

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**Utilização de catalisadores zeolíticos no processo de craqueamento de óleo  
de soja bruto: avaliação do tratamento de troca iônica**

CASSIO HENRIQUE ZANDONAI

Maringá

Fevereiro, 2014

CASSIO HENRIQUE ZANDONAI

Utilização de catalisadores zeolíticos no processo de craqueamento de óleo de soja bruto: avaliação do tratamento de troca iônica

Dissertação de Mestrado submetida à Fundação Universidade Estadual de Maringá, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química, área de Desenvolvimento de Processos.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado

Coorientadora: Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Sibeles Berenice Castellã Pergher

Maringá

Fevereiro, 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)  
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

Z27u Zandonai, Cassio Henrique  
Utilização de catalisadores zeolíticos no processo de craqueamento de óleo de soja bruto: avaliação do tratamento de troca iônica / Cassio Henrique Zandonai. -- Maringá, 2014.  
110 f. : il., figs., tabs.

Orientadora: Profa. Dra. Nádia Regina Camargo Fernandes Machado.  
Coorientadora: Profa. Dra. Sibebe Berenice Castellã Pergher.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2014.

1. Catalisador. 2. Zeolitas. 3. Troca iônica - Amônia. 4. Craqueamento - Óleo vegetal. 5. Biocombustível. I. Machado, Nádia regina Camargo Fernandes, orient. II. Pergher, Sibebe Berenice Castellã, coorient. III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

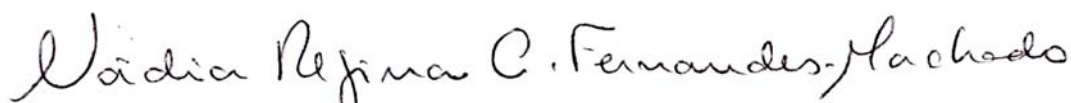
CDD 21.ed. 660.2995

ECSL-001587

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Dissertação de Mestrado apresentada por Cassio Henrique Zandonai perante a Comissão Julgadora do Curso de Mestrado em Engenharia Química em 27 de fevereiro de 2014.

COMISSÃO JULGADORA



Profª Drª Nádia Regina Camargo Fernandes Machado  
Orientadora / Presidente



Profª Drª Maria do Carmo Rangel Santos Varela  
Membro



Profª Drª Mara Heloisa Neves Olsen Scaliante  
Membro

*Esta Dissertação é dedicada:*

*A Deus pela oportunidade.*

*Aos meus pais Loreny e Cleyson,  
e a minha irmã Kethrya,  
que fazem parte de quem sou.*

*À minha noiva Michelli,  
pelo amor que me fortalece.*

*Aos meus amigos e parentes,  
por fazerem parte dessa jornada.*

## AGRADECIMENTOS

À professora Dr.<sup>a</sup> Nádia Regina Camargo Fernandes-Machado, pela orientação e compartilhamento de conhecimento.

Ao Engenheiro Dr. Valmir Calsavara, pelo apoio diário no laboratório, fundamental para a pesquisa.

Aos meus colegas Patrícia H. Y. Cordeiro e Raphael M. Neto, pelas ideias trocadas e pelos momentos de descontração.

Ao Departamento de Engenharia Química (DEQ) e ao Programa de Pós-Graduação (PEQ/UEM), pela oportunidade de desenvolvimento dessa pesquisa.

Ao responsável pelo equipamento de cromatografia a gás com detector de massas, Edson Reis.

Aos professores da pós-graduação, pelo ensino e direção no aprofundamento do conhecimento.

A todos os amigos que fizeram parte dessa luta e que jamais serão esquecidos.

*"Tudo! Quero saber sobre o céu e a terra e o nome de todas as estrelas, claro! Porque menos?"*

*Peregrin Tûk (J.R.R. TOLKIEN)*

**Utilização de catalisadores zeolíticos no processo de craqueamento de óleo de soja bruto: avaliação do tratamento de troca iônica**

Autor: Cassio Henrique Zandonai

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Nádia Regina Camargo Fernandes Machado

Dissertação de Mestrado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá-PR, Brasil, defendida em 27 de fevereiro de 2014. 111 p

### RESUMO

Como alternativa à utilização de petróleo e seus derivados, é possível obter produtos petroquímicos, assim como os combustíveis, a partir de fontes renováveis. O processo de craqueamento catalítico de óleos vegetais produz moléculas de hidrocarbonetos semelhantes às de petróleo. Nesse trabalho foi avaliado o hidrocrackeamento de óleo de soja bruto, não tratado, que é mais barato, avaliando-se o uso de óleos de baixa qualidade. Foram testados os catalisadores ácidos: ZSM-5, NaY, USY, o catalisador comercial empregado no craqueamento de petróleo FCC, e os trocados com amônio, HY e HZSM-5. Suas estruturas foram avaliadas por difração de raios-X (DRX) e ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{27}\text{Al}$  e  $^{29}\text{Si}$ , a textura via fisissorção de nitrogênio, e a medida da força dos sítios ácidos, por dessorção à temperatura programada de amônia (DTP). Os testes catalíticos ocorreram com fluxo de hidrogênio em reator tubular à 723K. Avaliou-se o comportamento da distribuição de produtos ao longo do tempo de reação. Os produtos foram analisados por cromatografia a gás com espectro de massa e o coque por oxidação à temperatura programada (OTP). Os catalisadores mostraram grande capacidade de desoxigenação, produzindo diversos insumos petroquímicos, principalmente hidrocarbonetos gasosos e aromáticos. O tempo de reação promoveu a formação de coque, o que modificou a distribuição dos produtos, em geral diminuindo a desoxigenação. A troca iônica com amônio foi capaz de aumentar a acidez das zeólitas, promovendo um aumento da atividade catalítica e a formação de aromáticos. HZSM-5 manteve sua seletividade a hidrocarbonetos elevada durante o processo. A modificação do perfil de produtos ao longo do tempo de reação indica a possibilidade de se obter diferentes tipos de moléculas através da variação dos tempos de residência em outros tipos de reatores.



**Utilization of zeolitic catalysts in the cracking process of crude soybean oil: evaluation of the ion exchange treatment**

Author: Cassio Henrique Zandonai

Supervisor: Prof. Dr. NÁDIA REGINA CAMARGO FERNANDES-MACHADO

Masters Dissertation; Chemical Engineering Graduate Program; State University of Maringá; Av. Colombo, 5790, BL E46 - 09; CEP: 87020-900 - Maringá - PR, Brazil, presented on February 27, 2014. p 111

**ABSTRACT**

As an alternative to oil and its derivatives, it is possible to obtain petrochemical products, such as fuels, from renewable sources. The catalytic cracking process of vegetable oils produces molecules of hydrocarbons similar to petroleum. In this study was evaluated the hydrocracking of crude soybean oil, not treated, which is cheaper and allows the use of low quality oils. The acid catalysts were tested: ZSM- 5, NaY, USY, the catalyst used in the cracking of oil FCC and the exchanged with ammonium HZSM-5 and HY. Their structures were evaluated by diffraction (XRD) X- ray and nuclear magnetic resonance (NMR)  $^{27}\text{Al}$  and  $^{29}\text{Si}$ , porosity via physisorption of nitrogen, and the measure of the strength of the acid sites by the programmed desorption of ammonia temperature (TPD). The catalytic tests occurred with hydrogen flow in a tubular reactor at 723K. Was evaluated the behavior of the distribution of products throughout the reaction time. The products were analyzed by gas chromatography with mass spectrum and coke by temperature programmed oxidation (TPO). All the catalysts showed great deoxygenation capacity, producing various petrochemical products, mainly gaseous and aromatic hydrocarbons. The reaction time promoted the formation of coke, which modified the distribution of goods, in general, rising the oxygen content. The ion exchange with ammonium was able to increase the acidity of zeolites, promoting an increase in the catalytic activity and the formation of aromatics. The HZSM-5 maintained its high selectivity to hydrocarbons during the process. The change in product profile along the reaction time, indicates the possibility to get different types of molecules through different residence times in other types of reactors

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Efeitos da temperatura na operação de Pirólise.....	5
Tabela 2.2 - Mecanismos das principais reações com radicais livres .....	7
Tabela 2.3 - Exemplos de processos catalíticos no refino de petróleo .....	8
Tabela 2.4 – ZSM-5 – Tipo de estrutura .....	19
Tabela 2.5 – Faujasita (NaY e USY) - Tipo de estrutura .....	20
Tabela 2.6 – Exemplos de hidrocarbonetos com oito carbonos .....	25
Tabela 3.2 - Reagentes em estado líquido .....	39
Tabela 3.3 - Reagentes em estado sólido.....	39
Tabela 3.4 – Composição do óleo de soja bruto utilizado.....	40
Tabela 3.1 Catalisadores utilizados .....	40
Tabela 3.5 – Regiões para a integração dos espectros.....	53
Tabela 4.1 - Picos e coordenações do espectro – Razão Si/Al – ZSM5.....	59
Tabela 4.2 - Picos e coordenações do espectro – Razão Si/Al – NaY .....	60
Tabela 4.3 - Picos e coordenações do espectro – Razão Si/Al - USY.....	61
Tabela 4.4 – Picos e coordenações do espectro – Razão Si/Al - FCC .....	62
Tabela 4.5 – Distribuição das áreas específicas dos catalisadores .....	64
Tabela 4.6 – Distribuição dos volumes dos poros dos catalisadores.....	65
Tabela 4.7 – Valores de acidez das amostras ZSM-5 e HZSM-5.....	67
Tabela 4.8 - Valores de Acidez para USY, NaY e HY .....	68
Tabela 4.9 - Valores de acidez do catalisador de FCC.....	69
Tabela 4.10– Produtos em 30min de reação.....	70
Tabela 4.11 – Distribuição estrutural dos Hidrocarbonetos Líquidos.....	72
Tabela 4.12 – Distribuição dos ácidos obtidos sobre o ctalisador de FCC .....	73
Tabela 4.13 – Modificação da Seletividade ao longo do tempo.....	75
Tabela 4.14 – Distribuição dos produtos ao longo do tempo .....	75

Tabela 4.15 - Distribuição de produtos pelo tempo de reação – ZSM-5.....	76
Tabela 4.16 - Distribuição de produto na fase líquida em função do tempo, sobre ZSM-5 .....	78
Tabela 4.17 – Distribuição dos átomos de hidrogênio no produto líquido para ZSM-5	80
Tabela 4.18 - Distribuição de produtos pelo tempo de reação – USY .....	81
Tabela 4.19 - Distribuição de produto na fase líquida em função do tempo, sobre USY .....	83
Tabela 4.20 - Distribuição dos produtos ao longo do tempo - FCC.....	83
Tabela 4.21 - Distribuição de grupos funcionais no produto líquido, catalisador FCC .	85
Tabela 4.22 - Distribuição dos produtos ao longo do tempo, catalisador NaY.....	86
Tabela 4.23 - Distribuição de produto na fase líquida em função do tempo, sobre NaY	88
Tabela 4.24 – Produtos do craqueamento sobre USY a diferentes temperaturas.....	89
Tabela 4.25 - Distribuição de produto na fase líquida em função do tempo, sobre USY, a 400°C e 450°C .....	90
Tabela 4.26–Produto do craqueamento em função do tempo, sobre ZSM-5 e HZSM-5	91
Tabela 4.27 - Distribuição de grupos funcionais no produto líquido, sobre ZSM-5 e HZSM-5 .....	93
Tabela 4.28-Produto do craqueamento em função do tempo, sobre NaY e HY .....	94
Tabela 4.29 - Distribuição de produto na fase líquida em função do tempo, sobre NaY e HY.....	95
Tabela 4.30 – Quantidade de coque produzido após 2h de reação.....	96

## ÍNDICE DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 - Esquema de uma unidade de craqueamento de dois estágios.....	12
Figura 2.2- Desoxigenação de ácidos e fenóis por hidrotratamento.....	13
Figura 2.3 – Formação de coque através da molécula de dibenzil.....	14
Figura 2.4 – Tetraedros de Si ou Al coordenados com átomos de oxigênio. ....	15
Figura 2.5 – Sistema poroso da zeólita ZSM-5 – Canais retos na horizontal e os sinusoidais na vertical.....	17
Figura 2.6 - Estrutura cristalina da ZSM-5 - Canais retos – [010].....	18
Figura 2.7 - Estrutura cristalina da ZSM-5 - Canais sinusoidais ou de zig-zag – [100].	18
Figura 2.8 – Padrão de difração de raios-X teórico da zeólita ZSM-5.....	19
Figura 2.9 – Estrutura cristalina da Faujasita, pela junção das cavidades de sodalita....	20
Figura 2.10 – Padrão de difração de raios-X teórico da faujasita.....	21
Figura 2.11 – Dessorção a temperatura programada para HY e HSZM-5 .....	24
Figura 2.12 – Triglicerídeo comum em óleo vegetal.....	26
Figura 2.13 – Mecanismo de degradação do triglicerídeo.....	27
Figura 2.14 - Reações de conversão de ácidos carboxílicos em hidrocarbonetos.....	29
Figura 2.15 – Deslocamento químico (ppm) dos átomos de Si coordenados com Al....	46
Figura 3.1 Esquema do módulo reacional utilizado .....	49
Figura 4.1 – Difratoformas de raios-X dos catalisadores ZSM-5, NaY e FCC .....	57
Figura 4.2 – Difratoformas de raios-X dos catalisadores HY e NaY.....	58
Figura 4.3 – Espectro de ressonância magnética nuclear de <sup>29</sup> Si e <sup>27</sup> Al –ZSM-5 .....	59
Figura 4.4 - Espectro de ressonância magnética nuclear <sup>29</sup> Si e <sup>27</sup> Al – NaY .....	60
Figura 4.5 - Espectro de ressonância magnética nuclear <sup>29</sup> Si e <sup>27</sup> Al - USY .....	61
Figura 4.6 – Espectro de ressonância magnética nuclear <sup>29</sup> Si e <sup>27</sup> Al - FCC.....	62
Figura 4.7 – Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, NaY .....	63
Figura 4.8 – Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, USY.....	63
Figura 4.9 – Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, ZSM-5 .....	64

Figura 4.10 – Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, FCC .....	64
Figura 4.11 – Dessorção à temperatura programada ZSM-5 e HZSM-5 .....	66
Figura 4.12 – Dessorção à temperatura programada: catalisadores USY, NaY e HY ...	67
Figura 4.13 - Dessorção à temperatura programada, catalisador de FCC .....	69
Figura 4.14 – Distribuição de produtos em função do tempo de reação, sobre ZSM-5 .	77
Figura 4.15 – Distribuição dos grupos de produtos pelo tempo de reação, sobre ZSM-5 .....	78
Figura 4.16 – Espectro de ressonância magnética de $^1\text{H}$ do produto 2:00 líquido para ZSM-5 .....	79
Figura 4.17 - Distribuição de produtos em função do tempo de reação, sobre USY .....	81
Figura 4.18– Distribuição dos grupos de produtos pelo tempo de reação, sobre USY ..	82
Figura 4.19 - Distribuição de produtos em função do tempo de reação, sobre FCC.....	84
Figura 4.20– Distribuição dos grupos de produtos pelo tempo de reação, sobre FCC ..	85
Figura 4.21 - Distribuição de produtos em função do tempo de reação, sobre NaY.....	87
Figura 4.22– Distribuição dos grupos de produtos pelo tempo de reação, sobre NaY ..	88
Figura 4.23 – Curvas de oxidação a temperatura programada, sobre NaY e HY .....	96
Figura 4.24 – Curvas de oxidação a temperatura programada, sobre ZSM-5 e HZSM-5 .....	97
Figura 4.25- Curva de oxidação a temperatura programada, catalisador USY .....	98
Figura 4.26 – Curva de oxidação à temperatura programada, catalisador FCC .....	98

## SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	Objetivos	2
2	Fundamentos e revisão bibliográfica	3
2.1	Craqueamento de Hidrocarbonetos	3
2.1.1	Processo de pirólise	4
2.1.2	Craqueamento catalítico	7
2.1.3	Processo de tratamento com hidrogênio	11
2.1.4	A formação do coque	13
2.2	Catalisadores de craqueamento	14
2.2.1	Estrutura das zeólitas	15
2.2.1.1	A zeólita ZSM5	16
2.2.1.2	As zeólitas faujasíticas NaY e USY	19
2.2.2	O catalisador de craqueamento de petróleo, o FCC	21
2.2.3	Troca iônica com amônio em matérias zeolíticas.	22
2.3	Emprego de Hidrocarbonetos como Combustíveis	25
2.4	Craqueamento de óleo vegetal	26
2.4.1	Craqueamento Térmico de Óleos Vegetais	29
2.4.2	Craqueamento Catalítico de Óleo Vegetal	31
2.4.3	Aplicações do Hidrotratamento no Craqueamento de Óleos Vegetais	36
2.4.4	Produtos do Craqueamento de Óleo Vegetal	37
3	Materiais e Métodos	39
3.1	Reagentes	39
3.2	Catalisadores Utilizados	40
3.3	Tratamento de troca com amônio	41
3.4	Caracterização dos Catalisadores	41

3.4.1	Fisissorção de Nitrogênio	42
3.4.2	Difração de Raios-X	44
3.4.3	Ressonância magnética nuclear (RMN)	45
3.4.4	Dessorção à temperatura programada (DTP)	47
3.4.5	Granulometria	48
3.5	Módulo Reacional	48
3.5.1	Avaliação dos Catalisadores	49
3.6	Análise dos Produtos	50
3.6.1	Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ da Fase Líquida	52
3.6.2	Oxidação à Temperatura Programada (OTP)	54
3.6.3	Seletividade e Rendimento	55
4	Resultados e Discussão	57
4.1	Caracterização dos Catalisadores	57
4.1.1	Difração de Raios-X (DRX)	57
4.1.2	Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	58
4.1.3	Análise Textural: Fisissorção de Nitrogênio	63
4.1.4	Dessorção à Temperatura Programada	66
4.2	Análises dos Produtos da Reação de Craqueamento	69
4.2.1	Comparação entre os catalisadores	70
4.2.2	Variação da Distribuição dos Produtos ao Longo da Reação.	74
4.2.2.1	Variação da Distribuição dos Produtos Sobre o Catalisador ZSM-5	76
4.2.2.2	Variação da Distribuição dos Produtos Sobre o Catalisador USY	80
4.2.2.3	Variação da Distribuição dos Produtos Sobre o Catalisador de FCC	83
4.2.2.4	Variação da Distribuição dos Produtos Sobre a Zeólita NaY	86
4.2.3	Efeito da variação da temperatura de reação	89
4.2.4	Catalisadores Baseados em Zeólitas Trocadas	90

4.2.4.1	Distribuição de Produto Formados Sobre ZSM-5 e HZSM-5	91
4.2.4.2	Distribuição de Produto Formados Sobre NaY e HY	93
4.3	Formação de Coque Durante o Craqueamento	95
5	Conclusões	100
6	Referências Bibliográficas	102



## 1 INTRODUÇÃO

O desequilíbrio ambiental causado pela interferência humana no ciclo natural do carbono, através da utilização de combustíveis de origem fóssil, que levariam milhares de anos para retornarem à atmosfera, vem causando problemas à fauna e flora por todo o mundo, além de gerar custos adicionais de forma indireta ao seu uso devido à poluição (Barbir, Veziroğlu, & HJ Plass, 1990). Além de ser um recurso que gera grandes impactos ambientais, a matéria prima de origem fóssil é esgotável, segundo Taufiqurrahmi e Bhatia (2011), 2,7% das reservas de petróleo são consumidas a cada ano, o que nos leva a um esgotamento dos recursos em cinquenta anos. Este processo pode se acelerar, visto que há projeções de que o consumo de petróleo venha a dobrar nesse mesmo período.

