro da estrutura porosa e na superfície, causando o decréscimo da área externa e do V_{mic} da zeólita. No caso da utilização do tratamento em condições mais severas ocorre uma considerável degradação estrutural provocando seu colapso devido à rápida extração do Al da rede (RIBEIRO CARROTT *et al.*, 2005; LÓPEZ-FONSECA *et al.*, 2002).

O tratamento com o tetracloreto de silício age através da substituição direta do Al pelo Si na rede da zeólita. No caso da zeólita Y, sabe-se que esse tratamento gera uma pequena mesoporosidade preservando grande parte do V_{mic}. Também é possível através desse tratamento se obter zeólitas desaluminizadas sem a presença dos mesoporos, devido ao efeito de diminuição dos defeitos gerados pelo tetracloreto de silício (CORMA e NAVARRO, 2002; GOYVAERTS *et al.*, 1991).

2.3.2 Tratamento pós-síntese via dessilicação

A dessilicação consiste em um método de extração seletiva de átomos de Si da rede zeolítica. Em trabalhos antigos, por exemplo, nos anos 1960s foram reportados estudos abordando a hidrólise seletiva do Si-O-Si. Pode-se destacar o trabalho realizado por Young e Linda (1967) onde estudaram o tratamento cáustico diluído da zeólita mordenita (MOR). Foi observado que a dessilicação aumentou a capacidade adsortiva da zeólita, porém ainda pouco se conhece a respeito desse mecanismo.

Dessilicação na ZSM-5

O estudo da geração de mesoporos na zeólita ZSM-5 através da dessilicação já foi amplamente estudado na literatura, conforme reportado nesse trabalho. A variação de diversos parâmetros como: temperatura, tempo reacional, razão de Si/Al, tamanho de cristais, tamanho de partículas, % sólido (g/mL de solução), tipo de base, concentração de base e combinação de tratamentos (ex: hidrotérmico seguido alcalino e vice e versa) possibilitou um melhor entendimento do mecanismo de formação desses mesoporos na ZSM-5, servindo de base para o estudo da formação de mesoporos em outras zeólitas.

Le Van Mao *et al.* (1997) foram os primeiros a estudarem a dessilicação da zeólita ZSM-5 de razão Si/Al = 19,5. Foi utilizado uma solução aquosa de 0,8M de Na_2CO_3 e 0,01M de NaOH. Eles observaram que a ZSM-5 após o tratamento apresentou um sistema homogêneo de poros com cerca de 0,56 nm de diâmetro de poros com uma alta capacidade como trocador de íons.

A Tabela 2.2 apresenta um resumo dos principais trabalhos reportados na literatura envolvendo o tratamento alcalino da ZSM-5, descrevendo as condições experimentais, os parâmetros avaliados e os principais resultados.

Tabela 2.2 Condições experimentais do tratamento alcalino para a ZSM-5, parâmetros avaliados e principais resultados referentes aos trabalhos da literatura

Condições experimentais							
Razão Si/Al	**Sólido (%)**	**Conc. OH (M)**	**Temp. (°C)**	**Tempo (min)**	**Parâmetros Avaliados**	**Principais Resultados**	**REF.**
19,7	1,3	0,05-0,2	65-80	5-300	-Conc. da base -Temperatura -Tempo reacional	A_{ext}: aumento 17 vezes; Retenção V_{mic} = 72%	Ogura *et al.* (2001)
37	3,3	0,2	35-85	15-120	-Temperatura -Tempo reacional	A_{ext}: aumento 6 vezes; Retenção V_{mic} = 76%	Groen *et al.* (2004a)
15 e 35	3,3	0,2	65	30	Acidez	Preservação da acidez	Groen *et al.* (2005a)
15-1000	3,3	0,2	65 e 85	30	Efeito da razão Si/Al	Faixa ótima de Si/Al 25-50	Groen *et al.* (2004b)
40	3,3	0,2	65 e 85	30	Efeito do tamanho do cristal	Cristais < ou = 3 μm	Groen *et al.*(2005b e 2007a)
30	3,3 e 0,66	0,2	65	120	-Tipo de base utilizada -Concentração de sólidos (%)	-NaOH melhor base - 3,3% sólido: melhor condição	Groen *et al.* (2007b)
35	3,3	0,2	65	30	Combinação de pós tratamentos	Melhor condição: tratamento alcalino seguido do tratamento hidrotérmico	Groen *et al.* (2005a)

Efeitos do tempo reacional e da temperatura

Ogura *et al.* (2001) avaliaram os efeitos da temperatura, concentração da base e tempo reacional no tratamento alcalino da ZSM-5 (Tabela 2.2). O melhor resultado foi obtido empregando 0,2M de NaOH na temperatura de 80 °C por 300 min. Com essa condição alcançou-se um diâmetro médio de mesoporos em torno de 4 nm, uma área de mesoporos 17 vezes maior que da referência, e uma retenção de 72% no V_{mic}. Um dos problemas encontrados durante o tratamento alcalino com a ZSM-5 foi a precipitação de espécies de Si na superfície dos cristais da ZSM-5, formando uma camada amorfa de sílica, causando o bloqueio de poros.

Apesar dessa desvantagem o sucesso desse método foi posteriormente confirmado e amplamente difundido na literatura.

Groen *et al.* (2004a) também avaliaram os efeitos do tempo reacional e da temperatura na criação de mesoporos na ZSM-5. O objetivo desse estudo foi otimizar as condições do tratamento alcalino para gerarem mesoporos na ZSM-5 preservando ao máximo sua microporosidade. As condições experimentais, descritas na Tabela 2.2, foram bem distintas das estudadas por Ogura *et al*. (2001). As condições ótimas observadas para gerarem mesoporos na ZSM-5 foram: 30 min e 65 °C, onde a área externa da ZSM-5 alcançou o valor de 250 m^2/g, aumentando cerca de seis vezes em relação à amostra não tratada, e a retenção de V_{mic} foi de 76%. O aumento da temperatura para valores acima de 65 °C não contribuiu para o aumento da área externa (valores menores que 250 m^2/g) e causou maior perda de V_{mic}. O mesmo ocorreu como tempo reacional: valores maiores que 30 min diminuíram a área externa (em comparação com o máximo de 250 m^2/g alcançado) e nesse caso, manteve-se a mesma retenção de V_{mic} apresentada após 30 min de reação (76%).

A análise da solução obtida com o tratamento alcalino pela técnica de espectroscopia de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) mostrou que o Si se dissolve preferencialmente ao Al. Essa dissolução aumenta com o tempo reacional e com a temperatura causando, consequentemente, uma diminuição da razão Si/Al do material tratado. O fato de que o Al é mais difícil de ser extraído pode ser explicado pela carga negativa associada ao Al tetraédrico da rede zeolítica, o qual atua como um “escudo” evitando a extração do Al pela hidrólise da ligação Si-O-Al pelo OH^- (GROEN *et al*., 2004a).

A redução do V_{mic} observada durante o tratamento alcalino não é necessariamente o resultado de um decréscimo na cristalinidade ou bloqueio dos microporos, mas deriva de "domínios" menores de zeólitas presentes após a dessilicação. Esses "domínios" possuem mais tetraedros na superfície externa, os quais não contribuem na formação dos microporos. Os autores também observaram após o tratamento alcalino, através da distribuição de poros por BJH, um diâmetro médio de poros na ZSM-5 em torno de 10 nm (GROEN *et al*., 2006; GROEN *et al*., 2004a).

Efeito da acidez

O estudo da acidez após o tratamento alcalino na ZSM-5 também foi reportado por Groen *et al.* (2005a). As condições usadas no tratamento alcalino realizado na ZSM-5 estão descritas na Tabela 2.2. Em relação à acidez da amostra tratada, houve uma preservação no número de sítios ácidos de Brönsted. À medida que o Si é removido da rede, a relação Si/Al diminui e a quantidade de Al por unidade de massa aumenta, esse Al, conforme foi analisado por RMN de ^{27}Al estava praticamente em sua totalidade na configuração tetraédrica. A preservação da acidez de Brönsted, comparando a amostra tratada com a não tratada, também foi confirmada através das análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (pela banda de 3610 cm^{-1}) e pela análise de dessorção de amônia à temperatura programada (DTP-NH_3).

Efeito da razão Si/Al

Groen *et al.* (2004b, 2006) também estudaram o efeito da razão Si/Al no mecanismo de dessilicação nas zeólitas MFI. As condições do tratamento alcalino utilizadas na ZSM-5 estão listadas na Tabela 2.2. Os autores mostraram que a presença de altas concentrações de Al na rede da zeólita (Si/Al < 20) dificulta a extração do Si e com isso, limita a formação dos mesoporos, enquanto o baixo conteúdo de Al (Si/Al > 50) induz ao efeito oposto, isto é, ocorre uma excessiva e não seletiva dissolução do Si, levando a criação de poros muito largos. Apesar de esses poros grandes contribuírem para o volume de poros, suas contribuições para a área externa de mesoporos é muito menor do que os poros de menor tamanho. Com isso, conclui-se que a razão Si/Al entre 25-50 é uma faixa "ótima" que permite regular a extensão da extração do Si, gerando porosidade de forma controlada na faixa de 5-20 nm (Figura 2.8).

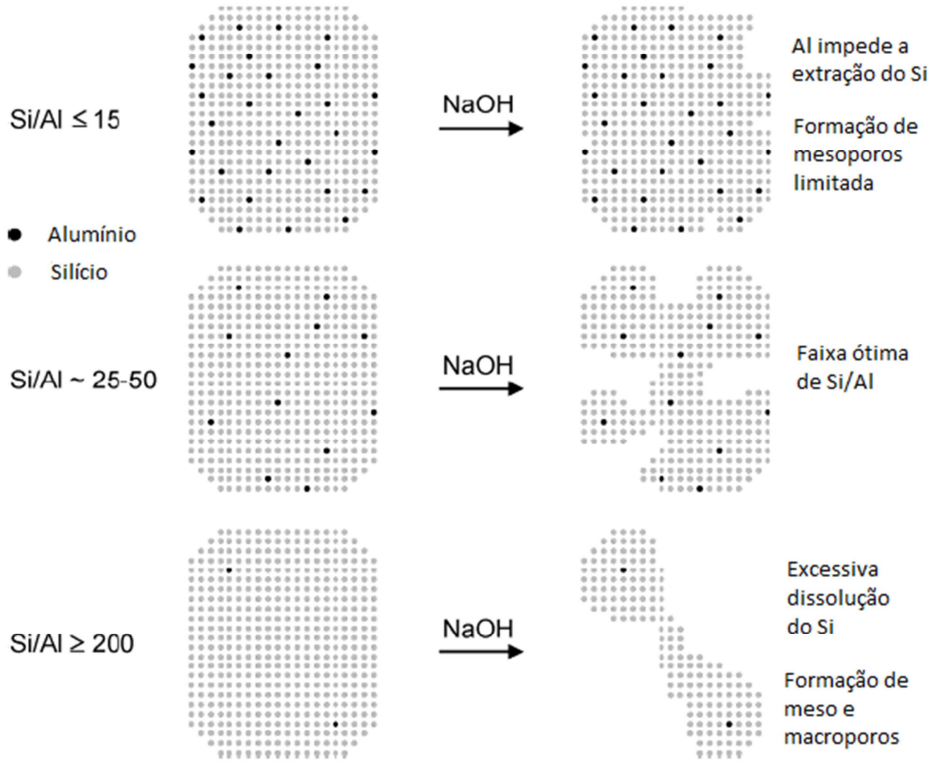


Figura 2.8: Representação esquemática simplificada da influência da concentração de Al no tratamento de dessilicação com solução de NaOH nas zeólitas MFI, associado ao mecanismo de formação de poros (GROEN *et al*., 2004b).

Influência do tamanho do cristal da zeólita

A influência do tamanho do cristal da zeólita ZSM-5 também foi estudada por Groen *et al*. (2005b). A ZSM-5 foi sintetizada com três tamanhos de cristal: 3, 20 e 60 μm. As condições do tratamento alcalino utilizadas estão listadas na Tabela 2.2. A amostra com tamanho de 3 μm de cristal alcançou o valor de 235 m^2/g de área externa após o tratamento, enquanto a amostra original apresentava somente 15 m^2/g de área externa. Para as amostras com tamanho de cristal maior que 20 μm não foi constatado aumento da área externa, após o tratamento alcalino. Os autores indicam que as grandes partículas de cristal devem ser não homogêneas dificultando com isso, a formação dos mesoporos. Segundo Dessau *et al*. (1992), a presença de um gradiente de concentração de Al ao longo do cristal faz com que a superfície

externa do cristal seja mais rica em Al, principalmente no caso dos cristais grandes, tornando o material menos susceptível à dessilicação.

Assim, posteriormente Groen *et al.* (2007a) estudaram o tratamento alcalino na ZSM-5 com tamanho de cristais de 17 μm (síntese baseada na metodologia de Althoff *et al*. (1993)), empregando as mesmas condições experimentais e SAR. O objetivo dos autores foi criar mesoporos em cristais zeolíticos com tamanho e distribuição uniformes de Al (o que foi constatado através da técnica de microscopia eletrônica de varredura com espectrometria de energia dispersiva de raios X (MEV-EDX)). Após o tratamento alcalino a caracterização textural mostrou que os mesoporos criados ficaram em torno de 10 nm e apresentaram uma área externa de 120 m^2/g (amostra original apresentava 5 m^2/g), a retenção de microporos ficou em torno de 86%, preservando a cristalinidade do material. Nesse estudo também foi determinada a difusividade do neo-pentano nas amostras tratadas e foi verificado que com as amostras não tratadas foi necessário 120 min para detectar 50% do neo-pentano liberado, enquanto com as amostras tratadas foram necessários apenas 2 minutos para detecção da mesma concentração de neo-pentano. A partir desses resultados os autores concluíram que pelo fato dos cristais de ZSM-5 apresentarem uma distribuição homogênea do Al ao longo do cristal o tratamento alcalino gerou mesoporos interconectados, aumentando significativamente a difusividade dos produtos. Contudo, no trabalho anterior do Groen *et al*. (2005b) foi observado que o tratamento alcalino em cristais de ZSM-5 de 3μm resultou uma área externa bem maior do que com cristais de 17μm.

Efeito do tipo de base utilizada

Groen *et al*. (2007b) testaram inicialmente várias soluções de hidróxido de diferentes metais alcalinos, como: LiOH, NaOH e KOH no tratamento de dessilicação. As condições utilizadas estão listadas na Tabela 2.2. Os autores observaram que a cinética de dissolução do Si aumenta na seguinte ordem: LiOH < NaOH < KOH.

Como o Li possui o maior diâmetro catiônico, este desfavorece mais a extração do Si comparado ao Na, que por sua vez apresenta uma menor taxa de dissolução do Si que o K. Os íons Na^+ conseguem estabilizar melhor os ânions silicatos em solução, em comparação com íons K^+, e como consequência evita a polimerização ou reinserção dos ânions silicatos na rede zeolítica. Em se tratando de uma base mais fraca, testou-se a utilização do NH_4OH ao invés do NaOH, porém a fraca alcalinidade do NH_4OH na concentração de 0,2M praticamente não gerou mesoporosidade, até mesmo usando-se uma concentração muito maior dessa base em solução (7M) resultou em uma limitada extração do Si e a uma área externa de apenas 55 m^2/g. Em relação ao uso de concentrações de NaOH maiores que 0,2M ocorre a formação de mesoporos muito grandes, atribuída ao aumento da extração do Si na superfície externa dos cristais zeolíticos.

Os autores também estudaram o tratamento alcalino com 0,2M NaOH em duas concentrações de sólidos: 3,3% e 0,66% (m/m). No caso da relação de 0,66% ocorreu a geração de um material meso-macroporoso com área externa de somente 60 m^2/g e com baixa microporosidade (V_{mic}= 0,04 cm^3/g) comparando com o tratamento utilizando as condições otimizadas e razão de 3,3% de sólidos (Área externa = 240 m^2/g e V_{mic} = 0,13 cm^3/g) (GROEN *et al.*, 2007b).

Combinações de pós-tratamentos

Em termos de combinações de pós-tratamentos, pode-se destacar o trabalho de Groen *et al.* (2005a) o qual estudou o efeito da combinação dos tratamentos: hidrotérmico seguido pelo tratamento alcalino e do tratamento alcalino seguido pelo tratamento hidrotérmico na zeólita ZSM-5 de razão Si/Al de 35. As condições do tratamento hidrotérmico foram: 500 °C por 5 horas, pressão parcial de vapor de 300 mbar e vazão de 30 mL/min. As condições do tratamento alcalino estão listadas na Tabela 2.2.

No caso do tratamento hidrotérmico seguido pelo tratamento alcalino na zeólita ZSM-5, não foram observadas vantagens, nem em relação ao aumento de mesoporos no material e nem em relação à presença de sítios ácido de Lewis (criados no tratamento hidrotérmico e parcialmente removidos com o tratamento alcalino). A presença de espécies de Al_{EFAL} geradas pelo tratamento hidrotérmico, inibe a formação de mesoporos pela reinserção dessas espécies na rede zeolítica.

Uma subsequente remoção dessas espécies de Al_{EFAL} através de um tratamento brando com ácido oxálico, recupera a pró-atividade da zeólita ZSM-5 à formação de mesoporos através da dessilicação (GROEN *et al.*, 2006; GROEN *et al.*, 2005a).

No caso do tratamento alcalino seguido do tratamento hidrotérmico, foi verificado que o material resultante preservou os mesoporos criados com o tratamento alcalino, com uma retenção de 58% do V_{mic}. Também ocorreu uma diminuição dos sítios ácidos de Brönsted e um aumento dos sítios ácidos de Lewis. Nesse caso, essa metodologia pode ser útil nos casos em que se deseja um material com mesoporos e acidez de Lewis (GROEN *et al.*, 2005a).

Com base nos trabalhos reportados na literatura em relação ao tratamento alcalino da ZSM-5, verificou-que a faixa "ótima" de razão de Si/Al está entre 25-50 para se criar mesoporos. Já para valores Si/Al < 20 ocorre uma formação limitada de mesoporos enquanto razões muito elevadas (Si/Al > 50) ocorre excessiva e não seletiva dissolução de Si. As melhores condições do tratamento alcalino que geraram a máxima área de mesoporosos com a mínima perda de V_{mic} foram: 3,3% m/m de sólidos; 0,2M NaOH; 65 °C e 30 min.

Em relação ao tamanho de cristais da ZSM-5 o ideal é se trabalhar com cristais ≤ 3 μm visto que amostras com tamanho de cristal maior que 20 μm não apresentaram um aumento da área externa, após o tratamento alcalino. Os autores sugerem que as grandes partículas de cristal devem ser não homogêneas dificultando com isso, a formação dos mesoporos.

Dessilicação na zeólita Beta e em outras estruturas zeolíticas

Comparação do tratamento alcalino na zeólita Beta com outras zeólitas

O tratamento alcalino também foi aplicado em outras zeólitas, além da MFI, como por exemplo: MOR, FER (zeólita ferrierita) e BEA (zeólita Beta). As condições do tratamento alcalino utilizadas nesse estudo foram: 3,3% zeólita/OH^-; NaOH (0,1-1M); temperatura (25-85 °C), tempo reacional (0,25-10 h) (GROEN *et al.*, 2004c).

Dentre as zeólitas estudadas, a zeólita Beta, em particular, apresentou mais alta susceptibilidade em formar mesoporos, até mesmo em condições mais brandas. Para as demais zeólitas foi necessária a utilização de condições mais severas para gerar mesoporos.

As condições otimizadas do tratamento alcalino, para cada zeólita estudada estão listadas na Tabela 2.3 (GROEN *et al.*, 2004c).

Tabela 2.3 Propriedades das zeólitas estudadas, antes e depois do tratamento alcalino

Zeólitas	Dimensões dos canais (nm)	Si/Al Molar	Área BET (m^2/g)	Área externa (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)
MFI não tratada	0,51 x 0,55 0,53 x 0,56	37	430	40	0,17
MFI 0,2M 65 °C 30 min		24	550	225	0,13
BEA não tratada	0,66 x 0,67 0,56 x 0,56	122	590	45	0,24
BEA 0,1M 25 °C 30 min		89	700	325	0,15
MOR não tratada	0,65 x 0,70 0,26 x 0,57	45	550	50	0,20
MOR 0,2M 85 °C 60 min		24	610	140	0,18
FER não tratada	0,42 x 0,54 0,35 x 0,48	28	340	20	0,13
FER 0,5M 75 °C 600 min		8	310	130	0,08

Após a dessilicação todas as zeólitas avaliadas apresentaram um maior número de sítios ácidos fortes (diminuição da razão Si/Al) confirmado pela análise de RMN-MAS de ^{27}Al (análise de ressonância magnética nuclear com rotação do ângulo mágico de ^{27}Al) (praticamente todo o Al estava na forma tetraédrica), porém a força ácida praticamente não foi alterada, conforme verificado através da análise de dessorção de amônia à temperatura programada de amônia (DTP-NH_3) (GROEN *et al.*, 2004c).

Com isso, nesse estudo conclui-se que a Beta foi a zeólita que apresentou a maior facilidade de extração do Si, provavelmente devido a sua menor estabilidade de rede e aos seus canais grandes e interconectados, facilitando a difusão dos íons OH^- através dos canais para realizarem a hidrólise da ligação Si-O-Si. No caso da MFI apesar da zeólita possuir canais tridimensionais interconectados, o tamanho de seu sistema de poros é menor do que o da zeólita Beta. No caso das zeólitas MOR e FER, a MOR possui canais unidimensionais e a

FER poros muito pequenos, dificultando a dessilicação. Com isso, estas últimas zeólitas requerem condições mais severas, em comparação com a zeólita Beta, para gerarem mesoporos, ocorrendo em muitos casos a dissolução parcial da superfície externa dos cristais (constatada através das análises de MEV) e criação de poros muito maiores que a MFI e a BEA (GROEN *et al.*, 2004c).

A Tabela 2.4 apresenta um resumo dos principais estudos envolvendo o tratamento alcalino da zeólita Beta.

Tabela 2.4 Condições experimentais do tratamento alcalino para a Beta, parâmetros avaliados e principais resultados

	Condições experimentais						
Razão Si/Al	**Sólido (%)**	**Conc. OH (M)**	**Temp. (°C)**	**Tempo (min)**	**Parâmetro Estudado**	**Principais resultados**	**REF.**
35	3,3	0,2	25-65	10-60	-Temperatura -Tempo reacional	Necessárias condições mais brandas do tratamento alcalino do que na ZSM-5	Groen *et al.* (2008)
12	5	0,2-0,7	65	30	- Concentração da base - Efeito do tratamento alcalino em Beta baixa razão Si/Al	- 0,2M conc. ideal de NaOH -Aumento de 2 x A_{ext} e retenção de 77% V_{mic}	Wu *et al.* (2012)
12,5	5	0,5	100	120	-Efeito do tratamento alcalino em Beta baixa razão Si/Al	-Aumento de 3 x volume de mesoporos - 47% retenção de V_{mic} -Aumento de acidez forte	Saxena *et al.* (2014)
14,5; 21; 30 e 40,5	5	0,2	65	30	-Efeito da razão Si/Al	-Faixa ideal de razão de Si/Al 14,5-30	Tian *et al.* (2013)
12,5	3,3	0,2	65	30	- Combinação do tratamento ácido subsequente ao tratamento alcalino	- Recuperação de parte da acidez perdida com o tratamento alcalino	Wang *et al.* (2015)

Comparação do tratamento alcalino na zeólita Beta com ZSM-5

Um estudo comparativo mais detalhado entre os tratamentos alcalino da zeólita Beta *versus* ZSM-5 foi realizado por Groen *et al*. (2008). Nesse trabalho utilizou-se uma zeólita Beta de razão Si/Al = 35 (menor do que a utilizada no estudo anterior) com o objetivo de minimizar a dissolução do Si e com isso, a perda da estrutura cristalina. As condições experimentais adotadas nesse estudo estão descritas na Tabela 2.5.

Foi observado que para as mesmas condições experimentais otimizadas empregadas no preparo da ZSM-5 com mesoporos: 0,2 NaOH; 65 °C; 30 min, a área externa obtida para a Beta foi de 370 m^2/g, o que é um valor bem superior ao obtido para área externa da ZSM-5 (225 m^2/g), comparando-se as duas zeólitas com relação similar de Si/Al em torno de 35. Em relação ao V_{meso}, observou-se que os valores eram similares, em torno de 0,42 cm^3/g. Porém os mesoporos criados na zeólita Beta foram bem menores (em torno de 3nm) do que os criados na zeólita ZSM-5 (em torno de 10 nm), observados através da distribuição BJH. Em termos de V_{mic}, a zeólita Beta tratada apresentou um valor de 0,10 cm^3/g, metade do valor da Beta original e também apresentou baixa cristalinidade, sugerindo que essa condição de tratamento foi muito drástica para ser utilizada na zeólita Beta. Concluiu-se que a condição otimizada para a geração de mesoporos na zeólita Beta (Si/Al = 35) é: 0,2 M NaOH; 45°C; 30 min obtendo-se uma área externa de 250 m^2/g, enquanto a amostra não tratada apresenta 60 m^2/g e 68% de retenção de V_{mic} (GROEN *et al*., 2004a e 2008).

Os efeitos do tempo reacional e da temperatura na formação dos mesoporos nas zeólitas Beta e ZSM-5, foram bem distintos, como pôde ser observado nas Figuras 2.9 e 2.10, respectivamente. Para a zeólita Beta observou-se um aumento da mesoporosidade com o aumento do tempo reacional e da temperatura, enquanto para ZSM-5 a maior parte dos mesoporos foi gerada até 30 min e até 65 °C, após esse tempo e temperatura não foi constatado nenhum aumento de mesoporosidade (GROEN *et al*., 2004a e 2008).

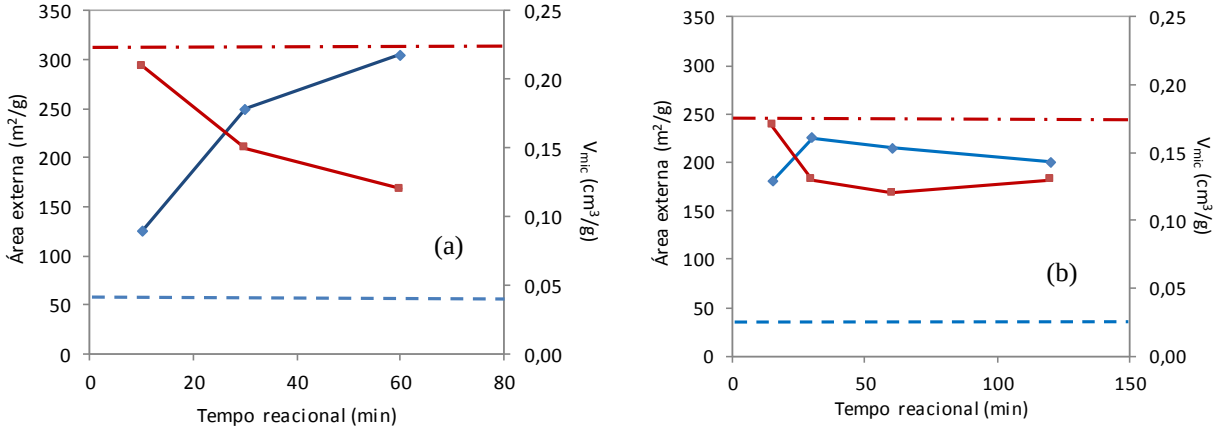


Figura 2.9: Área externa (◆) e volume de microporos (Vmic) (■) em função do tempo reacional do tratamento alcalino (a) zeólita Beta a 45°C e (b) zeólita ZSM-5 a 65 °C. As linhas pontilhadas são referentes às zeólitas não tratadas: para Beta (·····) 60 m^2/g de área externa e (—·-) 0,22 cm^3/g de V_{mic} e para ZSM-5 (·····) 40 m^2/g de área externa e (—·-) 0,17 cm^3/g de V_{mic}

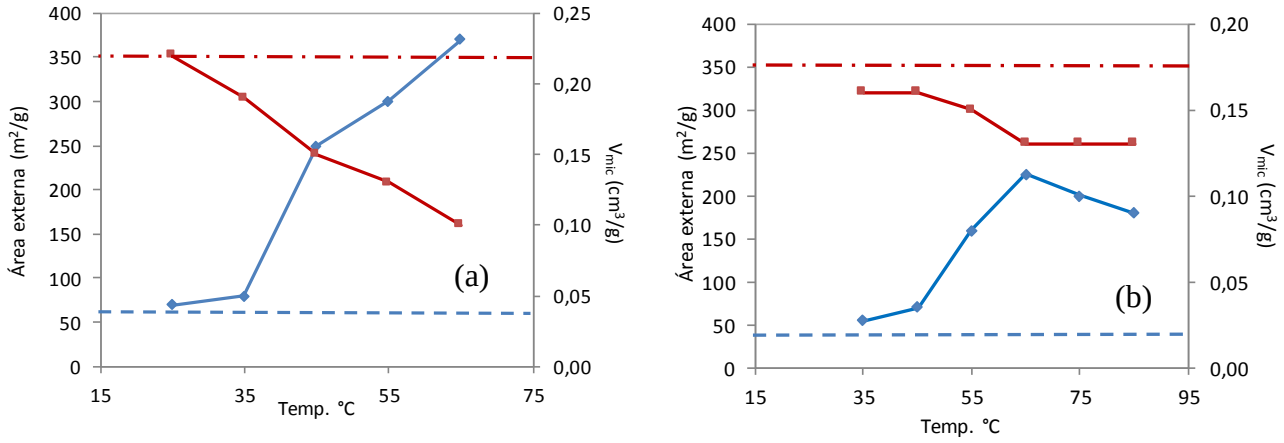


Figura 2.10: Área externa (◆) e volume de microporos (V_{mic}) (■) em função temperatura do tratamento alcalino com 30 min (a) na zeólita Beta (b) na zeólita ZSM-5. As linhas pontilhadas são referentes às zeólitas não tratadas: para Beta (·····) 60 m^2/g de área externa e (—·-) 0,22 cm^3/g de V_{mic} e para ZSM-5 (·····) 40 m^2/g de área externa e (—·-) 0,17 cm^3/g de V_{mic}

A partir dos resultados de Groen *et al*. (2004a e 2008) observa-se que há ainda necessidade de se explorar melhor o modelo de formação de mesoporos na zeólita Beta, já que foi verificado que o comportamento da zeólita Beta frente ao tratamento alcalino é bem distinto da ZSM-5.