Como alternativa ao emprego de petróleo e seus derivados como combustíveis, têm sido desenvolvidas pesquisas com recursos renováveis para a obtenção de substitutos. Há dois tipos de combustíveis obtidos a partir de óleos vegetais, a transesterificação em fase líquida, que ocorre a baixa temperatura, produzindo ésteres de ácidos graxos e o craqueamento termo catalítico a elevadas temperaturas, que produz combustível semelhante a frações de petróleo (hidrocarbonetos gasosos, gasolina, querosene e diesel).

O biodiesel (produto da transesterificação de óleos vegetais), como comentado por Tian *et al.* (2008), apresenta características de combustível inferior a dos combustíveis fósseis, como baixa fluidez, que piora em temperaturas baixas, sendo incompatível com os motores convencionais de combustão interna. Além disso, o teor de compostos oxigenados presente nos ésteres reduz o poder calorífico em torno de 11% em relação ao diesel de petróleo. O processo de transesterificação consome elevadas quantidades de etanol, além de produzir glicerol em grandes quantidades. Apesar de ter aplicação em diversas áreas da indústria, apresenta baixa demanda, além de ser subproduto do processo de refino de óleo vegetal comestível (Shelly Biswas, Mohanty, & Sharma, 2014). A transesterificação na produção do biodiesel gera uma mistura entre os ésteres e o glicerol que é de difícil separação.

Como uma alternativa ao processo de transesterificação, a rota de craqueamento termocatalítico gera combustíveis com estrutura química e propriedades físicas similares às dos combustíveis do petróleo e com teor desprezível de enxofre, nitrogênio e metais pesados (Tian *et al.*, 2008). Segundo Maher e Bressler (2007) existem dois caminhos para descrever esse processo: o craqueamento térmico e o catalítico. No

processo de craqueamento puramente térmico, ou pirólise, a fragmentação das moléculas ocorre devido à energia térmica. Sua estrutura se desestabiliza, e esta acaba por se fragmentar em moléculas menores. O craqueamento catalítico ocorre através da interação das moléculas com sítios ativos de um catalisador, geralmente sólido, gerando diferentes moléculas orgânicas, através de diferentes mecanismos. Geralmente o craqueamento catalítico acontece em fase gasosa e algumas moléculas orgânicas de cadeia longa não são estáveis em suas temperaturas de ebulição, fazendo com que ocorram de forma simultânea, ambos os processos quando se trata de craqueamento catalítico.

### ***1.1 Objetivos***

Este trabalho teve por objetivo explorar a tecnologia de craqueamento catalítico de óleo vegetal de forma experimental. Para isso foram realizados testes em laboratório em um reator tubular com leito fixo, onde foram avaliados diferentes catalisadores zeolíticos, típicos de craqueamento de petróleo, as zeólitas NaY, ZSM-5, USY e o catalisador comercial utilizado no craqueamento catalítico em leito fluido (FCC). A fim de se relacionar as propriedades de cada catalisador com a capacidade de craquear os triglicerídeos, para que também possa se avaliar o mecanismo preferencial do processo de desoxigenação.

Como objetivo de melhorar o desempenho do catalisador no processo, foram produzidas as zeólitas HZSM-5 e HY, as quais sofreram tratamentos de trocas iônicas com amônia, seguida de calcinação, a fim de modificar a acidez das zeólitas.

O hidrotratamento foi empregado com o objetivo de aumentar o rendimento energético do processo, tendo em vista a desoxigenação via hidrodessoxigenação, que evita a produção de óxidos de carbono, mantendo a quantidade de carbonos na cadeia do hidrocarboneto gerado.

A utilização de um reator tubular de leito fixo tem a capacidade de mostrar a modificação do perfil de produtos do processo ao longo do tempo e dessa forma se relacionar com o produto que será obtido em um reator com leito circulante, em diferentes tempos de contato entre o material e o reagente.

## 2 FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Craqueamento de Hidrocarbonetos

O processo de craqueamento consiste na dissociação de moléculas de elevado peso molecular em outras com menor peso molecular. Caso o craqueamento ocorra apenas por efeitos térmicos ele é dito pirólise. Quando o processo ocorre na presença de um catalisador ele é dito catalítico.

De acordo com Magee e Maurice (1994) o aumento na necessidade de combustíveis automotivos impulsionou a indústria a agregar valor às frações menos valiosas de petróleo, convertendo-os em hidrocarbonetos leves, uma vez que os combustíveis obtidos por meio da destilação do óleo bruto não supriam a demanda. Segundo Speight (2010), antes desse processo, a gasolina produzida por destilação era estocada, e seu excedente muitas vezes descartado, visto que a maior demanda na época era do querosene. Com o aumento da demanda de gasolina mais e mais componentes do querosene foram adicionados aos desta, até que a demanda obrigou ao desenvolvimento de um novo processo. Foi assim que em 1913, a companhia “Standard Oil Company of Indiana” comercializou o primeiro processo de craqueamento.

Nos anos de 1930 a 1940, durante a segunda guerra mundial, o processo de refino do petróleo, principalmente por craqueamento, fez com que a demanda de combustíveis para transporte fosse atendida. A explosão da demanda que ocorreu nas décadas de 1950 e de 1960, obrigou a tecnologia a se aprimorar, tornando-se mais eficiente e com produtos de melhor qualidade. Os primeiros processos utilizados no início do século XX envolviam apenas a utilização de energia térmica para a dissociação das moléculas. O processo gerava principalmente moléculas de gás com C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> e C<sub>4</sub> e olefinas com uma fração de aromáticos chamada de gasolina de pirólise (Wittcoff, Reuben, Plotkin, & Wiley, 2004).

Devido à baixa eficiência e à elevada formação de coque de baixo valor agregado, a tecnologia de craqueamento sofreu diversas modificações ao longo dos anos, a fim de superar estes obstáculos. Três diferentes direções foram tomadas para diminuir a coqueificação e a aumentar a eficiência: a utilização de hidrogênio a elevadas pressões a fim de reduzir a formação de coque, a aplicação de catalisadores e por fim a sua regeneração contínua. Historicamente foram desenvolvidos três processos de craqueamento: o de leito fixo que foi utilizado a partir de 1936 e foi substituído pelo leito

móvel a partir de 1941. Este que foi logo superado pela tecnologia do leito fluidizado circulante em 1942, que é utilizada até hoje (Magee & Maurice, 1994).

A utilização de óleos vegetais no processo de craqueamento foi impulsionada na década de 1970, pela crise do petróleo. Inicialmente, o principal processo aplicado à conversão de triglicerídeos em hidrocarbonetos líquidos foi a pirólise (Maher & Bressler, 2007). Desde então essa tecnologia tem sido utilizada no craqueamento de petróleo, ou seja, processos semelhantes foram aplicados aos triglicerídeos, como a pirólise (Wildschut, Melián-Cabrera, & Heeres, 2010), o craqueamento catalítico (S Biswas, Biswas, & Kumar, 2012), o hidrocraqueamento catalítico (Sotelo-Boyás, Trejo-Zárraga, & Hernández-Loyo, 2012), e o craqueamento catalítico com leito fluidizado (Joshi & Lawal, 2012).

### **2.1.1 Processo de pirólise**

Moléculas com elevada massa molar são sensíveis ao calor, fragmentando-se em partículas menores devido à temperatura em um processo endotérmico, como no caso das parafinas do petróleo que se dissociam em torno de 400°C. A dissociação inicial que vem a ocorrer é geralmente a principal, porém a fragmentação pode continuar a acontecer gerando cada vez mais moléculas menores, geralmente insaturadas (Rao, 1984).

Em temperaturas superiores a 350°C os dois principais processos térmicos que ocorrem durante a pirólise de hidrocarbonetos são a desidrogenação e o fracionamento. O fracionamento é termodinamicamente mais favorecido que a desidrogenação. Durante a decomposição térmica dessas moléculas, diversas reações paralelas podem ocorrer, como isomerização, alquilação, aromatização, ciclização, decomposição de compostos polimerizados e recombinação de compostos craqueados (FREUND, CSIKÓS, KESZTHELYI, & MÓZES, 1982).

Segundo Speight (2010) as características do produto do craqueamento térmico dependem da severidade com a qual o processo ocorre, ou seja, depende da temperatura, da taxa de aquecimento, do tempo de residência e da pressão. No caso da ultrapirólise, que ocorre a elevadas temperaturas e curtos tempos de residência, o resíduo de destilação é completamente convertido em olefinas e gás. Esse processo é geralmente utilizado para a produção de etileno e olefinas pesadas a partir de etano, propano, butano e destilados

leves. Os processos de média severidade são geralmente utilizados para o processamento do resíduo. Elevadas temperaturas aumentam a conversão em gases e coque.

De acordo com Freund *et al.* (1982) a temperatura não só afeta a taxa na qual as reações ocorrem, mas também determina quais processos e mecanismos são termodinamicamente possíveis. Quanto mais alta a temperatura, maior a quantidade de gases no produto e maior a quantidade de coque formado. Em pressões reduzidas, as reações de polimerização são expressivas até 400°C, e a formação de olefinas e compostos aromáticos ocorrem acima de 600°C. Com relação ao tempo de residência das espécies químicas no reator, quanto mais tempo as moléculas são submetidas às condições de craqueamento, maior é a formação de coque, a desidrogenação e a gaseificação. Na tabela 2.1 podem-se observar as diferentes faixas de temperatura de vários processos de pirólise, a fim de obter produtos específicos (Rao, 1984).

Tabela 2.1 – Efeitos da temperatura na operação de Pirólise

<b>Temperatura [°C]</b>	<b>Objetivo</b>	<b>Produtos</b>
<b>425 – 460</b>	Quebra de viscosidade	Combustível líquido
<b>460 – 520</b>	Craqueamento térmico	Gás, gasolina, óleos Tar, óleos de circulação
<b>520 – 600</b>	Coque a baixa temperatura	Gás, gasolina e coque leve
<b>600 – 800</b>	Produção de gás	Gás e insaturados
<b>800 – 1000</b>	Coque a alta temperatura	Gás, aromáticos pesados como piche ou coque
<b>Acima de 1000</b>	Decomposição	H <sub>2</sub> , gás e negro-de-fumo

Fonte: RAO (1984)

Existem três tipos básicos de pirólise de hidrocarbonetos. A pirólise branda tem o objetivo de reduzir a viscosidade de resíduos de óleo pesado de destilação, podendo produzir destilados leves, e ocorre na faixa de 400 a 500 °C. O craqueamento por correntes de vapor tem por objetivo produzir hidrocarbonetos líquidos a partir de moléculas como etano até as moléculas de gasóleo, e ocorre entre 800 e 870 °C. O último é a formação de coque que acontece em elevadas temperaturas gerando diversas moléculas, principalmente gasosas.

A pressão interfere no craqueamento térmico de uma forma mais branda quando comparada ao tempo de residência e a temperatura, de modo a retardar o processo de fragmentação. Uma pressão positiva no processo, em torno de  $15\text{kgf/cm}^2$  garante uma minimização na formação de coque (Rao, 1984). Uma elevada pressão favorece a produção de olefinas na faixa do diesel, uma vez que diminui as quantidades de frações leves produzidas (Speight, 2010).

Um aumento na pressão faz com que a taxa de gaseificação diminua não alterando o processo de fragmentação das moléculas. Porém a pressão elevada favorece as reações secundárias de polimerização e de condensação, gerando mais hidrocarbonetos líquidos do que a pressões reduzidas. A taxa de reação é aumentada, chegando a 20 e 40 vezes com o aumento da pressão (FREUND *et al.*, 1982).

O mecanismo pelo qual o craqueamento térmico acontece é através de reações com radicais livres. Esses átomos, ou grupos deles, possuem um elétron desemparelhado, porém sua natureza difere da dos íons (Rao, 1984). Eles ocorrem quando as ligações entre carbono-carbono e/ou carbono-hidrogênio são termicamente quebradas, com a primeira ocorrendo mais frequentemente, já que necessita de muito menos energia que a segunda (FREUND *et al.*, 1982)

A tabela 2.2 mostra o exemplo do craqueamento de etano, e suas reações paralelas com radicais livres. Nesse caso o processo ocorre da seguinte forma: no passo (a), a etapa de iniciação, são gerados dois radicais livres metila; na etapa seguinte um radical ataca uma molécula de etano (b) gerando metano e um radical etila; nas etapas (c) e (d) a propagação continua, gerando ciclicamente etileno e radical etila e hidrogênio; em (e) e (f) tem-se reações de terminação onde dois radicais geram moléculas estáveis, como etano e butano; em (g) e (h) reações de dismutação podem gerar hidrocarbonetos maiores que o propano (Wittcoff *et al.*, 2004).

Segundo Einsfeldt (2005) assim que há a formação de um radical livre, esse gera uma reação de transferência de hidrogênio e uma reação de cisão beta (cisão da ligação entre carbonos). Quando há a cisão beta, ocorre a formação de um hidrocarboneto e um novo radical livre. Já quando há a transferência do hidrogênio, o radical extrai ou um carbono ou um hidrogênio do hidrocarboneto.

Tabela 2.2 - Mecanismos das principais reações com radicais livres

	Mecanismo	Reação
(a)	$\text{CH}_3\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\cdot$	Iniciação
(b)	$\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$	
(c)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}\cdot$	Propagação
(d)	$\text{CH}_3\text{CH}_3 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot$	
(e)	$2\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Terminação
(f)	$\text{CH}_3\text{CH}_2\cdot + \text{H}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_3$	
(g)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$	Desproporcionamento
(h)	$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot$ $2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	

Fonte: adaptado de WITTCOFF *et al.* (2004)

Quanto ao tipo das moléculas, na pirólise os alcanos ramificados são fragmentados mais rapidamente que os lineares. Os compostos que contêm apenas um grupamento metila no segundo carbono comportam-se como alcanos lineares, esse comportamento se intensifica com o aumento do peso molecular. Duas ramificações na molécula alteram bastante o comportamento em relação ao craqueamento (FREUND *et al.*, 1982).

Dessa forma, o craqueamento puramente térmico ou pirólise é um processo muito dependente da matéria prima, que demanda elevada energia térmica para que se alcance o produto desejado. As reações paralelas levam à formação de produtos indesejados por reações de polimerização e desidrogenação que geram coque, além de ter uma conversão baixa dos reagentes, necessitando de reciclo dos mesmos.

### 2.1.2 Craqueamento catalítico

O craqueamento catalítico de moléculas orgânicas é uma das operações mais importantes do processo de refino de petróleo em todo o mundo, e é utilizada principalmente para a obtenção de hidrocarbonetos na faixa da gasolina com elevada octanagem (Rao, 1984). As composições químicas do produto, em quantidades de gás, de líquido e de sólidos formados, variam daquela obtida pelo craqueamento térmico, na presença de um catalisador (FREUND *et al.*, 1982)

Esse tipo de processo ganhou atenção durante a segunda guerra mundial devido à grande demanda de gasolina. Nos primeiros processos foram utilizados aluminossilicatos naturais como catalisadores, em destaque a montmorilonita. Nos anos 60's, foram introduzidas aos processos aluminossilicatos sintéticos com estruturas cristalinas similares às naturais, neste caso a zeólita Y (faujasita) (Wittcoff et al., 2004). Com o início da aplicação dos materiais catalíticos no refino, outros processos foram desenvolvidos a partir desses materiais (Speight, 2010), cujo resumo pode ser observado na tabela 2.3.

Tabela 2.3 - Exemplos de processos catalíticos no refino de petróleo

<b>Processo</b>	<b>Materia-prima</b>	<b>Produtos</b>	<b>Temperatura da reação [°C]</b>	<b>Tipo de reação</b>
<b>Craqueamento</b>	Hidrocarbonetos Pesados	Gasolina, gás, combustíveis	470-525	Dissociação por fragmentação das moléculas
<b>Hidrogenação</b>	Combustíveis pesados	Combustíveis leves	205-455	Hidrogenação, craqueamento, remoção de halogênios
<b>Reforma</b>	Gasolina nafta	Elevar a octanagem	455-535	Desidrogenação, craqueamento, isomerização
<b>Isomerização</b>	Butano ( $C_4H_{10}$ )	Isobutano ( $C_4H_{10}$ )		Rearranjo
<b>Alquilação</b>	Butileno( $C_4H_8$ ) e isobutano ( $C_4H_{10}$ )	Alquilato ( $3C_8H_{18}$ )	0-10	Combinação
<b>Polimerização</b>	Butileno ( $C_4H_8$ )	Octeno ( $C_8H_{16}$ )	150-175	Combinação

Fonte: Adaptado de Speight (2010)

As reações catalíticas ocorrem em condições mais brandas que a pirólise. Os processos são realizados em temperaturas que variam de 450 a 510°C. A pressão durante a reação é diferente para cada tipo de reator, porém geralmente não ultrapassa 2 atm. As espécies químicas presentes na matéria-prima utilizada é fator limitante nesse tipo de processo. O petróleo contém compostos sulfurados e nitrogenados. O nitrogênio presente se adsorve quimicamente nos sítios ácidos, diminuindo drasticamente a atividade e



modificando a seletividade do catalisador. O mesmo ocorre com os traços de metais presentes no petróleo, que modificam a atividade e a seletividade da reação durante o processamento (Rao, 1984)

As reações de craqueamento catalítico correm principalmente em reatores com leito fluidizado, onde o catalisador, na forma de partículas muito finas, é suspenso no reagente da fase vapor, com tempo de residência da ordem de segundos, a temperaturas em torno de 500°C. Neste caso os produtos são rapidamente resfriados para prevenir a sua decomposição (Wittcoff et al., 2004).

O craqueamento catalítico envolve a fragmentação de moléculas de hidrocarboneto formando moléculas com cadeias mais curtas e núcleos aromáticos, onde a reação tem início pela formação de um íon carbônio, formado tanto pela adição de um átomo de hidrogênio a uma olefina quanto pela remoção de um hidreto. Ambas ocorrem pela interação dos hidrocarbonetos com os sítios ácidos presentes no catalisador. O processo é baseado na formação de íons carbônio, que são caracterizados por uma carga positiva livre em um dos átomos de carbono (FREUND *et al.*, 1982). Esses íons são responsáveis pelas reações de alquilação, ciclização, reforma, polimerização, craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, aromatização, isomerização, entre outras (Rao, 1984).

Uma vez formado o íon carbônio, os meios pelos quais os dos produtos se formam dependem principalmente da forma como as interações ocorrem, como por exemplo, a isomerização, pode ocorrer ou por deslocamento de íons hidreto, ou por deslocamento do grupo metila, que ocorrem rapidamente. A tendência é a estabilização do íon carbônio, pelo deslocamento da carga em direção ao centro da molécula, levando à isomerização das olefinas quando ocorre a produção dos íons carbônio. No caso da formação de grupos cíclicos a tendência é a adição de um íon carbônio em uma insaturação. Quando ocorrer a formação de um íon carbônio em uma cadeia cíclica insaturada, pode ocorrer a formação de um composto aromático (Speight, 2010). Dessa forma, mesmo que a matéria prima seja rica em compostos lineares o produto do craqueamento em presença de um catalisador, poderá conter elevada carga de compostos aromáticos (Einsfeldt, 2005)

As principais reações que ocorrem durante o craqueamento catalítico, estas são promovidas pelas interações com os sítios ácidos do catalisador. As reações de desidrogenação são promovidas pelos sítios tipo ácido de Lewis, pois esses têm a capacidade de remover ânions H- dos hidrocarbonetos. A formação dos íons carbônio tem

origem em sítios ácidos de Brønsted, pois esses têm a capacidade de doar prótons, gerando uma carga positiva na molécula. A migração dos grupos metila e as transferências de hidrogênio ocorrem uma vez que a molécula com a carga tende a se estabilizar. A cisão- $\beta$  ocorre quando um íon carbônio tem a ligação carbono-carbono fragmentada em condições termodinamicamente favoráveis (Wittcoff et al., 2004). As reações estão listadas a seguir:

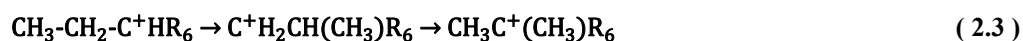
- Desidrogenação para alcenos



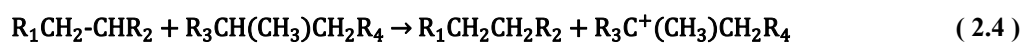
- Formação de íon carbônio



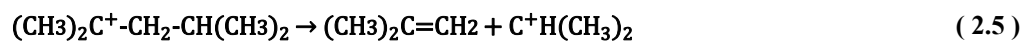
- Migração de grupos metil



- Transferência de hidrogênio



- Cisão -  $\beta$



Como apresentado acima, o craqueamento catalítico é uma reação que acontece predominantemente por íons do que por radicais livres, porém os mecanismos das etapas de iniciação, propagação e terminação são similares às apresentadas na tabela 2.2. Essa diferença existe porque a reação que forma os radicais livres acontece de forma mais lenta quando comparada com as reações com íons carbônio, durante as quais se rearranjam e reagem a taxas muito maiores. Outra forma de explicar este efeito é considerar que quanto maior a cadeia dos radicais livres presentes, mais estáveis eles serão, porém as diferenças entre suas estabilidades são pequenas. Por outro lado, no caso dos íons carbônio, a diferença entre a cadeia do íon altera substancialmente a sua reatividade e estabilidade, fazendo se rearranjar. Assim durante o craqueamento catalítico, a formação de radicais é desfavorecida termodinamicamente por necessitar de mais energia que as outras reações em que o íon carbônio participa (Wittcoff et al., 2004).

Sendo assim, a utilização de catalisadores tornou possível suprir a demanda de combustíveis no mundo todo. A capacidade desse processo é superior ao craqueamento puramente térmico, gerando combustíveis de maior qualidade e aumentando a capacidade de refino das indústrias petroquímicas.

### 2.1.3 Processo de tratamento com hidrogênio

Hidrotratamento é um termo aplicado a muitos processos na indústria do petróleo, que têm por objetivo remover impurezas do petróleo e também reduzir a viscosidade dos óleos pesados. O petróleo bruto leve possui uma razão hidrogênio/carbono maior que a dos óleos pesados, dessa forma os óleos pesados são hidrogenados para serem aproveitados e utilizados em processos onde se exige que os hidrocarbonetos alimentados sejam mais leves. Geralmente aplica-se a resíduos pesados a fim de refiná-los (Wittcoff et al., 2004).

O tratamento com hidrogênio também é aplicado para a remoção de heteroátomos como nitrogênio e enxofre, impurezas que emitem gases tóxicos quando queimados e que desativam os catalisadores de algumas etapas do refino. Também para remover alguns compostos oxigenados que estão presentes em baixíssimas quantidades no petróleo, são utilizados catalisadores de Ni-Mo suportados em  $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ , que em presença de hidrogênio promovem a desoxigenação (Raseev, 2003). Como comentado por Speight (2010) esse tipo de catalisador é utilizado para a minimização da desativação por enxofre ou arsênico, porém sua atividade é menor do que aqueles com metais como por exemplo: níquel, platina, paládio, cobalto, ferro e cobre. Esses são ativos à temperatura ambiente e podem ser utilizados em hidrogenações à pressão atmosférica.

O hidrocrackeamento de hidrocarbonetos é um processo térmico que ocorre em temperaturas superiores a  $350^\circ\text{C}$ , onde reações de hidrogenação acompanham as de craqueamento. Nesse caso faz-se uso de hidrogênio gasoso em pressões entre 7 atm e 140 atm, que é responsável pela alteração no perfil de produtos do processo. A combinação de produtos é dependente da combinação de um craqueamento térmico e catalítico, com o processo de hidrogenação. (Speight, 2010).

O hidrocrackeamento ocorre em duas etapas que têm por objetivo craquear e hidrogenar os hidrocarbonetos. Na figura 2.1 é possível observar um esquema do processo de hidrogenação realizado em dois estágios. O primeiro estágio consiste na remoção dos

heteroátomos pela hidrogenação dos mesmos pela interação com o catalisador específico do processo, convertendo-os em sulfeto de hidrogênio, amônia e água. Após essa etapa os hidrocarbonetos desejados são separados do hidrogênio e da fração leve a temperaturas brandas, o hidrogênio e as frações que ainda precisam de tratamento são recirculadas para o reator. O segundo estágio tem por objetivo hidrocraquear o resíduo pesado do primeiro estágio, e por isso este opera em condições mais severas (Souza, 2001).

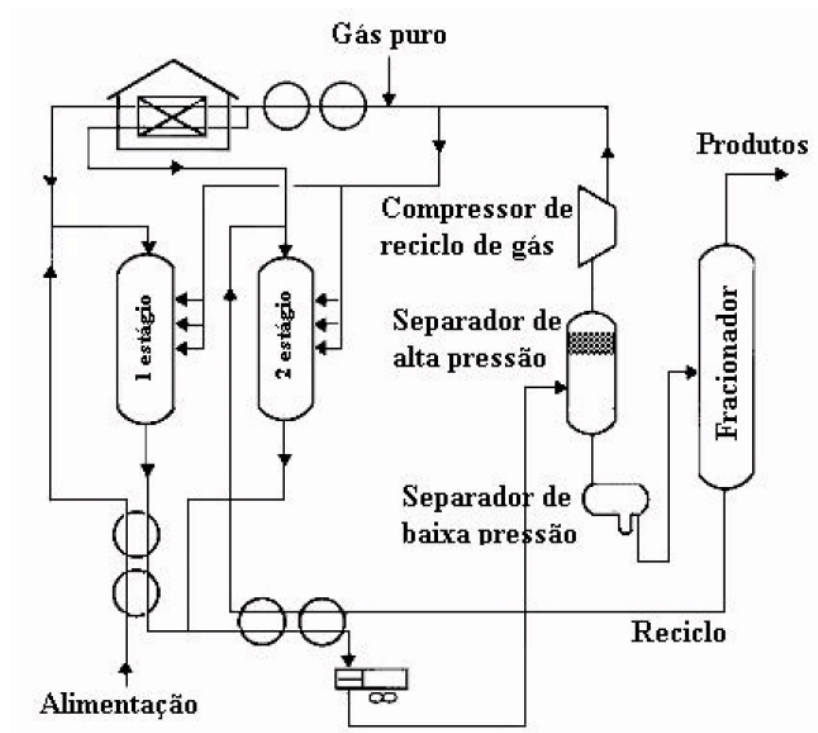


Figura 2.1 - Esquema de uma unidade de craqueamento de dois estágios.  
Fonte: (Souza, 2001)

Segundo Raseev (2003), muitos estudos foram realizados quanto à remoção de heteroátomos das frações de petróleo com o hidroprocessamento, a fim de encontrar o mecanismo pelo qual a reação acontece. São encontrados mecanismos de um único sítio ativo ou de dois sítios vizinhos (Raseev, 2003). No caso da desoxigenação de compostos oxigenados presentes no petróleo, pode-se observar na figura 2.2, a estequiometria da reação para ácidos e fenóis.

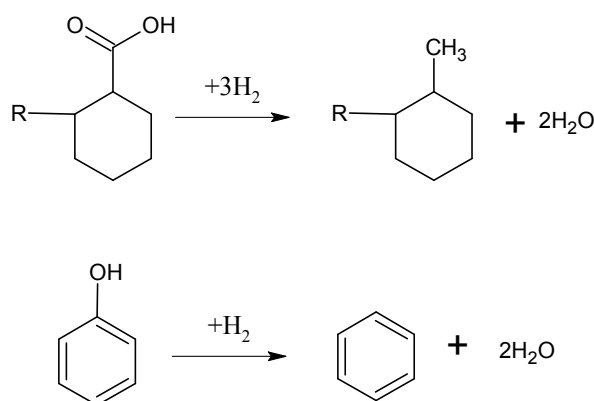


Figura 2.2- Desoxigenação de ácidos e fenóis por hidrotreatamento  
Fonte: Raseev (2003)

Através do hidrocraqueamento catalítico, é possível combinar as reações de craqueamento com as de hidrogenação a fim de melhorar qualidade dos produtos direcionando-os à desoxigenação da matéria prima, como por exemplo: os triglicerídeos, para a obtenção de hidrocarbonetos líquidos para uso como combustíveis. A incorporação de hidrogênio nas cadeias carbônicas diminui a quantidade de compostos aromáticos formados e promove a linearização das cadeias, por saturação das mesmas. É possível também com esse processamento alcançar baixíssimas concentrações de poluentes no produto.

#### 2.1.4 A formação do coque

O coque é um material sólido carbonáceo produzido durante o craqueamento. Esse material tem a característica de apresentar elevada quantidade de carbono e ter uma aparência de favo de mel, por ser constituído de anéis aromáticos ligados uns aos outros na forma de grandes polímeros. Sua cor varia do cinza ao preto, sendo insolúvel em solventes orgânicos (Speight, 2010).

Para Raseev (2003) o coque possui uma razão H/C muito baixa, em torno de 3, e quando é formado a baixas temperaturas a razão fica ainda menor. Os compostos carbonáceos que constituem o coque têm elevada massa molecular, em torno de 120.000 g/mol. Essas moléculas não são formadas diretamente pela decomposição dos alcanos ou ciclo-alcanos, mas por uma série de reações com os produtos da fragmentação desse material. Os compostos aromáticos, devido aos átomos de hidrogênio ressonantes, têm uma grande estabilidade térmica. Esses compostos não formam radicais livres, mas

podem vir a reagir através de ligações com os grupos alquila, que geram radicais. Na figura 2.3 é possível observar o caso do dibenzil, onde a formação de um radical livre gera uma insaturação da ligação carbono-carbono que antes era saturada, levando a molécula a se estabilizar na forma de um composto tri-aromático (Raseev, 2003).

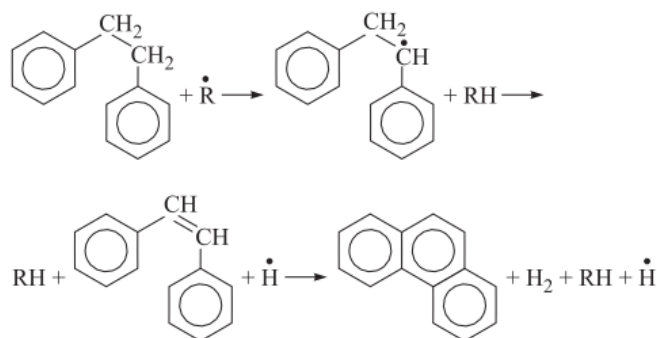


Figura 2.3 – Formação de coque através da molécula de dibenzil.

Fonte: (Raseev, 2003)

A junção das moléculas através dos radicais livres pode continuar até formar compostos com um número cada vez maior de átomos e de grupos aromáticos gerando, assim, um sólido com uma rede de anéis aromáticos. Esse sólido se deposita na superfície do catalisador e não é arrastado pela corrente gasosa, inibindo os sítios ativos do catalisador, fazendo com que seja alterada a sua atividade e seletividade durante a reação, sendo o principal responsável pela desativação de um catalisador ácido.

## 2.2 Catalisadores para craqueamento

Os catalisadores empregados no processo de craqueamento apresentam características em comum. Dente elas, é possível citar a presença de sítios ácidos, a elevada superfície específica, a composição de aluminossilicatos, a estabilidade térmica e a capacidade de fragmentar moléculas orgânicas, sendo esta última conferida principalmente pela acidez.

Dentre os catalisadores que foram utilizados nesse trabalho estão as zeólitas ZSM-5, NaY e USY, bem como o catalisador preparado para o processamento de FCC de petróleo que possui em sua composição zeólitas e terras raras. Todos estes são descritos a seguir.

### 2.2.1 Estrutura das zeólitas

A palavra zeólita é derivada da palavra grega “*zeen*” que significa “ebulir” e “*lithos*” que significa “pedra”, que teve origem da capacidade de adsorver água de forma reversível (Suzuk, 1990). as zeólitas são aluminosilicatos cuja estrutura cristalina possui poros na forma de canais interconectados que são ocupados por cátions e moléculas de água. Os cátions são móveis, o que possibilita a troca iônica. O processo de remoção de água é reversível, geralmente realizado por aquecimento, o que leva à formação de uma estrutura porosa, constituída por canais e cavidades, que ocupam em torno de 50% do volume dos cristais (Breck, 1974).