Tratamento alcalino na zeólita Beta com baixa razão Si/Al e efeito da concentração da base

Wu *et al*. (2012) e Saxena *et al*. (2014) estudaram o tratamento alcalino na zeólita Beta com baixa razão Si/Al (em torno de 12). As condições do tratamento alcalino adotadas são sumarizadas na Tabela 2.4.

Wu *et al*. (2012) também avaliaram o efeito da concentração de NaOH no tratamento alcalino na zeólita Beta. Os autores observaram que para concentrações de NaOH maiores que 0,4M já começa a ocorrer perda da cristalinidade. Também foi constatado um colapso parcial da estrutura zeolítica para concentração de NaOH de 0,7M. A concentração de NaOH de 0,2M foi a condição que mais preservou o volume de microporos.

Apesar dos estudos de Wu *et al*. (2012) e Saxena *et al*. (2014) terem utilizados condições experimentais bastante distintas, em ambos, os autores conseguiram gerar com uma certa facilidade mesoporos na zeólita Beta de baixa razão Si/Al (em torno de 12). Com a ZSM-5 não foi possível gerar mesoporos com tanta facilidade com razões de Si/Al abaixo de 20 (Groen *et al.*, 2004b, 2006).

No caso de Wu *et al*. (2012), a amostra de Beta original apresentava área externa de 140 m^2/g e após o tratamento alcalino a área externa foi de 286 m^2/g, com 77% de retenção de V_{mic}.

Saxena *et al*. (2014) observaram um volume de meso-macro poros de aproximadamente 3 vezes maior que o volume de poros da Beta não tratada. Também foi verificado um aumento significativo (de aproximadamente 3 vezes) no diâmetro médio de poros após a dessilicação, mostrando claramente a formação de mesoporos grandes. As propriedades físico-químicas da zeólita Beta com e sem mesoporos estão descritas na Tabela 2.5.

Tabela 2.5 Propriedades físico-químicas das amostras de Beta tratada e não tratada

Zeólitas	Área BET (m^2/g)	Cristalinidade (%)	$V_{poros\ total}$ (cm^3/g)	V_{micro} (cm^3/g)	$V_{meso/macro}$ (cm^3/g)	Diâmetro médio de poros (Å)
Beta (12,5)	515	100	0,537	0,181	0,357	3,8
Meso-Beta	428	98,8	1,182	0,085	1,098	10,5

Ao contrário de Wu *et al.* (2012), Saxena *et al.* (2014) não observaram perda de cristalinidade da zeólita utilizando uma concentração elevada de NaOH (0,5M), porém ocorreu uma significativa perda de microporosidade (retenção de 47% de V_{mic}). Apesar de ter ocorrido essa perda de V_{mic}, após o tratamento alcalino, em relação à acidez, a meso-Beta apresentou um pequeno decréscimo dos sítios ácidos fracos, porém um aumento da acidez forte, em comparação com a Beta não tratada (análise de DTP de NH_3).

Efeito da razão de Si/Al na Beta

O efeito da razão Si/Al na formação de mesoporos na zeólita Beta (preservando as propriedades ácidas e cristalinidade) via tratamento alcalino foi avaliado por Tian *et al.* (2013). Nesse estudo partiu-se de uma Beta com razão de Si/Al de 14,5 e preparou-se a Beta com outras razões de Si/Al (21, 30 e 40,5) através do tratamento com ácido oxálico com várias concentrações (0,03; 0,05; 0,07 M). As condições utilizadas do tratamento alcalino foram: 5% m/m de sólido; 0,2M NaOH; 65 °C e 30 min. Os resultados de difração de raios X (DRX) mostraram que, após o tratamento com o ácido oxálico, a estrutura cristalina da zeólita Beta foi preservada. Já, após o tratamento alcalino, a análise de DRX revelou que na zeólita Beta de razão Si/Al de 30 ocorreu o colapso parcial da estrutura zeolítica, e com a Beta de razão 40,5 observou-se a total destruição da estrutura cristalina. A acidez total das zeólitas Beta com razões de Si/Al iguais a 14,5 e 21 foi totalmente preservada após o tratamento alcalino, enquanto para a zeólita Beta com razão Si/Al maior que 30 houve um grande decréscimo. A formação de mesoporos com a preservação dos microporos, após o tratamento alcalino, foi evidenciada na zeólita Beta com razões de Si/Al menores que 30 (na faixa de 14,5- 30).

Para a ZSM-5, como já reportado na seção anterior por Groen *et al*. (2004b, 2006) essa faixa de razão de Si/Al pode-se estender a valores mais elevados (Si/Al =50) conseguindo-se gerar mesoporos com facilidade.

Efeito da combinação de pós-tratamentos

Wang *et al*. (2015) estudaram o efeito do tratamento ácido subsequente ao tratamento alcalino na zeólita Beta visando recuperar a sua acidez após a dessilicação. As condições do tratamento alcalino estão descritas na Tabela 2.4. Após o tratamento alcalino foi realizado o tratamento ácido com uma solução 0,1M de HNO_3 à 65 °C por 6 horas utilizando uma razão de 3,3% m/v de sólido/solução ácida. Os resultados de área externa e V_{mic} obtidos após o tratamento alcalino e após o tratamento alcalino seguido do tratamento ácido foram bem similares, sugerindo que o tratamento ácido causou um efeito muito pequeno na estrutura de poros da Beta. O maior efeito observado com o tratamento ácido foi na acidez da zeólita. A análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) de piridina mostrou que após o tratamento alcalino a densidade de sítios ácidos diminuiu significativamente em comparação com a zeólita Beta não tratada. Após o subsequente tratamento com ácido, observou-se que a amostra apresentou uma densidade de sítios ácidos de Brönsted e de sítios ácidos totais muito maior do que a da amostra dessilicada.

A formação de mesoporos na zeólita Beta foi amplamente discutida na literatura com o objetivo principal de otimizar as variáveis de tratamento para gerar o máximo de mesoporos com a mínima perda de microporosidade e de acidez. Comparando com a geração de mesoporos na zeólita ZSM-5, pode-se destacar os seguintes aspectos:

- O tratamento alcalino na zeólita Beta deve ser conduzido em condições mais brandas que com a ZSM-5, devido a sua grande facilidade em formar mesoporos. As condições ótimas de geração de mesoporos para a zeólita Beta de razão Si/Al = 35 é: 3,3% m/m sólidos; 0,2M NaOH; 45 °C e 30 min.
- Em relação a razão de Si/Al a faixa ideal para gerar mesoporos com o tratamento alcalino para a zeólita Beta situa-se entre 14,5-30, enquanto para a ZSM-5 podem ser usadas razões bem mais elevadas (ex: Si/Al =50).

Além dessas diferenças em relação às condições do tratamento alcalino nas zeólitas ZSM-5 e Beta, observou-se principalmente através do trabalho do Groen *et al*. (2008) que o comportamento da zeólita Beta em termos de criação de mesoporos é bem distinto da ZSM-5.

Para a ZSM-5 a formação de mesoporos ocorre apenas nos primeiros 30 minutos reacionais, enquanto para a zeólita Beta o aumento do tempo reacional resulta no aumento de mesoporos. Comportamento similar foi verificado em relação à temperatura, para a ZSM-5 a geração de mesoporosidade ocorre até 65°C (temperaturas mais elevadas resultam em uma diminuição da área externa), já com a Beta a formação de mesoporos continua ocorrendo em temperaturas acima de 65°C. Isso indica que os modelos de formação de mesoporos dessas duas zeólitas são bem distintos e ainda não estão bem estabelecidos pela literatura.

Direcionadores orgânicos tipos surfactantes

Em adição ao tratamento alcalino, a literatura recente também propõe a inclusão de compostos orgânicos à mistura reacional visando à formação de mesoporos e reduzindo a destruição dos microporos. O primeiro método empregando direcionador surfactante para promover a formação de mesoporos em zeólitas foi depositado como patente em 2004. Esse método utiliza bases como NaOH, Na_2CO_3 ou hidróxido de tetrapropilamônio em condições mais brandas do que às adotadas na dessilicação simples e a adição de alguns surfactantes como brometo ou cloreto de cetil trimetil amônio (CTAB ou CTAC) visando um maior controle na formação de mesoporos em várias zeólitas, como por exemplo, na Y, MOR e ZSM-5. Esse processo ocorre em duas etapas: na primeira observa-se a destruição total ou parcial da zeólita com a solução de NaOH e na segunda a formação de um compósito de zeólita/peneira molecular mesoporosa e uma fase amorfa mesoporosa rica em sílica a qual se deposita na superfície dos cristais através de um tratamento hidrotérmico na presença do CTAB e em pH baixo (GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012; YING e GARCÍA-MARTÍNEZ, 2005).

Essa metodologia apresenta a vantagem de não causar perda significativa de sílica ou danificar os cristais da zeólita em comparação com o método de dessilicação. No entanto, o elevado custo dos direcionadores de estrutura pode inviabilizar sua aplicação principalmente em larga escala (LI *et al.*, 2014; GARCÍA-MARTÍNEZ *et al.*, 2012).

Ivanova *et al.* (2004) prepararam um compósito de micro/mesoporoso de MOR utilizando uma metodologia diferente da proposta por Ying e García-Martínez (2005). Nesse caso, o procedimento ocorre em uma única etapa através da combinação do surfactante (CTAB) com a base, produzindo uma zeólita com mesoporosidade intracristalina.

2.4. Teste Catalítico utilizando a zeólita Beta com mesoporos

Um dos primeiros estudos reportados utilizando a zeólita Beta com mesoporos no craqueamento catalítico de uma carga de FCC foi realizado por Li *et al*. (2007). Foram avaliados catalisadores contendo a zeólita Beta com diversos volumes de mesoporos (V_{meso}), na pirólise catalítica do gasóleo pesado a 625°C, com o objetivo de aumentar a seletividade à olefinas leves (eteno e propeno), em comparação com o catalisador contendo a zeólita ZSM-5. As amostras de Beta com mesoporos foram geradas a partir da zeólita Beta com razão Si/Al = 12,5, submetidas às seguintes condições experimentais: (0,1- 0,25 M) NaOH; 80 °C e 90 min. Essas amostras foram denominadas de AT-Beta-X onde X varia de 1 a 4, de acordo com o aumento da concentração de NaOH (de 0,1 a 0,25 M). Foi observado que o aumento da concentração de NaOH aumentou o V_{meso} e o diâmetro médio de poros. No entanto, a variação de concentração de NaOH não modificou de forma significativa as áreas externas (Tabela 2.6).

Tabela 2.6 Caracterização textural da zeólita Beta original e tratada (AT-Beta-X)

Zeólitas	Área BET (m^2/g)	Área externa (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	Diâmetro médio de poros (Å)
Beta (12,5)	536	117	0,219	0,109	24,5
AT-Beta-1	546	131	0,217	0,179	27,8
AT-Beta-2	530	149	0,199	0,196	29,8
AT-Beta-3	522	146	0,197	0,221	32,0
AT-Beta-4	528	149	0,198	0,254	34,2

Em relação ao teste catalítico, foram utilizados catalisadores com a seguinte composição mássica: 20% HZSM-5; 20% Beta ou AT-Beta-X; 45% Caulim e 15% Alumina. Os catalisadores foram denominados de ATB-Y, onde Y varia de 0 a 4 de acordo com a zeólita Beta tratada (AT-Beta-X). O catalisador de referência foi o ATB-0 contendo somente a zeólita ZSM-5 e a zeólita Beta original (LI *et al*., 2007).

O catalisador contendo a zeólita Beta, com o maior volume de mesoporos (ATB-4) apresentou os maiores rendimentos de propeno e eteno, conforme observado na Tabela 2.7.

Com isso, os autores concluíram que o maior volume de mesoporos apresentado pela zeólita AT-Beta-4 favoreceu a rápida difusão dos produtos primários de craqueamento suprimindo as reações de oligomerização e recraqueamento (LI *et al*., 2007).

Tabela 2.7 Rendimento de produtos com os catalisadores estudados (ATB-Y)

Rendimento de produtos (%)	**ATB-0**	**ATB-1**	**ATB-2**	**ATB-3**	**ATB-4**
Gás combustível	12,9	11,6	13,4	13,5	12,4
GLP	39,0	40,0	36,2	38,9	40,7
Produto líquido	42,9	41,6	43,8	41,4	40,6
Coque	5,2	6,8	6,7	6,2	6,3
Eteno	5,8	5,4	6,3	6,2	6,6
Propeno	13,6	16,7	17,2	17,7	20,1
Eteno + propeno	19,5	22,1	23,6	23,9	26,7

Os autores não explicaram o fato do catalisador ATB-2 ter apresentado o menor valor de GLP, como também valores máximos de produto líquido e elevado valor de coque. Esses resultados não eram esperados já que ATB-2 é um catalisador que apresenta acessibilidade intermediária entre ATB-1 e ATB-3/ATB-4.

Tarach *et al.* (2014) também estudaram o craqueamento de um gasóleo de vácuo a 500°C utilizando a zeólita Beta com mesoporos (meso-Beta). A meso-Beta foi preparada a partir da zeólita Beta de razão Si/Al de 22, através do tratamento alcalino (0,2M NaOH; 65 °C; 30 min). A meso-Beta gerou mais gasolina, mais propeno e menos coque que a zeólita Beta original. Por ter maior acessibilidade a meso-Beta evitou o sobrecraqueamento da gasolina e diminuiu as taxas das reações de transferência de H_2 (aumento da difusão dos produtos).

Groen *et al*. (2008) estudaram a reação de alquilação de benzeno com eteno, utilizando a zeólita Beta mesoporosa, descrita na seção 2.3.2. Foram testadas a meso-Beta e meso-ZSM-5 obtidas com as seguintes condições: meso-Beta-1 (45 °C; 10 min; 0,2 M NaOH) e as zeólitas: meso-Beta-2 e a meso-ZSM-5 (65 °C; 30 min; 0,2M NaOH). A retenção em termos de V_{mic} para as amostras foram: meso-Beta-1 (95%), meso-Beta-2 (45%) e meso-ZSM-5 (76%).

A acidez das amostras foi avaliada através da técnica de FTIR. A meso-Beta-1 apresentou a banda de absorção em 3600 cm^{-1} (referentes aos grupos hidroxilas associados à acidez de Brönsted) um pouco menor do que apresentada na zeólita Beta original e um aumento da banda de absorção em 3740 cm^{-1} (referentes aos grupos silanóis isolados associados à formação de mesoporos). Já para a meso-Beta-2 ocorreu o desaparecimento da banda atribuída aos sítios ácidos de Brönsted e um aumento da banda referente aos grupos silanóis, comparando-se com o espectro da Beta original (GROEN *et al*., 2008).

No caso da meso-ZSM-5 verificou-se que a banda atribuída aos sítios de Brönsted (3600 cm^{-1}) foi totalmente preservada, comparada à da ZSM-5 não tratada. A preservação da acidez também foi confirmada através da técnica de DTP de NH_3 (GROEN *et al.*, 2005a).

Em relação à atividade catalítica, tanto a zeólita meso-Beta-1 como a meso-Beta-2 apresentaram taxas reacionais bem inferiores à da Beta não tratada. A meso-Beta-2 foi a que apresentou a menor atividade. Por outro lado, a meso-ZSM-5 apresentou uma atividade bem superior à da ZSM-5 original (GROEN *et al*., 2008).

A partir da caracterização textural e da análise de FTIR, os autores constataram que a estrutura cristalina da zeólita Beta foi significativamente alterada após o tratamento alcalino além de uma redução significativa dos sítios de Brönsted. Essas modificações explicam a baixa atividade das zeólitas meso-Beta-1 e 2 em comparação com a zeólita Beta original.

Já para a ZSM-5 o tratamento alcalino praticamente não afetou nem a cristalinidade da amostra e nem a acidez de Brönsted, com isso o aumento da atividade catalítica da meso-ZSM-5 em relação à ZSM-5 original foi atribuído ao aumento da acessibilidade associado à preservação da acidez (GROEN *et al*., 2008).

Esse trabalho sugere que os modelos de formação de mesoporos na ZSM-5 e na Beta são bem distintos, visto que os resultados de atividade catalítica se mostraram totalmente opostos: o aumento de acessibilidade na ZSM-5 melhorou a sua atividade catalítica na reação de alquilação do benzeno, enquanto para zeólita Beta, o aumento da acessibilidade não favoreceu a reação já que foi associado a uma expressiva diminuição da acidez, através de uma significativa perda de sua estrutura cristalina.

Qi *et al.* (2009) também avaliaram a zeólita Beta com mesoporos no craqueamento de moléculas volumosas. A zeólita Beta com mesoporos foi sintetizada utilizando a própria zeólita Beta como semente (zeólita Beta comercial de razão Si/Al = 25) empregando inicialmente uma solução de NaOH e em seguida uma solução de brometo de

hexadeciltrimetilamônio como direcionador de estrutura (CTAB). A Tabela 2.8 apresenta a caracterização textural das amostras antes e depois do tratamento.

Tabela 2.8 Caracterização textural da zeólita Beta tratada (meso-Beta) e original

Zeólitas	Área BET (m^2/g)	Área externa (m^2/g)	V_{mic} (cm^3/g)
Beta (25)	533	51	0,225
Meso-Beta	496	348	0,067

Nesse método utilizado por Qi *et al.* (2009) apesar de ter ocorrido um aumento significativo da área externa houve também uma grande redução do V_{mic}.

A meso-Beta foi comparada com a zeólita Beta original (Beta (25) no craqueamento do 1,3,5 triisopropil benzeno (TIB) utilizando o método de pulso na temperatura de 450 °C, no tempo reacional de 50 min. Os resultados dos testes catalíticos estão listados na Tabela 2.9 (QI *et al*., 2009).

Tabela 2.9. Conversão e seletividade aos produtos no craqueamento do TIB com beta original e mesoporosa

		Seletividade (%)*						
Catalisadores	**Conversão (%)**	**Propeno**	**Benzeno**	**IPB**	**MIPB**	**PIPB**	**Coque**	**Outros**
Beta (25)	24,6	24,1	-	7,3	49,4	3,6	6,8	8,8
Meso-Beta	85,7	52,8	42,5	2,9	-	-	-	1,8

* IPB, MIPB, PIPB são isopropil benzeno, m-diisopropil benzeno, p-diisopropil benzeno, respectivamente.

Os resultados mostraram um aumento significativo da conversão do (TIB) com a meso-Beta. Em relação à seletividade aos produtos com a Beta original foram favorecidas as seguintes reações: (1) dealquilação do TIB em MIPB e propeno e (2) dealquilação do MIPB em IPB e propeno. Já com a beta mesoporosa o MIPB (formado através de uma dupla dealquilação devido ao aumento de acessibilidade da zeólita) foi totalmente convertido a benzeno e propeno, além disso, não houve formação de coque.

Tian *et al.* (2013) avaliaram o efeito da razão Si/Al da zeólita Beta na formação de mesoporos através do tratamento alcalino, bem como o seu desempenho na isomerização do

α-pineno e na benzoilação do naftaleno. A zeólita Beta (razão Si/Al = 14,5) foi tratada com diversas concentrações de ácido oxálico (0,03-0,07M) com o intuito de se variar a razão de Si/Al da zeólita. Foram obtidas amostras de Beta com as seguintes razões de Si/Al: 21, 30 e 40,5. Em seguida foi feito o tratamento com 5% m/m de sólido em suspensão, 0,2 M NaOH a 65 °C por 30 minutos. As amostras que foram submetidas ao tratamento alcalino (B-TA, B-0,03-TA, B-0,05-TA e B-0,07-TA) apresentaram um significativo aumento na área de mesoporos. No caso da amostra B-0,07-TA houve uma diminuição expressiva do volume de microporos (9,5% de retenção de V_{mic}).

Em relação à acidez, foi feita a análise de FTIR das amostras, antes e depois do tratamento alcalino. A banda de intensidade 3598 cm^{-1} associada aos sítios ácidos de Brönsted diminuiu gradualmente com o aumento da razão Si/Al das amostras. Também foi observada a banda em 3738 cm^{-1} referente aos silanóis terminais associados a um aumento na área superficial externa dos mesoporos criados durante o tratamento alcalino. Na amostra tratada B-0,07-AT não foi observada a banda situada a 3598 cm^{-1}, como também verificou-se um decréscimo na banda de 3738 cm^{-1}. Isto demonstra que além dos microporos terem sido destruídos, a área de mesoporos também começou a diminuir (TIAN *et al.*, 2013).

Em relação à atividade catalítica, em ambas as reações houve um aumento significativo nas conversões (comparadas com a amostra de Beta original), inclusive nas amostras tratadas com alta razão Si/Al (baixa densidade de sítios ácidos). Os resultados sugerem que o aumento da conversão está relacionado, principalmente, a maior acessibilidade e menos dependente da acidez das amostras (TIAN *et al.*, 2013).

Liu *et al*. (2014) investigaram a reação de esterificação do álcool benzílico e do ácido hexanóico utilizando a zeólita Beta mesoporosa, a 110 °C por 3 e 6 horas. Nesse estudo a meso-Beta foi sintetizada com a utilização de um surfactante bifuncionalizado ($Ph(C\text{-}N\text{-}C_6\text{-}N\text{-}C_{16})_2$). A meso-Beta sintetizada apresentou uma área externa quase 6 vezes maior que a zeólita Beta original e uma retenção de 79% de V_{mic}. Para os dois tempos de reação avaliados, a zeólita meso-Beta apresentou conversões maiores do que a zeólita Beta original. Os resultados demonstraram que a meso-Beta, por apresentar maior acessibilidade, facilitou a difusão dos produtos aumentando a conversão do álcool benzílico.

Em relação à seletividade ao éster, a Beta original apresentou seletividade superior a meso-Beta, tanto em 3 como em 6 horas de reação, indicando que a Beta original, por ter menor acessibilidade que a meso-Beta, inibiu a condensação entre duas moléculas de álcool, aumentando assim o rendimento do produto de interesse (LIU *et al*., 2014).

A reação de alquilação do fenol com álcool terc-butílico para formar 4-terc-butil fenol (4-TBF) e 2,4 di-tercbutil fenol (2,4-TBF) (intermediários antioxidantes), utilizando a Beta mesoporosa como catalisador, foi estudada por SAXENA *et al.* (2014). Essa reação foi conduzida em um reator PARR, utilizando 0,5 g de catalisador a 150 °C por 7 horas sob 2 bar de pressão de N_2. A meso-Beta foi preparada a partir do tratamento alcalino na zeólita Beta de razão Si/Al= 12,5, com as seguintes condições experimentais: 5% razão mássica zeólita/OH; 0,5M NaOH; 100 °C; 2h. Foi gerada uma meso-Beta com volume de meso/macro poros, 3 vezes maior do que a zeólita Beta original e com uma maior densidade de sítios ácidos fortes. A cristalinidade da amostra tratada foi de 98,8%, e a retenção de V_{mic} foi de 47%. A conversão e a distribuição de produtos da reação de alquilação do fenol estão apresentadas na Tabela 2.10. A meso-Beta aumentou tanto a conversão de fenol, quanto a seletividade do 2,4 di-tercbutil fenol, em relação a Beta original, resultado atribuído à combinação de mesoporos e a forte acidez (SAXENA *et al.*, 2014).

Tabela 2.10 Desempenho catalítico na reação de alquilação do fenol

Zeólitas	**Conversão de fenol (%)**	**Seletividade aos produtos (%)**		
		2-TBF	**4-TBF**	**2,4-di-TBF**
Beta (12,5)	75,6	8,2	86,8	5,0
meso-Beta	90,2	2,6	40,0	54,0

onde 2-TBF= 2 terc-butil fenol

Saxena *et al.* (2015) também estudaram a reação de eterificação do glicerol com o álcool terc-butlíco utilizando meso-Beta. O objetivo dessa reação é formar o éter do glicerol que é uma substância importante usada para aumentar o índice de cetano do diesel e reduzir emissões de monóxido de carbono e materiais particulados. O preparo da meso-Beta foi o mesmo empregado em trabalho anterior de Saxena *et al.* (2014).

A conversão de glicerol e a seletividade estão apresentadas na Tabela 2.11

Tabela 2.11 Desempenho catalítico na reação de eterificação do glicerol

Zeólitas	Conversão do glicerol (%m/m)	Seletividade aos produtos (%)		
		MTBG	DTBG	TTBG
Beta (12,5)	96,5	39,4	44,2	16,4
meso-Beta	97,7	14,2	56,0	29,8

onde: MTBG= mono-terc-butil glicerol; DTBG = di-terc-butil glicerol; TTBG= tri-terc-butil glicerol

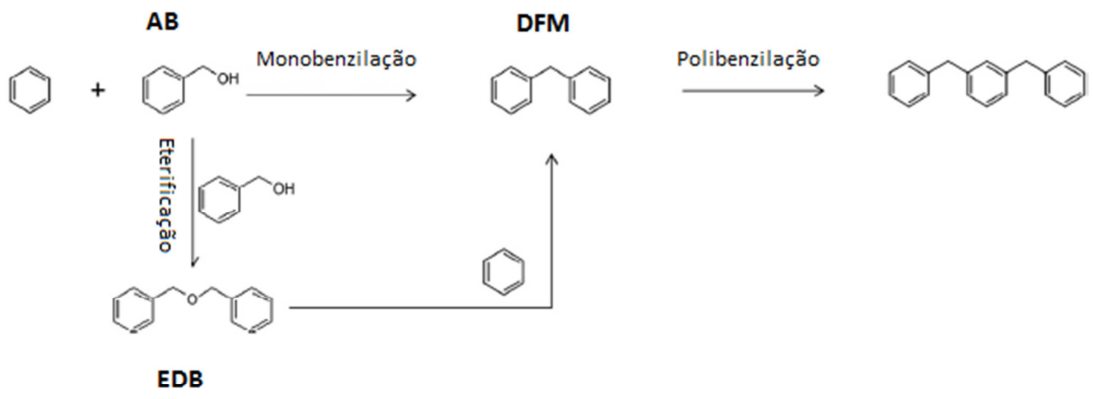
Os autores observaram que tanto a Beta não tratada como a meso-Beta apresentaram alta conversão do glicerol (maior que 96%). Em relação à seletividade aos produtos, a meso-Beta apresentou maior seletividade em relação aos produtos mais volumosos. Com isso, concluíram que a meso-Beta é um catalisador mais promissor para ser utilizado na transformação de moléculas orgânicas volumosas (DTBG e TTBG) relacionadas à conversão de biomassa (Tabela 2.11) (SAXENA *et al.*, 2015).

Wang *et al*. (2015) investigaram o desempenho da Beta mesoporosa preparada via tratamento alcalino (Beta-B) e preparada via tratamento alcalino seguido do tratamento ácido (Beta-BA) na reação modelo de benzilação do benzeno com álcool benzílico e em seguida na reação de benzilação do mesitileno com álcool benzílico (reações de alquilação de Friedel-Crafts). O objetivo desse estudo foi avaliar a eficiência do tratamento ácido subsequente ao tratamento alcalino na recuperação da acidez da zeólita após a dessilicação. O tratamento alcalino foi realizado na zeólita Beta de razão molar Si/Al = 12,5, nas seguintes condições: 3,3% m/m razão zeólita/OH^-; 65 °C; 30 min. Em seguida foi realizado o tratamento ácido com uma solução 0,1M de HNO_3 à 65 °C por 6 horas utilizando uma razão de 3,3% m/v de sólido/solução ácida. Os resultados de área externa e V_{mic} obtidos após o tratamento alcalino e após o tratamento alcalino seguido do tratamento ácido foram bem similares. O maior efeito obtido com o tratamento ácido foi na acidez da zeólita. A análise de FTIR de piridina mostrou que após o tratamento alcalino a densidade de sítios ácidos diminuiu significativamente na Beta-B, em comparação com a zeólita Beta original. No caso da zeólita Beta-BA observou-se que a amostra apresentou uma densidade de sítios de Brönsted e de sítios ácidos totais muito maior do que a da amostra Beta-B, porém a amostra Beta original ainda possui uma maior densidade de sítios ácidos totais do que Beta-B e Beta-BA.

Os principais produtos da reação benzeno com álcool benzílico (AB) são o difenilmetano (DFM) e o éter dibenzílico (EDB) (Figura 2.11a) e AB com o mesitileno (MS)

são o 2-benzil-1,3,5-trimetilbenzeno (BTB) e o EDB (Figura 2.11b). Os resultados obtidos estão listados na Tabela 2.12 (WANG *et al.*, 2015).

(a)



(b)

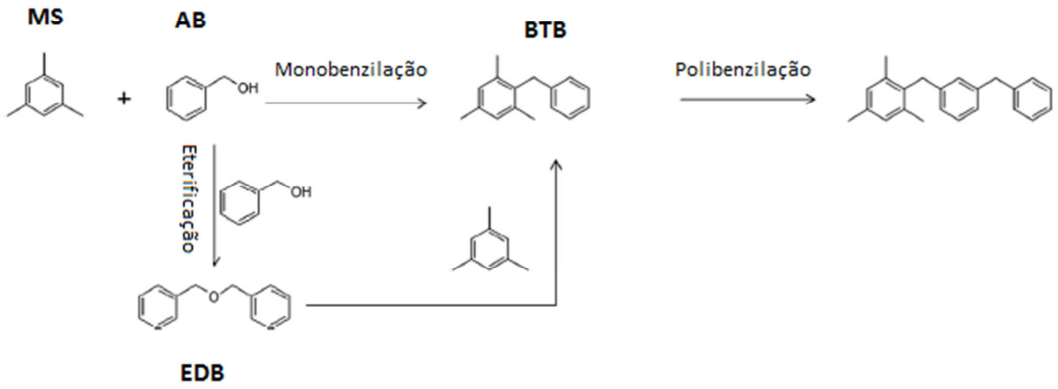


Figura 2.11: (a) Reação de benzilação do benzeno com álcool benzílico (AB) e (b) Reação de benzilação do mesitileno (MS) com o álcool benzílico (AB). Reprodução com autorização de WANG *et al*. (2015). Copyright 2015, Elsevier.

Tabela 2.12 Resultados da reação de benzilação do benzeno e do mesitileno com álcool benzílico

Zeólitas	Conversão de AB (%)	Rendimento de DFM (%)	Velocidade específica k ($x10^{-3}$ min^{-1})
Beta (12,5)	58	49	**87**
Beta-B	37	31	**46**
Beta-BA	52	45	**73**
Zeólitas	**Conversão de AB (%)**	**Rendimento de BTB (%)**	**Velocidade específica k ($x10^{-3}$ min^{-1})**
Beta (12,5)	45	30	**38**
Beta-B	77	50	**77**
Beta-BA	92	73	**96**

A Beta (12,5) apresentou maior conversão de álcool benzílico e maior rendimento em DFM do que a Beta-B (dessilicalizada). Porém a Beta-BA apresentou atividade catalítica maior do que a Beta-B e maior rendimento em DFM (Tabela 2.12). Conclui-se que a densidade de sítios ácidos de Brönsted foi mais relevante do que a acessibilidade.

Já no caso da reação de benzilação do mesitileno com álcool benzílico a reação ocorre com uma molécula muito mais volumosa que o benzeno, sendo uma boa reação modelo para avaliar o desempenho catalítico em situações envolvendo limitações de transferência de massa. O diâmetro cinético dos reagentes e produtos deve ser considerado, visto que o diâmetro cinético do mesitileno e do produto principal estão em torno de 0,8 nm, sendo ambos maiores do que o tamanho dos microporos da zeólita Beta (0,67 nm). Isso significa que nesse caso, os reagentes não conseguem acessar os sítios ácidos localizados nos microporos da zeólita Beta e que a reação deve ocorrer na superfície externa. Por isso ambas as zeólitas tratadas Beta-B e Beta-BA apresentaram maior conversão de AB e maior rendimento em BTB do que a Beta original (12,5).

A zeólita Beta-BA apresentou maior conversão de AB e maior rendimento em BTB do que a Beta-B. Nesse caso a explicação é que a zeólita Beta-BA possui uma maior densidade de sítios ácidos de Brönsted do que a zeólita Beta-B, sendo a acidez nesse caso, a característica que mais diferencia essas duas amostras (WANG *et al.*, 2015).

Diversos estudos na literatura abordaram o uso da zeólita Beta mesoporosa em várias reações, mostrando-se bastante eficientes principalmente em casos envolvendo moléculas volumosas. Contudo existem alguns aspectos que merecem ser destacados:

- Em geral, a zeólita Beta com mesoporos preparada possui baixa retenção de V_{mic}, (um sítio ácido zeolítico pode se transformar em um sítio ácido de uma matriz);

- A maior parte dos estudos utilizou moléculas modelo e não cargas reais;

- A zeólita Beta com mesoporos na forma desativada não foi avaliada;

Estas condições são importantes de serem avaliadas, principalmente o uso de zeólitas mesoporosas com micro-mesoporos preservados, em processos industriais a altas temperaturas, com cargas típicas, como por exemplo, no processo de FCC.

3. Objetivos Gerais

Apesar de a formação de mesoporos na zeólita Beta, através do método de dessilicação, ter sido abordada na literatura, poucas reações foram realizadas utilizando a Beta com micro e mesoporos, ambos preservados. Além disso, não existem na literatura aplicações da zeólita Beta com mesoporosidade, nas condições do craqueamento catalítico. Com isso, o objetivo geral deste estudo foi avaliar os efeitos das condições experimentais do tratamento alcalino na zeólita Beta visando à obtenção de uma estrutura com micro e mesoporosidade bastante elevadas para ser empregada com a carga e condições típicas do processo de FCC.

Objetivos Específicos

Tratamento alcalino na zeólita Beta

- Investigar os efeitos da temperatura, tempo reacional e razão de Si/Al da Beta de partida, na formação dos mesoporos, buscando as condições de obtenção da Beta com micro e mesoporos, ambos preservados;
- Propor um modelo para explicar os resultados obtidos durante a formação dos mesoporos na zeólita Beta, a partir das técnicas de caracterização físico-química.

Avaliação Catalítica

- Comparar o desempenho catalítico da zeólita Beta com mesoporos (amostras previamente selecionadas com alta mesoporosidade e microporosidade) com uma carga e condições típicas do FCC, e interpretar as mudanças de textura das amostras;
- Comparar o desempenho catalítico das amostras contendo Meso-Beta e Beta com os catalisadores de referência dando ênfase às principais vantagens e desvantagens do uso da Meso-beta em aplicações de FCC.

4. Materiais e Métodos

4.1. Zeólitas Beta precursoras utilizadas no tratamento alcalino

As zeólitas utilizadas como precursoras do tratamento alcalino foram a Beta com razão Si/Al de 20 (CP814C) fornecida pela *Zeolyst* e a Beta de razão Si/Al de 36,5 preparada no CENPES/PETROBRAS.

Preparo da zeólita Beta de razão Si/Al de 36,5

Com o intuito de selecionar uma razão de Si/Al da zeólita Beta para se estudar as etapas de formação dos mesoporos via tratamento alcalino, preparou-se uma zeólita Beta com razão de Si/Al de 36,5, a partir do tratamento da Beta de razão Si/Al de 20 com HCl 0,1M. Um quilo de zeólita Beta (Si/Al=20) foi misturada com 19L de HCl 0,1M em um balão de fundo chato e aquecido sob refluxo até a temperatura de 80°C. Essa suspensão foi agitada por 2 horas a 80°C. Após esse tempo, a suspensão foi esfriada até a temperatura ambiente e logo em seguida, procedeu-se a filtração da suspensão. O sólido remanescente após a filtração foi lavado por 3 vezes com 20L de água deionizada. Todo esse tratamento ácido com HCl foi repetido por mais 2 vezes, para que se alcançasse a razão de Si/Al desejada (acima de 30).

4.2. Tratamento alcalino: Efeitos da temperatura e do tempo reacional

O tratamento alcalino foi realizado com 20g de cada zeólita Beta (Si/Al de 20 e de 36,5), e 800 mL de solução NaOH 0,2 M. Essa suspensão foi mantida sob agitação e refluxo. A primeira etapa dos testes foi realizada a 65 °C pelo período de tempo variando de 10 a 240 min. A nomenclatura adotada para essas amostras foi Beta TRx, onde x representa o tempo de reação em minutos. Em seguida, para melhor entender o processo de formação dos mesoporos na zeólita Beta, fez-se a variação da temperatura do tratamento alcalino entre 30 e 80 °C. Nesse caso as amostras foram denominadas de Beta Tx, onde x representa o tempo de reação em minutos.

Ao término do tempo reacional, a suspensão foi filtrada e logo em seguida a zeólita foi lavada por 3 vezes com 800 mL de sulfato de amônio 0,1M e depois por 2 vezes com 800 mL de água deionizada. Após a etapa de lavagem, a zeólita foi seca em estufa a 120 °C por toda a noite. Posteriormente as amostras foram calcinadas a 500 °C em mufla durante 3 horas (para efetuar a troca iônica). Antes da caracterização textural todas as amostras foram calcinadas em mufla a 600 °C por 1 hora.

4.3. Teste Catalítico

4.3.1. Zeólitas desativadas misturadas com catalisador desativado

4.3.1.1. Preparo dos catalisadores

As condições do tratamento alcalino utilizadas no preparo das amostras de Meso-Beta, que foram selecionadas para serem misturadas com o catalisador desativado, estão apresentadas na Tabela 4.1. As amostras de Meso-Beta-1 e 2 foram preparadas em escala de planta piloto, enquanto as amostras de Meso-Beta-3 e 4 foram preparadas em laboratório.

Tabela 4.1 Tratamento alcalino na zeólita Beta Si/Al =20 com 0,2M NaOH

Zeólita	% Sólido (m/m)	Temperatura (°C)	Tempo reacional (h)
Meso-Beta-1	4,5	65	4
Meso-Beta-2	2,5	65	2,5
Meso-Beta-3	2,5	80	4
Meso-Beta-4	2,5	50	4

Essas amostras de zeólita Meso-Beta foram selecionadas para serem misturadas ao catalisador de referência devido ao significativo aumento observado em relação à meso-área, como também pela maior preservação de V_{mic}, em relação à zeólita Beta original.

Os catalisadores foram preparados misturando fisicamente 10% (m/m) da zeólita desativada com 90% (m/m) do catalisador de referência desativado (Cat). Foram utilizadas as seguintes zeólitas: Beta (Si/Al =20), Meso-Beta-1, Meso-Beta-2, Meso-Beta-3, Meso-Beta-4 e USY (Si/Al =2,7). Todas as zeólitas foram preparadas no CENPES, exceto a Beta comercial (Si/Al= 20) fornecida pela *Zeolyst*. O catalisador de referência (Cat) foi preparado no CENPES e possui como ingrediente principal a zeólita Y.

4.3.1.2. Desativação hidrotérmica das amostras

As zeólitas selecionadas e o catalisador de referência foram submetidos a um tratamento hidrotérmico com 100% de vapor d'água a 800°C durante 5 horas, em um forno tubular. O objetivo desse tratamento foi desativar as amostras, simulando o que acontece durante o processo de FCC.

4.3.2. Zeólitas incorporadas ao catalisador na forma desativada

Preparo dos catalisadores

As zeólitas Beta e Meso-Betas foram incorporadas a uma formulação típica de um catalisador de FCC, formando uma partícula. Nessa formulação foi usada 10% (m/m) de cada zeólita, e os catalisadores foram denominados de Cat-B (contendo a zeólita Beta), Cat-MB1 e Cat-MB2 contendo as zeólitas Meso-Betas 1 e 2, respectivamente. No caso do Cat-ref (contendo a zeólita Y) foi usada somente 4% (m/m) da zeólita Y. Além das zeólitas todos os catalisadores contêm alumina. Após o preparo, os catalisadores foram desativados em um forno tubular, com 100% de vapor d'água a 800°C durante 5 horas.

4.3.3. Unidade de avaliação de catalisadores em leito fluidizado (ACE)

Os testes catalíticos foram realizados a 535°C em uma unidade de avaliação de catalisadores em leito fluidizado (ACE), em escala de bancada, de reação em batelada (modelo R+ *Kayser Technology*). A unidade possui uma interface computacional que permite a realização de até seis ensaios consecutivos. Após programação, a sequência de testes é

iniciada e os produtos são quantificados em linha e ou recolhidos para posterior quantificação. A unidade ACE está representada pela Figura 4.1.

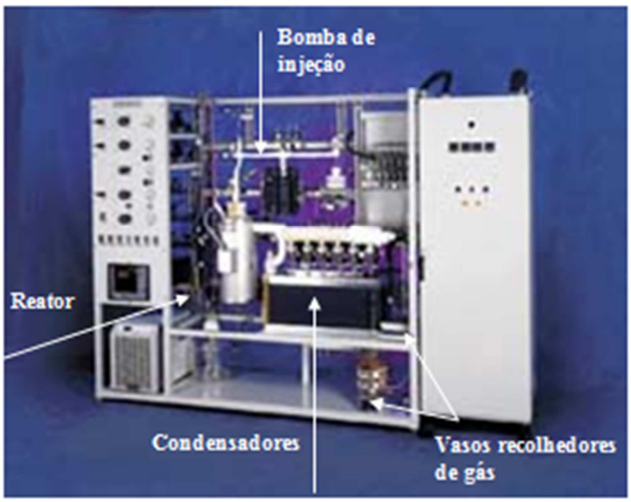


Figura 4.1: Esquema da unidade ACE

A carga utilizada foi o gasóleo de vácuo pesado (GOP) da REPLAN. A massa de catalisador empregada foi de 9 g para cada teste. A carga a ser craqueada foi colocada em um recipiente aquecido permitindo assim, uma maior fluidez, facilitando a sua injeção no reator.

A massa de catalisador, já no reator, é mantida em fluidização pela passagem de um fluxo ascendente de nitrogênio. Após o sistema alcançar a temperatura de reação ocorre a alimentação da carga, cuja massa a ser injetada é determinada em função da razão mássica catalisador/ óleo (CTO) desejada. A injeção é feita a uma taxa constante e, dessa forma para se obter valores distintos de CTO, altera-se o tempo de injeção, uma vez que a massa de catalisador usada é constante. Nesse trabalho foram adotados quatro valores de CTO (4, 5, 6 e 7).

Com a injeção da carga, os produtos começam a ser recolhidos. Existe a formação de produtos sólidos, líquidos e gasosos. O produto na fase sólida é o coque, o qual fica depositado sobre o catalisador. O coque é queimado ainda no reator a 700 °C com excesso de ar. O fluxo gasoso gerado passa por um leito catalítico à base de óxidos de terras raras e de óxido de cobre (na própria unidade ACE) onde o CO é convertido em CO_2. O CO_2 é quantificado através de um detector de infravermelho (existente na própria unidade) fornecendo o resultado em % v/v de CO_2 o qual é convertido em % m/m de carbono. O

rendimento em coque é calculado em função do rendimento em carbono, considerando uma concentração fixa de 6,5 % (m/m) de H_2 no coque.

O produto líquido corresponde à fração de hidrocarbonetos de massa molecular elevada, caracterizada por compostos com número de carbonos maior do que 6 e é a parte dos compostos que saem do reator da fase gasosa, são condensados e armazenados em frascos, adaptados a condensadores imersos em um banho de uma mistura de etileno-glicol (1:1), a uma temperatura de aproximadamente -15 °C, para minimizar a volatilização dos produtos formados. Neste momento do ensaio, o condensador contendo o líquido é isolado e pesado. A quantificação do efluente líquido está apresentada nos itens 4.4.1 e 4.4.1.1.

O produto gasoso é composto pela parte não condensável. Nesse grupo encontra-se a fração de hidrocarbonetos de baixa massa molecular, com um número máximo de 6 carbonos por molécula. Essa separação entre produtos líquido e gasoso chama-se estripagem do líquido. A unidade possui um vaso contendo água, e à medida que o produto gasoso vai se formando, ele é recolhido neste vaso, deslocando a água presente incialmente, para outro recipiente. A massa de água deslocada é determinada através de pesagem e utilizada para o cálculo do volume do gás formado. A quantificação do produto gasoso está descrita nos itens 4.4.1 e 4.4.1.2.

Uma vez identificados e quantificados os produtos formados, foram realizados os cálculos do balanço de massa (4.1), da conversão (4.2) e dos rendimentos dos produtos (4.3).

$$Balanço\ de\ massa = \frac{\sum_1^n massa_i}{massa_{carga}} \times 100 = \frac{\sum_1^n massa_i}{Q_{carga} \times tempo} \times 100 \qquad (4.1)$$

onde:

massa $_i$ = massa do componente i

massa $_{carga}$ = quantidade de carga (gasóleo) injetado no teste

Q_{carga} = vazão de carga (gasóleo)

tempo = tempo de injeção da carga

$$Conv.(\%) = 100 - rend.em\ LCO - rend.em\ fundos \quad (4.2)$$

onde:

Conv. = conversão da carga (%m/m)

rend. em LCO (óleo leve de reciclo) = rendimento em LCO (% m/m)

rend. em fundos = rendimento em fundos (% m/m)

Nessa definição considera-se que tanto o LCO, como os fundos são parte da carga que não foi craqueada.

$$Rendimento_i\ (\%\ m/m) = \frac{massa_i}{\sum_i^n massa_i} \quad (4.3)$$

A caracterização da carga padrão (GOP REPLAN) utilizada nos testes catalíticos está descrita no apêndice 2.

Normalmente os rendimentos dos produtos são agrupados com o objetivo de facilitar a análise dos resultados. O primeiro destes grupos é o gás combustível, constituído pela soma dos rendimentos em H_2, C1, C2 e C2=. O outro grupo GLP, sendo a soma de todos os C3´s e C4´s. Com isso, os produtos quantificados são: coque, gás combustível, GLP, gasolina, LCO e fundos.

4.4. Caracterização das amostras

4.4.1. Análise dos efluentes gerados no craqueamento catalítico

Os efluentes gasosos gerados na unidade ACE foram analisados diretamente pelo sistema de cromatografia em fase gasosa de alta resolução acoplada ao detector de condutividade térmica (CGAR-DCT) e os efluentes líquidos foram analisados pelas técnicas de cromatografia em fase gasosa de alta resolução acoplada ao detector de ionização de chama (CGAR-DIC) pelo método adaptado de destilação simulada (DS), para a obtenção da composição química dos efluentes baseada nos pontos de ebulição (P.E.) dos compostos, e

pelo método PIANIO (parafinas, iso-parafinas, aromáticos, naftênicos, iso-olefinas e olefinas para determinação das classes químicas presentes na faixa da gasolina. A composição da faixa do LCO baseada tanto nas classes químicas como na distribuição dos P.E. foi obtida pela técnica de CGxCG-DIC (cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada ao detector de ionização de chama).

4.4.1.1. Análise dos efluentes líquidos por cromatografia gasosa de alta resolução (CGAR)

Análise de destilação simulada por CGAR (Método DS)

O método DS quantifica o efluente líquido de acordo com o ponto de ebulição. Ele é quantificado em três grupos: a gasolina (< 216,4 °C), o LCO (216,4 °C < LCO < 344 °C) e os fundos (> 344 °C).

O equipamento utilizado para a análise dos efluentes líquidos pelo método DS foi o cromatógrafo a gás 7890B Agilent Technologies acoplado ao detector DIC (detector de ionização de chama) e injetor do tipo *Split/splitless.* A coluna capilar utilizada foi a HP-1 (25 m x 0,2 mm x 0,11μm). O gás de arraste utilizado foi o H_2.

As condições de análise foram: volume de injeção: 0,2 μL; temperatura do injetor: 275 °C; razão de divisão: 100:1; temperatura do detector: 320 °C; temperatura inicial do forno: 50 °C/2min; 1ª taxa de aquecimento do forno: 10 °C/min; temperatura intermediária do forno: 200°C; 2ª taxa de aquecimento do forno: 20 °C/min; temperatura final do forno: 325°C.

Análise da composição química dos efluentes pelo método PIANIO

O método de PIANIO quantifica o efluente líquido baseado nas classes químicas presentes na gasolina.

O equipamento empregado para a análise dos efluentes líquidos pelo método PIANIO foi o cromatógrafo a gás *Agilent* 6890N, acoplado ao detector DIC, com uma pré-coluna Supelco empacotada (20% OV-101/80% Chromosorb WHP, 4ft x 1/8 in) (descarta as frações mais pesadas que a gasolina) e injetor do tipo *Split/splitless*. A coluna utilizada foi a PONA (metil siloxano) (50m x 0,2mm x 0,11 μm). O gás de arraste utilizado foi o H_2.

As condições de análise foram: volume de injeção 1,0 μL; temperatura do injetor: 250 °C; razão de divisão: 150:1; temperatura do detector: 325 °C; temperatura inicial do forno: 0

°C/15min; 1ª taxa de aquecimento do forno: 4 °C/min; temperatura intermediária do forno: 25°C; 2ª taxa de aquecimento do forno: 14 °C/min; temperatura intermediária do forno: 18°C; 3ª taxa de aquecimento: 2,5 °C/min; temperatura final do forno: 180°C.

Análise da composição química dos efluentes pelo método CGxCG-DIC

O método de CGxCG-DIC quantifica o efluente líquido baseado nas classes químicas presentes no LCO.

O equipamento utilizado foi o sistema CGxCG da *Zoex*. Esse sistema inclui o kit de colunas cromatográficas, o modulador do tipo jateamento criogênico com N_2 líquido e o *software* para tratamento dos dados. Foi utilizado o cromatógrafo a gás da *Agilent* 6890 N com o injetor do tipo *Split/splitless*, acoplado ao detector DIC. O sistema de colunas utilizado foi 1ª coluna (apolar): SPB-1 (15 m x 25mm x 1,0μm); 2ª coluna (polar): BPX-50 (1m x 0,1 mm x 0,1 μm) e uma coluna capilar sem fase estacionária (onde ocorrerá a condensação da amostra em tempos delimitados): 3m x0,1 mm.

As condições de análise foram: volume de injeção: 0,2 μL; temperatura do injetor: 270 °C; temperatura do detector: 300 °C; razão de divisão: 100:1; tempo de modulação: 11,5 s; temperatura inicial do forno: 60 °C; taxa de aquecimento do forno: 5°C/min; temperatura final do forno: 270°C/10 min; temperatura inicial da válvula do jato quente: 75°C; taxa de aquecimento da válvula do jato quente: 2°C/min; temperatura final da válvula de jato quente: 270°C.

4.4.1.2. Análise dos efluentes gasosos por cromatografia gasosa (CG)

O equipamento utilizado para a análise dos efluentes gasosos gerados na unidade ACE foram analisados pelo cromatógrafo a gás (CG) 7890A *Agilent Technologies* acoplado a três detectores: dois de condutividade térmica (DTC) e um DIC. O sistema é constituído por 6 colunas: Supelco 0,5m (empacotada Hayesep Q); Supelco 6ft (empacotada Hayesep Q); 2 colunas Supelco 8ft (Molecular Sieve), Supelco 3ft (empacotada Hayesep Q) e Agilent Capilar HP (27m x 0,320 mm x 8μm). As colunas de Supelco (0,5m, 6ft e 8ft) são responsáveis pela separação do CO, CO_2 e O_2, enquanto as colunas Supelco (3ft e 8ft) são responsáveis pela separação do H_2 dos outros componentes. A coluna Capilar da *Agilent HP* é responsável pela separação dos hidrocarbonetos. Os gases de arraste utilizados foram He para a separação dos hidrocarbonetos, do CO, CO_2 e O_2; e N_2 para a separação do H_2. As

condições de análise foram: volumes de injeção: para o canal dos hidrocarbonetos: 25 μL; para o canal do $CO/CO_2/O_2$: 500 μL e para o canal do H_2: 100 μL ; temperatura do injetor: 120°C; razão de divisão: 200:1; temperatura dos detectores: 250 °C; temperatura inicial do forno foi de 60°C por 1 min; 1ª taxa de aquecimento do forno: 20°C/min; temperatura intermediária do forno: 80°C; 2ª taxa de aquecimento do forno: 30°C/min; temperatura intermediária do forno: 190°C; 3ª taxa de aquecimento: 45°C/min; temperatura final do forno: 100°C.

4.4.2. Adsorção de N_2

As propriedades texturais das zeólitas e dos catalisadores foram determinadas por adsorção de N_2 a -196 °C, realizada no equipamento TriStar 3000 da Micromeritics. O método BET foi utilizado para determinar a área específica e o método *t-plot* foi usado para determinação do volume de microporos (V_{mic}) e a área externa (meso-área) na faixa de 3,2-5,5 Å. A distribuição de tamanho de poros bem como o volume de mesoporos (V_{meso}) foram calculados de acordo com o modelo BJH na faixa de 2 a 60 nm, aplicado à isoterma de adsorção.

4.4.3. Difração de raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X (DRX) foi utilizada para a avaliação da cristalinidade das zeólitas após o tratamento alcalino. Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro de raios X Rigaku, utilizando-se radiação de Cu Kα, com voltagem 40 KV e corrente de 40 mA. Os espectros foram registrados em ângulos de Bragg (2θ) crescentes, partindo-se de 5°, com passos de 0,05° até 90°. O tempo de contagem foi fixo em 0,05 s/passo. Utilizou-se um monocromador de grafite no feixe secundário. O cálculo da cristalinidade das zeólitas foi realizado utilizando a soma das áreas dos picos situados entre os ângulos 19° e 24° e comparando com as áreas referentes ao padrão.

4.4.4. Fluorescência de raios X (FRX)

A técnica de FRX foi utilizada para determinação das concentrações de Si e Al nos materiais sólidos. Foi utilizado o espetrômetro de fluorescência de raios X de comprimento de onda dispersivo da *Panalytical*, modelo: Axios Max (25 KV, 160 mA). Nesse procedimento 1,5g de amostra foi fundida com uma mistura de tetraborato de lítio, metaborato de lítio e iodeto de lítio, na proporção de 66/33/1 (6g), formando uma pastilha vítrea homogênea. A

pastilha foi introduzida no equipamento e realizou-se a análise. Foi utilizada a técnica de calibração externa. O teor de cada elemento de interesse foi calculado a partir da comparação entre a intensidade da radiação emitida pela amostra em um determinado comprimento de onda característico do elemento e a intensidade da radiação emitida no mesmo comprimento de onda por um padrão de composição conhecida. Esse método utiliza correções para minimizar os efeitos de interferências entre os elementos.

4.4.5. Espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios X (XPS)

A análise de XPS utiliza a fotoionização e análise da dispersão de energia do fotoelétron emitido para estudar a composição e o estado eletrônico da superfície da zeólita. Essa técnica é utilizada não somente para identificar elementos presentes na superfície da zeólita, mas também para quantificar sua composição química.

As análises de XPS foram realizadas em um espectrômetro Kratos Axis Ultra DLD utilizando a radiação monocromática de Al Kα (1486,6 eV). Foram registrados o espectro geral com *pass energy* de 80 eV e os espectros em alta resolução com *pass energy* de 40 eV. A raia do C1s a 284,8 eV foi utilizada como referência. O tratamento de dados foi realizado com o programa *CasaXPS*

4.4.6. ICP-OES análise

O princípio da espectrometria de emissão atômica consiste na propriedade dos átomos de emitirem radiação eletromagnética quando submetidos a determinadas condições. Com isso, detecta-se a radiação eletromagnética emitida por átomos neutros ou íons excitados nas regiões do espectro eletromagnético visível (VIS) e ultravioleta (UV). Nesse caso a técnica de espectroscopia de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-OES) foi utilizada para determinar a concentração de Si e Al no filtrado gerado no tratamento alcalino das zeólitas. O equipamento empregado foi o *Perkin-Elmer-Sciex* modelo Optima 3300 DV. Ele é capaz de analisar o espectro de emissão na faixa de 167 a 782 nm, e com isso utiliza dois detectores tipo CCD (detectores de estado sólido), um para a faixa de UV de 165 a 403 nm e o outro para a faixa do VIS de 404 a 782 nm. Antes de cada análise do filtrado é feita uma curva de calibração com padrões contendo os elementos de interesse.

4.4.7. Análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises de RMN do ^{27}Al e de ^{29}Si com rotação em torno do ângulo mágico (MAS) visaram determinar os tipos de alumínios presentes nas zeólitas bem como a relação Si/Al de rede das mesmas. Também foi realizada a análise de ^{29}Si CP/MAS (polarização cruzada com rotação no ângulo mágico) com o intuito de se tentar quantificar os sinais de Q3 e Q2 de silanóis observados a -101 ppm e -92 ppm, respectivamente.

O equipamento utilizado foi o *Agilent* DD2-400 (9,4T de campo magnético), na temperatura ambiente, equipado com sondas VT-CP/MAS de 7,5 e 4,0 mm para o ^{29}Si e ^{27}Al, respectivamente. No equipamento utilizado as frequências do ^{29}Si e ^{27}Al são de 79,2 MHz e 103,89 MHz, respectivamente.

Os espectros de ^{27}Al MAS foram adquiridos usando um pulso único de 1,0 μs rf (∏/20), 50 kHz de largura espectral, 16 ms de tempo de aquisição e 0,5 s de intervalo entre pulsos. Foram acumulados 5000 transientes na rotação de 10 kHz em torno do MAS. O $AlCl_3.6H_2O$ (0 ppm) foi usado como referência externa e o espectro foi processado com 50 Hz de largura de linha. Os espectros de ^{29}Si MAS foram adquiridos utilizando um pulso de 90° (3,9 μs), 50 kHz de largura espectral, 20 ms de tempo de aquisição e 20 s de intervalo entre pulsos. A velocidade do rotor no MAS foi de 5 kHz e 500 transientes foram acumulados. O caulim (-91,5 ppm) foi utilizado como referência externa secundária e os espectros foram processados com 50 Hz de largura de linha. Para os espectros de ^{29}Si CP/MAS a condição de Hartmann-Hahn foi ajustada e utilizou-se 1 ms de tempo de contato e 5s de intervalo entre pulsos. Todos os espectros de RMN no estado sólido foram tratados utilizando o *software* de deconvolução de picos da *Agilent*.