A estrutura cristalina da zeólita é composta por unidades tetraédricas nas quais os átomos de silício e de alumínio estão cercados de átomos de oxigênio e unidos por eles, formando assim uma estrutura polimérica tridimensional. Segundo Breck (1974) os tetraedros são constituídos por átomos de  $\text{Si}^{+4}$  e  $\text{Al}^{+3}$  com quatro átomos de oxigênio, representados na figura 2.4. Essa estrutura promove então um desequilíbrio de cargas elétricas no átomo de alumínio que é compensado pela presença de íons positivos adicionais na estrutura. Os principais cátions são os metais alcalinos, como no caso da zeólita NaY, alcalinos terrosos e o próton,  $\text{H}^+$ .

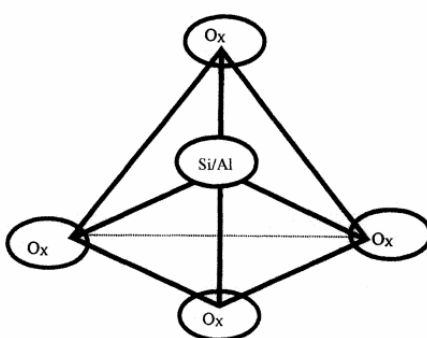


Figura 2.4 – Tetraedros de Si ou Al coordenados com átomos de oxigênio.  
Fonte: (Sadeghbeigi, 2000)

Como descrito por Kulprathipanja (2010), são conhecidas inúmeras estruturas cristalinas diferentes das zeólitas. Os tamanhos de seus poros variam de 0,3 a 1,0 nm e o volume de seus poros de 0,10 a 0,35  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Uma divisão típica das zeólitas é feita a partir

do tamanho de seus poros: As zeólitas de poros pequenos, com anéis de oito membros, cuja abertura tem diâmetro de 0,30-0,45 nm, como por exemplo, a zeólita A. As zeólitas de poros médios, com anéis de oito membros, cuja abertura tem diâmetro de 0,45-0,60 nm, como a zeólita ZSM-5. As zeólitas de poros largos, com anéis de oito membros, cuja abertura tem diâmetro de 0,6-0,8 nm, como as zeólitas Y e X. E por fim as zeólitas de poros extra largos, com anéis de quatorze átomos, como a UTD-1.

A incorporação de materiais zeolíticos na composição do catalisador comercial utilizado no processo de FCC, data da década de 1960 e foi um dos maiores avanços desse processo. Com um pequeno investimento, a incorporação de zeólitas na composição desses catalisadores aumentou significativamente a lucratividade e o rendimento do processo. Comparado com os outros catalisadores de sílica-alumina amorfos, a atividade e seletividade das zeólitas é muito superior, uma vez que estas apresentam uma maior acidez, que proporciona uma maior capacidade de craqueamento (Sadeghbeigi, 2000).

Os materiais zeolíticos são amplamente utilizados principalmente em três processos catalíticos, no refino de petróleo, petroquímica e controle da poluição (Decroocq, 1997). As zeólitas, por exemplo, ZSM-5 e Y, são catalisadores ativos e/ou suportes em uma variedade de reações, tais como craqueamento, alquilação, aromatização, isomerização de hidrocarbonetos, entre outras, devido à sua atividade, seletividade estrutural (Bellussi & Pollesel, 2005), propriedades de troca iônica e estrutura porosa com grande superfície específica, para a ZSM-5 (Jung, Park, & Seo, 2005).

### 2.2.1.1 A zeólita ZSM5

A zeólita ZSM-5 tem seu nome originado de uma sigla, que significa “*Zeolite Socony Mobil*” e o número que acompanha a designação é dependente da estrutura de cada uma das zeólitas do grupo ZSM. Nesse caso a abertura do poro é de cinco angstroms, o que acresce o número 5 à sigla. Esse catalisador foi sintetizado pela “*Mobil Oil Research and Development Corporation*”.

Uma das principais características desse material é a sua elevada razão entre a quantidade de átomos de silício e de alumínio. Essa razão tem sempre um valor muito elevado, variando de 8 até quantidades elevadas de silício, com pouquíssimo alumínio estrutural. Essa composição variada vem da versatilidade desta zeólita em poder ser



sintetizada com diversas razões Si/Al diferentes, bem como com diversos átomos diferentes na sua rede, como: B, Ga, Fe, Ti, Co, e muitas outras (Kulprathipanja, 2010).



Figura 2.5 – Sistema poroso da zeólita ZSM-5 – Canais retos na horizontal e os sinusoidais na vertical  
Fonte: (Kulprathipanja, 2010)

A estrutura desta zeólita é formada por cinco anéis que formam colunas e estão conectadas umas as outras, como é possível observar na figura 2.5, onde está ilustrada a estrutura porosa da ZSM-5, com seus canais retos, diretos e suas intercessões. O canal retilíneo percorre a direção [010] (figura 2.6) e o canal sinusoidal percorre a direção [100] (figura 2.7). A abertura dos canais retos é de 5,3 a 5,6 Å e a dos canais sinusoidais é de 5,1 a 5,5 Å, com uma abertura quase circular (Auerbach, Carrado, & Dutta, 2003).

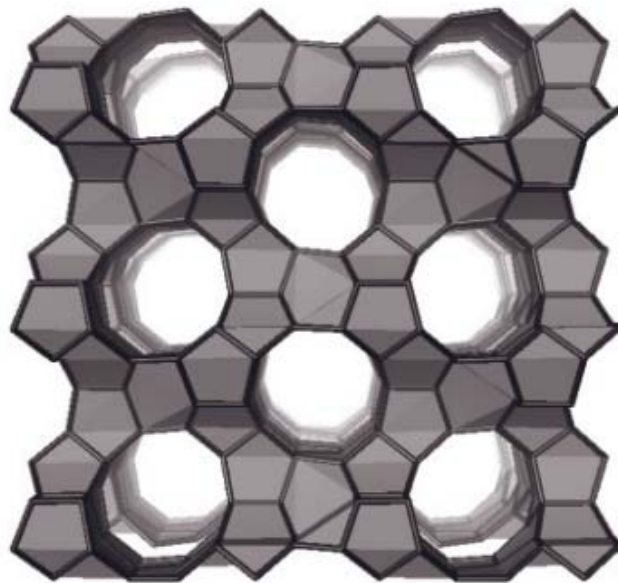


Figura 2.6 - Estrutura cristalina da ZSM-5 - Canais retos – [010]  
Fonte: (Kulprathipanja, 2010)

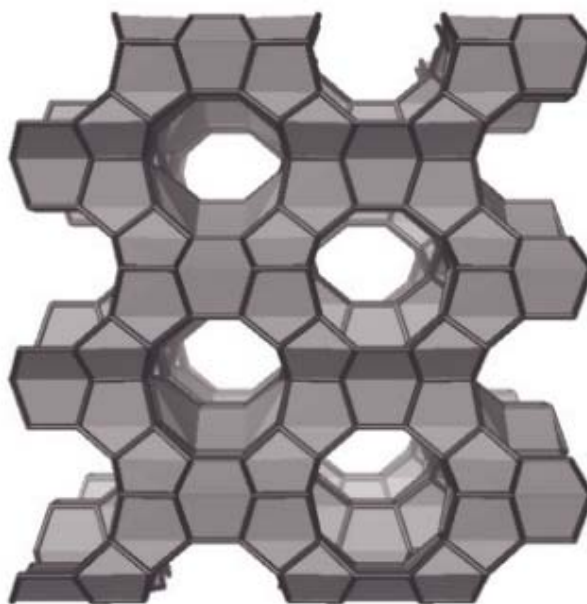


Figura 2.7 - Estrutura cristalina da ZSM-5 - Canais sinusoidais ou de zig-zag – [100]  
Fonte: (Kulprathipanja, 2010)

Na tabela 2.4, é possível se observar as características principais da zeólita ZSM-5, incluindo zeólitas naturais com estrutura equivalente.

Tabela 2.4 – ZSM-5 – Tipo de estrutura

Material	ZSM-5
<b>Fórmula química</b>	$[Na_n^+(H_2O)_{16}][Al_nSi_{96-n}O_{192}] - MFI, n < 27$
<b>Grupo espacial</b>	Ortorrômbico
<b>Cela unitária</b>	a=20,07 Å, b=19,92 Å, c=13,42 Å
<b>Estrutura porosa</b>	Anéis de 10 membros tridimensional
<b>Forma mineral</b>	Encilita, mutinaita
<b>Forma sintética</b>	MAS-1B, USC-4, USI-108, ZBH, ZKQ-1B, ZSM-5

Fonte: (Kulprathipanja, 2010)

A difração de raios-X desse material indica a sua cristalinidade. Um padrão teórico é apresentado na figura 2.8, esse foi calculado através da estrutura que a zeólita ZSM-5 apresenta, com suas ligações químicas entre seus óxidos.

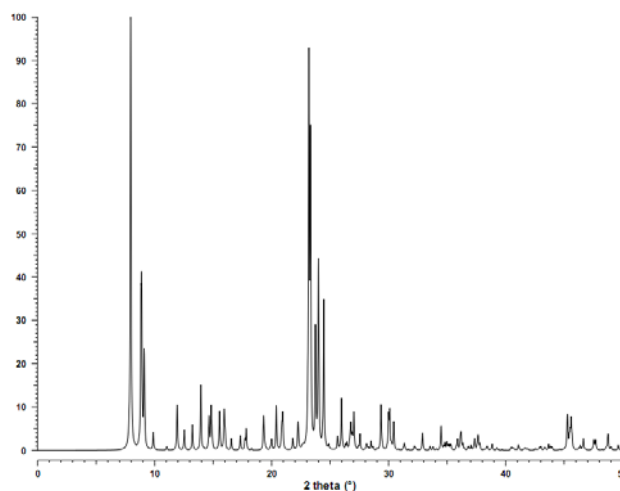


Figura 2.8 – Padrão de difração de raios-X teórico da zeólita ZSM-5

Fonte: (Treacy & Higgins, 2001)

### 2.2.1.2 As zeólitas faujasíticas NaY e USY

As zeólitas NaY e USY são materiais com a mesma estrutura cristalina, do tipo faujasita, porém apresentam algumas diferenças na composição da sua rede cristalina e em algumas propriedades. A razão Si/Al da zeólita NaY está em torno de 2,3 enquanto que a da USY está em torno de 5,6, ou maior. Ambas as zeólitas são muito utilizadas como catalisadores ácidos em diversos processos, inclusive o de craqueamento,

onde fazem parte da composição do catalisador utilizado no processo de FCC (Auerbach et al., 2003).

As zeólitas do tipo faujasita possuem, em sua estrutura cristalina, uma cavidade bem larga, conhecida como super-cavidade, que é acessada através um sistema de poros constituídos de diversos anéis de 12 membros. Esses anéis são constituídos pela junção das gaiolas de sodalita, que são anéis de 6 membros, como é possível observar na figura 2.9 (Kulprathipanja, 2010), onde é possível observar as super-cavidades conectadas umas as outras através dos poros de anéis de 12 membros

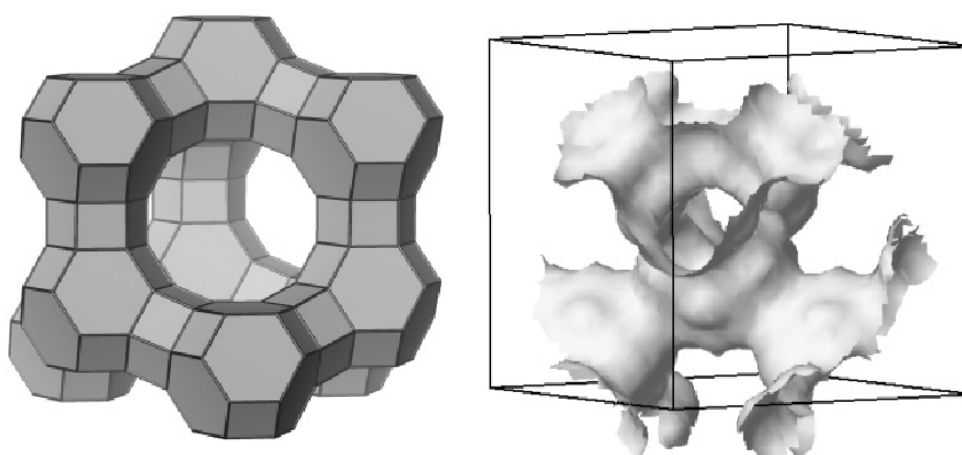


Figura 2.9 – Estrutura cristalina da Faujasita, pela junção das cavidades de sodalita  
Fonte: (Kulprathipanja, 2010)

Na tabela 2.5, é possível observar o tipo de estrutura da zeólita faujasita, que corresponde às zeólitas NaY e USY possui, a sua fórmula química, sua cela unitária e a zeólita natural correspondente.

Tabela 2.5 – Faujasita (NaY e USY) - Tipo de estrutura

Material	Faujasita (NaY e USY)
<b>Fórmula química</b>	$[(Ca, Mg, Na)_{29}(H_2O)_{240}][Al_{58}Si_{134}O_{384}] - FAU$
<b>Grupo espacial</b>	Cúbico
<b>Cela unitária</b>	$a=27,74 \text{ \AA}$
<b>Estrutura porosa</b>	Anéis de 12 membros, tridimensional
<b>Forma mineral</b>	Faujasita
<b>Forma sintética</b>	Zeólitas NaY, X e USY

(Kulprathipanja, 2010)

A estrutura cristalina da faujasita gera um difratograma de raios-X característico desse material, como é possível observar na figura 2.10. Nota-se que os picos de maior intensidade ocorrem em  $2\theta < 20^\circ$ .

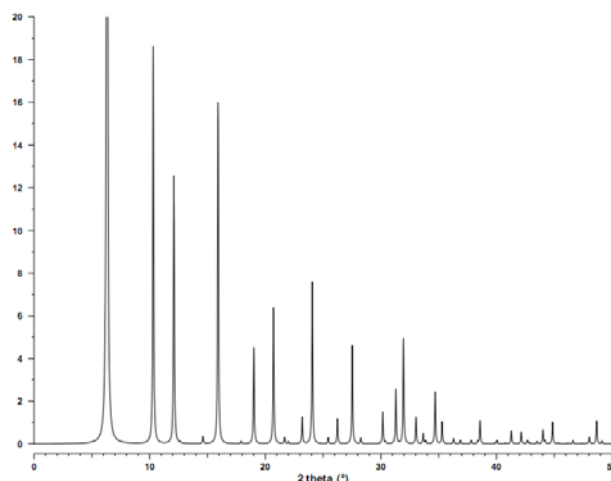


Figura 2.10 – Padrão de difração de raios-X teórico da faujasita  
Fonte: (Treacy & Higgins, 2001)

A diferença entre a zeólita NaY e a USY está na razão Si/Al de cada uma. Essa diferença é proveniente de um processo de desaluminização ao qual a zeólita HY é submetida para que sua estrutura fique mais estável. Esse tratamento não promove a modificação da cristalinidade do material e após, ultraestabilizada, a zeólita continua sendo do tipo faujasita. O aumento da razão Si/Al é capaz de promover um aumento na estabilidade da zeólita nas regenerações pós craqueamento e uma diminuição da densidade de sítios ácidos, promovendo um aumento na força ácida dos mesmos (Calsavara, 1995).

### 2.2.2 O catalisador de craqueamento de petróleo, FCC

O catalisador utilizado no processo de craqueamento catalítico fluido de petróleo é composto por quatro tipos de materiais: zeólita, matriz, aglomerante e carga (“*filler*”). A composição zeolítica é principalmente de faujasita (NaY).

A matriz de um catalisador pode ser constituída de diversas substâncias e ter diferentes finalidades. De acordo com Sadeghbeigi (2000) a matriz pode ou não ser ativa e no catalisador empregado no processamento FCC, a matriz apresenta atividade

catalítica. O principal componente desta matriz é geralmente alumina, amorfa ou cristalina e seu objetivo é melhorar o desempenho do catalisador no processo de craqueamento. A matriz ativa possibilita a fragmentação de moléculas muito grandes, geralmente com pontos de ebulição maiores que 480°C, essas têm dificuldades difusionais na estrutura porosa da zeólita, e após serem parcialmente fragmentadas, pela matriz ativa, podem ser devidamente craqueadas dentro da estrutura zeolítica. No processamento de petróleo a matriz também serve para capturar compostos nitrogenados e de vanádio, que envenenariam a zeólita.

Quando a atividade catalítica de um material é muito elevada é adicionado a carga, que tem o objetivo de diluir a fase ativa. No catalisador de FCC o caulim é geralmente utilizado. Para unir todos os componentes do catalisador em uma única estrutura faz-se uso de um aglomerante, este pode ou não ter atividade catalítica. Esses dois componentes servem para conferir densidade, resistência a atrito, uniformidade das partículas, meio de troca de calor, meio de fluidização e outros fatores que promovem a integridade física do material (Sadeghbeigi, 2000).