4.4.8. Análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Inicialmente as amostras foram aderidas em um suporte metálico e em seguida recobertas por uma fina camada condutora de carbono, através do metalizador EMITECH K950X, a fim de torná-las também condutoras de eletricidade. Posteriormente, as amostras foram analisadas no microscópio eletrônico JEOL modelo JSM6490LV, em imagens por elétrons secundários, operando em alto vácuo, a 20kV e com distância de trabalho de cerca de 10mm.

4.4.9. Análise de acidez por DTP de n-propilamina

A técnica de dessorção à temperatura programada (DTP) de n-propilamina foi utilizada para determinar a densidade de sítios ácidos de Brönsted. Os íons alquil amônio são formados através da protonação das aminas pelo alumínio tetraédrico da estrutura zeolítica. O par íon alquil-amônio/alumínio atua como um complexo de adsorção, estável a temperaturas relativamente altas. Com o aumento da temperatura, ocorre uma reação similar à eliminação de Hoffman onde o complexo se decompõe gerando amônia e a olefina menos substituída. Essa reação é representada através do esquema a seguir. A quantidade de amônia e propeno dessorvidos resultante da reação da n-propilamina nos sítios ácidos podem ser diretamente relacionados à quantidade de sítios ácidos de Brönsted (DA SILVA *et al*., 2013; KRESNAWAHJUESA *et al*., 2002; GORTE, 1999).

$$HRNH_2 + ZOH \longrightarrow HRNH_3^{+}.....ZO^{-}$$

$$HRNH_3{+}....ZO{-} \longrightarrow R + NH_3 + ZOH$$

As análises de DTP de n-propilamina foram realizadas no equipamento 2920 da Micromeritics acoplado a um espectrômetro de massas PFEIFFER, modelo OMNISTAR™ GSD320

O procedimento foi realizado com a amostra moída e classificada na granulometria entre 100 e 150 mesh. Pesou-se 0,1000g de amostra previamente calcinada e transferiu-se para o reator onde é feita a dessorção à temperatura programada. A amostra foi tratada a 500°C por 60 min com taxa de aquecimento de 10°C/min com vazão de hélio de 40 mL/min. Em seguida, a amostra foi resfriada até 200°C e submetida a pulsos de 0,5 mL de hélio saturado com n-propilamina. Foi utilizado o saturador da Micromeritics acoplado ao equipamento. A adsorção da n-propilamina é monitorada pelo sinal do detector DCT. Após a saturação da amostra com n-propilamina, esta é mantida a temperatura ambiente por 1 hora sob fluxo de hélio para garantir o arraste do excesso de n-propilamina fisissorvida. Em seguida, a amostra foi então aquecida até 500°C com uma taxa de 10°C/min, mantendo a temperatura a 500 °C por 2 h.

Os fragmentos 15 (amônia), 41 (propeno) e 59 (n-propilamina) foram acompanhados pelo espectrômetro de massas, mas somente o sinal (m/e= 41) de propeno foi utilizado para quantificação dos sítios ácidos de Brönsted. Ao término da dessorção, pulsos de propeno foram injetados de modo a fazer a calibração do sinal do espectrômetro de massas.

4.4.10. Análise de acidez por n-hexano

O craqueamento catalítico do n-hexano foi utilizado como uma reação modelo para determinação indireta da força ácida, em relação aos sítios ácidos de Brönsted. A força ácida dos sítios ácidos dos catalisadores foi determinada a partir da taxa de reação expressa em µmols de n-hexano convertido por grama de catalisador por minuto.

A reação foi realizada a 500 °C em uma unidade de teste catalítico de alto desempenho da Vinci Technologies modelo 42134, que possui oito microreatores de aço, à pressão atmosférica. O n-hexano foi alimentado no reator através de um saturador, por meio de uma corrente de N_2 o qual é mantido à temperatura de 20 °C. A relação n-hexano/N_2 utilizada foi igual a 0,16. A conversão foi mantida abaixo de 10%, variando-se a massa de catalisador ou a vazão de alimentação do reagente.

Os produtos da reação foram analisados através de um CG *Shimatzu* acoplado a um detector DIC com uma coluna PLOT Al_2O_3/KCl (0,32 mm x 50m x 5 µm), em diferentes tempos reacionais (2, 17 e 32 minutos).

A taxa de reação foi considerada como a média dos valores correspondentes aos tempos de reação 17 e 32 minutos e determinada a partir da equação 4.4:

$$(-r_{C6}) = \frac{F_{C60} X_{C6}}{W} \tag{4.4}$$

onde:

$-r_{C6}$ = taxa de consumo do n-hexano

F_{C60} = vazão molar de alimentação de n-hexano (µmol/min)

X_{C6} = conversão de n-hexano

W = massa de catalisador (g)

5. Resultados e Discussão

5.1. Caracterização da zeólita Beta, precursoras do tratamento alcalino, com diferentes razões de Si/Al

As propriedades texturais das zeólitas Beta, com diferentes razões de Si/Al e que foram utilizadas como precursoras do tratamento alcalino estão listadas na Tabela 5.1. O tratamento ácido usado para gerar a Beta 36,5 levou a um aumento na área externa e um decréscimo no V_{mic}, contudo a cristalinidade foi preservada, comparada com a Beta 20. O aumento observado na área externa da Beta 36,5 foi atribuído à formação de mesoporos, conforme pode ser constatado através da Figura 5.1.

Tabela 5.1 Caracterização textural e cristalinidade da zeólita Beta de diferentes razões Si/Al, antes do tratamento alcalino

Código da amostra	Razão Si/Al molar[a]	Área BET[b] (m^2/g)	Área externa[c] (m^2/g)	V_{mic}[c] (cm^3/g)	Cristalinidade[d] (%)
Beta 20	20	594	121	0,23	100
Beta 36,5	36,5	623	233	0,18	100

[a]Análise de FRX; [b] Método BET; [c] Método *t-plot*; [d]Análise de DRX

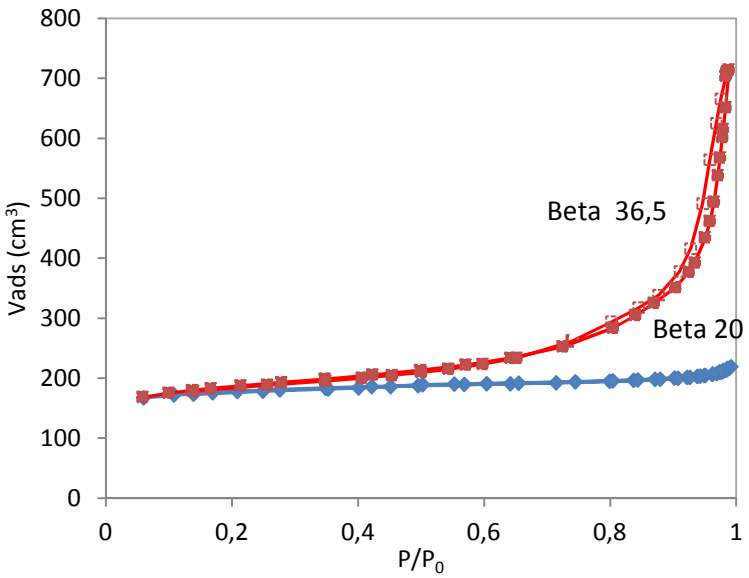


Figura 5.1: Isotermas de adsorção de N_2 (símbolos fechados) e dessorção (símbolos abertos), das amostras de Beta de razão Si/Al de 20 (curva azul) e de razão Si/Al de 36,5 (curva vermelha).

5.2. Efeito do tempo reacional nas zeólitas Beta de diferentes razões de Si/Al

Os resultados do tratamento alcalino com 2,5% de sólido, 0,2M NaOH, à 65°C da zeólita Beta com razão Si/Al de 20 e de 36,5, variando-se o tempo de reação (10-240 min) mostraram, em ambos os casos, a formação de histerese do tipo IV em altas pressões relativas ($p/p_0 > 0,45$), indicando que os mesoporos foram formados, como pôde ser observado através da Figura 5.2.

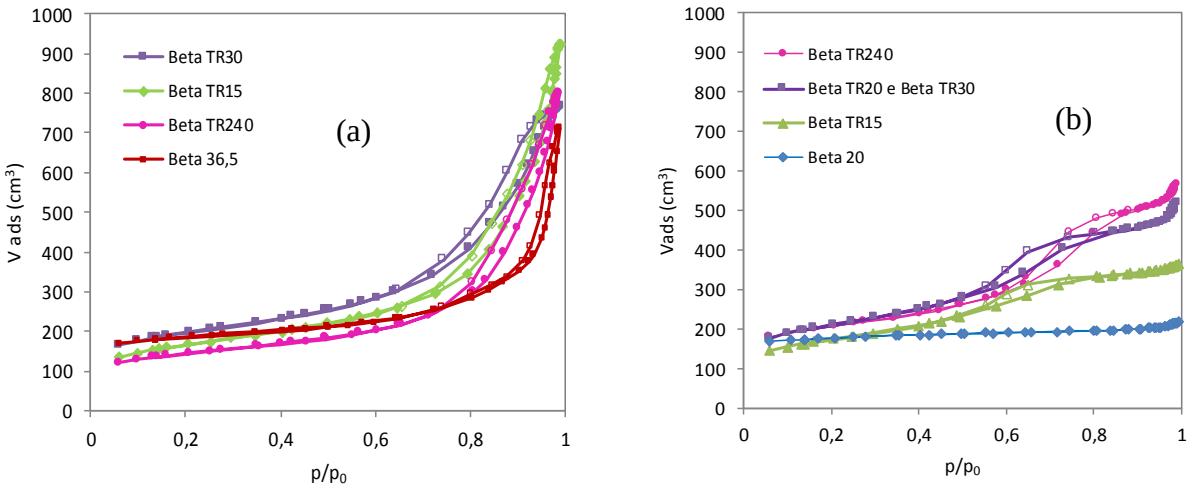


Figura 5.2: Isotermas de adsorção de N_2 (símbolos fechados) e dessorção (símbolos abertos), (a) amostra de Beta de razão Si/Al de 36,5 (Beta 36,5) e das amostras Beta 36,5 tratadas com diferentes tempos de reação (b) amostra de Beta de razão Si/Al de 20 (Beta 20) e das amostras Beta 20 tratadas com diferentes tempos de reação.

A Figura 5.3 apresenta a área externa (linha azul) e o V_{mic} (linha vermelha) em função do tempo de reação para a zeólita Beta (36,5). A área externa mostrou um grande aumento inicial e depois decresceu gradualmente. Pôde-se observar que para Beta (36,5), a área externa foi formada facilmente com as condições experimentais selecionadas, porém ocorreu uma drástica redução no V_{mic}: somente 30% do V_{mic} foram preservados, comparados ao precursor. Houve um decréscimo significativo no V_{mic} nos primeiros tempos reacionais do tratamento e depois houve um aumentou antes de decrescer novamente com o tempo de reação.

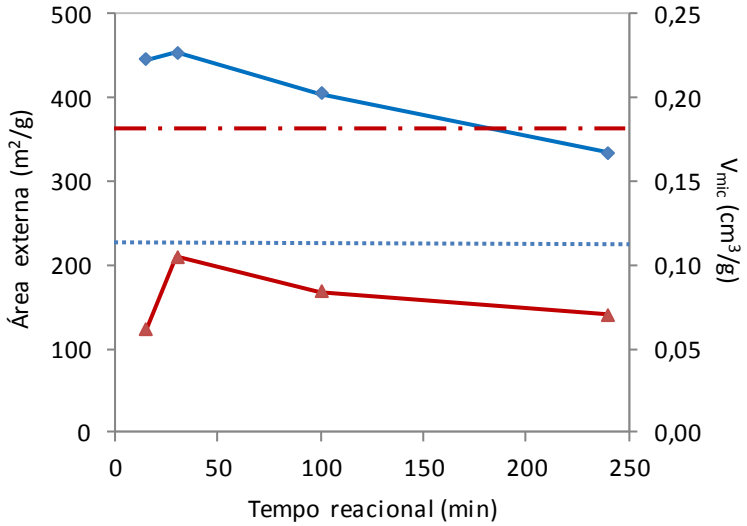


Figura 5.3: Efeito do tempo reacional do tratamento alcalino na área externa (◆) e no V_{mic} (▲) a 65 °C, na Beta (36,5). O precursor está representado pelas linhas pontilhadas: (·····) 233 m^2/g área externa e (— ·) 0,18 cm^3/g V_{mic}.

Em geral, as propriedades texturais obtidas para a Beta 36,5 foram similares às propriedades observadas por Groen *et al*. (2008) e Tian *et al.* (2013). Para as mesmas condições adotadas: 65 °C, 30 min, Groen *et al*. (2008) obtiveram uma área externa de 370 m^2/g para a Beta, com uma retenção de V_{mic} (45%) enquanto no presente estudo foi obtida uma área externa de 454 m^2/g para a mesma retenção de V_{mic}.

Em geral, todos os autores constataram uma grande perda no V_{mic}, com isso pode-se concluir que as condições experimentais utilizadas foram muito drásticas para gerarem mesoporos na Beta com essa razão de Si/Al (acima de 30), preservando o V_{mic}.

Já no caso da Beta 20, o V_{mic} sofreu um decréscimo após 20 min de tratamento e em seguida foi aumentando gradualmente. O V_{mic} não foi reduzido a valores abaixo de 0,10 cm^3/g. Após 240 min o V_{mic} alcançou o valor de 0,15 cm^3/g, o equivalente a 65% do valor da amostra de Beta não tratada. A área externa aumentou inicialmente com o tempo reacional, atingindo o valor máximo de 492 m^2/g com 20 min e após esse tempo sofreu um pequeno decréscimo. Após 240 min a área externa atingiu o patamar de 413 m^2/g Figura 5.4).

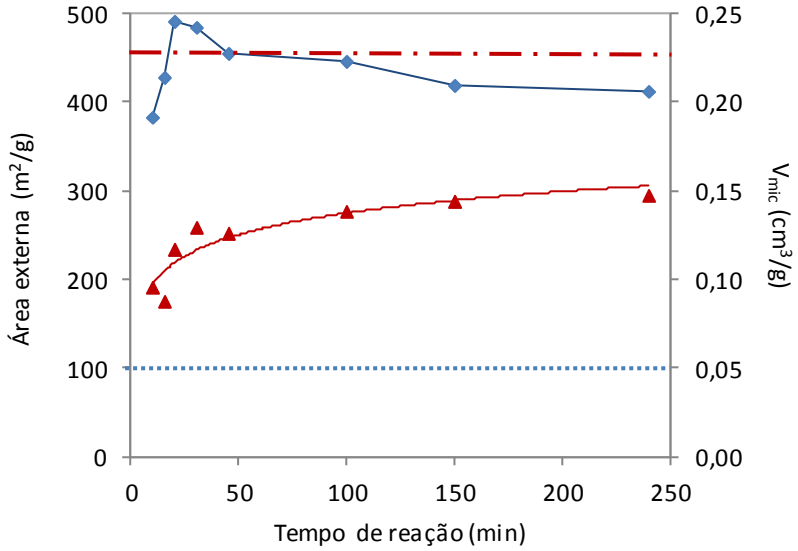


Figura 5.4: Efeito do tempo reacional do tratamento alcalino na área externa (◆) e no V_{mic} (▲) a 65 °C, na Beta 20. O precursor está representado pelas linhas pontilhadas: (·····) 121 m^2/g área externa e (— · -) 0,23 cm^3/g V_{mic}.

A análise de BJH para a Beta 20 e para as amostras Beta 20 tratadas mostrou que o aumento do tempo reacional causou um aumento no diâmetro médio de poros das amostras tratadas, explicando, em parte, os menores valores de área externa obtidos nas amostras tratadas com maior tempo de reação (Figura 5.5).

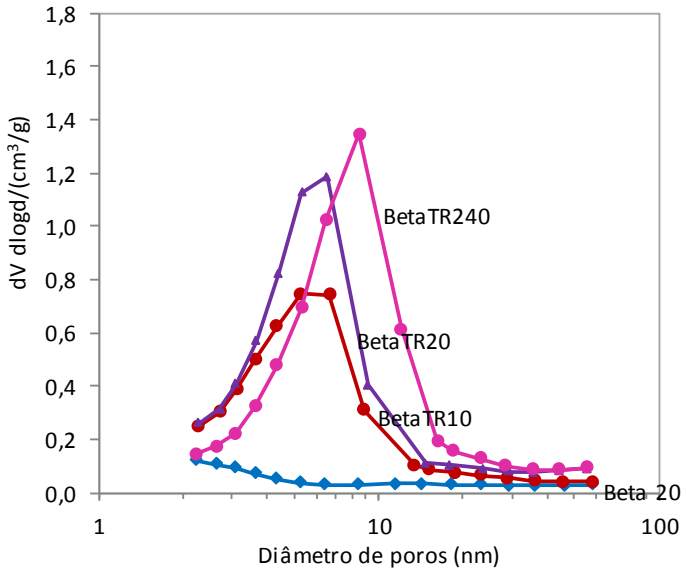


Figura 5.5: Distribuição de poros gerada através da análise de BJH: efeito do tempo reacional a 65°C

5.3. Efeito da temperatura na formação de mesoporos na Beta de Si/Al 20

Os resultados obtidos com o tratamento alcalino na zeólita Beta de razão Si/Al de 20, em função do tempo reacional foram bem interessantes, visto que apresentaram um comportamento bem distinto do que foi observado por Groen *et al.* (2004a e 2008) utilizando a Beta de razão Si/Al de 35.

Com isso, decidiu-se estudar o comportamento da Beta de Si/Al de 20 em uma faixa mais ampla de temperatura (30- 100 °C) e mantendo-se o tempo reacional de 240 min (Figura 5.6).

A Figura 5.6 representa o comportamento das amostras tratadas em função da temperatura e mantendo o tempo de reação em 240 min. A área externa está representada pela linha azul e o V_{mic} pela linha vermelha. Foi observada a mesma tendência observada para o aumento do tempo reacional, com a diferença que os efeitos foram mais marcantes: a área externa inicialmente aumentou alcançando um valor máximo de 499 m^2/g a 50 °C, em seguida sofre um decréscimo para 267 m^2/g a 100 °C. No caso do V_{mic}, este sofre uma diminuição, inicial, comparado com a amostra não tratada, e em seguida, esses valores aumentaram com a continuidade da reação, alcançando valores de 0,12 cm^3/g (52% da amostra não tratada) a 50 °C e 0,17 cm^3/g (74% da amostra não tratada) a 100 °C.

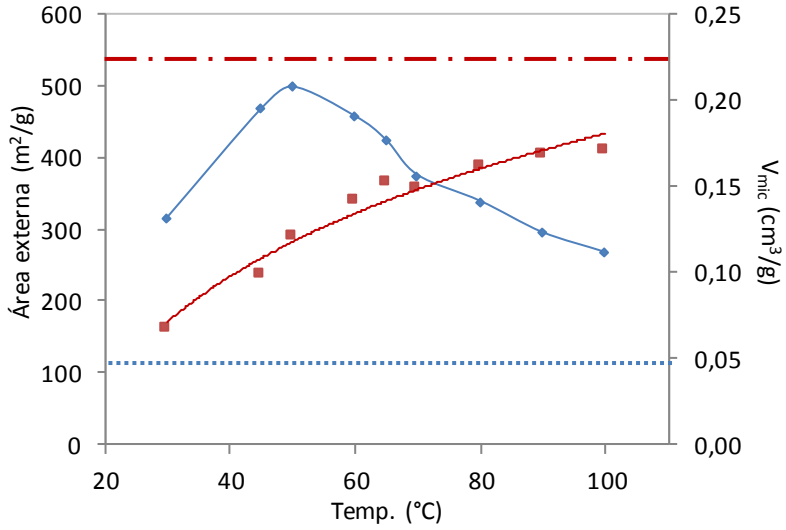


Figura 5.6: Efeito do temperatura do tratamento alcalino na área externa (◆) e no V_{mic} (▲) com 240 min de reação, na Beta 20. O precursor está representado pelas linhas pontilhadas: (·····) 121 m^2/g área externa e (— ·) 0,23 cm^3/g V_{mic}.

Através da análise de BJH foi observado que o aumento da temperatura causou o mesmo efeito observado com o aumento do tempo reacional, ou seja, em ambos os casos ocorreu o aumento do diâmetro médio de poros da zeólita Beta. No caso do aumento da temperatura, o diâmetro médio de poros atingiu o valor de 12,6 nm a 100°C (Figura 5.7).

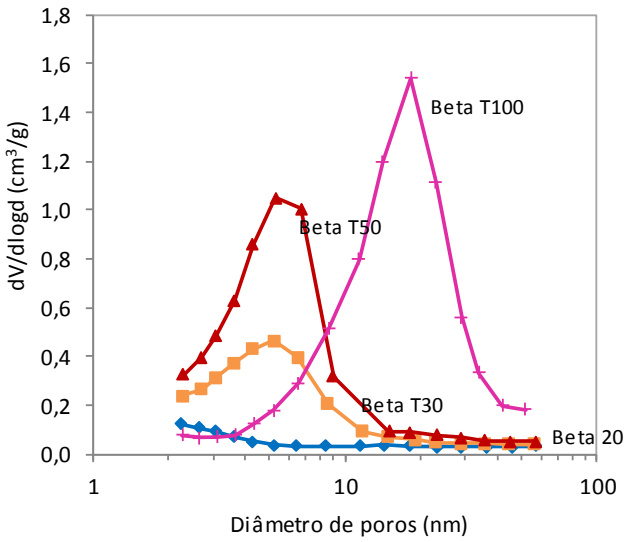


Figura 5.7: Distribuição de poros gerada através da análise de BJH: efeito da temperatura com 240 min.

Os resultados do tratamento alcalino descritos na literatura para a ZSM-5 e para zeólita Beta, em geral, apresentaram um aumento na área externa e um decréscimo no V_{mic}, com o aumento da severidade da reação (tempo e temperatura) (GROEN *et al.*, 2004a e 2008).

5.4. Caracterizações da Beta 20 e das amostras de Beta tratadas

Na Tabela 5.2 estão apresentadas aa concentrações de Si e Al no filtrado, após as amostras terem sido submetidas ao tratamento alcalino em diferentes temperaturas por 240 min, como também a cristalinidade, a razão molar Si/Al e as propriedades texturais.

Observou-se que a cristalinidade das amostras tratadas inicialmente decresceu e em seguida começou a aumentar, apresentando um comportamento similar ao V_{mic} (Tabela 5.2).

Tabela 5.2 Propriedades texturais, cristalinidade, composição do sólido e análise do filtrado da amostra Beta 20 e das amostras tratadas em diferentes temperaturas após 240 min de reação

Código da amostra	Cristalinidade relativa (%)	Razão $(Si/Al)_b$ [b]	Razão $(Si/Al)_s$ [c]	Área BET [d] (m^2/g)	V_{mic} [e] (cm^3/g)	V_{meso} [f] (cm^3/g)	Si [g] (mg/L)	Al [g] (mg/L)
Beta 20	100	20	19,3	594	0,23	0,07	-	-
Beta T30	40	9,5	11	470	0,07	0,28	4000	5,2
Beta T40	65	9,5	10,9	792	0,11	0,46	5000	7,4
Beta T50	69	9,5	-	765	0,12	0,53	5300	6,0
Beta T65	90	9,5	9,8	716	0,14	0,64	3508	5,6
Beta T70	96	9,5	-	700	0,15	0,66	-	-
Beta T90	100	9,5	-	657	0,17	0,71	3500	6,2
Beta T100	100	9,5	8,9	634	0,17	0,73	-	-

[a]Análise de DRX; [b]Análise de FRX ; [c]Análise de XPS; [d]Método BET; [e]Método *t-plot*; [f]Método BJH; [g]Análise de ICP-OES no filtrado

Como pôde ser observado na Tabela 5.2 o aumento da temperatura levou a um aumento no V_{meso}, chegando a dez vezes o valor da amostra precursora na temperatura de 100 °C.

A Figura 5.8 apresenta os espectros de DRX da Beta 20 e das amostras de Beta 20 tratadas em diferentes temperaturas. Pôde-se observar que a Beta 20 apresentou picos característicos e bem resolvidos que confirmam a estrutura e fase cristalina BEA, conforme o guia de referência de padrões de DRX (TREACY e HIGGINS, 2007). A amostra Beta T30 apresentou um espectro com poucos picos o que foi atribuído a significativa diminuição da cristalinidade. Já, as amostras Beta T65, Beta T70 e Beta T100 apresentaram picos praticamente coincidentes com a amostra original (Beta 20), indicando que após certa

temperatura a amostra de Meso-Beta recupera sua cristalinidade. Apesar de a cristalinidade começar a ser recuperada a partir de 65 °C (Beta T65), os valores de V_{mic} não retornam para o mesmo valor da amostra Beta 20 (Tabela 5.2). Isso pode ser explicado pela possível presença de fase amorfa, bloqueando alguns poros das amostras tratadas.

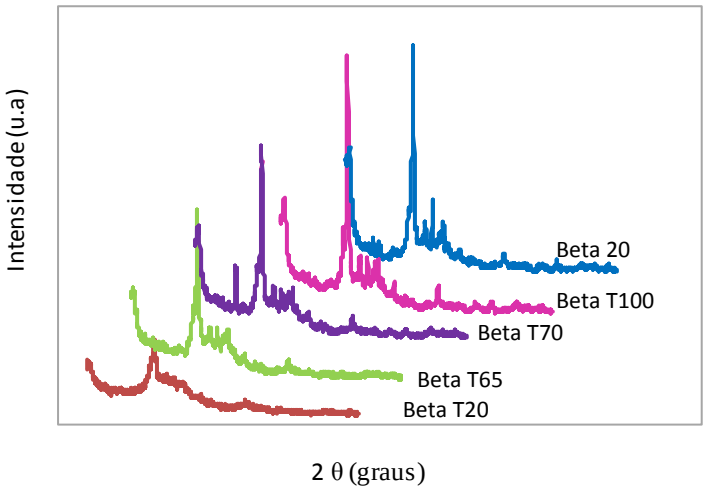


Figura 5.8: Difratograma da Beta 20 e das amostras tratadas com diferentes temperaturas com 240 min de reação.

A análise de FRX mostrou que o tratamento alcalino reduziu significativamente a razão Si/Al, comparando com a amostra precursora. Esses valores foram consistentes com os rendimentos das amostras obtidas após o tratamento alcalino (perda de 50% de massa em relação à amostra original, após o tratamento alcalino, cálculo apresentado no apêndice 3). O aumento da severidade do tratamento, através do aumento da temperatura, não alterou os valores da razão Si/Al das amostras. Estes resultados se baseiam na análise do filtrado resultante do tratamento alcalino, por ICP-OES, que indicou a elevada concentração de Si da zeólita e não de Al, conforme esperado. Este comportamento também foi observado por Tarach *et al.* (2014) (Tabela 5.2).

Comparando a razão de $(Si/Al)_b$ mássica obtida por FRX com a razão de $(Si/Al)_s$ superficial obtida por XPS, pôde-se concluir que a relação de $(Si/Al)_s$ é praticamente igual à do *bulk* da zeólita, o que indica que no processo de dessilicação da zeólita Beta a remoção do Si não foi realizada somente na superfície mas no volume da zeólita também. Isso pode ser uma evidência da facilidade de remoção do Si na zeólita Beta, em comparação com as outras

zeólitas estudadas na literatura, como por exemplo, ZSM-5, FER e Y. No caso da ZSM-5, Sadowska *et al.* (2013), verificaram que as relações de $(Si/Al)_s$ e de $(Si/Al)_b$ obtidas após o tratamento alcalino, foram bem diferentes. Também foi constatado que $(Si/Al)_s$ foi bem superior à $(Si/Al)_b$, indicando que a maior parte da remoção do Si ocorreu na superfície da zeólita.

A acidez das amostras de Beta 20 tratadas em diferentes tempos reacionais foi avaliada através da reação modelo de craqueamento do n-hexano, onde as taxas reacionais de consumo de n-hexano foram medidas em conversões menores que 10% (Figura 5.9). Pôde-se observar que todas as amostras tratadas apresentaram menor acidez de Brönsted comparadas à amostra Beta 20. Essa redução de acidez observada nas amostras tratadas nas temperaturas mais baixas pode ser atribuída à presença de sílica-alumina amorfa, inativando os sítios ácidos, efeito também observado por Groen *et al*. (2008) e Tarach *et al.* (2014).

Cabe destacar que o aumento da temperatura do tratamento, a partir de 65°C, recuperou parte da acidez perdida nas temperaturas mais baixas: as amostras de Beta T65 e Beta T100 apresentaram maior acidez de Brönsted do que as amostras Betas T30 e Beta T40. Esses resultados estão consistentes com os resultados de V_{mic} e cristalinidade (Tabela 5.2), onde o aumento da temperatura de reação do tratamento restaura parte da estrutura cristalina da zeólita e com isso parte da acidez também é regenerada.

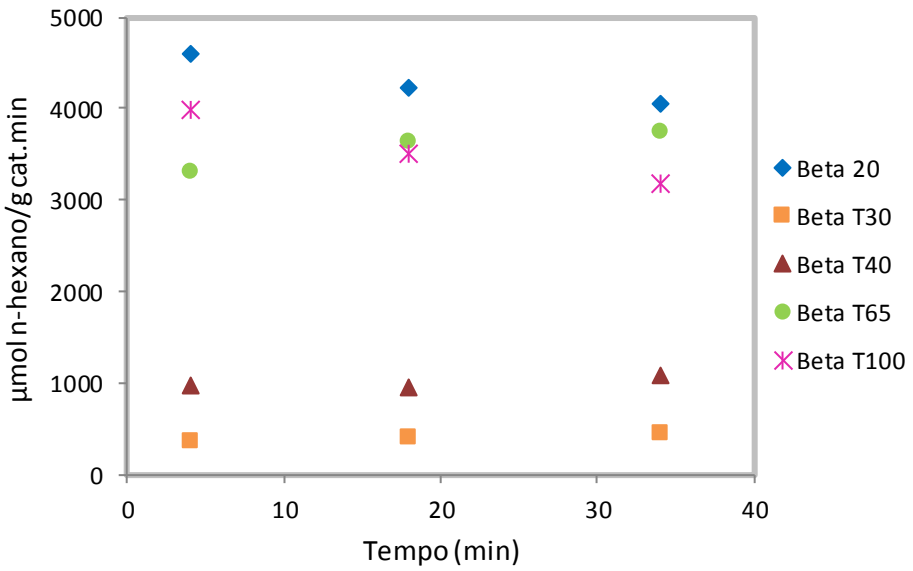


Figura 5.9: Taxa de craqueamento do n-hexano em diferentes tempos reacionais das amostras Beta 20 e das amostras de Beta 20 tratadas em diferentes tempos reacionais.

O efeito do tempo do tratamento alcalino mostrou tendências similares ao aumento da temperatura, não só em relação à área externa e V_{mic} (como já relatado nos itens 5.2 e 5.3), mas também em relação à cristalinidade das amostras e V_{meso} (Tabela 5.3). Pôde-se observar que ocorreu inicialmente uma redução no V_{mic} e na cristalinidade na amostra tratada, comparada com a amostra original. Após 20 min de reação, o V_{mic} e a cristalinidade começam a aumentar.

Tabela 5.3 Propriedades texturais, cristalinidade, composição do sólido e análise do filtrado da Beta 20 e das amostras tratadas em diferentes em diferentes tempos reacionais a 65 °C

Código da amostra	**Cristalinidade relativa (%)**	**Razão (Si/Al)[b]**	**Área BET[c] (m^2/g)**	**V_{mic}[d] (cm^3/g)**	**V_{meso}[e] (cm^3/g)**	**Si no filtrado[f] (mg/L)**	**Al no filtrado[f] (mg/L)**
Beta 20	100	20	594	0,23	0,07	-	-
Beta TR10	40	9,7	594	0,10	0,41	4900	2,4
Beta TR15	41	9,7	622	0,09	0,41	4900	2,3
Beta TR20	43	9,7	750	0,12	0,58	3080	5,8
Beta TR30	47	9,7	810	0,13	0,59	3050	4,7
Beta TR45	88	9,7	722	0,13	0,59	-	-
Beta TR100	84	9,7	747	0,14	0,56	-	-
Beta TR150	87	9,7	709	0,14	0,64	-	-
Beta TR240	90	9,7	716	0,14	0,64	-	-

[a]Análise de DRX; [b]Análise de FRX ; [c]Método BET; [d] Método *t-plot*; [e]Método BJH; [f]Análise de ICP-OES

Na Figura 5.10 estão representados os espectros de DRX da amostra Beta 20 e das amostras tratadas em diferentes tempos de reação. A amostra Beta TR20 quase não apresentou os picos característicos da amostra original (Beta 20). Após 45 min de reação a amostra Beta TR45 apresentou um espectro de DRX bem similar ao da Beta 20, como também os valores de cristalinidade se aproximam entre sim. Para as amostras tratadas com tempos de reação maiores que 45 min não houve praticamente nenhum aumento significativo nem de cristalinidade e nem de V_{mic}. Os valores de V_{meso} aumentaram com o aumento do tempo reacional, só que o maior valor obtido (0,64 cm^3/g) foi inferior ao alcançado com o aumento da temperatura (0,73 cm^3/g) (Tabela 5.3).

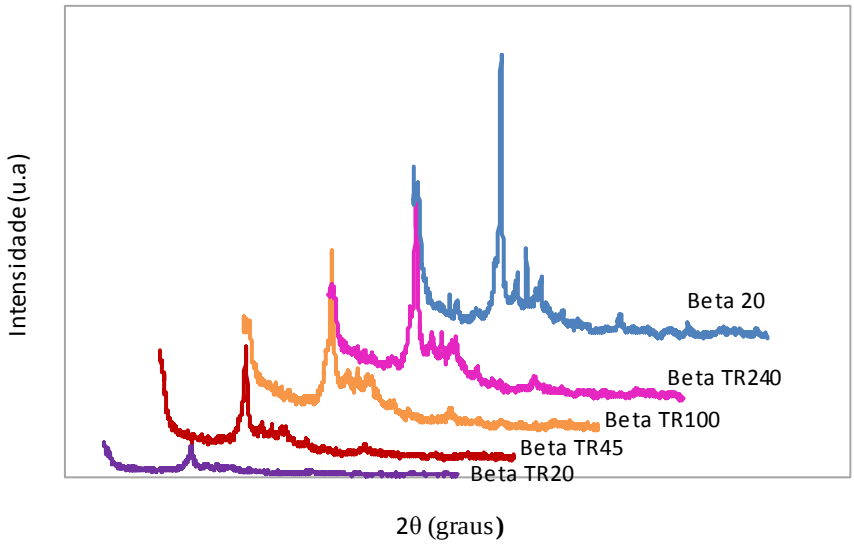


Figura 5.10: Difratogramas da Beta 20 e das amostras tratadas em diferentes tempos reacionais a 65 °C.

Em resumo, o aumento de V_{mic} e da cristalinidade que foi observado nas amostras tratadas de Beta 20, indicaram que deve estar ocorrendo um processo de recristalização em função do aumento da severidade da reação (temperatura e tempo), no momento em que os mesoporos são gerados. Os valores constantes de Si e Al observados com a análise química do filtrado do tratamento alcalino sugerem que esse processo de recristalização deve estar ocorrendo com a fase amorfa presente no sólido. Como já reportado durante a formação dos mesoporos ocorre uma diminuição da área externa da zeólita (área mesoporosa), porém o diâmetro médio de poros e o V_{meso} aumentam conforme a recristalização se processa levando a uma reorganização da estrutura de poros da zeólita.

A Figura 5.11 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura (MEV) da Beta 20 e da amostra Beta T100, com escala de 1 µm e ampliação de 25000 vezes. Pôde-se constatar a morfologia típica da zeólita Beta, com partículas arredondadas. Comparando-se as micrografias da Beta 20 com a amostra Beta T100, não foram constatadas diferenças significativas na forma da superfície dos cristais, devido à criação dos mesoporos. O grau de agregação dessas amostras não apresentou alteração.

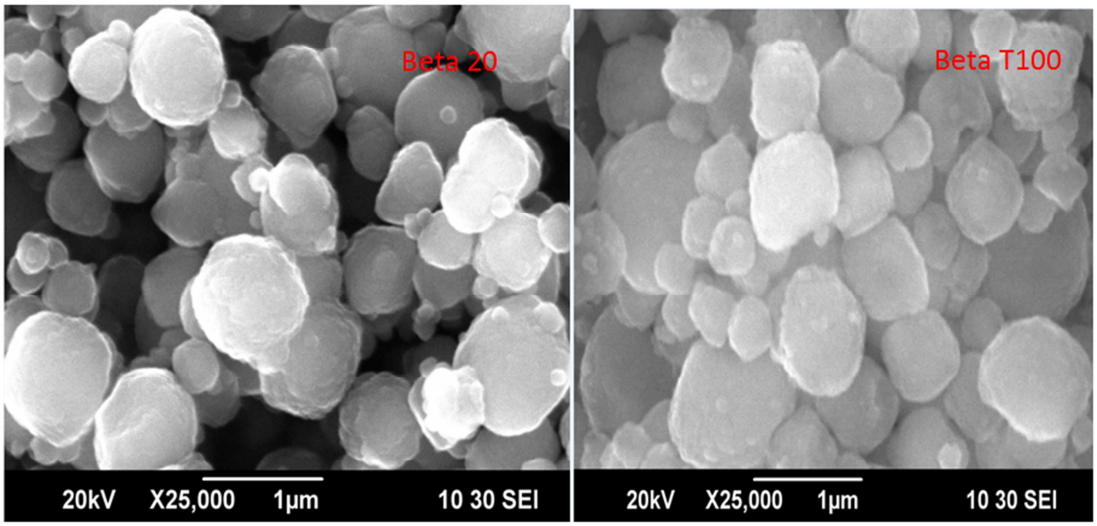


Figura 5.11: MEV da amostra Beta 20 e da amostra Beta tratada a 100°C por 240 min (Beta T100)

A Figura 5.12 compara o espectro de RMN de ^{29}Si MAS com o espectro de RMN de ^{29}Si CP/MAS da amostra Beta T65 tratada com 240 min de reação. Pôde-se observar a criação defeitos na estrutura à medida que o Si foi removido da rede e os mesoporos foram criados. Esses defeitos foram evidenciados pelos sinais dos grupos silanóis, Si-OH (Q_3) e $Si(OH)_2$ (Q_2) em -101 ppm e -92 ppm, respectivamente, no espectro de RMN de ^{29}Si CP/MAS. Pôde-se observar também que o sinal em -110 ppm no espectro de RMN de ^{29}Si CP/MAS, referente aos sítios Q_4 (Si(0Al)) se apresenta como um pequeno sinal devido ao aumento dos grupos silanóis.

Comparando os espetros de RMN de ^{29}Si CP/MAS de 3 amostras de Beta 20 tratadas em diferentes temperaturas (BetaT30, Beta T65 e Beta T90), com a Beta 20, pode-se observar que o aumento da temperatura de reação promoveu uma redução dos sinais Q_2, Q_3 e Q_4, ou seja ocorre uma diminuição nos defeitos na estrutura da zeólita. A Beta 20 apresentou uma menor quantidade de sítios defeituosos, conforme esperado (Figura 5.13).

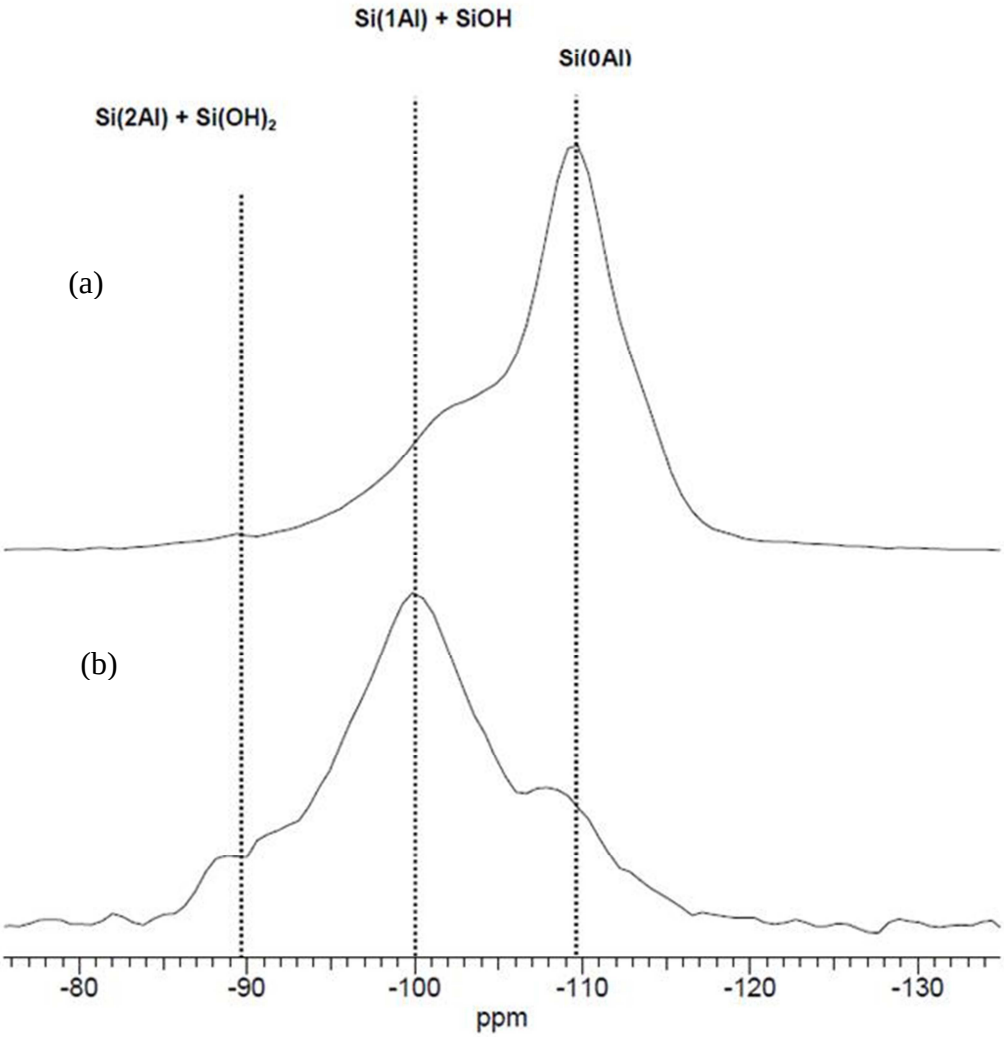


Figura 5.12: (a) Espectro de RMN de ^{29} Si MAS (b) Espectro de RMN de ^{29} Si CP/MAS da amostra de Beta T65 com 240 min de reação.

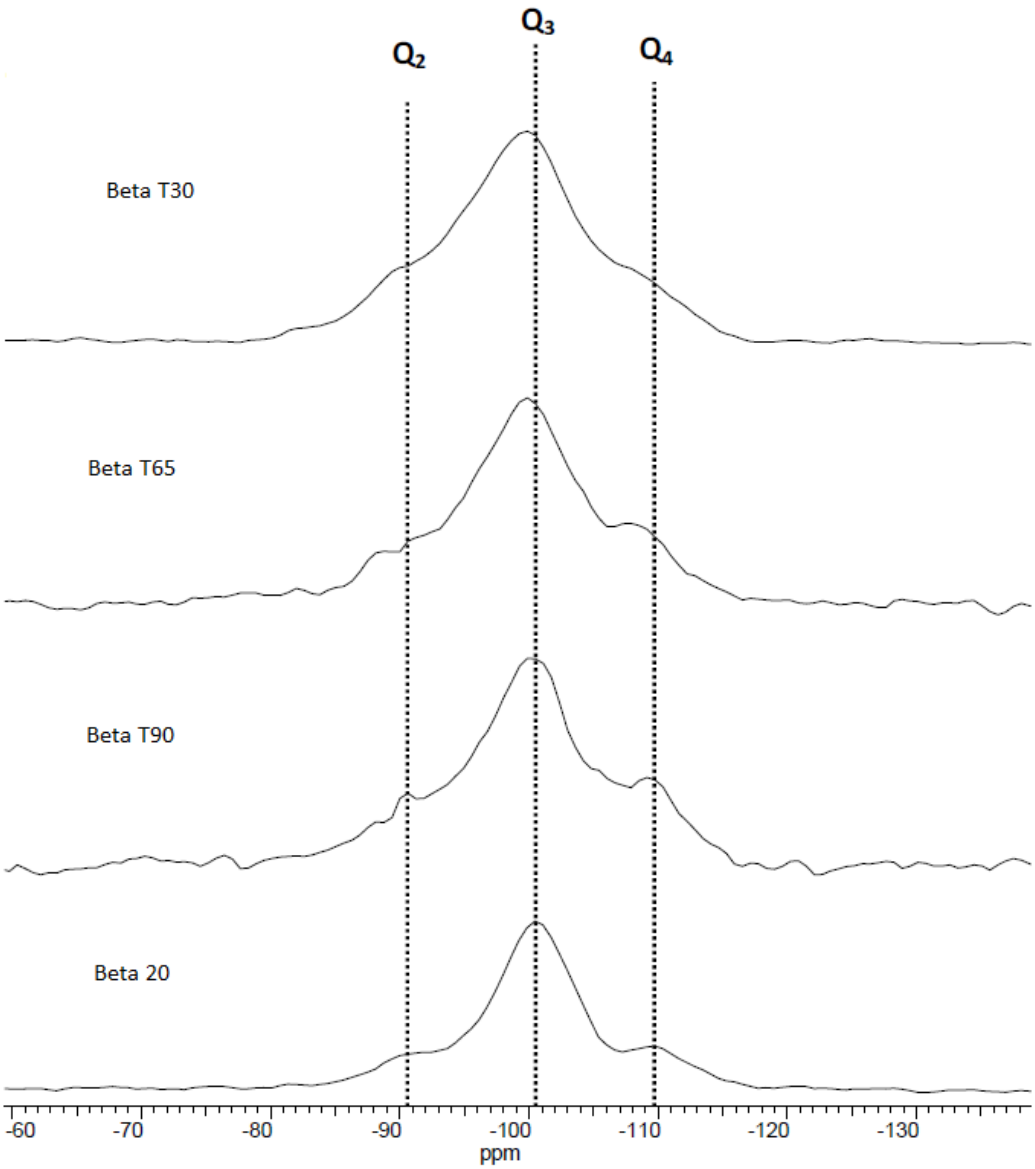


Figura 5.13: Espectros de RMN de ^{29}Si CP/MAS de Beta 20 e das amostras de Beta 20 tratadas e selecionadas em diferentes temperaturas de reação por 240 min. Onde o sinal Q_2 é referente aos Si(2Al) + $Si(OH)_2$, o sinal Q_3 é referente aos Si(1Al) + SiOH e o sinal Q_4 é referente ao Si(0Al).

Apesar do experimento de CP/MAS não ser quantitativo, pode-se admitir que a comparação de amostras com o mesmo sistema zeolítico e submetidas a condições similares de tratamento, seja possível, em relação a maior ou menor quantidade de defeitos gerados pelo tratamento. Com isso, foi determinada a razão das intensidades dos sinais obtidos no espectro de CP/MAS e proposto um "índice de defeitos" (ID), definido a seguir.

$$ID\ (\%) = \frac{[Q_2+Q_3]}{[Q_2+Q_3+Q_4]} \times 100 \qquad (5.1)$$

Além disso, devido à grande quantidade de defeitos observados nas amostras de Beta tratadas, o valor da razão Si/Al de rede, calculado através do espectro de MAS de ^{29}Si, pode não ser considerado confiável, já que o sinal em -101 ppm (referente ao Si(1Al)) pode estar totalmente sobreposto pelo pico referente ao sinal Q_3 (referente ao SiOH). Apesar desses valores de razão de Si/Al não serem confiáveis se considerados de forma absoluta, estes são válidos ao serem comparados entre amostras oriundas de uma mesma série. Com isso, para que esses valores possam ser comparados entre si, foi definido um índice de Si/Al, onde a zeólita original (Beta 20) é 100 e as amostras tratadas calculadas em relação à zeólita original. Logo, o índice (Si/Al) é calculado de acordo com a equação 5.2:

$$\acute{I}ndice\ \left(\frac{Si}{Al}\right) = \frac{\left(\frac{Si}{Al}\right)_{RMN\ amostra\ tratada}}{\left(\frac{Si}{Al}\right)_{RMN\ precursor}} \times 100 \qquad (5.2)$$

As razões de Si/Al da Beta 20 e das amostras tratadas foram calculadas da forma convencional via análise de RMN (ENGELHARDT, 1989). Através desse índice (Si/Al) pôde-se comparar a variação da razão de Si/Al das amostras em função do tratamento, em relação à zeólita original. A Tabela 5.4 resume os resultados gerados através da análise de RMN no estado sólido.

Tabela 5.4 Análise de RMN das amostras tratadas selecionadas em diferentes temperaturas por 240 min

Código da amostra	Cristalinidade relativa[a] (%)	Al tetraédrico[b] (%)	Índice (Si/Al)[b]	Índice de defeitos[b] (%)
Beta T30	40	95	59	95
Beta T40	65	97	59	-
Beta T50	69	97	63	-
Beta T65	90	92	91	93
Beta T70	96	93	94	-
Beta T90	100	91	100	89
Beta T100	100	90	100	-

[a]Análise de DRX; [b]Análise de RMN de sólido

Através da análise de RMN MAS do ^{27}Al, observou-se que praticamente todo Al presente na zeólita se encontra na rede da zeólita (Al de coordenação tetraédrica). As amostras que foram submetidas a uma maior severidade de tratamento, como no caso da Beta T100 apresentou um pequeno grau de desaluminização (10% de Al_{EFAL}) (Tabela 5.4). Com isso, pôde-se concluir que as diferenças observadas na cristalinidade das amostras, bem como nas propriedades texturais foram atribuídas principalmente à reorganização do Si na estrutura zeolítica.

Os espectros de RMN MAS do ^{27}Al da Beta 20 e de algumas amostras de Beta 20 tratadas estão apresentadas no apêndice 4.

A partir da Tabela 5.4 também verificou-se o aumento do índice Si/Al em função da severidade da reação. Esse comportamento foi similar ao comportamento da cristalinidade obtida pela análise de DRX. Esses resultados indicam que o Si que é extraído da rede zeolítica durante o processo de dessilicação, para formar os mesoporos, parte, deve retornar à rede. Essa hipótese também é suportada pelos resultados de RMN em relação aos defeitos da estrutura, onde o aumento da severidade da reação causou um decréscimo no índice de defeitos, aumentando assim, a cristalinidade das amostras.

5.5. Modelo de formação de mesoporos na zeólita Beta

De acordo com Groen *et al.* (2004b) e Tarach *et al.* (2014) a formação de mesoporos na zeólitas Beta e na ZSM-5 requer a dissolução tanto do Si quanto do Al, e parte desse Al removido é re-incorporada à rede zeolítica. Contudo, no presente trabalho, não foi verificada dissolução significativa do Al (como mostrado na Tabela 5.3). A partir das análises de RMN constatou-se que o Si desempenha o papel principal durante o processo de geração de mesoporos na zeólita Beta.

Com base nos resultados de caracterização foi proposto um modelo para descrever o processo de formação de mesoporos na zeólita Beta, apresentado no esquema ilustrativo da Figura 5.14. No início do processo do tratamento alcalino, a sílica é removida da rede da zeólita formando os mesoporos e tanto a área externa como V_{meso} aumentam, devido à redução do V_{mic} e da cristalinidade. Parte dessa sílica é dissolvida na solução e uma fase amorfa é formada no sólido (amorfização).

Essa fase amorfa consiste basicamente de sílica. A medida em que se vai aumentando a severidade do tratamento (temperatura e tempo) parte dessa sílica amorfa retorna a rede zeolítica em um processo de recristalização, diminuindo a quantidade de defeitos na estrutura (ocorre uma diminuição da área externa) e um aumento no V_{mic} e na cristalinidade. Nesse momento ocorre um aumento no diâmetro médio de poros, V_{meso} aumenta e ocorre uma reorganização na estrutura dos poros.

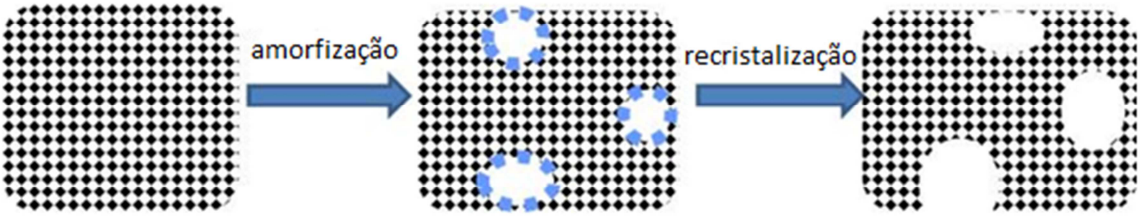


Figura 5.14: Esquema ilustrativo das etapas de amorfização e recristalização que ocorrem durante a formação dos mesoporos na zeólita Beta.

5.6. Craqueamento de Gasóleo na Unidade ACE

5.6.1. Teste catalítico com zeólitas desativadas misturadas com catalisador

O preparo da mistura física das zeólitas desativadas com o catalisador desativado está descrito na seção 4.3.1.

<u>Análise textural</u>

As propriedades texturais das amostras de Beta, Meso-Beta, USY e do catalisador de referência (Cat), previamente preparados, antes e depois da desativação, e que foram selecionados para avaliação catalítica estão apresentadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5 Caracterização textural das amostras de Beta, Meso-Beta, USY e do catalisador de referência (Cat), antes e depois da desativação

Amostras	**Área BET (m^2/g)**		**Área Externa (3,2-5Å) m^2/g**		**V_{mic} (cm^3/g)**	
	Antes	**Depois**	**Antes**	**Depois**	**Antes**	**Depois**
Beta	594	360	121	63	0,226	0,141
Meso-Beta-1	587	267	266	106	0,150	0,080
Meso-Beta-2	679	220	391	115	0,134	0,050
Meso-Beta-3	692	270	344	148	0,162	0,055
Meso-Beta-4	756	372	499	185	0,121	0,086
USY	652	252	59	41	0,281	0,100
Cat	338	181	88	45	0,112	0,064

Conforme esperado todas as amostras após a desativação apresentaram uma redução significativa da área BET, bem como da área externa e do V_{mic}. No entanto, observou-se que todas as amostras de Meso-Beta após a desativação continuaram apresentando uma área externa bem superior à da zeólita Beta original. Dentre as Meso-Betas, a Meso-Beta-4 foi a zeólita que apresentou as maiores retenções de área BET e V_{mic}, e maior aumento de área externa após a desativação, comparada com a zeólita Beta original (Tabela 5.5).

5.6.1.1. Comparação do desempenho catalítico entre catalisadores contendo Beta e meso-Beta

Atividade Catalítica

A Figura 5.15 apresenta a conversão da carga de gasóleo de vácuo pesado (GOP) da REPLAN em função da razão mássica catalisador/óleo. Conforme esperado observa-se um aumento da conversão da carga em função da razão catalisador/óleo. O catalisador contendo a zeólita Beta original apresentou as maiores conversões.

O catalisador contendo a Meso-Beta-4 foi o que apresentou as conversões mais elevadas se destacando dos demais catalisadores mesoporosos.

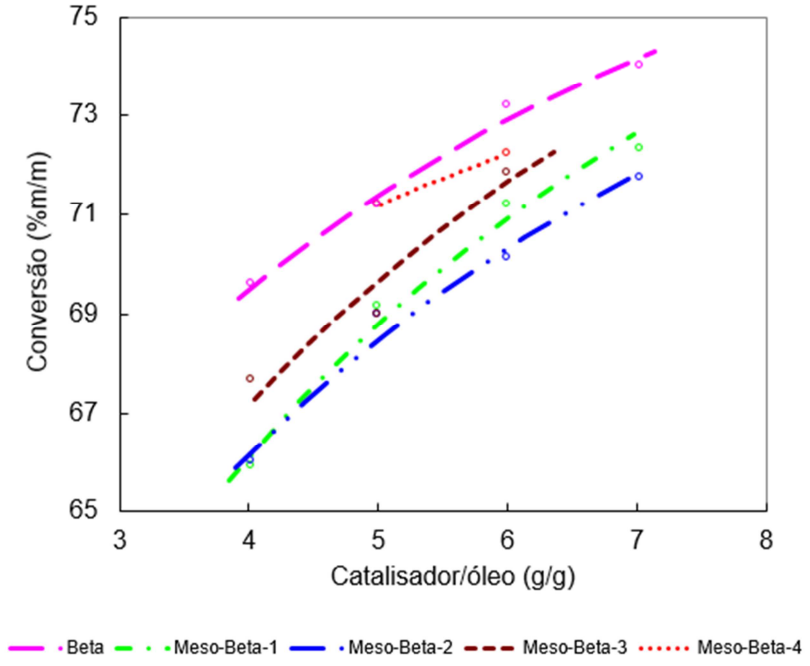


Figura 5.15: Conversão de gasóleo *versus* razão catalisador/óleo dos catalisadores avaliados.

Distribuição dos produtos de craqueamento

A Tabela 5.6 apresenta os rendimentos em produtos de craqueamento a isoconversão de 70%.

Tabela 5.6 Rendimento em produtos de craqueamento, a isoconversão de 70% com os catalisadores contendo as zeólitas Beta e Meso-Betas

Catalisadores	Beta	Meso-Beta-1	Meso-Beta-2	Meso-Beta-3	Meso-Beta-4
Catalisador/óleo (g/g)	4,3	5,5	5,8	5,2	4,1
Rendimentos (% m/m)					
Coque (± 0,2)	5,7	5,4	5,4	5,5	5,4
Gás combustível (± 0,1)	3,0	2,8	2,8	2,9	3,1
GLP (± 0,6)	19,4	17,5	16,3	17,4	16,6
Propano (± 0,1)	2,0	1,5	1,4	1,6	1,6
Propeno (± 0,2)	5,3	5,0	4,6	4,7	4,7
Gasolina (± 0,3)	41,6	44,0	45,3	43,8	44,8
LCO (± 0,3)	16,2	17,2	17,7	16,9	17,8
Fundos (± 0,6)	13,76	12,82	12,33	13,13	12,25

Os catalisadores contendo zeólitas Meso-Betas apresentaram rendimento em produtos de fundo, menor do que aquele contendo a Beta original, já que a maior acessibilidade da zeólita Beta mesoporosa favorece a conversão dos produtos mais pesados (fundos). Em geral quanto maior a área externa da zeólita, menor é o rendimento de produtos de fundo. A acidez da zeólita também é um outro fator importante que associado a maior acessibilidade favorece o craqueamento das moléculas mais pesadas. No caso em questão, os catalisadores apresentaram a seguinte ordem em termos de rendimento em fundos: Beta > Meso-Beta-3 > Meso-Beta-1 > Meso-Beta-2 > Meso-Beta-4. (Tabela 5.6 e Figura 5.16).