Em resumo, no catalisador do processo de FCC, a zeólita afeta a atividade e a seletividade, interferindo na qualidade do produto. A matriz ativa fragmenta as moléculas pesadas e protege o catalisador de possíveis envenenamentos, enquanto o aglomerante, juntamente com a carga, promove a integridade física do material.

### **2.2.3 Troca iônica com amônio em matérias zeolíticas.**

Os estudos de troca iônica com amônio nas zeólitas sódicas X e Y têm sido realizados por vários pesquisadores. Barrer *et al.* (1956) relataram a substituição de 92% do sódio por íons de amônio na zeólita X utilizando uma solução de cloreto de amônio de 2 mol/dm<sup>3</sup>. Sherry *et al.* (1966) apresentaram uma isoterma do equilíbrio Na- NH<sub>4</sub>/Y e Theng *et al.* (1968) isotermas obtidas para a troca em ambas as zeólitas X e Y. Estudos mais recentes que estes avaliam os diversos fatores que podem influenciar o processo de troca iônica, como a temperatura, a concentração do sal, pH e a granulometria da zeólita.

Fletcher e Townsend (1982) avaliaram o efeito da temperatura na troca iônica com amônia nas zeólitas X e Y, em temperaturas entre 25 e 70 °C. O resultado mostrou que a quantidade máxima de amônia trocada variou pouco no caso da zeólita X, enquanto que na zeólita Y o aumento da temperatura para 70 °C provocou um aumento de 30% na quantidade trocada.

Hlavay *et al.* (1982) realizaram experiências para investigar os efeitos da concentração de amônio, no intervalo de 17-45 mg de  $\text{NH}_4\text{-N/L}$ , no processo de troca iônica com a zeólita clinoptilolita e descobriram que quanto maior a concentração mais rápido é o processo de troca. A quantidade trocada de amônia foi bastante semelhante nas diferentes concentrações, embora ligeiramente maior para a concentração de 45 mg  $\text{NH}_4\text{-N/L}$ . Kithome *et al.* (1998) realizaram experimentos semelhantes e observaram que as concentrações mais elevadas de sal de amônio resulta em uma maior quantidade trocada na mesma zeólita. Estudando a interferência da concentração de amônio na quantidade amônio trocado nas zeólitas X e Y, Fletcher e Townsend (1982) observaram que na zeólita X um aumento da concentração de 0,5 para 1,5 mol de  $\text{NH}_4\text{CL/mL}$  resultou em um aumento da quantidade trocada, trocando nessa concentração a mesma quantidade que na solução saturada, na zeólita Y o aumento da concentração não afetou a quantidade trocada.

Koon e Kaufman (1975) investigaram o impacto do pH na troca iônica com amônio em zeólitas. Numa taxa de 4 e 10, a maior troca com amônio foi obtida em pH 6. Segundo os autores, em pH baixo os íons de amônio têm que competir com os íons de hidrogênio pelos sítios de troca; no entanto, quando o pH é elevado, os íons de amônio são convertidos em gás amônia. Em aplicações práticas, é recomendado um valor de pH entre 4 e 8 (Koon & Kaufman, 1975). Kithome *et al.* (1998) realizaram experimentos variando o pH entre 4 e 7, observando-se uma maior quantidade de amônio adsorvido em pH 7. Eles deram a mesma explicação para valores baixos de pH de Koon e Kaufman (1975), mas Kithome *et al.* (1998) assumiram que novos locais de adsorção foram formadas em um pH mais elevado.

A granulometria da zeólita tem um impacto sobre a capacidade de troca de íons de amônio. Hlavay *et al.* (1982) investigaram os tamanhos do grão no intervalo de 0,5-1,0, 0,3-1,6 e 1,6-4,0 mm. A fração com menores partículas resultou na maior capacidade de troca. A investigação por Jørgensen *et al.* (1976) deu resultados análogos em experimentos com zeólitas no intervalo 1,4-5,0 mm. Ames (1960) concluiu que um grão maior de 1,0 mm diminui drasticamente a capacidade de troca de amônio. Hlavay *et al.* (1982) recomendaram tamanhos mínimos de grãos de 0,4-0,5 mm.

Estabelecidas as melhores condições de troca iônica com íons de amônio, é possível submeter a zeólita a um tratamento pós-troca que promove uma aumento em sua capacidade catalítica. De acordo com Calsavara (1995), em seu trabalho de

ultraestabilização da zeólita Y, após a troca com o íon amônio um a desamonização é capaz de promover a zeólita para seu estado protônico, onde o cátion de compensação seria o próton  $H^+$ . O processo envolve a calcinação onde a  $NH_3$  é liberada da zeólita, ficando com o próton em sua estrutura. Para medir a mudança na acidez dos catalisadores

Para medir a acidez dos materiais trocados Gaillard *et al.* (2004) realizaram testes de dessorção de amônia à temperatura programada e a quantidade de amônia dessorvida pelos catalisadores, em mmol de  $NH_3$  por grama de catalisador, entre 300 e 800 K, foi de 1,0 para o catalisador HY e de 1,1 para o catalisador HZSM-5, com razões Si/Al de 2,8 e 28 respectivamente, como é possível observar na figura 2.11.

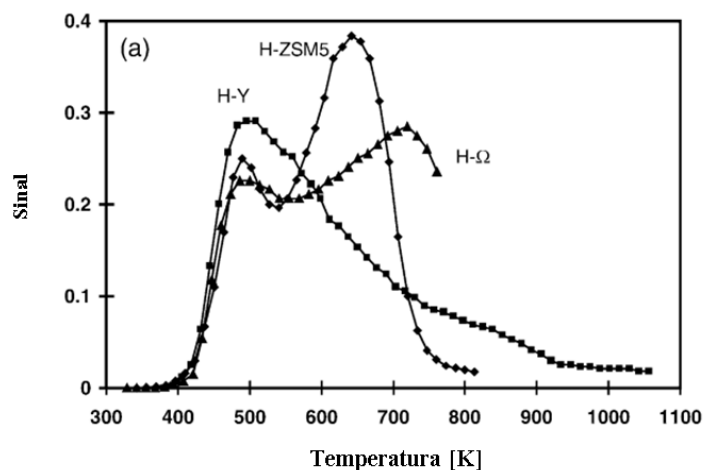


Figura 2.11 – Dessorção a temperatura programada para HY e HSZM-5  
Fonte: (Gaillard *et al.*, 2004)

Silva *et al.* (2012) avaliaram a relação entre presença de sódio na composição do catalisador, através da metodologia de troca iônica, e a acidez apresentada pelos catalisadores HY e HZSM-5. Segundo os resultados, o aumento da concentração de sódio promoveu uma diminuição da acidez do catalisador, indicando uma substituição do grupo  $H^+$  pelo grupo  $Na^+$ .

Silva (2012), em sua tese, analisou a síntese de zeólitas ZSM-5 comparativamente com uma comercial. Foram analisados a razão Si/Al pelo método de absorção atômica e a acidez através da dessorção à temperatura programada de amônio. Foi encontrado que para uma razão de Si/Al 22 o catalisador comercial ZSM-5 apresentou dois picos de acidez, semelhantes aos da figura 2.11, para o catalisador HZSM-5. O valor total de



acidez encontrado foi de  $1,305 \text{ mmolNH}_3/g_{cat}$  para ZSM-5 comercial, já os sintetizados apresentaram menos de 60% dessa acidez.

### 2.3 Emprego de Hidrocarbonetos como Combustíveis

Os hidrocarbonetos são moléculas orgânicas constituídas apenas de dois elementos diferentes, carbono e hidrogênio, em proporções diversas. Os hidrocarbonetos líquidos, em termos de combustíveis, estão divididos em gasolina, querosene e diesel, sendo estes estão classificados de acordo com o ponto de ebulição dos hidrocarbonetos. Bawase *et al.* (2012) explicam que as diferentes estruturas e diferentes ligações entre os carbonos, fazem com que o ponto de ebulição dos hidrocarbonetos varie para uma mesma quantidade de carbono na cadeia, como é possível observar na tabela 2.6, onde estão dispostas diferentes moléculas de hidrocarbonetos com oito carbonos.

Tabela 2.6 – Exemplos de hidrocarbonetos com oito carbonos

Nome	Fórmula	Ponto de Ebulição a 1 atm
<b>Octano</b>	$C_8H_{18}$	125°C
<b>1-Octeno</b>	$C_8H_{16}$	122°C
<b>Hexano, 2,2-dimetil-</b>	$C_8H_{18}$	105°C
<b>p-Xileno</b>	$C_8H_{10}$	138°C
<b>Estireno</b>	$C_8H_8$	145°C

Fonte: (NIST, 2013)

A classificação da quantidade de átomos carbono na cadeia do hidrocarboneto, no combustível, é difícil uma vez que o ponto de ebulição dos compostos varia muito em um grupo com a mesma quantidade de carbono, variando-se a quantidade de hidrogênio e a forma da cadeia. Quanto mais insaturada e mais ramificada, menor será o ponto de ebulição da molécula. A aromaticidade promove uma estabilização da molécula, fazendo com que o ponto de ebulição diminua, promovendo até a formação de moléculas sólidas, como as do coque.

Através da destilação dos compostos de petróleo é possível se obter as faixas dos combustíveis convencionais, através de faixas de temperatura de ebulição. Speight (2010) apresenta uma classificação para os combustíveis: a gasolina é composta por todos os

hidrocarbonetos que estão na fase vapor, à pressão atmosférica, em temperaturas entre -1 e 180 °C; já o querosene é composto pelos que têm ponto de ebulição na faixa de 205 a 290 °C; o diesel tem os hidrocarbonetos mais pesados, que são gasosos em temperaturas na faixa de 160 a 425 °C. Em termos da quantidade de átomos de carbono é possível classificar as faixas dos combustíveis, porém a precisão é reduzida. Na gasolina a quantidade de átomos de carbono varia de 4 a 12, no querosene de 8 a 12 e no diesel de 12 a 20. Assim, os hidrocarbonetos líquidos leves são compostos principalmente por moléculas com de 5 a 8 átomos de carbono e os pesados principalmente por moléculas com 9 ou mais átomos de carbono.

## 2.4 Craqueamento de óleo vegetal

Os ácidos graxos, esterificados ao glicerol, na forma de glicerídeo, são os principais constituintes de óleos e gorduras. Esses ácidos são, em sua maioria, ácidos carboxílicos de cadeia alifática, onde as moléculas com 18 carbonos são as mais comuns. O triglicerídeo é a forma esterificada de três ácidos graxos ao glicerol (1,2,3-trihidroxypropano) (Shahidi, 2005), figura 2.12.

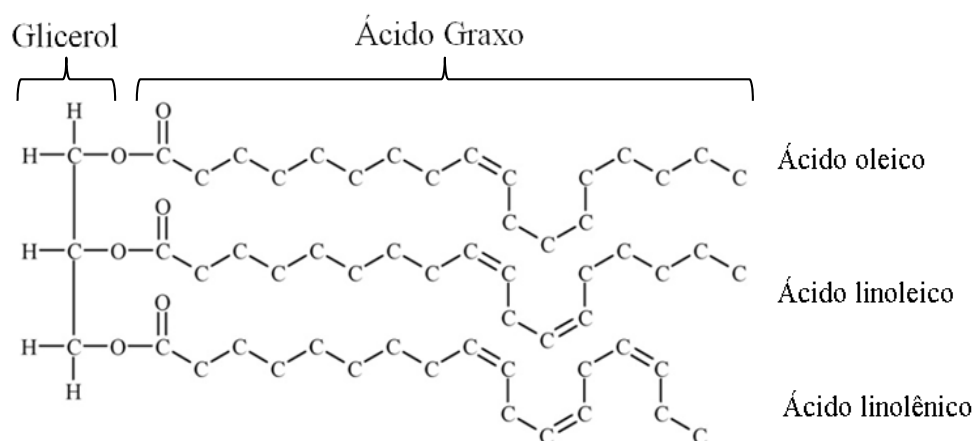


Figura 2.12 – Triglicerídeo comum em óleo vegetal  
Fonte: (Dupain, Costa, Schaverien, Makkee, & Moulijn, 2007)

Os óleos vegetais podem ser convertidos em alcanos e combustíveis, através do hidrotratamento sobre um catalisador a elevadas temperaturas. Esse processo leva à desoxigenação promovendo a hidrogenação do grupo carboxila dos ácidos graxos livres. A desoxigenação também ocorre através do processo de descarboxilação que gera dióxido

de carbono pela saída de um átomo de carbono deste grupo funcional da cadeia da molécula. Mesmo quando ocorre o processo de hidrogenação da carboxila, esse átomo de carbono pode ser removido da molécula como um monóxido de carbono. A molécula de glicerol é convertida em uma molécula de propano insaturado, no final do processo. Água e óxidos de carbono também são produzidos (Shahidi, 2005).

O processo de fragmentação de moléculas orgânicas é promovido tanto por efeitos térmicos quanto pela presença de um catalisador. Segundo Dupain *et al.* (2007) a formação de um radical livre, pela ruptura da ligação O-C entre o oxigênio do ácido graxo e o carbono do glicerol, necessita de 400 kJ/mol. Seus cálculos apontaram para um mecanismo pelo qual a degradação da molécula de glicerídeo ocorre de forma mais fácil, consumindo menos energia. Nesse mecanismo, ilustrado na figura 2.13, cinco estados de transição são formados.

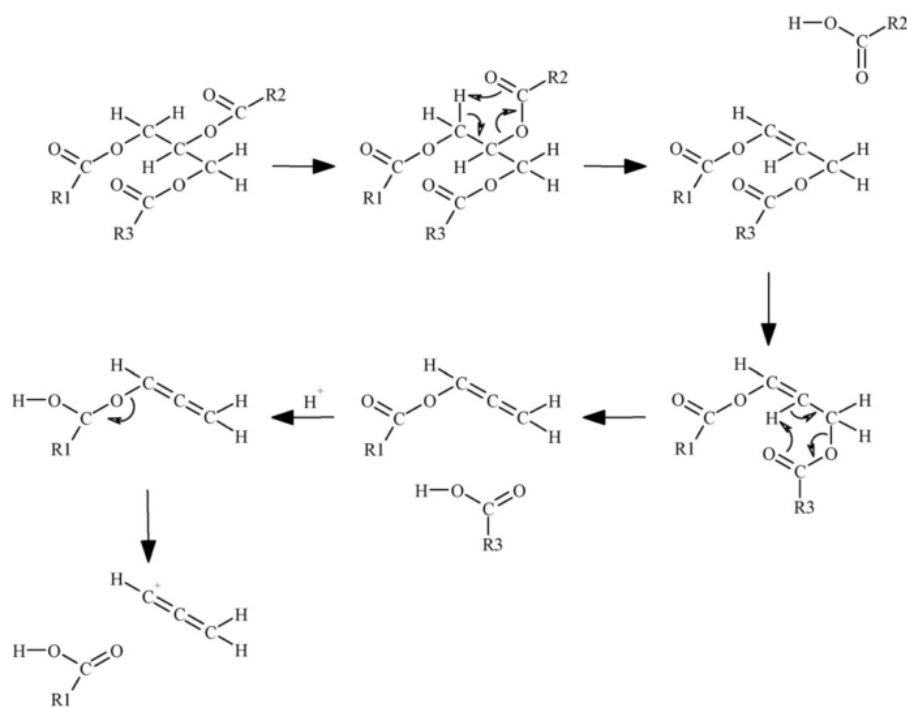


Figura 2.13 – Mecanismo de degradação do triglicerídeo.

Fonte: (Dupain *et al.*, 2007)

Na primeira etapa da reação, o átomo de hidrogênio do glicerol se aproxima do grupo carboxila do ácido; em sequência, a molécula colapsa liberando um ácido graxo livre e um diacilglicerol. O mesmo processo ocorre para o diacilglicerol e o segundo ácido graxo livre é liberado, junto com um monoacilglicerol com duas insaturações na região do glicerol. Este último passo é o que mais necessita de mais energia para ocorrer, sendo lento quando promovido apenas por condições térmicas, na ausência de um catalisador

ácido. Neste último passo a molécula de glicerol se separa do monoacilglicerídeo sob a forma de propano junto do último ácido graxo livre.

Após a separação dos ácidos graxos da molécula de glicerídeo é necessária a desoxigenação dessas moléculas para a obtenção de hidrocarbonetos. Yang *et al.* (2013) demonstraram que o processo de desoxigenação dos ácidos carboxílicos ocorre por três vias diferentes. Através da figura 2.14 é possível observar os três processos, que envolvem a saída do átomo de oxigênio das moléculas de ácido graxo. A descarboxilação ocorre pela cisão- $\alpha$  da ligação carbono-carbono em condições termodinamicamente favoráveis. O produto dessa reação é um hidrocarboneto, com a cadeia carbônica com tamanho igual à do ácido exceto pelo átomo de carbono que foi removido na forma de dióxido de carbono. Em presença de atmosfera redutível, o gás hidrogênio interage com a molécula de ácido; levando à captura de um átomo de oxigênio do grupo carboxila para a formação de uma molécula de água. A descarbonilação é o processo pelo qual o monóxido de carbono é liberado do álcool formado pela hidrogenação da carboxila. Através da cisão- $\alpha$  da ligação C-C o CO é então liberado e o hidrocarboneto resultante tem um átomo de carbono a menos que o ácido graxo original. O processo de hidredesoxigenação ocorre quando três moléculas de hidrogênio interagem com o grupo carboxila do ácido orgânico por diversos caminhos diferentes, no final os produtos são três moléculas de água e um hidrocarboneto com o mesmo número de carbonos que o ácido original.