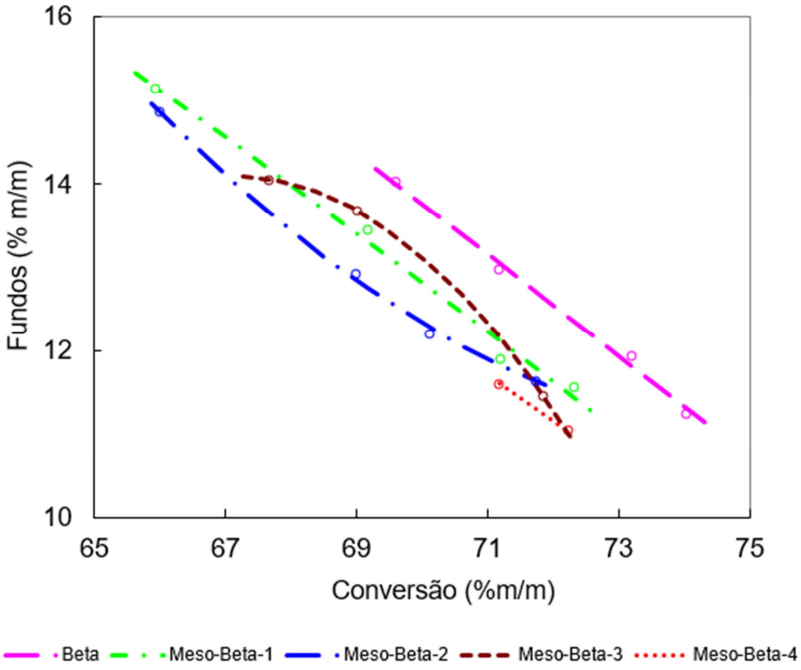


Figura 5.16: Rendimentos de fundos em função da conversão dos catalisadores avaliados.

Em relação ao rendimento dos produtos líquidos (gasolina e LCO) todos os catalisadores contendo Meso-Beta apresentaram maior rendimento que o catalisador contendo a Beta original. Dentre os catalisadores contendo a Beta mesoporosa, os catalisadores contendo Meso-Beta-2 e Meso-Beta-4 foram os que apresentaram os maiores rendimentos em gasolina e LCO o que pode estar relacionado a maior acessibilidade e menor acidez (menor craqueabilidade). O aumento da acessibilidade favorece a difusão dos produtos e, portanto, a conversão de produtos mais pesados (Figura 5.17).

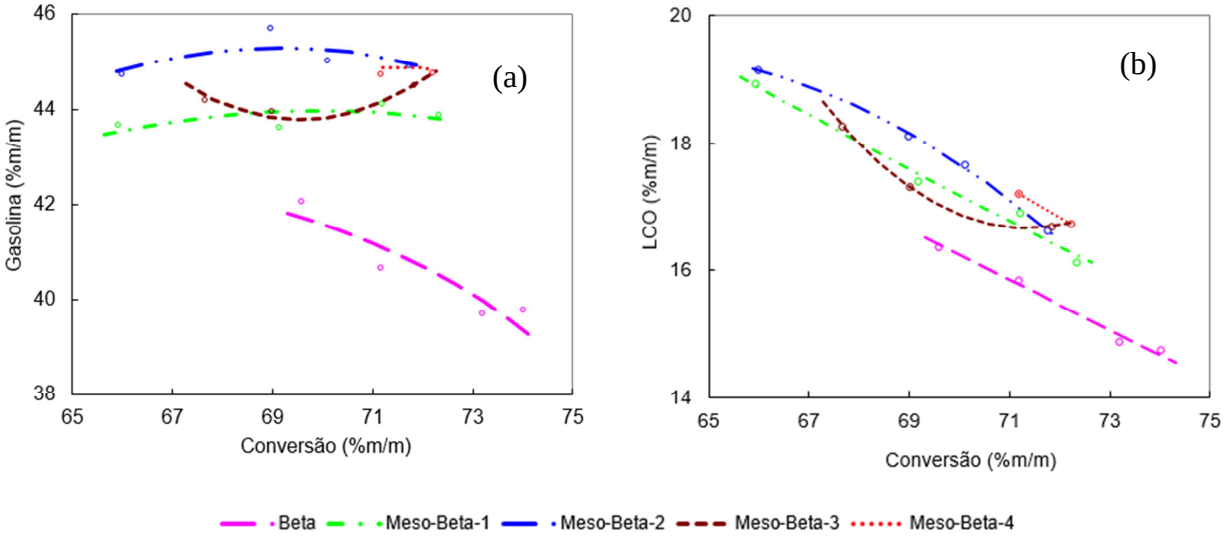


Figura 5.17: Rendimento em Gasolina (a) e Rendimento em LCO (b) em função da conversão dos catalisadores avaliados.

No craqueamento de gasóleo, Stefanidis *et al.* (2013) e Tarach *et al.* (2014) também observaram maior rendimento em gasolina e LCO, com a utilização de mordenita e Beta com mesoporos, respectivamente, em comparação com as zeólitas originais, constatando a vantagem da criação de mesoporos nessas zeólitas.

Outra vantagem observada nos catalisadores contendo Meso-Beta em comparação com o catalisador com a Beta original foi a menor formação de coque. Provavelmente, o aumento de acessibilidade nos catalisadores contendo Meso-Beta favorece a difusão dos produtos de craqueamento, reduzindo as reações secundárias, e com isso, a formação de coque (Figura 5.18). Esse comportamento de aumento da difusão dos produtos primários do craqueamento, com a zeólita Beta mesoporosa também foi verificado por Li *et al.* (2007) e Tarach *et al.* (2014) no teste catalítico de uma carga de FCC, gerando menos coque.

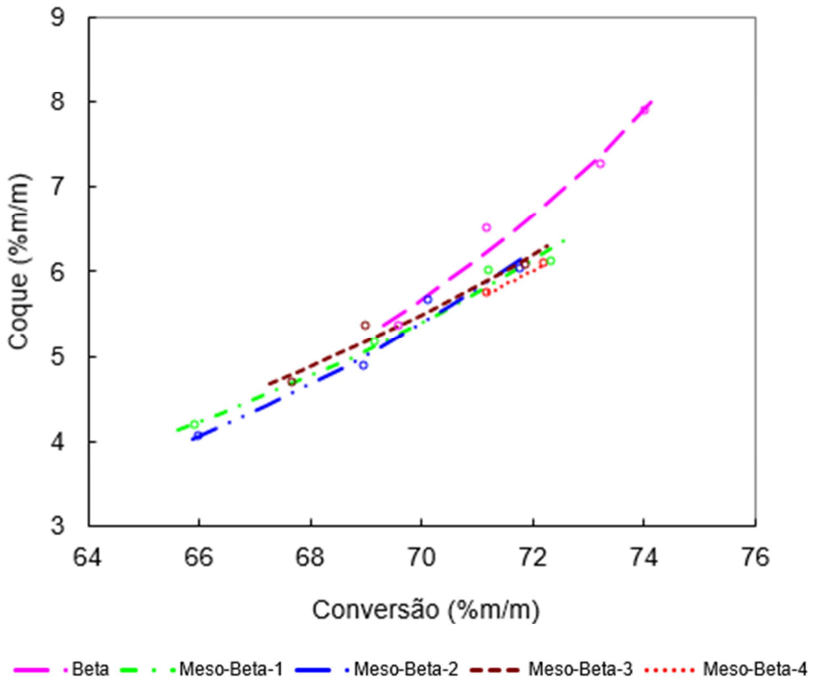


Figura 5.18: Rendimento em Coque *versus* conversão dos catalisadores avaliados.

Análise de DTP de n-propilamina

Na tentativa de estabelecer uma correlação entre a acidez e os resultados de atividade catalítica e de rendimento dos produtos obtidos fez-se a análise de acidez de DTP de n-propilamina das zeólitas mesoporosas que apresentaram melhor desempenho em relação à conversão de fundos e rendimento de produtos líquidos (Meso-Beta-2 e Meso-Beta-4) e com as zeólitas Beta e USY (usadas como referência), todas desativadas (Tabela 5.7).

Em geral, observou-se que a quantificação da amônia formada varia muito visto que a amônia tende a adsorver em vários sítios diferentes gerando um pico largo e assimétrico. Com isso a quantificação da amônia formada na DTP de n-propilamina não é muito confiável para ser utilizada como parâmetro para avaliação da acidez, explicando inclusive as relações de propeno/NH_3 obtidas maiores do que 1. Por isso, foi adotada a quantificação de propeno para a determinação da densidade de sítios ácidos de Brönsted, e para se avaliar de forma mais precisa a acidez das diferentes zeólitas, foi determinada a quantidade de propeno dessorvida por volume de microporos (µmol de propeno/cm^3).

Para melhor interpretar os resultados de densidade de sítios ácidos de Brönsted obtidos com a análise de DTP de n-propilamina, foi feita uma correlação com a quantidade de Al tetraédrico presente na zeólita Beta desativada e na Meso-Beta-2. A zeólita Beta desativada

apresenta 2,3% (m/m) de Al (via FRX), o que corresponde a 852 μmol de Al/g, o que está bem coerente com o resultado de quantidade de propeno dessorvida (837 μmol/g). Já a zeólita Meso-Beta-2 apresenta 4,3% (m/m) de Al (via FRX), o que corresponde a 784 μmol de Al/g. No entanto, a quantidade de propeno dessorvida foi de apenas 173μmol/g, o que sugere que grande parte dos sítios ácidos da Meso-Beta-2 deve estar bloqueada. Essa diminuição dos sítios ácidos na zeólita dessilicada também foi verificada por Wang *et al.* (2015), Tarach *et al.* (2014) e Caicedo-Realpe *et al.* (2010). Os autores verificaram que nas zeólitas dessilicadas ocorreu a deposição de espécies de Al (do tipo tetraédrica distorcida ou pentacoordenado) na superfície externa da rede zeolítica inativando os sítios ácidos de Brönsted.

Os resultados apresentados na Tabela 5.7 mostraram que a zeólita Beta original possui acidez de Brönsted superior aos materiais mesoporosos e à zeólita USY, explicando com isso, a sua maior atividade catalítica (Figura 5.15). Dentre as Meso-Betas, a Meso-Beta-2 apresentou maior acidez de Brönsted.

Tabela 5.7 DTP-n-propilamina de algumas amostras selecionadas, previamente desativadas

Amostras	**NH_3 (μmols/g)**	**Propeno (μmols/g)**	**Propeno/NH_3**	**V_{mic} (cm^3/g)**	**Propeno/V_{mic} (μmols/cm^3)**
Beta	620	837	1,35	0,141	5936
Meso-Beta-2	158	173	1,09	0,050	3460
Meso-Beta-4	147	158	1,08	0,086	1837
USY	208	234	1,13	0,100	2340

Em relação ao rendimento de produtos, observou-se que a maior densidade de sítios ácidos apresentado pela zeólita Beta original favoreceu a formação de produtos mais leves de craqueamento, como o GLP, a partir do aumento das taxas de reação de craqueamento de compostos na faixa da gasolina, visto que a distribuição de produtos é função tanto da densidade de sítios ácidos de Brönsted quanto da acessibilidade aos sítios ativos. (Tabela 5.6 e Figura 5.17).

Vale a pena ressaltar que as diferenças percentuais obtidas em relação a distribuição dos produtos do craqueamento, em muitos casos, apesar de parecerem pequenas, podem ser muito significativas dependendo do produto em questão e da elevada produção.

5.6.1.2. Comparação do desempenho catalítico dos catalisadores contendo Meso-Beta, Beta, USY e o catalisador de referência (Cat)

Os catalisadores contendo as zeólitas Meso-Beta-2 e Meso-Beta-4 foram selecionados dentre os catalisadores contendo a Beta mesoporosa, para serem comparados com os catalisadores contendo a Beta e a USY e com o catalisador de referência (Cat, o qual contém a zeólita Y), por apresentarem as maiores conversões de fundos e os maiores rendimentos em produtos líquidos (Tabela 5.6).

Atividade Catalítica

Em termos de atividade catalítica, o sistema contendo a zeólita Beta original foi o mais ativo (Figura 5.19), o que foi atribuído à sua maior densidade de sítios ácidos.

O catalisador contendo a Meso-Beta-4 foi o que apresentou atividade similar a do sistema contendo a Beta original e ambos foram superiores aos catalisadores contendo a USY e ao Cat (Figura 5.19).

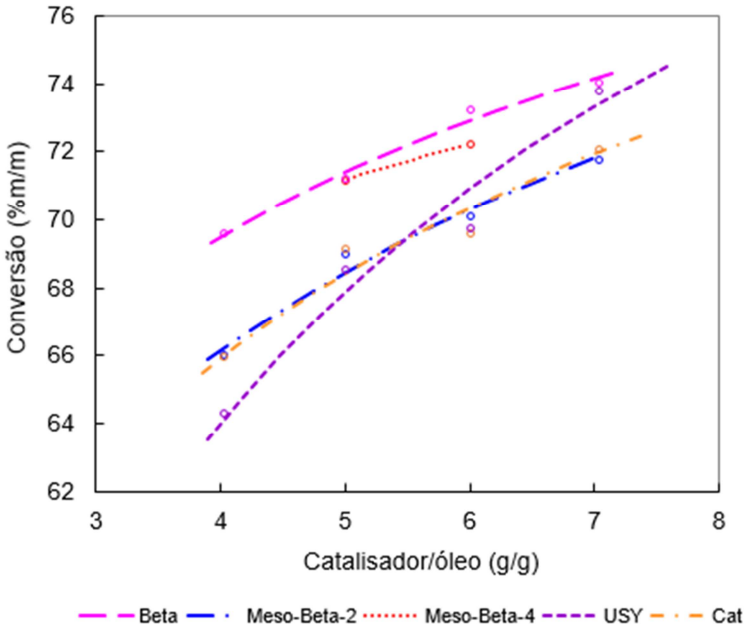


Figura 5.19: Conversão mássica em função da relação catalisador/óleo.

Distribuição dos produtos de craqueamento

Conforme esperado o aumento da conversão diminui o rendimento em produtos de fundo. Os catalisadores contendo Meso-Beta apresentaram rendimentos de fundos similares aos catalisadores contendo USY e do Cat. Os maiores rendimentos de fundos foram obtidos com o catalisador contendo a zeólita Beta original (Figura 5.20).

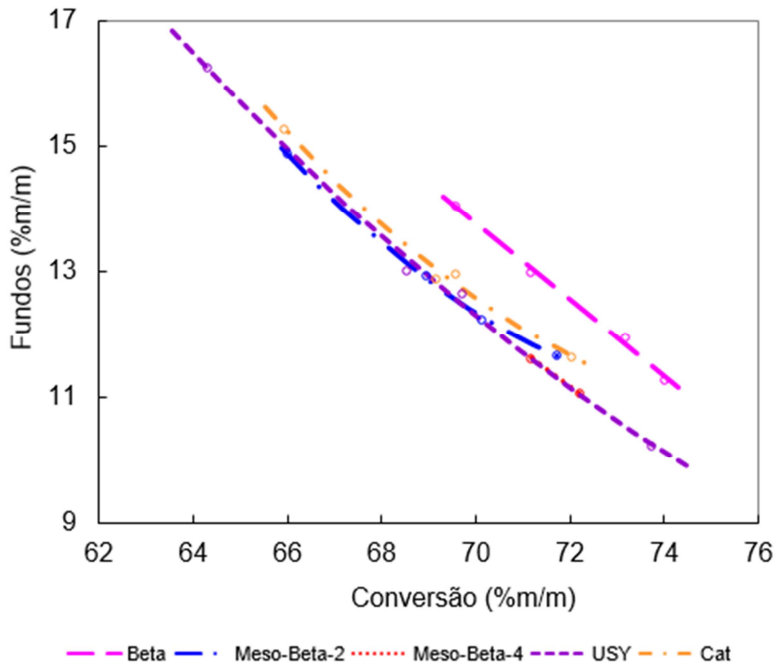


Figura 5.20: Rendimento em produtos de fundo em função da conversão.

Em relação aos rendimentos em produtos líquidos, apesar dos catalisadores contendo Meso-Beta terem apresentado rendimentos bem superiores aos da Beta original (como já discutido anteriormente), o catalisador contendo a USY foi o que produziu mais gasolina, seguido do Cat. Os catalisadores contendo Meso-Beta craqueiam um pouco mais a gasolina, aumentando assim, o rendimento de GLP, quando comparados ao catalisador contendo a USY e Cat (Figura 5.21 e Tabela 5.8).

Já em termos de rendimento em LCO os catalisadores contendo Meso-Beta apresentaram rendimentos similares à USY e maiores do que Cat e Beta (Figura 5.21).

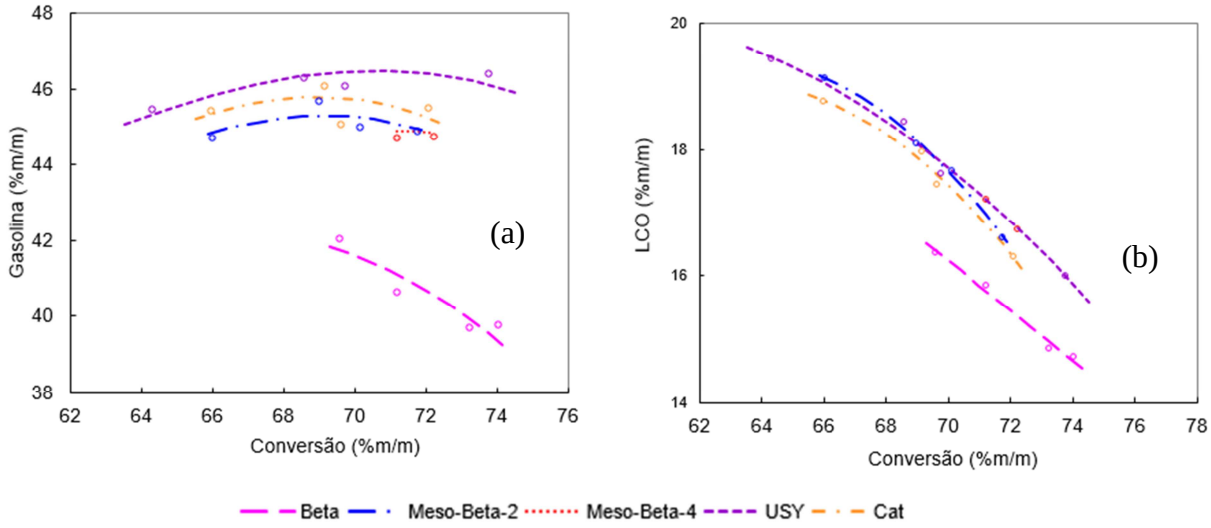


Figura 5.21: Rendimento em gasolina (a) e Rendimento em LCO (b) *versus* conversão dos catalisadores avaliados.

Os catalisadores contendo Meso-Beta apresentaram formação de coque similar à do catalisador contendo USY, o que vem a ser uma grande vantagem, uma vez que a Beta original foi o catalisador avaliado que mais formou coque (Tabela 5.8). A menor formação de coque dos catalisadores contendo Meso-Beta foi atribuída a sua maior acessibilidade e menor acidez (Tabela 5.5 e Tabela 5.7).

Os rendimentos aos produtos de craqueamento, a isoconversão de 70%, obtidos com as amostras desativadas estão listados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 Rendimentos aos produtos de craqueamento, a isoconversão de 70%, com as amostras desativadas

Catalisadores	Beta	Meso-Beta-2	Meso-Beta-4	USY	Cat
Catalisador/óleo (g/g)	4,3	5,8	4,1	5,7	5,8
Rendimentos (% m/m)					
Coque (± 0,2)	5,7	5,4	5,4	5,5	5,2
Gás combustível (± 0,1)	3,0	2,8	3,1	2,7	2,8
GLP (± 0,6)	19,4	16,3	16,6	15,1	16,0
Propano (± 0,1)	2,0	1,4	1,6	1,3	1,4
Propeno (± 0,2)	5,3	4,6	4,7	4,2	4,5
Gasolina (± 0,3)	41,6	45,3	44,8	46,5	45,7
LCO (± 0,3)	16,2	17,7	17,8	17,7	17,4
Fundos (± 0,6)	13,8	12,3	12,3	12,3	12,6

Qualidade dos produtos líquidos

Em termos de qualidade de produtos líquidos, a zeólita Beta original foi o catalisador que mais produziu compostos aromáticos, tanto na gasolina como no LCO (Figura 5.22 e Figura 5.23).

O aumento da concentração de aromáticos na gasolina possui uma relação direta no aumento do MON (octanagem). A zeólita Beta original foi o catalisador que apresentou o maior MON na gasolina. Os catalisadores Meso-Beta produziram um menor percentual de aromáticos na gasolina, e consequentemente menor MON. Nos catalisadores de maior acessibilidade (Meso-Beta) as reações de transferência de H_2 são menos favorecidas que na Beta original, devido ao aumento da difusão dos produtos de craqueamento, formando uma menor quantidade de compostos aromáticos e gerando menos propano. Os catalisadores Meso-Beta foram melhores que a USY, em relação ao MON (maior formação de aromáticos) (Figura 5.22).

Em relação ao LCO, como a presença de compostos aromáticos diminui sua qualidade (índice de cetano), a zeólita USY foi o melhor catalisador, pois apresentou o menor rendimento em aromáticos, nessa fração. Os catalisadores Meso-Beta foram melhores do que a Beta, formando uma menor quantidade de compostos aromáticos no LCO, o que deve estar relacionado ao desfavorecimento das reações de transferência de H_2 (Figura 5.23).

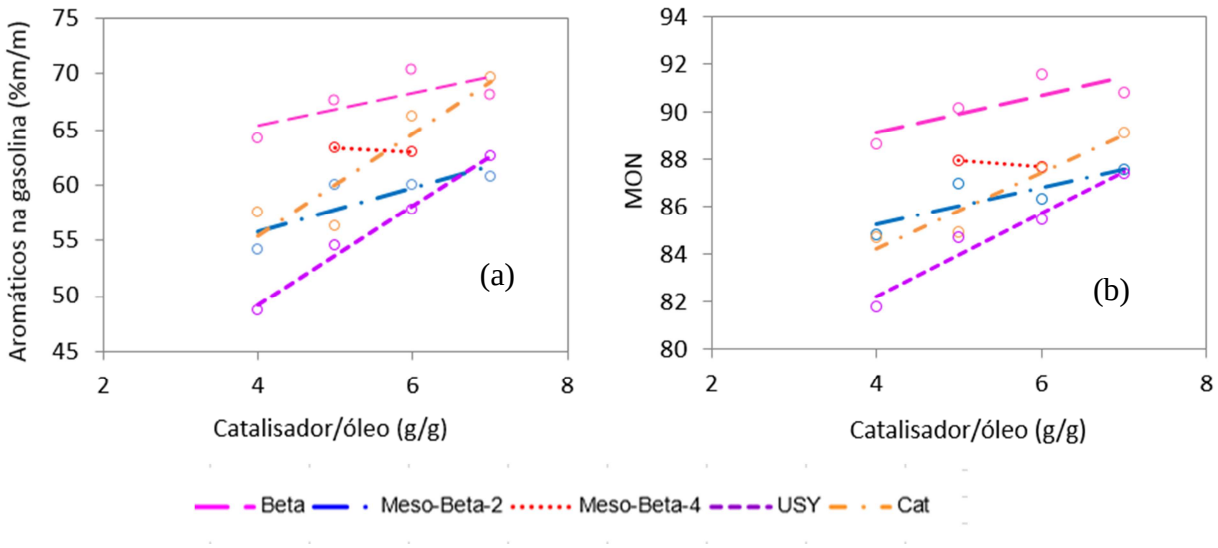


Figura 5.22: Percentual de aromáticos na gasolina (a) e MON (b) obtido através do método de PIANIO, em função da razão catalisador/óleo.

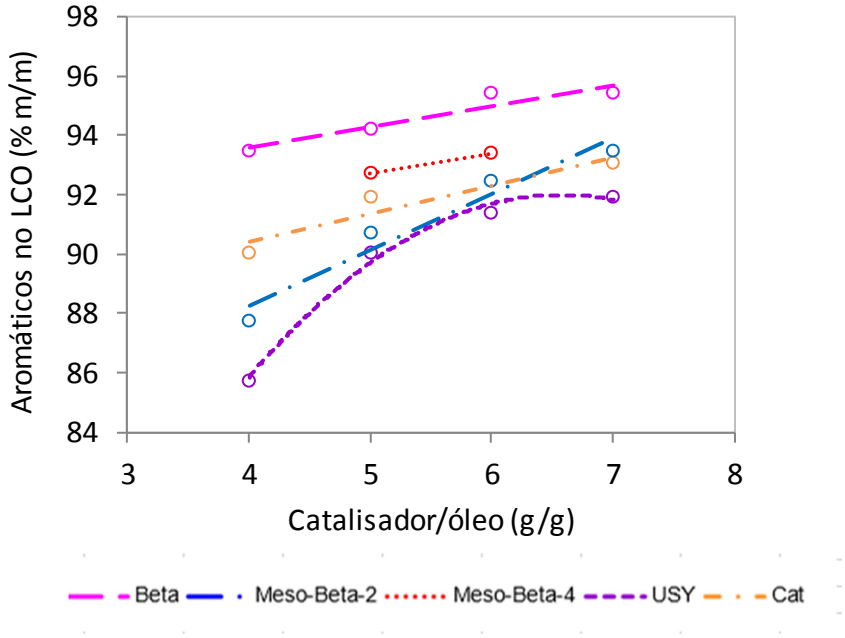


Figura 5.23: Percentual de aromáticos no LCO obtido através análise de CGxCG-DIC.

Em resumo, observou-se que os catalisadores contendo Meso-Beta apresentaram várias vantagens em relação ao catalisador contendo a Beta original e contendo a USY:

1) Aumentaram a conversão de fundos, apresentando rendimentos similares aos catalisadores contendo USY e Cat.
2) Aumentaram o rendimento em produtos líquidos (Gasolina e LCO). Apesar de apresentarem menor rendimento em gasolina em relação à USY, os catalisadores contendo Meso-Beta melhoraram sua qualidade (maior MON).
3) Apresentaram rendimento em coque similar à USY.

Em decorrência das vantagens observadas pelos catalisadores contendo Meso-Beta, decidiu-se em seguida avaliar o desempenho das zeólitas Meso-Beta incorporadas a uma formulação de um catalisador típico de FCC.

5.6.2. Teste Catalítico com zeólitas incorporadas ao catalisador na forma desativada

O preparo dos catalisadores utilizados nesse teste catalítico está descrito na seção 4.3.2.

Caracterização: propriedades texturais

A caracterização das zeólitas Beta com mesoporos, previamente preparadas, como também da zeólita Beta original, usadas na formulação dos catalisadores Cat-MB1 (preparado com a zeólita Meso-Beta-1), CatMB2 (preparado com a zeólita Meso-Beta-2) e Cat-B (preparados com a zeólita Beta original), está descrita na Tabela 5.5. Observa-se que a zeólita Meso-Beta-2 possui uma área externa bem maior que a Meso-Beta-1.

A seleção das zeólitas Meso-Betas utilizadas no preparo dos catalisadores foi exclusivamente devido a maior quantidade obtida desses materiais, visto que essas zeólitas Meso-Beta-1 e 2 foram preparadas na planta piloto do CENPES.

A caracterização textural dos catalisadores preparados, antes e depois da desativação está listada na Tabela 5.9. Observa-se que o Cat-MB1 e Cat-MB2 apresentaram área externa superior à dos catalisadores Cat-B e Cat-ref, conforme esperado. Tanto antes como após a desativação, Cat-MB1 e Cat-MB2 apresentaram área externa e V_{mic} bem similares. As diferenças em relação área externa e do V_{mic} do Cat-MB1 e Cat-MB2 comparado ao Cat-B

foram mantidas. Além disso, todos os catalisadores, após a desativação, apresentaram uma redução significativa tanto da área externa quanto do V_{mic}.

Tabela 5.9 Caracterização dos catalisadores preparados antes e depois da desativação

Catalisadores	Área BET (m^2/g)		Área Externa (3,2-5Å) (m^2/g)		V_{mic} (cm^3/g)	
	Antes	Depois	Antes	Depois	Antes	Depois
Cat-B	353	161	95	33	0,121	0,060
Cat-MB1	365	175	114	43	0,118	0,062
Cat-MB2	358	177	117	44	0,113	0,062
Cat-ref	338	181	88	45	0,112	0,064

Atividade Catalítica

A Figura 5.24 apresenta os perfis de conversão da carga de gasóleo em função da relação catalisador/óleo. Os catalisadores Cat-MB1 e Cat-MB2 foram mais ativos que o catalisador contendo a zeólita Beta original (Cat-B). Nesse caso, a acessibilidade pode ter sido o fator dominante, já que (Cat-MB1 e Cat-MB2 possuem áreas externas um pouco maiores que do Cat-B (Tabela 5.9).

O Cat-MB2 foi o mais ativo dos catalisadores estudados. Apesar de sua área externa e V_{mic} serem bem similares (tanto antes como após a desativação) a do Cat-MB1, seu desempenho catalítico foi superior (Figura 5.24 e Tabela 5.9). A maior atividade deste catalisador deve ser atribuída a características de conectividade dos poros e também a acidez

Comparando-se Cat-MB2 com o catalisador de referência (Cat-ref), sua maior atividade não deve estar relacionada somente a sua maior acessibilidade, mas sim pela concentração mássica de zeólita presente nos catalisadores. O Cat-ref possui uma menor quantidade de zeólita em sua formulação (4% (m/m) de zeólita, enquanto que os demais possuem 10% (m/m) de zeólita), conforme já mencionado no item 4.3.2. Portanto acredita-se que se todas as formulações apresentassem a mesma concentração de zeólita, o Cat-ref seria o mais ativo.

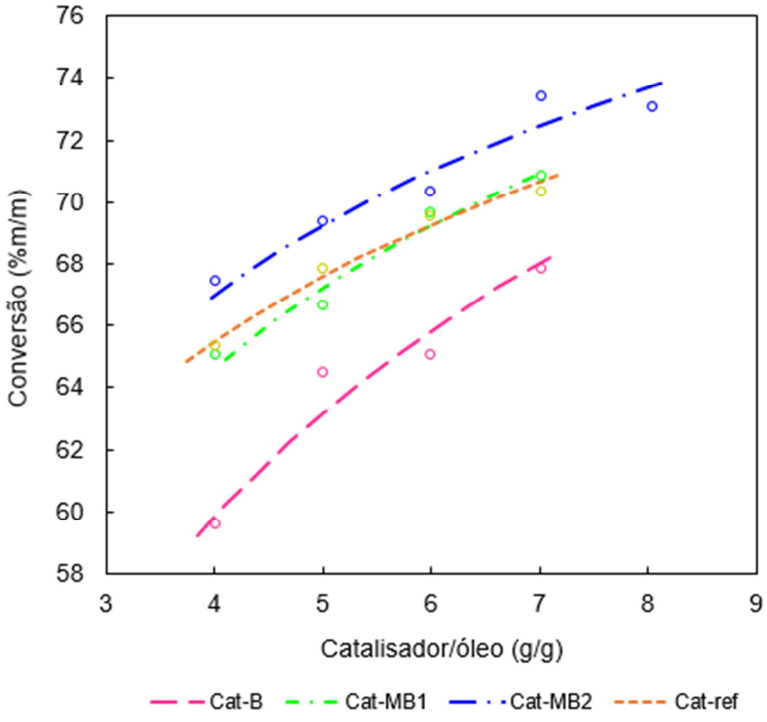


Figura 5.24: Conversão em função da razão catalisador/óleo.

Distribuição dos produtos de craqueamento

Em relação ao rendimento de fundos, Cat-MB1 e Cat-MB2 foram melhores que Cat-B, já que são catalisadores que contém a zeólita Beta com mesoporos (maior acessibilidade). Dentre os catalisadores contendo Beta com mesoporos, o Cat-MB2 apresentou um menor rendimento em fundos e rendimento similar ao Cat-ref. Esse comportamento do Cat-MB2 foi similar ao observado quando as zeólitas foram testadas misturadas fisicamente ao catalisador (Figura 5.25).

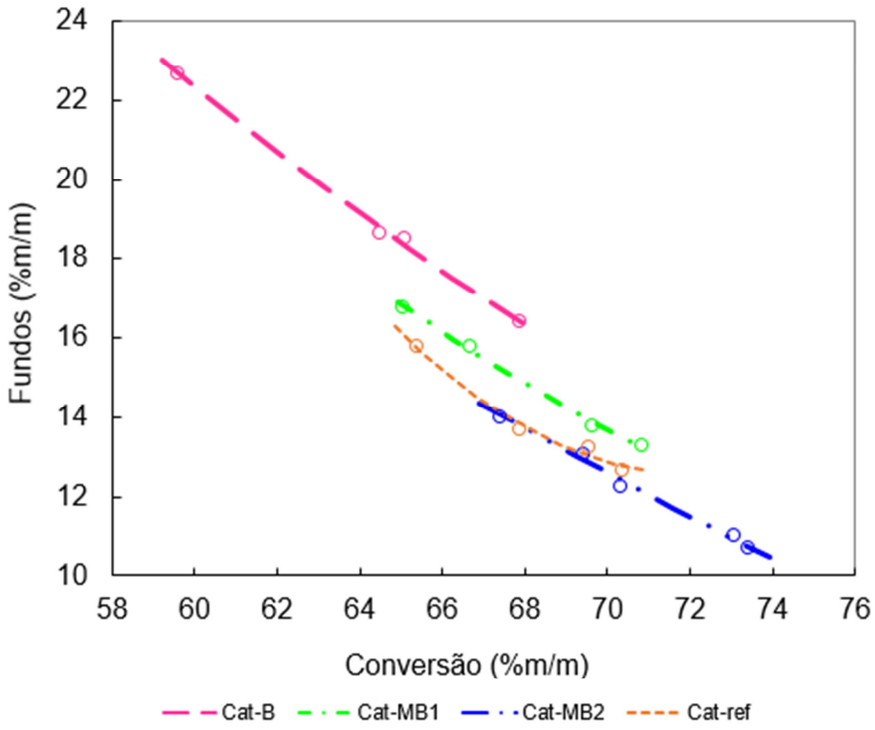


Figura 5.25: Rendimentos de fundos em função da conversão.

Em termos de formação de produtos líquidos, os catalisadores Cat-MB1 e Cat-MB2 apresentaram rendimentos muito superiores ao do Cat-B tanto de gasolina quanto de LCO. O Cat-B como contém a Beta original, a qual possui uma maior densidade de sítios ácidos do que as Meso-Betas (Tabela 5.7) apresentou um maior rendimento em GLP proveniente do maior craqueamento da gasolina. Comportamento similar foi observado com as zeólitas misturadas fisicamente ao catalisador. O Cat-MB2 apresentou maior rendimento em produtos líquidos que Cat-MB1 e rendimentos similares ao Cat-ref (Figura 5.26).

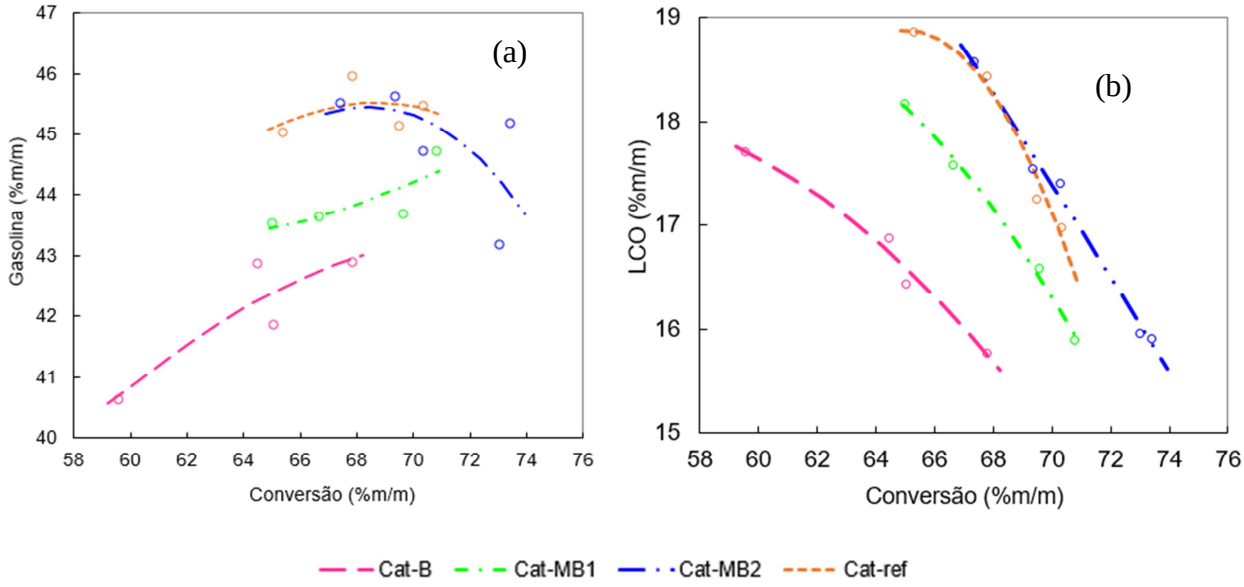


Figura 5.26: Rendimento em gasolina (a) e Rendimento em LCO (b) em função da conversão

A Tabela 5.10 apresenta a distribuição de produtos, a isoconversão de 67%, dos catalisadores estudados.

Tabela 5.10 Rendimentos em produtos, a isoconversão de 67%, com os catalisadores estudados

Catalisadores	**Cat-B**	**Cat-MB1**	**Cat-MB2**	**Cat-ref**
Catalisador/óleo (g/g)	6,5	4,9	4,0	4,7
Rendimentos (% m/m)				
Coque (± 0,1)	5,4	5,0	4,3	4,5
Gás combustível (± 0,1)	2,7	2,8	2,7	2,6
GLP (± 0,4)	15,7	15,3	14,4	14,2
Propano (± 0,04)	1,48	1,43	1,29	1,20
Propeno (± 0,1)	4,3	4,2	4,0	4,0
Gasolina (± 0,2)	42,8	43,7	45,4	45,4
LCO (± 0,3)	16,0	17,5	18,7	18,6
Fundos (± 0,3)	17,0	15,5	14,3	14,4

Em relação à formação de coque, os catalisadores Cat-MB1 e Cat-MB2 apresentaram menor formação que o Cat-B. O Cat-MB2 se destacou, apresentando a menor formação de coque. Esses resultados estão de acordo com os obtidos nos ensaios com as zeólitas misturadas fisicamente ao catalisador, onde os catalisadores contendo as zeólitas com maior acessibilidade geraram menos coque (Tabela 5.10).

Qualidade dos produtos líquidos

A Figura 5.27 apresenta a percentagem de aromáticos na gasolina e o MON em função da razão catalisador/óleo dos catalisadores estudados.

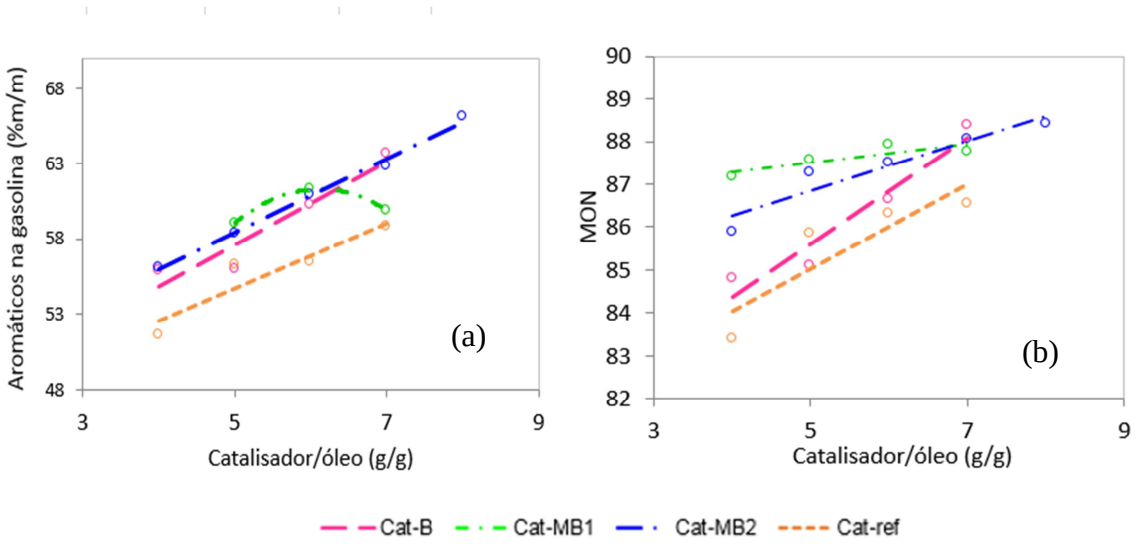


Figura 5.27: Percentagem de aromáticos na gasolina (a) e MON (método de PIANIO) (b) em função da razão catalisador/óleo

Em termos de qualidade de gasolina, os catalisadores Cat-MB1 e Cat-MB2 apresentaram praticamente o mesmo percentual de aromáticos na gasolina que Cat-B. Para baixos valores de razão catalisador/óleo, o MON observado foi maior para os catalisadores de maior acessibilidade em relação ao Cat-B. No entanto, nesse caso o aumento de MON pode ser decorrente do aumento em compostos ramificados olefinas e parafinas e não devido a maior presença de compostos aromáticos. Já comparando, Cat-MB1 e CatMB2 com o Cat-ref, os catalisadores de maior acessibilidade apresentaram maior percentagem de compostos aromáticos na gasolina e maior MON. Esses últimos resultados concordaram com os testes

com as zeólitas misturadas fisicamente ao catalisador: os catalisadores com maior acessibilidade melhoraram a qualidade da gasolina em relação ao catalisador de referência (contendo zeólita Y) devido ao aumento das taxas das reações de transferência de H_2. O aumento do rendimento em propano para os catalisadores de maior acessibilidade, também sugere um favorecimento das reações de transferência de H_2 (Figura 5.27).

Em relação à qualidade do LCO, o Cat-ref foi o que formou a menor quantidade de aromáticos nessa fração, aumentando, portanto, sua qualidade. Os catalisadores Cat-B, Cat-MB1 e Cat-MB2 produziram quantidades similares de aromáticos nessa fração, indicando que para esses catalisadores as reações de transferência de H_2 foram favorecidas (resultado já observado com a gasolina) (Figura 5.28).

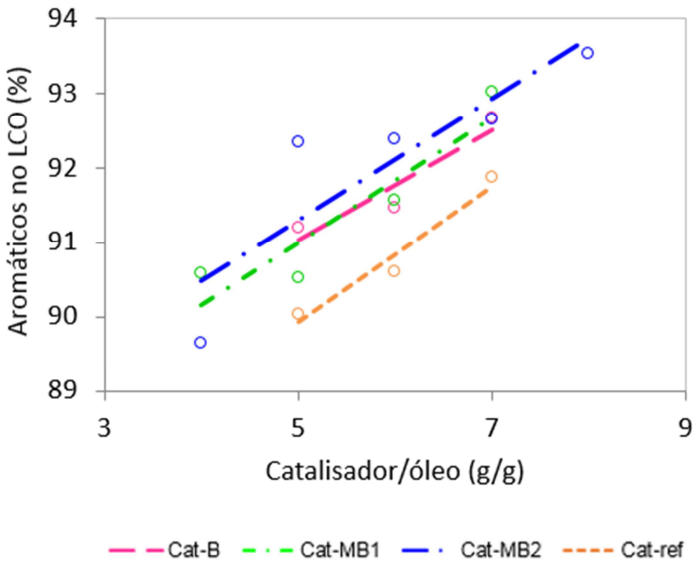


Figura 5.28: Percentagem de aromáticos no LCO (via CGXCG- DIC) em função do razão catalisador/óleo.

Em resumo, os resultados dos testes catalíticos das zeólitas misturadas fisicamente com os catalisadores foram bem consistentes com os obtidos com as zeólitas incorporadas ao catalisador. As similaridades estão destacadas a seguir:

1) Em relação ao rendimento de fundos, os catalisadores contendo a Meso-Beta (Cat-MB) apresentaram menores rendimentos em comparação ao catalisador contendo a Beta original (Cat-B), exibindo rendimento similar aos catalisadores contendo a zeólita Y.

2) Em termos de produtos líquidos, os catalisadores contendo Meso-Beta apresentaram maiores rendimentos que o catalisador contendo a Beta original e rendimentos similares aos catalisadores contendo a zeólita Y.
3) Em relação à qualidade da gasolina, os catalisadores contendo a Meso-Beta apresentaram maior MON que os catalisadores contendo a zeólita Y.
4) Em relação à formação de coque, catalisadores contendo Meso-Beta formam menos coque que a zeólita Beta original e similar rendimento aos catalisadores contendo a Y. A menor formação de coque foi atribuída a redução nas taxas das reações de transferência de H_2.

6. Conclusões

Em relação ao tratamento alcalino na zeólita Beta:

- A partir da variação da temperatura e do tempo reacional do tratamento alcalino na zeólita Beta, com duas razões de Si/Al (Si/Al = 20 e 36,5), obteve-se as condições adequadas para geração da zeólita Beta com mesoporos, a partir da Beta de Si/Al de 20, com alta preservação de micro e mesoporos.
- Na faixa de condições avaliadas, as condições do tratamento alcalino para Beta Si/Al de 20 que geraram maior área externa com maior preservação de V_{mic} foram: 50 °C com 240 min de reação (499 m^2/g de área externa com retenção de V_{mic} de 52% e 69% de cristalinidade relativa) e 65 °C com 240 min de reação (413 m^2/g de área externa com retenção de V_{mic} de 65% e 90% de cristalinidade relativa).
- Os efeitos das variáveis, temperatura e tempo reacional do tratamento alcalino foram avaliados, de forma mais detalhada para a Beta de menor razão de Si/Al (20), que se mostrou a melhor precursora. Observou-se que com o progresso do tratamento, os microporos e a cristalinidade inicialmente decresceram e em seguida aumentaram e a área de mesoporos atingiu um valor máximo. Assim, foi proposto um modelo de recristalização e reorganização durante o processo de geração dos mesoporos.

Em relação à avaliação catalítica em ACE:

- Os resultados dos testes catalíticos das zeólitas misturadas fisicamente com os catalisadores foram bem consistentes com os obtidos com as zeólitas incorporadas ao catalisador. Comparando os catalisadores contendo a Meso-Beta com o catalisador contendo a Beta original, podemos constatar que a presença dos mesoporos contribuiu para o aumento da conversão de fundos, aumento do rendimento dos produtos líquidos e diminuição do rendimento de coque. Esses resultados são consistentes com o aumento da acessibilidade aos sítios ativos das zeólitas Meso-Betas.
- Comparando o catalisador contendo a Meso-Beta com os catalisadores contendo a zeólita Y, podemos destacar os seguintes pontos dos catalisadores contendo Meso-Beta:

- São menos ativos

-Apresentam conversão de fundos similar

-Apresentam rendimento de produtos líquidos similares, com maior octanagem da gasolina

-Produzem LCO com maior teor de aromáticos (menor cetano-menor qualidade)

Com base nos resultados obtidos pode-se conclui-se que a zeólita Beta mesoporosa é uma zeólita promissora com grande potencial de uso no FCC, visando principalmente o aumento da conversão de fundos e maior geração de produtos líquidos (gasolina e LCO), com qualidade.

7. Sugestões para trabalhos futuros

- Avaliar se o modelo de formação de mesoporos proposto para Beta de baixa razão Si/Al é válido para outras razões de Si/Al e para outras zeólitas.
- Realizar outras técnicas de caracterização, como por exemplo, a microscopia eletrônica de transmissão (MET) para explicar melhor a variação de acidez em função do tratamento alcalino na zeólita Beta (presença de material amorfo), como também ser capaz de verificar a interconectividade dos poros da zeólita.
- Aumentar a estabilidade hidrotérmica das zeólitas Meso-Betas com o intuito de preservar mais a micro e mesoporosidade após a desativação.
- Buscar a melhor combinação entre micro e mesoporos visando o aumento de conversão de fundos.
- Otimizar a formulação do catalisador contendo Meso-Beta, avaliando a possibilidade de sua incorporação no catalisador de FCC em conjunto com a zeólita Y ou até mesmo em substituição à zeólita Y, visando o aumento de conversão de fundos.

8. Referências Bibliográficas

ALTHOFF, R.; SCHULZ-DOBRICK, B.; SCHÜTH, F.; UNGER, K. **Controlling the spatial distribution of aluminum in ZSM-5 crystals**. *Microporous Materials*, v.1, p. 2017-218, 1993.

BAYERLEIN, R.A.; CHOI-FENG, C.; HALL, J.B.; HUGGINS, B.J.; RAY, G.J. **Effect of steaming on the defect structure and acid catalysis of protonated zeolites.** *Topics in Catalysis*, v.4, p.27-42, 1997.

BEYER, H.; BELENYKAJA, I. **A new method for the dealumination of faujasite-type zeolites.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.5, p.203-210, 1980.

BONETTO, L.; CAMBLOR, M.A.; CORMA, A.; PÉREZ-PARIENTE, J. **Optimization of zeolite-β in cracking catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v.82, p.37-50, 1992.

BONILLA, A.; BAUDOUIN, D.; PÉREZ-RAMÍREZ. **Desilication of ferrierite zeolite for porosity generation and improved effectiveness in polyethylene pyrolysis**. *Journal of Catalysis*, v.265, p.170-180, 2009.

BUCHANAN, J.S. **The Chemistry of olefins production by ZSM-5 addition to catalytic cracking units**. *Catalysis Today*, v. 55, p.207-212, 2000.

CAICEDO-REALPE, R.; PÉREZ-RAMÍREZ, J. **Mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by a two-step route comprising sodium aluminate and acid treatments.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 128, p.91-100, 2010.

ČEJKA, J.; CENTI, G.; PEREZ-PARIENTE, J.; ROTH, W.J. **Zeolite-based materials for novel catalytic applications: Opportunities, perspectives and open problems.** *Catalysis Today*, v.179, p.2-15, 2012.

CHAL, R.; GÉRARDIN, C.; BULUT, M.; VAN DONK, S. **Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores**. *ChemCatChem*, v.3, p.67-81, 2011.

CHAUVIN, B.; BOULET, M.; MASSIANI, P.; FAJULA, F.; FIGUERAS, F.; DES COURIÈRES, T. **Dealumination of faujasite, mazzite , and offretite with ammonium hexafluorosilicate.** *Journal of Catalysis*, v. 126, p.532-545, 1990.

CHRISTENSEN, G.; APELIAN, M.R.; HICKEY, K.J.; JAFFE, S.B. **Future directions in modeling the FCC process: An emphasis on product quality**. *Chemical Engineering Science*, v.54, p.2753-2764, 1999.

CORMA, A. **How can we increase the LCO yield and quality in the FCC: cracking pathways analysis**. *American Chemical Society. Division of Petroleum Chemistry. Preprints Synposia*, v. 51, p. 447-451, 2006.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; MELO, F.; PÉREZ-PARIENTE, J. **Zeolite Beta: Structure, Activity, and Selectivity for Catalytic Cracking.** *American Chemical Society. Symposium Series*, v. 375, p. 49-63, 1988.

CORMA, A.; FORNÉS, V.; MONTÓN, J.B.; ORCHILLÉS, V. **Catalytic Activity of large-pore high Si/Al zeolites: Cracking of heptane on H-Beta and dealuminated HY zeolites.** *Journal of Catalysis*, v. 107, p.288-295, 1987.

CORMA, A.; NAVARRO, M.T. **From micro to mesoporous molecular sieves: adapting composition and structure for catalysis.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.142, p.487-501, 2002.

DA SILVA, C.L.T.; ROSAS, D.O.; COSTA, D.; NASCIMENTO, T.L.P.M. **Metodologia para determinação de acidez por adsorção de n-propilamina em catalisadores zeolíticos.** *Relatório Interno da Petrobras-Cenpes*, RT-HPE 031, 2013.

DEGNAN, T.F.; CHITNIS, G.K.; SCHIPPER, P.H. **History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 35, p.245-252, 2000.

DEN HOLLANDER, M.A.; WISSINK, M.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J.A. **Gasoline conversion: reactivity towards cracking with equilibrated FCC and ZSM-5 catalysts.** *Applied Catalysis A*, v.223, p.85-102, 2002.

DESSAU, R.M.; VALYOCSIK, E.W.; GOEKE, N.H. **Aluminum zoning in ZSM-5 as revealed by selective silica removal.** *Zeolites*, v.12, p.776-779., 1992.

DUPAIN, X.; GAMAS, E.D.; MADON, R.; KELKAR, C.P.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J.A. **Aromatic gas oil cracking under realistic FCC conditions in a microriser reactor.** *Fuel*, v. 82, p. 1559-1569, 2003a.

DUPAIN, X.; MAKKEE, M.; MOULIJN, J.A. **Optimal conditions in fluid catalytic cracking: A mechanistic approach.** *Applied Catalysis A*, v. 297, p. 198-219, 2003b.

ENGELHARDT, G. **Multinuclear solid-state NMR in silicate and zeolite chemistry.** *Trends in Analytical Chemistry*, v. 8, p. 343-347, 1989.

GARCÍA-MARTÍNEZ, J.; JOHNSON, M.; VALLA, J.; LI, K.; YING, J.Y. **Mesostructured zeolite Y-high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance.** *Catalysis Science & Technology*, v. 2, p. 987-994, 2012.

GIUDICI, R.; KOUWENHOVEN, H.W.; PRINS, R. **Comparison of nitric and oxalic acid in the dealumination of mordenite.** *Applied Catalysis A: General*, v.203, p.101-110, 2000.

GORTE,R.J.**What do we know about the acidity of solid acids?** *Catalysis Letters*, v.62, p.1-13, 1999.

GOYVAERTS, D.; MARTENS, J.A.; GROBET, P.J.; JACOBS, P.A. **Factors affecting the formation of extra-framework species and mesopores during dealumination of zeolite Y.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.63, p.381-395, 1991.

GROEN, J.C.; ABELLÓ, S.; VILLAESCUSA, L.A.; PÉREZ-RAMIREZ, J. **Mesoporous beta zeolite obtained by desilication.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.144, p.93-102, 2008.

GROEN, J.C.; JANSEN, J.C.; MOULIJN, J.A.; PÉREZ-RAMIREZ, J. **Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication.** *The Journal of Physical Chemistry B*, v.108, p.13062-13065, 2004b.

GROEN, J.C.; MOULIJN, J.A.; PÉREZ-RAMIREZ, J. **Alkaline posttreatment of MFI zeolites. From accelerated screening to scale-up**. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, v.46, p.4193-4201, 2007b.

GROEN, J.C.; MOULIJN, J.A.; PÉREZ-RAMIREZ, J. **Decoupling mesoporosity formation and acidity modification in ZSM-5 zeolites by sequential desilication-dealumination** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.87, p.153-161, 2005a.

GROEN, J.C.; MOULIJN, J.A.; PÉREZ-RAMIREZ, J. **Desilication: on the controlled generation of mesoporosity in MFI zeolites.** *Journal of Materials Chemistry*, v.16, p.2121-2131, 2006.

GROEN, J.C.; PEFFER, L.A.A.; MOULIJN, J.A.. PÉREZ-RAMIREZ, J. **Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium.** *Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects*, v.24, p.53-58, 2004a.

GROEN, J.C.; PEFFER, L.A.A.; MOULIJN, J.A.. PÉREZ-RAMIREZ, J. **On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium.** *Microporous and Mesoporous*, v.69, p.29-34, 2004c.

GROEN, J.C.; PEFFER, L.A.A.; MOULIJN, J.A.; PÉREZ-RAMIREZ, J. **Role of intrinsic zeolite properties on mesopore formation by desilication of MFI structures.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.156, p.401-408, 2005b.

GROEN, J.C.; ZHU, W.; BROUWER, S.; HUYNINK, S.J.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, J.A.; PÉREZ-RAMIREZ, J. **Direct demonstration of enhanced diffusion in mesoporous ZSM-5 zeolite obtained via controlled desilication**. *Journal of the American Chemical Society*, v.129, p.355-360, 2007a.

HIGGINS, J.B.; LA PIERRE, R.B.; SCHLENKER, J.L.; ROHRMAN, A.C.; WOOD, J.D.; KERR,G.T.; ROHRBAUGH, W.J. **The framework topology of zeolite beta**. *Zeolites*, v.8, p.446-452, 1988.

HOLLAND, B.T.; ABRAMS, L.; STEIN, A. **Dual templating of macroporous silicates with zeolitic microporous frameworks.** *Journal of the American Chemical Society*, v.121, p.4308-4309, 1999.

HOLM, M.S.; TAARNING, E.; EGEBLAD, K.; CHRISTENSEN, C.H. **Catalysis with hierarchical zeolites.** *Catalysis Today*, v.168, p.3-16, 2011.

IVANOVA, I.I.; KUZNETSOV, A.S.; YUSCHENKO, V.V.; KNYAZEVA, E.E. **Design of composite micro/mesoporous molecular sieve catalysts.** *Pure and Applied Chemistry*, v.76, p.1647-1658, 2004.

JACOBSEN, C.J.H.; MADSEN, C.; HOUZVICKA, J.; SCHMIDT, I.; CARLSSON, A. **Mesoporous zeolite single crystals.** *Journal of the American Chemical Society*, v.122, p.7116-7117, 2000.

JANSSEN, A.H.; KOSTER, A.J.; JONG, K.P. **On the shape of the mesopores in zeolite y: A three-dimensional transmission electron microscopy study combined with texture analysis.** *The Journal of Physical Chemistry B*, v.106, p.11905-11909, 2002.

JIN, Y.; LI, Y.; ZHAO, S.; LV, Z.;WANG, Q.; LIU, X.; WANG, L.; **Synthesis of mesoporous MOR materials by varying temperature crystallizations and combining ternary organic templates.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.147, p.259-266, 2012.

KATSUKI, H.; FURUTA, S.; WATARI, T.; KOMARNENI, S. **ZSM-5 zeolite/porous carbon composite: Conventional- and microwave-hydrothermal synthesis from carbonized rice husk.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.86, p.145-151, 2005.

KERR, G.T.; CHESTER, A.W.; OLSON D.H. **Dealumination of zeolite Y by H_4EDTA.** *Catalysis Letters*, v.25, p.401-402, 1994.

KIAO, F.S.; WANG, L.; YIN, C.; LIN, K.; DI, Y.; LI, J.; XU, R.; SU, D.S.; SCHIÖGL, R.; YOKOI, T.; TATSUMI, T. **Catalytic properties of hierarchical mesoporous zeolites templated with a mixture of small organic ammonium salts and mesoscale cationic polymers.** *Angewandte Chemie*, v.45, p.3090-3093, 2006.

KIM, S.S.; SHA, J.; PINNAVAIA, T.J. **Colloid-Imprinted carbons as templates for the nanocasting synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite.** *Chemistry of Materials*, v.15, p.1664-1668, 2003.

KLOESTSTRA, K.R.; ZANDBERGEN, H.W.; JANSEN, J.C.; VAN BEKKUM, H. **Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite.** *Microporous Materials*, v.6, p.287-293, 1996.