Uma vez que os ácidos estejam desoxigenados, as moléculas orgânicas sofrem as fragmentações típicas do craqueamento de frações de petróleo, reagindo no processo da mesma forma que esse material. Porém, podem ocorrer cisões- $\beta$  das ligações C-C do ácido graxo antes que esse possa ser desoxigenado, gerando assim ácidos orgânicos com cadeia carbônica menor que a do ácido original.

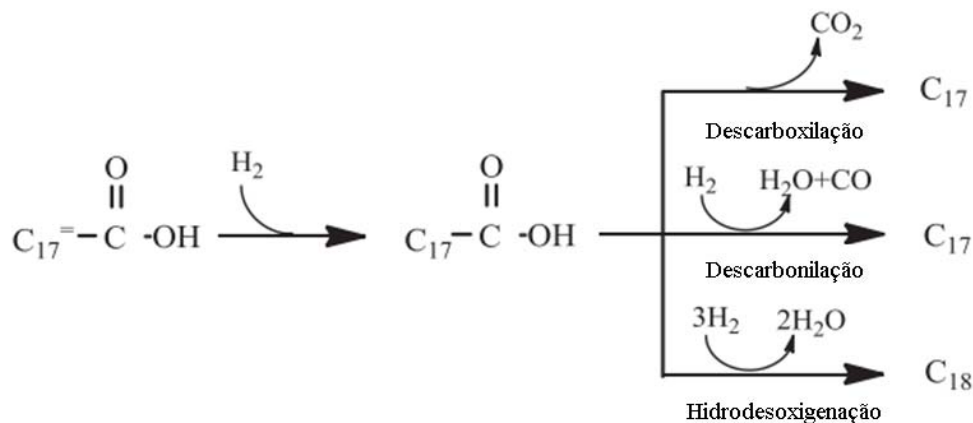


Figura 2.14 - Reações de conversão de ácidos carboxílicos em hidrocarbonetos  
 Fonte: (Yang et al., 2013)

Devido ao elevado custo de óleos vegetais refinados, os resíduos de óleos e óleos não tratados são ideais para a produção de biocombustíveis, como o óleo de cozinha usado. Infelizmente, estes óleos contêm concentrações relativamente elevadas de impurezas que incluem ácidos graxos livres, água, matéria insaponificável, partículas sólidas, etc. Estes componentes do óleo são geralmente considerados venenosos para os catalisadores de transesterificação. Os teores de ácidos livres, nas diferentes fontes: óleo vegetal bruto, gorduras de resíduos de restaurante, gordura animal, e as graxas de caixa de gordura estão entre 0.3-0.7, 2-7, 5-30 e 40-100 %, respectivamente (Gerpen, Shanks, Pruszko, Clements, & Knothe, 2004). Estas impurezas podem causar problemas graves em processos que utilizam NaOH e KOH como catalisadores, como a diminuição da atividade do catalisador e a saponificação. Portanto, esses óleos de baixo custo são mais adequados para os biocombustíveis de segunda geração gerados através de processos de craqueamento catalítico e de hidrotreatamento típicos de refinaria de petróleo. Já existem vários relatórios que mostram que o óleo vegetal cru misturado com o óleo pesado, ou gasóleo de vácuo, pode ser utilizado para gerar combustíveis renováveis, como querosene de aviação, gasolina e diesel (Huber, O'Connor, & Corma, 2007; Melero et al., 2010).

#### 2.4.1 Craqueamento Térmico de Óleos Vegetais

Em geral, o estudo do processo de craqueamento térmico de óleo vegetal para a obtenção de combustíveis faz uso de triglicerídeo modelo incluindo trilaurina (Kitamura, 1971), tripalmitina (Higman, Schmeltz, Higman, & Chortyk, 1973; Kitamura, 1971) e

triestearina (Kitamura, 1971), que são submetidos a condições de pirólise para determinar os produtos de reação e elucidar as vias de decomposição térmica. Esses estudos foram realizados principalmente na pesquisa da ciência de alimentos, no entanto os produtos encontrados incluíam hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos, cetonas e ésteres. Os estudos envolvendo o craqueamento térmico de óleos vegetais para a obtenção de combustível incluem craqueamento de óleo de algodão (Egloff & Morrell, 1932) e gordura animal (Egloff & Nelson, 1933). Estes foram realizados a temperaturas elevadas (445-485 °C) e sob pressão de 0,93-1,3 MPa e produziram entre 57-60 % de hidrocarbonetos na faixa da gasolina.

O craqueamento puramente térmico, ou pirólise, de óleo de canola também foi realizado por Idem *et al.* (1996) em um reator de leito fixo. Foi utilizado um leito inerte com 2 g de esferas de quartzo, com alimentação à velocidade superficial de  $3,3 \text{ h}^{-1}$  em temperaturas de 300, 370, 400, 450 e 500 °C, sem fluxo de gás inerte ou reagente. A fragmentação das moléculas sem o catalisador foi bem limitada, em temperaturas até 450°C, observou-se uma grande produção de óleo residual, e muito do produto líquido não foi identificado, o que indica uma baixa capacidade de desoxigenação até essa temperatura. O aumento da temperatura favoreceu a gaseificação do material, obtendo-se 70% do produto na forma de gás a 500 °C, gerando um aumento na produção de óxidos de carbono, o que indica que houve um aumento na desoxigenação dos reagentes. A quantidade de aromáticos também aumentou com o aumento da temperatura, mas não ultrapassou 10%.

A fim de obter informações sobre o craqueamento puramente térmico, Asomaning *et al.* (2013) submeteram o ácido oleico, principal componente de diversos triglicerídeos de vegetais, como os presentes no óleo de soja, a temperaturas elevadas entre 350°C e 450°C, em um reator do tipo batelada, sob atmosfera de nitrogênio. Foi observado que após 8h de reação, quase todo o ácido graxo foi convertido gerando preferencialmente moléculas com 9 e 10 átomos de carbono, tanto de hidrocarbonetos como de ácidos carboxílicos.

Com o objetivo de produzir olefinas renováveis a partir de óleo vegetal, Sadrameli e Green (2007) realizaram experimentos de craqueamento térmico de óleo de canola, em um reator contínuo a diferentes temperaturas. A 450 °C e um fluxo de óleo de 5,11 g/h, os produtos da reação mostraram elevada formação de gases (71,7 %). O aumento da temperatura promoveu a gaseificação dos compostos como também a

degradação de todo o óleo residual. Uma diminuição de temperatura de 450 °C para 400 °C promoveu um aumento na quantidade de compostos aromáticos no produto.

#### 2.4.2 Craqueamento Catalítico de Óleo Vegetal

Muitos estudos utilizaram catalisadores de zeólita para a conversão de óleos de triglicerídeos e gorduras em hidrocarbonetos (Dandik & Aksoy, 1998; Katikaneni, Adjaye, & Bakhshi, 1995; Ooi Yean Sang, Zakaria, Mohamed, & Bhatia, 2004; F. a. . Twaiq, Mohamad, & Bhatia, 2004; Weisz, Haag, & Rodewald, 1979). Ao considerar o craqueamento de hidrocarbonetos, uma das zeólitas sintéticas mais importantes é a ZSM-5. Um dos primeiros estudos usando o catalisador HZSM-5 para converter óleos vegetais em hidrocarbonetos foi conduzido usando óleo de milho e de amendoim (Weisz et al., 1979). Os produtos foram relatados como gás combustível (C1 e C2), gás liquefeito de petróleo (C3 e C4), gasolina e destilados leves (combustível de aviação, querosene ou diesel leve e óleos de aquecimento). Foi encontrado um elevado grau de conversão de aromáticos (benzeno, tolueno e xileno) em todos os casos. A mistura encontrada no produto foi comparável à gasolina de alta qualidade, com um número de octanas de 90-96, mostrando o potencial deste tipo de catalisador para produzir combustíveis renováveis de alta qualidade para motores de combustão interna.

Vários trabalhos foram publicados sobre o craqueamento catalítico de óleo vegetal, principalmente de canola, através de uma variedade de catalisadores zeolíticos em uma variedade de condições reacionais (Katikaneni et al., 1995; Prasad, Bakhshi, Mathews, & Eager, 1986a, 1986b) e com a adição de vapor (Katikaneni et al., 1995; Prasad et al., 1986a). Os catalisadores utilizados incluem HZSM-5, bem como uma variedade de híbridos. As reações foram realizadas em micro reatores de leito fixo, a temperaturas entre 300-500 °C, a pressão atmosférica e WHSV (velocidades espaciais horárias mássicas) entre 1,8-3,6 h<sup>-1</sup>. Os resultados mostraram conversões elevadas de até 100 % massa/massa de óleo de canola com concentrações elevadas de compostos aromáticos na fração de produto orgânico líquido. Também foi mostrado que o catalisador HZSM-5 foi o mais eficaz dos catalisadores zeolíticos na conversão de óleo vegetal para hidrocarbonetos na faixa da gasolina (Katikaneni et al., 1995).

O craqueamento de óleo de girassol em uma coluna empacotada de fracionamento com comprimentos variáveis foi estudado utilizando o catalisador HZSM-5 (Dandik &

Aksoy, 1998). A temperatura foi variada entre 400-420 °C e a quantidade de catalisador HZSM-5 foi também variada. Uma conversão quase completa do óleo usado foi alcançada (96,6%) e o rendimento máximo de hidrocarbonetos foi de 33%, obtido à temperatura mais elevada, com maior quantidade de catalisador, e menor comprimento da coluna. As fases de hidrocarbonetos líquidos consistiam de n-alcenos, n-alcenos, e apenas pequenas quantidades de compostos aromáticos. Estes resultados foram atribuídos à configuração do reator de fracionamento usado. Também foi produzida uma quantidade significativa de hidrocarbonetos na faixa da gasolina.

Vários trabalhos descrevem a conversão de óleo de palma em hidrocarbonetos líquidos (Ooi Yean Sang et al., 2004; F. a. . Twaiq et al., 2004; F. a. Twaiq, Zabidi, & Bhatia, 1999) usando catalisadores mesoporos. Em um desses trabalhos o óleo de palma foi craqueado em um microrreator e leito fixo a pressão atmosférica, com temperatura variando de 350-450 °C e WHSV de 1 a 4 h<sup>-1</sup>. Os catalisadores utilizados foram HZSM-5, zeólita beta, USY, híbridos desses três catalisadores e HZSM-5 impregnado com potássio. Entre os catalisadores HZSM-5, zeólita USY e beta, o HZSM-5 foi o que apresentou a mais elevada conversão e rendimento em gasolina, a menor formação de coque, e maior seletividade para os hidrocarbonetos aromáticos. No entanto, também foi o que produziu uma maior quantidade de hidrocarbonetos gasosos. Os catalisadores impregnados com potássio obtiveram menor o teor de aromáticos na gasolina produzida, provavelmente devido a uma alteração na acidez do catalisador. O maior rendimento em gasolina foi obtido com a utilização do catalisador híbrido HZSM-5-USY.

Embora os catalisadores de HZSM-5 sejam promissores, eles ainda exibem uma elevada seletividade a componentes gasosos. Diferentes tipos de catalisadores foram estudados na tentativa de minimizar a fração de gás e maximizar a fração de líquido. Uma opção são os catalisadores mesoporos, tais como o MCM-41, que tem se mostrado seletivo aos hidrocarbonetos com 5 átomos de carbono (TWAIQ *et al.*, 2003a, 2003b). O efeito do tamanho do poro, superfície específica e a porcentagem de alumina incorporada no catalisador sobre a distribuição do produto de craqueamento de óleo de palma foram apresentados nesse estudo. Verificou-se que um aumento no teor de alumina aumentou a acidez e a atividade do catalisador, no entanto, a atividade foi menor do que o catalisador HZSM-5 puro. No geral, os catalisadores mesoporos apresentaram menor formação de gás, com maior seletividade a hidrocarbonetos lineares na faixa do diesel (TWAIQ *et al.*, 2003a). Verificou-se também que a superfície específica e o tamanho



dos poros afetaram a seletividade a diferentes tipos de produtos. Os catalisadores HZSM-5 e MCM-41 apresentam excelentes capacidades de conversão de óleo de palma em hidrocarbonetos líquidos. A síntese destes catalisadores, com o objetivo de se produzir compostos mesoporosos também foi estudada (F. a. . Twaiq et al., 2004). Os resultados mostraram que os catalisadores compósitos foram seletivos a compostos aromáticos. Num estudo semelhante, o desempenho de HZSM-5, MCM-41 e catalisadores compósitos foram comparados (O.Y. Sang, Twaiq, Zakaria, Mohamed, & Bhatia, 2003). O catalisador composto levou a conversão mais alta (99% m/m) e maior produção de gasolina. Foi utilizado um planejamento experimental para determinar os efeitos das variáveis de processo e para otimizar a produção de frações de gasolina (Ooi Yean Sang et al., 2004). Dessa forma a temperatura de reação, a razão de catalisador e WHSV foram usadas como variáveis operacionais importantes em termos da distribuição do produto final. Verificou-se que o rendimento ótimo de gasolina foi obtido em uma reação a 440 °C, com uma razão de ácido graxo/catalisador de 9,64, e WHSV de 3,66 h<sup>-1</sup>.

A fim de obter informações sobre o craqueamento de óleos vegetais com catalisadores não zeolíticos, diversos materiais foram testados. Foi demonstrado que a alumina ativada é um catalisador eficaz na descarboxilação de ácidos graxos em pressão atmosférica e 450 °C (Vonghia, Boocock, Konar, & Leung, 1995), além de ser utilizada em diversos estudos, investigando a produção de alcanos e alcenos, a partir de lamas de esgoto que contém os triglicerídeos (BOOCOOCK *et al.*, 1992a, 1992b). Trioleína, óleo de canola, óleo de coco e trilaurina foram craqueados sobre alumina ativada a 450 °C, a pressão atmosférica e os produtos líquidos, com rendimentos de 65-79 %, foram considerados misturas de hidrocarbonetos que continham n-alcanos e n-alcenos. A composição elementar mostrou ausência de oxigênio. Estudos subsequentes produziram resultados semelhantes (Konar, Boocock, Mao, & Liu, 1994). Anjos *et al.* (1983) mostraram que, a temperaturas de 300-350 °C, o óleo de soja bruto e hidrogenado, craqueado sobre MgO e alumina, foi apenas parcialmente seletivo a hidrocarbonetos. Os produtos continham aproximadamente 50 % de ácidos carboxílicos e 25-28 % de hidrocarbonetos. Alumina ativada é usada para o craqueamento de uma variedade de óleos vegetais, na *US Patent 5.233.109* (Chow, 1993), verificou-se que os produtos são constituídos de hidrocarbonetos gasosos e líquidos, água e coque, e que as frações combustíveis adequadas só podem ser obtidas com a nova destilação fracionada.

Ainda com catalisadores não zeolíticos, analisando a descarboxilação catalítica do ácido oleico, como molécula modelo, em um reator semi-batelada a 300°C, Immer *et al.* (2010) observaram que em presença de catalisador de Pd suportado em carbono a reação foi seletiva principalmente à formação de n-heptadecano e heptadecenos, com elevadas conversões. Também foi observado que a presença de H<sub>2</sub> reduziu a descarboxilação do ácido. Ao analisar o craqueamento de triglicerídeos em presença de catalisadores de metais, Ni, Pt e Pd, suportados em carvão ativado, Morgan *et al.* (2010) encontraram que sob temperatura de 350°C, o catalisador com 20% de Ni levou a conversão de 92%, em hidrocarbonetos entre 8 e 17 carbonos, em autoclave com agitação mecânica após 3h de reação. No mesmo tipo de reator Madsen *et al.* (2011) estudaram a desoxigenação de uma solução modelo com 1:3 de ácido oleico e tripalmitina, com catalisadores metálicos (Pt, Pd e Ni) suportados em alumina e encontraram elevada conversão em hidrocarbonetos a 325°C em 5h com 5% de Pt. Em um reator contínuo, Madsen *et al.* (2013) estudaram a desativação do catalisador de Pt, 5%, suportado em carbono obtido através de pirólise (Sibunit) no processo de craqueamento de ácidos graxos e encontraram que a formação de coque afetou a superfície específica do catalisador, reduzindo-a após a regeneração com ar sintético.

Comparando o desempenho de catalisadores zeolíticos em relação aos reatores sob agitação Buzetzki *et al.* (2011), utilizando um reator semi-batelada, com fluxo de produtos gasosos, em presença de catalisador ácidos, promoveram o craqueamento de óleo de colza. O catalisador utilizado foi a zeólita NaY, com área BET de 506 m<sup>2</sup>/g e acidez de 0,36 mmolNH<sub>3</sub>/g<sub>cat</sub>, a uma temperatura de 450 °C. Outros catalisadores também foram testados, tais como ZSM-5, HZSM-5, HY, com relação massa<sub>cat</sub>/massa<sub>óleo</sub> de 10%. Para esses experimentos os catalisadores NaY e HY foram os que apresentaram a maior seletividade a hidrocarbonetos líquidos para um menor tempo de reação. Em tempos menores que 30 min o catalisador ZSM-5 foi o que apresentou maior seletividade a hidrocarbonetos gasosos, 12 %. Os catalisadores que mais desoxigenaram as moléculas do óleo foram ZSM-5 e HY.

O craqueamento catalítico de óleo de girassol, realizado por Doronin *et al.* (2012), utilizou como catalisador as zeólitas ZSM-5 e Y nas suas formas ácidas, HY e HZSM-5. O reator utilizado apresentava a configuração de leito fixo. Sua operação foi realizada a 450 °C sob fluxo de gás nitrogênio (30 mL/min), a massa de catalisador utilizada foi de 5 g e a velocidade espacial de 30 h<sup>-1</sup>. O catalisador utilizado foi HY, variando-se a

concentração de HZSM-5 em sua composição para avaliar o seu efeito na distribuição dos produtos. O catalisador HY foi mais seletivo a hidrocarbonetos na faixa da gasolina e o acréscimo de HZSM-5 na composição do compósito HY-HZSM-5. Obteve-se uma maior fragmentação as moléculas, gerando mais hidrocarbonetos gasosos que líquidos, quando a concentração de HZSM-5 no catalisador alcançou 40%; essa modificação também promoveu uma menor produção de coque.

O craqueamento de rejeito de óleo vegetal, com composição parecida com a do óleo de soja, com elevado teor de ácidos graxos livres foi estudado por Nam *et al.* (2011). O processo foi realizado em reator de leito fixo, a 483 °C, com velocidade espacial de 12 h<sup>-1</sup>, fluxo de nitrogênio e 4 g de catalisador MCM-ZSM-5/MCM-41 (compósito de MCM e ZSM-5). O compósito foi capaz de desoxigenar 82% dos compostos, gerando 42% de gasolina e 38% de gás.

A fim de estudar a distribuição de produtos e a coqueificação no processo de craqueamento, Bertero *et al.* (2013) realizaram o craqueamento catalítico de várias moléculas orgânicas oxigenadas, dentre elas o ácido acético e outras moléculas que representam os ésteres, aldeídos e quetonas. O processo foi realizado em reator de leito fixo com catalisador comercial “E-Cat”. A operação aconteceu a 500 °C, com fluxo de nitrogênio e velocidade superficial de 40 h<sup>-1</sup>. Os testes catalíticos mostraram que o catalisador comercial de FCC apresentou baixa conversão do ácido acético. Os testes oxidação à temperatura programada revelaram que, uma maior formação de produtos aromáticos está associada uma maior temperatura de combustão de coque, uma vez que a molécula testada, que teve a maior conversão em aromáticos, apresentou um pico de oxidação a 700 °C.

Com o objetivo de estudar o craqueamento de frações de óleo de resíduos de alimento, separadas por lixiviação com hexano, Heo *et al.* (2011) realizaram as reações em um pirolisador de duplo efeito que consistiu em um reator de leito fixo acoplado a um cromatógrafo de espectro de massas, onde foi utilizado 1 µL de óleo e 1 mg de catalisador. Os catalisadores utilizados foram as zeólitas HY, HZSM-5 e a argila pilarizada Al-MCM-48. Os resultados dos testes sem catalisador mostraram que o aumento da temperatura gerou maior desoxigenação dos compostos, mas também aumentou a seletividade aos gases e compostos aromáticos. Quanto aos catalisadores, foi observado que a 500 °C, com catalisadores zeolíticos a desoxigenação foi maior. A formação de compostos aromáticos foi muito maior sobre a zeólita HZSM-5 do que para a HY, e a maior razão Si/Al levou a

uma menor quantidade de aromáticos no produto para HZSM-5. A HZSM-5 também produziu maior quantidade de produtos gasosos.

A produção de hidrocarbonetos a partir de ácido oleico com catalisadores ácidos não zeolíticos foi testada por Reguera *et al.* (2004). Foi utilizado um reator de leito contínuo a 350 °C com velocidade espacial de 4 h<sup>-1</sup>. O catalisador que mostrou o melhor resultado foi NbOPO<sub>4</sub>, que apresentou a maior área, porém uma menor acidez, atingido uma conversão de ácidos de 81%, sendo mais seletivo a hidrocarbonetos na faixa do diesel. O principal processo de desoxigenação do ácido se deu por descarboxilação.

### 2.4.3 Aplicações do Hidrotratamento no Craqueamento de Óleos Vegetais

O processo de hidrotratamento é geralmente de maior custo do que o processo de craqueamento catalítico, pela necessidade de H<sub>2</sub>. Os trabalhos revelaram que os catalisadores com metais impregnados sobre sílica-alumina, foram seletivos aos combustíveis líquidos, como por exemplo, o sulfureto de Ni-Mo (Guzman, Torres, Prada, & Nuñez, 2010; Huber & Corma, 2007), sulfureto de Co-Mo (Centeno, Laurent, & Delmon, 1995; Sebos, Matsoukas, Apostolopoulos, & Papayannakos, 2009), Pt suportada em óxidos (Chin, Alvarez, & Resasco, 2000; Lestari *et al.*, 2008). Por isso, muitos catalisadores de hidrogenação comercializados foram investigados para a produção dos biocombustíveis. Por exemplo, Huber e Corma (2007) produziram alcanos líquidos renováveis em condições de hidrotratamento padrão (300-450 °C) com o catalisador de hidrotratamento comercial “Haldor-Topsoe TK -525” (sulfeto NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Além disso, alguns investigadores relataram que a fase MoS do catalisador a uma pressão de hidrogênio elevada contribui para uma saturação do produto combustível. Mais trabalhos mostraram que a função de ácido do catalisador contribuiu para a quebra da ligação de CO e para a isomerização das n-olefinas formadas, as quais, após a hidrogenação, são transformadas em iso-parafinas. Snare *et al.* (2006) prepararam uma série de catalisadores suportados (Ir, Mo, Ni, Os, Pd, Pt, Rh e Ru), em diversos suportes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e C) e testaram cada um 300 °C, 6 bar hélio, 6 h<sup>-1</sup>. O catalisador Pt/C demonstrou ser o mais eficiente na descarbonilação, seguido por aqueles baseados em Pd, Ni, Rh, Ir, Ru e ósmio. Lestari *et al.* (2008) estudaram os catalisadores de Pd/Sibunit e descobriram que o rendimento de heptadecano poderia ser 100 %, se o ácido esteárico fosse utilizado como matéria-prima. Estes catalisadores têm as funções de hidrogenação e

fracionamento. Os metais nobres agem como os sítios ativos de transferência de hidrogênio e de ruptura da ligação C-O.

Para obter dados sobre a desoxigenação dos ácidos graxos, Yang *et al.* (2013) realizaram testes com ácidos graxos com cadeias de 18 carbonos, o octadecanóico, o octadecenóico e o octadecadienóico, usando uma composição muito parecida com a do óleo de soja apresentada na tabela 3.3. O reator utilizado foi de leito fixo, com fluxo de hidrogênio e o catalisador utilizado foi o NiW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial que possui 5% de zeólita NTY na composição do suporte. Como o catalisador apresentou acidez, o objetivo foi estudar a desoxigenação, e pouca fragmentação das moléculas foi observada. O processo mostrou que a 300°C os ácidos orgânicos foram totalmente desoxigenados com nenhuma fragmentação dos compostos; o aumento da temperatura até 375°C promoveu uma intensa fragmentação das moléculas, principalmente por craqueamento térmico, gerando hidrocarbonetos com até três átomos de carbono em sua cadeia.

A formação de alcanos, ciclo-alcanos e alquil-benzenos durante o hidrocrackeamento catalítico de óleos vegetais, foi investigada por Rocha Filho *et al.* (1993), utilizando um catalisador NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na presença de enxofre elementar. Os óleos vegetais testados incluíram maracujá, tucumã, buriti, babaçu e óleo de soja. Os produtos de reação apresentados são compostos de alcanos (65,3-76,8%), principalmente com números de átomos de carbono variando de C11- C18. As reações foram realizadas em micro reatores, em temperaturas que variaram de 350-450 °C e pressões entre 7-14 MPa. Em um estudo similar (G. N. Rocha Filho, Bentes, Brodzki, & Djega-Mariadassou, 1992) óleos de seringa (*Hevea brasiliensis*) e de ucuúba (*Virola sebifera*) foram craqueados usando o mesmo catalisador a 360 °C e 14 Mpa. Foram atingidas conversões de quase 100 % e os produtos primários foram alcanos e ciclo-alcanos. As quantidades de gases, aromáticos, e ácidos não foram tão significativas. O craqueamento de óleo vegetal também foi estudado em um reator de batelada sob alta pressão parcial de hidrogênio 1-20 MPa e temperaturas de 350-400 °C. Os produtos correspondentes foram essencialmente misturas de n-alcanos.

#### 2.4.4 Produtos do Craqueamento de Óleo Vegetal

O produto do craqueamento de óleo vegetal é principalmente composto de hidrocarbonetos também presentes nos combustíveis de origem fóssil, como a gasolina,

o querosene e o diesel (TWAIQ *et al.*, 1999, 2004; TWAIQ *et al.*, 2003a, 2003b; SANG *et al.*, 2004; ASOMANING *et al.*, 2013), além de apresentarem propriedades semelhantes às desses combustíveis fósseis (Lima *et al.*, 2004). Além de esses combustíveis serem livres de nitrogênio e enxofre, que são os principais poluentes que geram a chuva ácida quando na forma de óxidos gasosos (Maher & Bressler, 2007), os combustíveis produzidos pelo craqueamento de óleo vegetal, a gasolina e o diesel, têm valores superiores de números de octanos e de cetanos respectivamente (Ribeiro, 2006).

As condições operacionais do processo de craqueamento de óleo vegetal definem as distribuições das frações de hidrocarbonetos que serão obtidas. A pirólise geralmente não tem o poder de desoxigenar completamente os compostos do óleo, gerando um produto rico em ácidos graxos livres (Chew & Bhatia, 2009). O catalisador utilizado também influencia na distribuição dos produtos do craqueamento, mas, em geral, o craqueamento catalítico tem elevada capacidade de desoxigenação dos compostos, gerando um produto com baixa acidez (Chen, Wang, Lu, & Yang, 2010; Tani, Hasegawa, Shimouchi, Asami, & Fujimoto, 2011; Xu, Jiang, Zhang, & Dai, 2013).

A distribuição de produtos do craqueamento também sofre influência da composição da matéria prima. O tamanho dos ácidos graxos que compõem os triglicerídeos e que estão livres pode determinar o tamanho dos hidrocarbonetos produzidos: se estes forem pequenos gasosos e na faixa da gasolina, se forem grandes será favorecida a produção de hidrocarbonetos na faixa do diesel. As insaturações facilitam o craqueamento dos compostos. (Idem *et al.*, 1996).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas todas as técnicas de caracterização dos catalisadores e dos produtos, bem como a metodologia de aplicação do mesmo no processo de craqueamento.

#### 3.1 Reagentes

Para os experimentos de craqueamento foi utilizado óleo de soja bruto obtido diretamente da linha de produção.

Os reagentes utilizados durante os experimentos estão listados na tabela 3.1, de líquidos e na tabela 3.2, de sólidos.

Tabela 3.1 - Reagentes em estado líquido

<b>Reagentes Líquidos</b>	<b>Marca</b>
<b>Acetato de Etila - PA</b>	Elibra
<b>Ácido Clorídrico - PA</b>	Vetec
<b>Ácido Nítrico - PA</b>	Fmaia
<b>Álcool Metílico - PA</b>	Nuclear
<b>Clorofórmio Deuterado</b>	CIL
<b>Isopentano - PA</b>	Vetec
<b>Tetracloroeto de Carbono</b>	CIL

Tabela 3.2 - Reagentes em estado sólido

<b>Reagente</b>	<b>Marca</b>
<b>Cloroeto de Amônio - PA</b>	Biotec
<b>Cloroeto de Sódio - PA</b>	Nuclear
<b>Hidróxido de Sódio - PA</b>	Dinâmica

O óleo de soja utilizado foi obtido juto à linha de produção da empresa COCAMAR, antes que pudesse ser submetido à degomagem, tendo somente passado por uma filtragem, ainda na planta, para a remoção de fragmentos de grão. A análise por cromatografia gasosa acoplada a espectro de massas mostrou que a composição desse

óleo corresponde à listada na tabela 3.3. A composição mostrou que a quantidade de ácidos insaturados é muito maior que a de saturados.

Tabela 3.3 – Composição do óleo de soja bruto utilizado

<b>Ácidos Orgânicos do Óleo</b>	<b>Fórmula molecular</b>	<b>Concentração</b>
<b>Ácido Hexadecanoico</b>	$C_{16}H_{32}O_2$	12,93%
<b>Ácido 9,12-Octadecadienoico</b>	$C_{18}H_{30}O_2$	36,81%
<b>Ácido 9-Octadecenoico</b>	$C_{18}H_{32}O_2$	44,08%
<b>Ácido 16-Octadecenoico</b>	$C_{18}H_{32}O_2$	1,30%
<b>Ácido Octadecanoico</b>	$C_{18}H_{36}O_2$	4,87%

### 3.2 *Catalisadores Utilizados*

Para o craqueamento foram utilizados catalisadores ácidos: as zeólitas comerciais, além da HY e HZSM-5, que foram modificadas por troca iônica com amônia nesse trabalho e o catalisador comercial utilizado no processo de FCC em refinarias. A tabela 3.4 mostra os catalisadores utilizados.

Tabela 3.4 Catalisadores utilizados

<b>Catalisador</b>	<b>Trocado</b>
<b>ZSM5</b>	Não
<b>H-ZSM5</b>	Sim
<b>NaY</b>	Não
<b>HY</b>	Sim
<b>USY</b>	Não
<b>FCC</b>	Não

Os catalisadores que foram submetidos à troca iônica com amônia são indicados com o termo H precedendo sua denominação, para indicar que estes estão na forma ácida. A zeólita USY é a NaY na forma ultraestabilizada como descrito na literatura (Calsavara, 1995).



### 3.3 *Tratamento de troca com amônio*

As zeólitas NaY e ZSM-5 foram submetidas a troca iônica com amônio para a obtenção dos catalisadores HY e HZSM-5. O seguinte procedimento experimental foi realizado:

- Para uma melhor suspensão em meio aquoso a zeólita foi realizada agitação por 12h, em um balão de três bocas, com agitação mecânica, em temperatura ambiente.
- Para a troca com amônio foi utilizado Cloreto de Amônio, adicionado ao balão após a etapa anterior, na concentração a se obter um meio com 10% de sólidos e 1 mol/L do sal de amônio.
- Para a correção do pH foi utilizada uma solução de Hidróxido de Amônio 0,1 mol/L e de Ácido Clorídrico 0,1 mol/L, para obter-se um pH entre 4,5 e 4,7.
- Em seguida o balão com a solução foi mantido em um banho termostático com água a 75°C por duas horas, sob agitação mecânica.
- A separação da fase sólida foi realizada em funil de Büchner. O filtrado foi lavado três vezes com água deionizada com volume igual da torta. A torta foi seca em estufa a 100°C por uma hora.
- Após duas repetições da etapa de enxágue e de secagem o catalisador foi submetido à calcinação em Mufla com a seguinte programação:
- Aquecimento da temperatura ambiente até 120 °C, com taxa de aquecimento de 2 °C/min, permanecendo a 120°C por uma hora, seguido de aquecimento com taxa de 2 °C/min até 200 °C, permanecendo por uma hora e finalmente aquecimento com taxa de 2 °C/min até 500 °C, permanecendo por seis horas. Obtendo-se a forma protônica pela decomposição do íon amônio.

### 3.4 *Caracterização dos Catalisadores*

Todos os catalisadores utilizados foram submetidos a análises de caracterização por análise textural a partir de isotermas de adsorção de N<sub>2</sub>, ressonância magnética nuclear (RMN), difração de raios-X (DRX), dessorção à temperatura programada e oxidação à temperatura programada.

### 3.4.1 Fisissorção de Nitrogênio

A fisissorção envolve a adsorção de um adsorvato gasoso de forma não específica, nesse caso o nitrogênio, na região de interface sólido-gás, onde através de algumas técnicas de cálculo é possível quantificar a superfície específica, a área de microporos e o volume de microporos. A adsorção é promovida pela condensação de nitrogênio em um meio a 77K (-196°C) onde a interação do nitrogênio com a superfície é fraca, gerada por interações intermoleculares do tipo van der Waals, sem que haja mudança nos orbitais eletrônicos das espécies químicas (Figueiredo & Ribeiro, 1987).