KOEKKOEK, A.J.J.; TEMPELMAN, C.H.L.; DEGIRMENCI, V.; GUO, M.; FENG, Z.; LI, C.; HENSEN, E.J.M. **Hierarchical zeolites prepared by organosilane templating: A study of the synthesis mechanism and catalytic activity.** *Catalysis Today*, v.168, p.96-111, 2011.

KRESNAWAHJUESA, O.; GORTE, R.J.; OLIVEIRA, D.; L.Y.LAU. **A simple, inexpensive, and reliable method for measuring Brönsted-acid site densities in solid acids.** *Catalysis Letters*, v.82, p.155-160, 2002.

LE VAN MAO, R.; LE, S.T.; OHAYON, D.; CAILLIBOT,F.; GELEBART, L.; DENES, G. **Modification of the micropore characteristics of the desilicated ZSM-5 zeolite by thermal treatment.** *Zeolites*, v.19, p.270-278, 1997.

LI, K.; VALLA, J.; GARCIA-MARTINEZ, J. **Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: New opportunities in catalytic cracking.** *ChemCatChem*, v.6, p.46-66, 2014.

LI, X.; SHEN, B.; GUO, Q.; GAO, J. **Effects of large pore zeolite additions in the catalytic pyrolysis catalyst on the light olefins production.** *Catalysis Today*, v.125, p.270-277, 2007.

LIU, B.; ZHENG, L.; ZHU, Z.; LI, C.; XI, H.; QIAN, Y. **Hierarchically structured Beta zeolites with intercrystal mesopores and the improved catalytic properties.** *Applied Catalysis A: General*, v. 470, p.412-419, 2014.

LIU, C.; DENG, Y.; PAN, Y.; GU, Y.; QIAO, B.; GAO, X. **Effect of ZSM-5 on the aromatization performance in cracking catalyst.** *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 215, p.195-199, 2004.

LIU, Y.; ZHANG, W.; LIU, Z.; XU, S.; WANG, Y.; XIE, Z.; HAN, X.; BAO, X. **Direct observation of the mesopores in ZSM-5 zeolites with hierarchical porous structures by laser-hyperpolarized ^{129} XeNMR.** *The Journal of Physical Chemistry C*, v.112, p.15375-15381, 2008.

LÓPEZ-FONSECA, R.; GUTIÉRRES-ORTIZ, J.I.; DE RIVAS, B.; CIBRIÁN, S.; GONZÁLEZ-VELASCO, J.R. **Influence of the treatment of Y zeolite by ammonium hexafluorosilicate on the physicochemical and catalytic properties: Application for chlororganics destruction.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v.143, p.463-470, 2002.

MARTÍNEZ, C.; VERBOEKEND, D.; PÉREZ-RAMÍREZ, J.; CORMA, A. **Stabilized hierarchical USY zeolite catalysts for simultaneous increase in diesel and LPG olefinicity during catalytic cracking.** *Catalysis Science & Technology*, v.3, p.972-981, 2013.

MAXWELL, I.E.; STORK, W.H.J. **Hydrocarbon processing with zeolites.** *Studies in Surface Science and Catalysis.* In: van Bekkun, H.; Flanigen E.M.; Jacobs, P.A.; Jansen, J. C. Hydrocarbon processing with zeolites, chapter 17, Amsterdam, Elsevier, 2001.

MÖLLER, K.; BEIN, T. **Reference Module in Chemistry**, *Molecular Sciences and Chemical Engineering, from Comprehensive Inorganic Chemistry II*, 2ª Edição, v.7, p. 247-285, 2013.

MORENO, S.; PONCELET, G. **Dealumination of small- and large-port mordenites: a comparative study**, *Microporous Materials*, v.12, p. 197-222, 1997.

MORGADO, E. **Curso Funcional de Craqueamento Catalítico**. Módulo 1, *Petrobras-Cenpes*, Outubro, 2007.

MÜLLER, M; HARVEY, G.; PRINS, R. **Comparison of the dealumination of zeolites beta, mordenite, ZSM-5 and ferrierite by thermal treatment, leaching with oxalic acid and treatment with $SiCl_4$ by ^{1}H, ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR**, *Microporous and Mesoporous Materials*, v.34, p. 135-147, 2000.

NA, K.; JO, C.; KIM, J.; CHO, K.; JUNG, J.; SEO, Y.; MESSINGER, R.J.; CHMELKA, B.F.; RYOO, R. **Directing zeolite structures into hierarchically nanoporous architectures.** *Science*, v.333, p.328-332, 2011.

O'DONOVAN, A.W.; O'CONNOR, C.T.; KOCH, K.R**. Effect of acid and steam treatment of Na- and H-mordenite on their structural, acidic and catalytic properties.** *Microporous Materials*, v.5, p.185-202, 1995.

OGURA, M.; SHINOMIYA, S.; TATENO, J.; NARA, Y.; NOMURA, M.; KIKUCHI, E.; MATSUKATA, M. **Alkali-treatment technique-new method for modification of structural and acid –catalytic properties of ZSM-5 zeolites.** *Applied Catalysis A: General*, v.219, p.33-43, 2001.

OMEGA, A.; VASIC, M.; VAN BOKHOVEN, J. A..; PIRNGRUBER, G.; PRINS, R. **Dealumination and realumination of microcrystalline zeolite beta: an XRD, FTIR and quantitative multinuclear (MQ) MAS NMR study.** *Physical Chemistry Chemical Physics*, v.6, p.447-452, 2004.

QI, J.; ZHAO, T. ; XU, X.; LI, F.; SUN, G.; MIAO, C.; WANG, H. **Study of cracking of large molecules over a novel mesoporous beta.** *Catalysis Communications*, v.10, p.1523-1528, 2009.

RIBEIRO CARROTT, M.M.L.; RUSSO, P.A.; CARVALHAL, C.; CARROT, P.J.M.; MARQUES, J.P.; LOPES, J.M.; GENER, I.; GUISNET, M.; RAMÔA RIBEIRO, F. **Adsorption of n-pentane and iso-octane for the evaluation of the porosity of dealuminated BEA zeolites.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.81, p.259-267, 2005.

ROSSINI, S., **The impact of catalytic materials on fuel reformulation**. *Catalysis Today*, v.77, p.467-484, 2003.

SADOWSKA, K.; WATCH, A.; OLEJNICZAK, Z.; KUŚTROWSKI, P.; DATKA, J.; **Hierarchic zeolites: zeolite ZSM-5 desilicated with NaOH and NaOH/tetrabutylamine hydroxide.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.167, p.82-88, 2013.

SAXENA, S.K.; AL-MUHTASEB, A.H.; VISWANADHAM, N. **Enhanced production of high octane oxygenates from glycerol etherification using the desilicated BEA zeolite.** *Fuel*, v.159, p.837-844, 2015.

SAXENA, S.K.; VISWANADHAM, N.; SHARMA, T. **Breakthrough mesopore creation in BEA and its enhanced catalytic performance in solvent-free liquid phase tert-butylation of phenol.** *Journal of Materials Chemistry A*, v.2, p.2487-2490, 2014.

SCHERZER, J. **Octane-enhancing, zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects.** *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v.31, p.215-354, 1989.

SCHMIDT, I.; BOISEN, A.; GUSTAVSSON, E.; STAHL, K.; PEHRSON, S.; DAHL,S.; CARLSSON,A.; JACOBSEN, C.J.H. **Carbon nanotube templated growth of mesoporous zeolite single crystals.** *Chemistry of Materials*, v.13, p.4416-4418, 2001.

SEDRAN, U.A. **Laboratory Testing of FCC Catalysts and Hydrogen Transfer Properties Evaluation.** *Catalysis Reviews : Science and Engineering*, v. 36, p. 405-432, 1994.

STEFANIDIS, S.; KALOGIANNIS, K.; ILIOPOULOU, E.F.; LAPPAS, A.A.; MARTÍNEZ TRIGUERO, J.; NAVARRO, M.T.; CHICA, A.; REY, F. **Mesopore-modified mordenites as catalysts for catalytic pyrolysis of biomass and cracking of vacuum gasoil processes.** *Green Chemistry*, v.15, p.1647-1658, 2013.

TAO, Y.; KANOH, H.; KANEKO, K. **Synthesis of mesoporous zeolite a by resorcinol-formadehyde aerogel templating.** *Langmuir*, v.21, p.504-507, 2005.

TARACH, K.; GÓRA-MAREK, K.; TEKLA, J.; BRYLEWSKA, K.; DATKA, J.; MLEKODAJ, K.; MAKOWSKI, W.; IGUALADA LÓPEZ, M.C.; MARTÍNEZ TRIGUERO, J.; REY, F. **Catalytic cracking performance of alkaline-treated zeolite Beta in terms of acid sites properties and their accessibility.** *Journal of Catalysis*, v.312, p.46-57, 2014.

TIAN, F.; WU, Y. SHEN, Q.; LI, X.; CHEN, Y.; MENG, C. **Effect of Si/Al ratio on mesopore formation for zeolite beta via NaOH treatment and the catalytic performance in α-pinene isomerization and benzoylation of naphthalene.** *Microporous and Mesoporous*, v.173, p.129-138, 2013.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites.** 5ª Edição, 2007.

TYNJÄLÄ, P.; PAKKANEN, T.T. **Acid properties of ZSM-5 zeolite modified with Ba^{2+}, Al^{3+} and La^{3+} ion-exchange**. *Journal of Molecular Catalysis A*, v. 110, p.153-161, 1996.

VAN DONK, S.; JANSSEN, A.H.; BITTER, J.H.; de JONG, K.P. **Generation, Characterization and Impact of Mesopores in Zeolite Catalysts.** *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, v.45, p.297-319, 2003.

VENUTO, P.B.; HABIB Jr. **Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts**, New York: Marcel Dekker INC, 1979, v. 1, p.13-15.

WANG, Y.; SUN, Y.; LANCELOT, C.; LAMONIER, C.; MORIN, J.C.; REVEL, B.; DELEVOYE, L.; RIVES, A. **Effect of post treatment on the local structure of hierarchical Beta prepared by desilication and the catalytic performance in Friedel-Crafts alkylation.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.206, p.42-51, 2015.

WU, Y.; TIAN, F.; LIU, J.; SONG, D.; JIA, C.; CHEN, Y. **Enhanced catalytic isomerization of α-pinene over mesoporous zeolite beta of low Si/Al ratio by NaOH treatment.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.162, p.168-174, 2012.

WU, Z.; LIU, S.; XIE, S.; WANG, Q.; QIAN, X.; XU, L. **Effect of acid strength distribution on conversion of FCC gasoline over a ZSM-5 zeolite catalyst.** *Reaction Kinetics Catalysis Letters*, v. 84, p.45-51, 2005.

YING, J.Y.; GARCÍA-MARTÍNEZ, J. **Mesostructured zeolitic materials, and methods of making and using the same.** US0239634 A1, 2005.

YOUNG, A.; LINDA, Y. **Hydrocarbon conversion process and catalyst comprising a crystalline alumino-silicate leached with sodium hydroxide.** US3326797 A, 1967.

ZHANG, B.; DAVIS, S.A.; MENDELSON, N.H.; MANN, S. **Bacterial templating of zeolite fibres with hierarchical structure.** *Chemical Communications*, v.7, p.781-782, 2000.

ZHANG, C.; LIU, Q.; XU, Z.; WAN, K. **Synthesis and characterization of composite molecular sieves with mesoporous and microporous structure from ZSM-5 zeolites by heat treatment**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.62, p.157-163, 2003.

ZHANG, K.; OSTRAT, M. L. **Innovations in hierarchical zeolite synthesis.** *Catalysis Today*, v.264, p.3-15, 2016.

ZHU, H.; LIU,Z.; WANG,Y.; KONG, D.; YUAN, X.; XIE, Z. **Nanosized $CaCO_3$ as hard template for creation of intracrystal pores within silicalite-1 crystal.** *Chemistry of Materials*, v.20, p.1134-1139, 2008.

APÊNDICE 1

MÉTODOS DE SÍNTESE PARA GERAR MESOPOROS
(ABORDAGEM *BOTTOM-DOWN*)

Hard templating

Jacobsen *et al.*, (2000) foram os pioneiros na síntese de nano cristais (< 50 nm) das zeólitas ZSM-5, Beta, X e A, com mesoporosidade intracristalina, formados através da cristalização da zeólita dentro dos poros de uma matriz de carbono matriz mesoporosa. Após a remoção da matriz de carbono, através de uma combustão controlada, ocorre a formação de pequenos cristais (em torno de 20 nm) de alta cristalinidade. O tamanho dos cristais é controlado pelo tamanho da estrutura de poros da matriz. Nesse tipo de síntese (em espaço confinado) é essencial que o gel da zeólita fique restrito aos espaços mesoporosos da matriz, evitando com isso, um crescimento descontrolado. Assim, deve-se utilizar uma quantidade exata ou menor do gel zeolítico, necessária para preencher o volume dos poros da matriz. As zeólitas preparadas por essa rota possuem alta superfície externa e o mesmo número de sítios ácidos que os cristais zeolíticos de partida (Figura A.1).

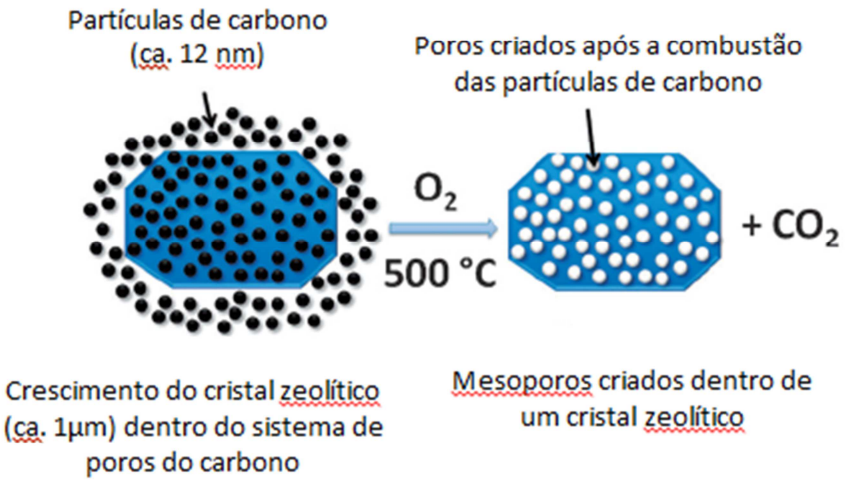


Figura A.1. Crescimento dos cristais zeolíticos em torno das partículas de carbono. Reprodução com autorização de JACOBSEN *et al*. (2000). Copyright 2000, American Chemical Society.

Nesse método, além do negro de carbono é muito usual a utilização de outros materiais como: nanotubos e nanofibras de carbono, carbono mesoporoso ordenado, aerogéis de carbono não-ordenados, madeira pirolizada ou casca de arroz carbonizado, nanopartículas de $CaCO_3$ e microesferas de poliestireno e de outros polímeros com o intuito de sintetizarem zeólitas mesoporosas de várias topologias como MFI, MEL, MWT, BEA, AFI e CHA (LI *et al*., 2014; ZHU *et al*., 2008; KATSUKI *et al*., 2005; KIM *et al.*, 2003; SCHMIDT *et al*., 2001; HOLLAND *et al.*, 1999).

Soft templating

Esse método envolve o uso dos surfactantes catiônicos, polímeros catiônicos, polímeros organo silanos, polímeros aerogéis, amido, bactérias etc. (JIN *et al.*, 2012; KOEKKOEK *et al.*, 2011; LIU *et al.*, 2008; KIAO *et al*., 2006; TAO *et al*., 2005; ZHANG *et al.*, 2000).

A maior parte das metodologias empregadas na síntese das zeólitas mesoporosas utilizam dois *templates*, isso significa o uso simultâneo de surfactantes e de agentes direcionadores de estrutura (SDA), como por exemplo, os sais de alquil-amônio. Através dessa metodologia ocorre a mistura física de material amorfo mesoporoso e cristais da zeólita convencional microporosa (KLOESTRA *et al.*, 1996).

Atualmente, várias zeólitas mesoporosas como MFI, BEA, FAU, MOR, LTA e etc são sintetizadas através de um único surfactante contendo tanto a função do *template* mesoporoso como da estrutura molecular dos SDAs, os quais são tipicamente usados na síntese das zeólitas (NA *et al.*, 2011).

APÊNDICE 2

CARACTERIZAÇÃO DA CARGA GOP REPLAN

Parâmetros avaliados	GOP REPLAN
Densidade digital ASTM D-4052 (g/mL)	0,9328
Grau API	19,6
Viscosidade à 60 °C ASTM D-445-1 (mm^2/s)	73,92
Viscosidade à 82,2 °C ASTM D-445-1 (mm^2/s)	27,22
Índice de Refração à 70°C ASTM D-1747	1,5033
Enxofre ASTM D-1552 (%)	0,5341
Destilação Simulada IBP (°C)	317,4
Destilação Simulada 5% (°C)	369,4
Destilação Simulada 10% (°C)	392,4
Destilação Simulada 30% (°C)	439,6
Destilação Simulada 50% (°C)	469,6
Destilação Simulada 70% (°C)	502,4
Destilação Simulada 90% (°C)	543
Destilação Simulada 95% (°C)	559,9
Destilação Simulada FBP (°C)	597,0
Resíduo de Carbono ASTM D-4530-3 (%m/m)	0,43
Ponto de anilina ASTM D-611 (°C)	83,61
Nitrogênio ANTEK ASTM 7652 (ppm)	2829
Nitrogênio Básico UOP 269 (ppm)	1013,7

APÊNDICE 3

BALANÇO DE MASSA E ANÁLISE DO FILTRADO DO TRATAMENTO ALCALINO

O rendimento obtido com o tratamento alcalino realizado com a Beta razão Si/Al foi em torno de 50%

Foi utilizado 20 g da zeólita Beta para um volume de 800 mL de NaOH.

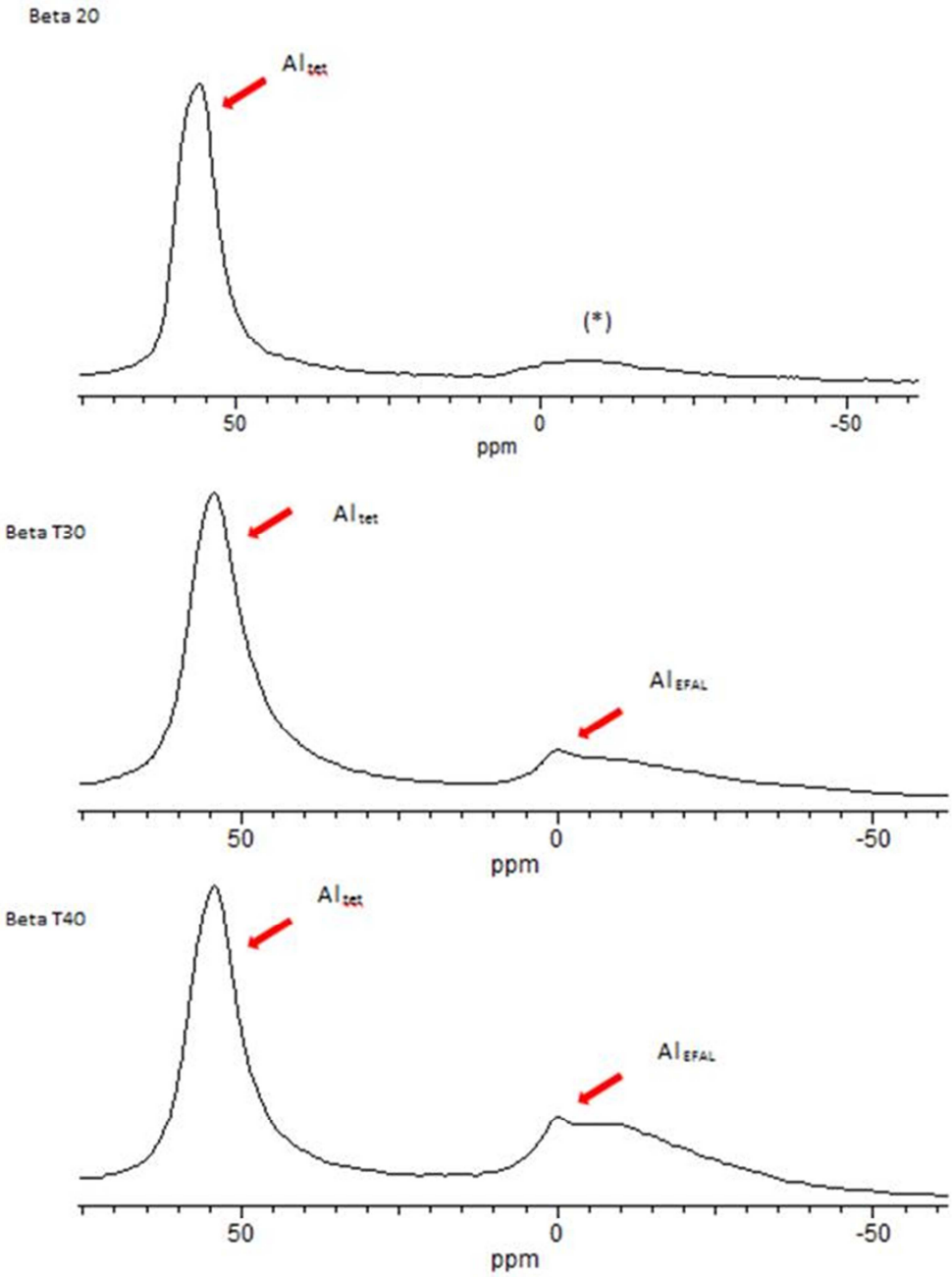
Como o rendimento obtido foi de 50%, 10 g de sílica foi dissolvida em 800 mL; equivalente a:

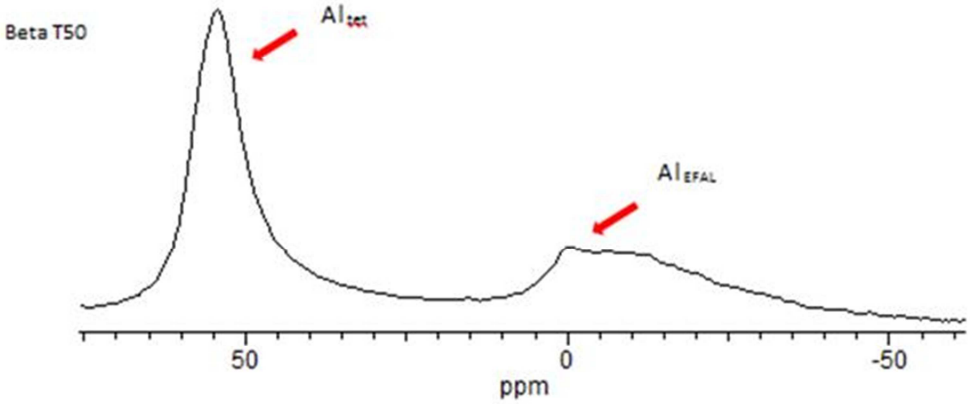
10 g/800 mL = $\frac{10^5}{8}$ ppm de sílica em solução = 5800 ppm de silício em solução.

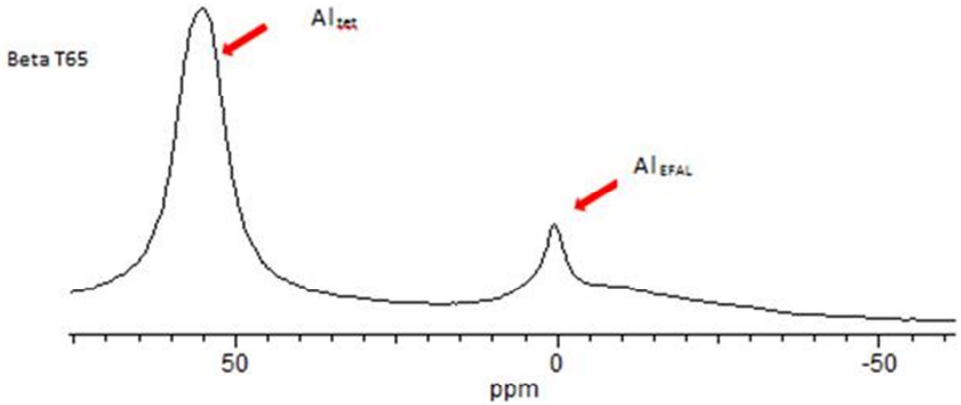
Os valores encontrados de Si em solução ficaram em torno de 5000 ppm de Si em solução, o que está de acordo com o valor esperado para tal rendimento. Também foram coerentes os valores de razão de $(Si/Al)_b$ das amostras após o tratamento alcalino, os quais foram reduzidos a metade em relação a razão de $(Si/Al)_b$ da amostra original, já que o rendimento da reação foi em torno de 50%.

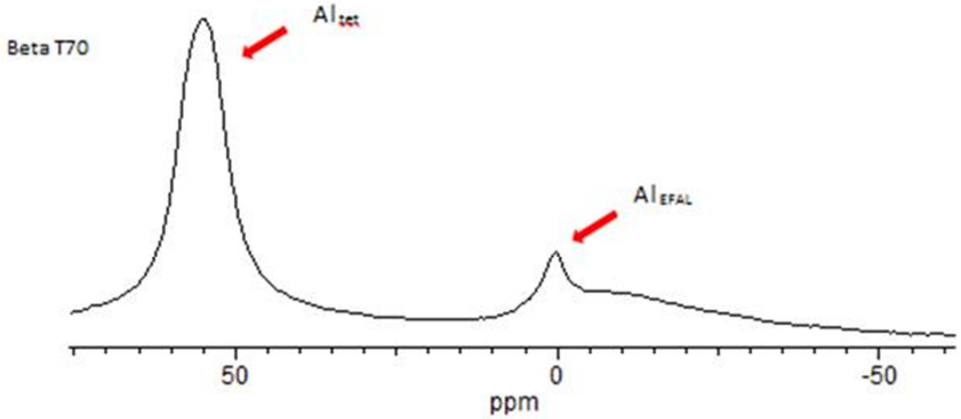
APÊNDICE 4

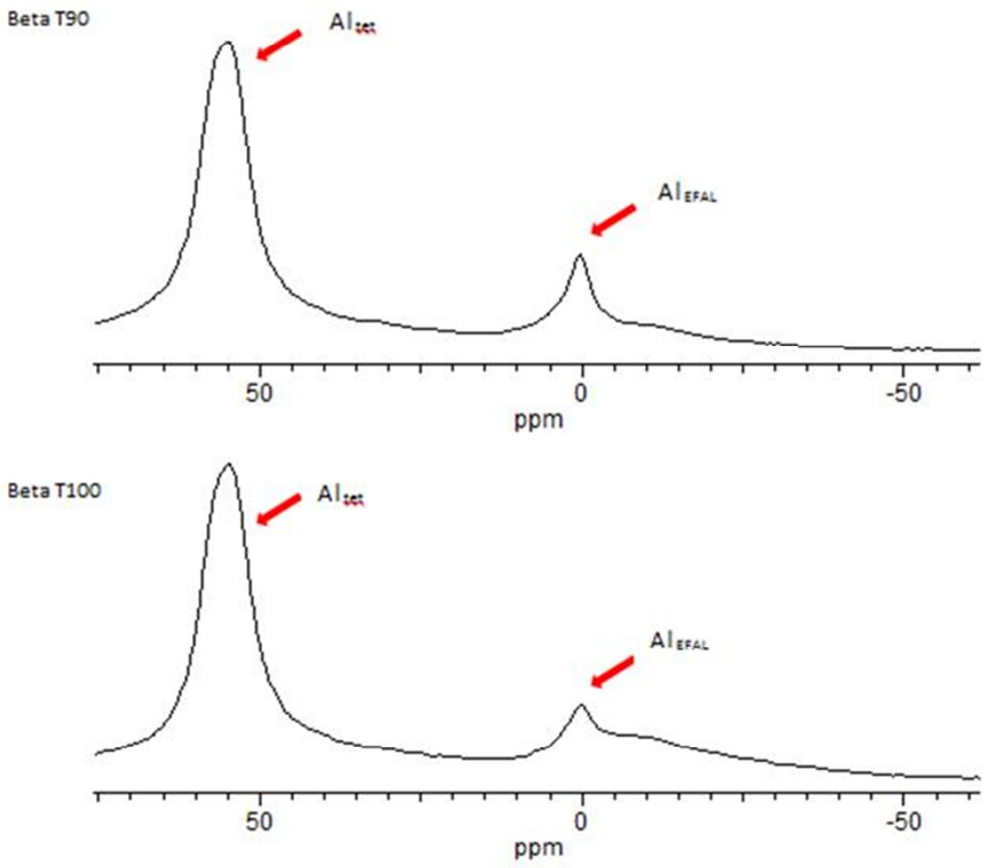
ESPECTROS DE RMN MAS DO ^{27}AL DA BETA 20 E DE ALGUMAS AMOSTRAS DE BETA 20 TRATADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.


Beta 20
Al tet
(*)
50
0
-50
ppm
Beta T30
Al tet
Al EFAL
50
0
-50
ppm
Beta T40
Al tet
Al EFAL
50
0
-50
ppm


Beta T50
Al tet
Al EFAL
50
0
-50
ppm


Beta T65
Al tet
Al EFAL
50
0
-50
ppm


Beta T70
Al tet
Al EFAL
50
0
-50
ppm



onde: Al_{tet} = Sinal relacionado ao alumínio tetraédrico da rede; Al_{EFAL} = sinal relacionado ao alumínio extrarede (octaédrico); (*) = sinal do ruído