A área específica total pode ser calculada através do método desenvolvido por Brunauer-Emmett-Teller (BET), com aplicação da equação 3.1. Esta equação é uma relação linear entre  $p/V_a(p_0 - p)$  e  $p/p_0$ , e através da plotagem dos dados da isoterma é possível se obter o valor de  $V_m$ .

$$\frac{p}{V_a(p_0 - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (3.1)$$

Onde:

- $V_a$  é a quantidade de gás adsorvida ( $\text{m}^3/\text{kg}$ ),
- $p/p_0$  é a pressão relativa
- $V_m$  é a capacidade monomolecular ou a quantidade de gás adsorvido quando a superfície inteira é completamente coberta com uma camada monomolecular ( $\text{m}^3/\text{kg}$ )
- $C$  é uma constante,  $C = \exp\left[\frac{(q_1 - q_L)}{RT}\right]$

Assim, plotando-se o gráfico  $p/V_a(p_0 - p)$  versus  $p/p_0$  o coeficiente angular e o linear da reta serão  $a$  e  $b$ , respectivamente:

$$a = \frac{(C-1)}{V_m C} \quad \text{e} \quad b = \frac{1}{V_m C}$$

Dessa forma, é possível calcular o valor da constante através da equação 3.2:

$$C = a/b + 1 \quad (3.2)$$

Com o valor de  $V_m$  é possível a determinação do valor da superfície específica do sólido através da utilização da equação 3.3

$$A_{BET} = \frac{V_m N_a a_m}{V_{NCPT}} \quad (3.3)$$

Onde:

- $N_a$  é o número de Avogadro ( $6,02 \times 10^{23}$  moléculas/mol);
- $a_m$  é a área da seção transversal da molécula adsorvida ( $m^2$ /molécula);
- nesse caso para o nitrogênio a 77K é  $1,62 \times 10^{-19} m^2$ /molécula.;
- $V_{NCPT}$  é o volume molar de um gás ideal em condições normais de temperatura e pressão ( $2,2410^{-2} m^3$ /mol).

A área de microporos, a área externa e o volume de microporos podem ser obtidos através da interpretação do método t-plot. Esse considera a fase adsorvida como um filme líquido aderido à superfície do sólido, constituído por multicamadas de adsorvato de espessura uniforme “t”, dada em angstroms, com uma densidade igual ao adsorvato líquido. A estimativa da espessura da multicamada é realizada através da equação 3.4 (Schmal, 2011).

$$t = 3,54(V_a/V_m) [\text{Å}] \quad (3.4)$$

Nesse caso,  $t$  é o valor da espessura da multicamada e pode ser obtido através da equação 3.5.

$$t = 0,1 \left[ \frac{13,99}{0,034 + \log_{10}(p/p_0)} \right]^{1/2} [\text{Å}] \quad (3.5)$$

Logo, a área de microporos será:

$$A = 1,54 \cdot \frac{V_{ads}}{0,23t} [m^2] \quad (3.6)$$

A superfície específica externa do catalisador pode ser obtida através da diferença entre a área BET e a área de microporos.

Na determinação das características texturais, superfície específica, volume de meso e microporos, diâmetro médio dos poros e o volume total de poros, foi realizada a adsorção de nitrogênio em equipamento NOVA1000 da QUANTACHROME que se

encontra no Laboratório de Catálise do DEQ/UEM. O equipamento quantifica o gás N<sub>2</sub> adsorvido na superfície do catalisador a 77K, em diferentes pressões, gerando isotermas de adsorção. Todas as amostras foram submetidas a um pré-tratamento de degaseificação por aquecimento para limpeza da superfície do material antes de submetidas à fisissorção, a 300°C por uma hora.

Com os dados obtidos pelo programa, foi possível quantificar as características texturais da amostra, aplicando-se o método BET. Na obtenção do volume de microporos e da superfície externa fez-se uso da curva “t”, que também permite a obtenção do volume de mesoporos. Através do método de BJH foi possível calcular o volume de poros e o volume de mesoporos.

### 3.4.2 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-X tem origem no fato de o comprimento de onda dessa radiação ter a mesma ordem de grandeza da distância entre os átomos dos materiais em estado sólido. Por ser uma onda eletromagnética, essa radiação sofre difração pela matéria condensada (Schmal, 2011).

Essa técnica pode ser usada para caracterizar catalisadores pela identificação das fases por comparação com um banco de dados. Em um sólido cristalino, composto por vários planos cristalinos, as ondas da radiação que passam por cada plano sucessivo do cristal devem passar duas vezes através do espaço entre os planos, o que leva a equação da difração de ondas eletromagnéticas à lei de Bragg, mostrada na equação 3.7:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.7)$$

Onde:

- $n$  é um número inteiro de interferências construtivas;
- $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente;
- $\theta$  é o ângulo de incidência em relação ao plano considerado;
- $d$  é a distância entre planos atômicos.

A estrutura cristalina é determinada utilizando-se difratogramas padrões de substâncias já conhecidas, encontrando-se a estrutura cristalina através de comparação. Também se faz uso de difratogramas obtidos através de cálculos (Schmal, 2011).

Na análise da fase cristalina dos catalisadores, foram conduzidas análises de difração de raios-X em um equipamento modelo D8 Advance, da Bruker, que se encontra no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa – COMCAP da UEM. Foi utilizada uma fonte de cobre (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ) com varredura de  $0,24^\circ/\text{min}$ , 40kV e 35 mA. A varredura  $2\theta$  foi variada de  $5^\circ$  a  $85^\circ$ . A interpretação dos difratogramas foi realizada através do banco de dados disponível no software do equipamento. As análises foram realizadas pelo engenheiro responsável pela operação do equipamento.

### 3.4.3 Ressonância magnética nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear é uma ferramenta analítica que possui uma elevada sensibilidade às ligações químicas na estrutura nuclear ressonante. Essa técnica permite detectar os átomos na rede e os adsorvatos nas zeólitas. Como a rede cristalina da zeólita é formada por tetraedros de Si e Al, a análise da ressonância das ligações químicas desses elementos é essencial para se encontrar a relação entre esses átomos na estrutura desse material. (Chester & Derouane, 2009).

A coordenação dos átomos de silício com átomos metálicos depende da quantidade de metal na estrutura da zeólita. Os átomos assumem 5 esferas de coordenação, com o átomo central sendo o de silício,  $\text{Si}(nT)$ , onde  $n$  pode assumir os números inteiros 0, 1, 2, 3 e 4, indicando as coordenações com o átomo “T”. No caso da zeólita o átomo de metal é o alumínio. Sendo assim as análises de ressonância do átomo de silício mostram as diferentes coordenações em forma de picos em diferentes regiões, como é possível observar na figura 3.1, e a intensidade do pico representa a quantidade de cada coordenação na rede cristalina da zeólita (Cejka, Corma, & Zones, 2010; Chester & Derouane, 2009).

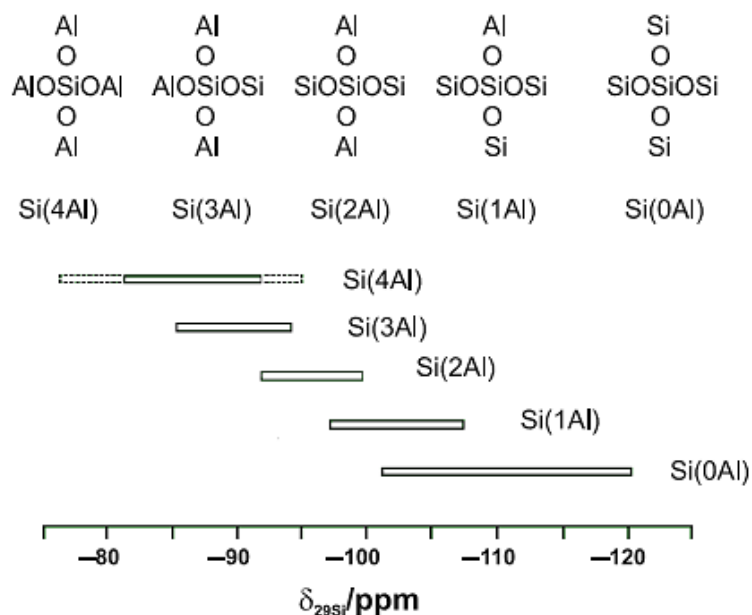


Figura 3.1 – Deslocamento químico (ppm) dos átomos de Si coordenados com Al

Fonte: (Chester & Derouane, 2009)

Através do gráfico dos picos das coordenações de Si com Al, é possível encontrar a razão entre esses dois átomos na rede da zeólita fazendo-se uso da equação 3.8.

$$n_{Si}/n_{Al} = \frac{\sum_{n=0}^4 I_{Si(nAl)}}{\sum_{n=0}^4 0,25 \cdot n \cdot I_{Si(nAl)}} \quad (3.8)$$

Onde

- $I_{Si(nAl)}$  é a intensidade do sinal
- $n$  é o valor da coordenação com o átomo de Al

Os picos mostrados pelo espectro de ressonância magnética de  $^{27}Al$ , também correspondem às respectivas coordenações do átomo de alumínio com os átomos de silício. No caso deste metal o que se pode encontrar é a coordenação tetraédrica de Al(4Si), que apresenta um deslocamento químico entre 55 e 70 ppm. Os átomos de alumínio que estão fora da rede cristalina da zeólita apresentam coordenações diferenciadas, como a octaédrica ( $Al^{IV}$ ) que apresenta um pico próximo ao deslocamento químico de 0 ppm. No caso do alumínio fora da rede cristalina, em que seu óxido existe de forma polimérica nos poros ou nas cavidades da zeólita, ocorrem distorções na simetria tetraédrica ( $Al^{IV'}$ ), levando ao surgimento de um pico com deslocamento químico na região de 30 a 50 ppm. Nessa região, também pode aparecer o pico de alumínio penta-coordenado ( $Al^V$ ). Diferentemente da análise do átomo de silício, não são definidas

relações entre os sinais de deslocamento químico do átomo de alumínio com a razão entre o silício e o alumínio na estrutura da zeólita (Cejka et al., 2010; Chester & Derouane, 2009).

A análise foi realizada em equipamento Mercury Plus 300, da Varian, equipado com a sonda de análise de sólidos CP/MAS 7 mm. A operação ocorreu a 59,6132 MHz para o núcleo  $^{29}\text{Si}$  e a 78,186 MHz para o núcleo  $^{27}\text{Al}$ .

As análises do alumínio foram efetuadas em um rotor de nitreto de silício (7 mm), com tampa de Kel-F e velocidade de rotação de 6,5 KHz. As amostras de silício foram analisadas em rotor de zircônia (7 mm de diâmetro), com tampa de Kel-F e com velocidade de rotação de 3,5 KHz. Ambas as leituras foram realizadas através da técnica de MAS, com o tempo de aquisição foi de 0,050s, com pulsos de 90°, à temperatura ambiente e com tempo de espera para reciclagem de 20s.

As análises foram realizadas no Laboratório de Pesquisa e Extensão do Departamento de Química da UEM (DQI/UEM). Como referência, foi utilizado o sinal do caulim a -91,16 ppm.

#### **3.4.4 Dessorção à temperatura programada (DTP)**

A dessorção à temperatura programada é uma técnica de análise de catalisadores sólidos que tem por objetivo avaliar a acidez do material. Para atingir tal objetivo é necessário primeiro adsorver quimicamente a amônia, ou outro adsorvato básico, nos sítios ácidos do catalisador, a quantidade a ser adsorvida dependerá da quantidade de sítios ácidos e da força dos mesmos. Após a adsorção da amônia, é realizada a dessorção das moléculas que estão quimissorvidas nos sítios, essa dessorção é feita através do aquecimento com uma rampa lenta de aquecimento, geralmente 10 °C/min, até elevadas temperaturas, em torno de 700 °C. A amônia que está fracamente quimissorvida é liberada dos sítios ácidos a temperaturas moderadas, gerando um pico no espectro em torno de 250 °C, enquanto a amônia fortemente quimissorvida gerará um pico em torno de 550 °C. Através da integração dos picos, é possível a quantificação da amônia adsorvida e por consequência a quantificação dos sítios ácidos (Calsavara, 2006; LOVÓN, 2009).

Na análise quantitativa e qualitativa dos sítios ácidos presentes nas zeólitas, foram realizados testes de DTP. Foi utilizado o equipamento ChemBet 3000 da Quantachrome.

Anteriormente à saturação de amônia, o catalisador foi ativado em estação de degaseificação do equipamento, utilizando-se manta térmica e fluxo de nitrogênio, a 300°C com fluxo de 19 mL/min. A saturação por amônia foi realizada a 100°C durante 1h com mistura gasosa de 5% de amônia em nitrogênio, a saturação da amostra por amônia foi identificada pela estabilização do sinal. Em seguida foi realizada uma purga de 2 h para a remoção a amônia fisissorvida até à estabilização do sinal do detector de condutividade térmica. Na dessorção foi realizada uma rampa de aquecimento de 10°C/min até 700°C, mantendo o sólido nesta temperatura por mais 30 min. A quantificação foi realizada através da integração da área da curva do equipamento.

### **3.4.5 Distribuição granulométrica dos catalisadores**

Para a obtenção de partículas macroscópicas dos catalisadores utilizados na faixa desejada, o material foi submetido a uma compressão de 3000 kgf/cm<sup>2</sup>, formando assim uma pastilha. Em seguida, foi realizada de uma moagem em almofariz, para a obtenção de partículas pequenas, estas que foram selecionadas através de um peneiramento simples.

Para o trabalho, escolheu-se a faixa granulométrica de 0,417mm a 0,589mm. Essa faixa granulométrica foi escolhida devido às condições operacionais da unidade de modo a se operar com baixa perda de carga gerada pelo leito catalítico e com tamanho de leito que permitisse a utilização de um leito com inerte. Partículas muito pequenas fazem com que a perda de carga seja muito grande e partículas muito grandes fazem com que o leito se torne muito grande.

### **3.5 Módulo Reacional**

O módulo reacional utilizado para o craqueamento de óleo vegetal está esquematizado na figura 3.2. Este é composto por:

1. Cilindro de gás;
2. Reservatório da bomba;
3. Bomba elétrica do tipo pistão;
4. Forno elétrico;



5. Reator tubular de aço inox;
6. Separador de vidro
7. Bolhômetro com septo,
8. Coletor da fase líquida.

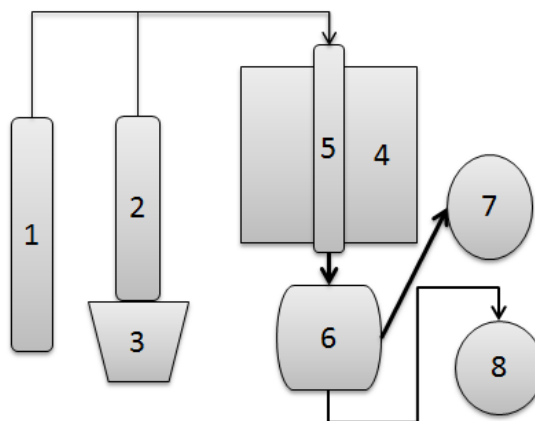


Figura 3.2 Esquema do módulo reacional utilizado

Esse equipamento foi construído no laboratório para testes catalíticos anteriores a este trabalho.

### 3.5.1 Avaliação dos Catalisadores

Antes de se estabelecer a metodologia de análise dos produtos foram realizados testes preliminares para verificar a capacidade do reator à esse novo processo. A primeira série de testes foi realizada com o catalisador industrial de FCC, em um microrreator de leito fixo colocado em forno em temperaturas entre 350 e 500°C, com velocidade espacial, WHSV, entre 4 e 40 g<sub>óleo</sub>/h.g<sub>cat</sub>, variando-se tanto a massa de catalisador como a vazão de líquido. A primeira identificação realizada para se reconhecer uma possível conversão foi a verificação visual de uma redução na viscosidade do óleo, bem como dos hidrocarbonetos identificados pelas análises do produto gasoso. Assim, a maior queda na viscosidade aparente foi observada quando se fez uso de um grama de catalisador sob um fluxo de 4 mL/min de reagente líquido. Não foi possível a coleta de dados desses testes preliminares, devido à falta de metodologia e a problemas operacionais durante a realização dos mesmos.

Definida a metodologia, para todos os testes foram realizados os seguintes procedimentos:

- Durante a ativação prévia do catalisador, para a remoção da umidade adsorvida em seus poros, foi mantido fluxo de nitrogênio (40 mL/min) durante 1h a 500°C;

- A reação ocorreu com fluxo de hidrogênio (40 mL/min) em temperaturas entre 350 e 450°C;
- O reagente foi alimentado no reator por uma bomba elétrica do tipo cilindro e pistão;
- A separação dos produtos líquidos dos gasosos foi realizada em um condensador de vidro com coletor, mantido com refrigeração em banho de gelo;
- Os produtos líquidos apresentaram duas fases, uma polar aquosa e outra apolar orgânica e sua separação foi realizada via centrifugação (2500 rpm), alcançando-se 1025 vezes a aceleração da gravidade;
- O produto gasoso foi coletado com seringa na saída do condensador via septo.

### **3.6 *Análise dos Produtos***

A análise dos produtos do processo de craqueamento envolve a identificação e quantificação dos compostos presentes no produto nas três fases: a gasosa para os hidrocarbonetos leves; os líquidos, dos hidrocarbonetos pesados e ácidos orgânicos e os hidrocarbonetos sólidos presentes no catalisador sob a forma de coque. Para isso pôde-se fazer uso das técnicas de cromatografia a gás com detector de condutividade térmica, cromatografia a gás com detector de espectro de massas e oxidação à temperatura programada com detector de espectro de massas.

A cromatografia a gás funciona pelo princípio de volatilização da amostra através de sua injeção em uma entrada aquecida, um injetor, onde a separação dos componentes da amostra através de uma coluna específica e a detecção de cada componente é feita por um detector. Para transferir os componentes da amostra e carregá-los pela coluna até o detector, faz-se uso de um gás de arraste. A coluna contém uma fase estacionária e a separação dos componentes da mistura é determinada pela distribuição de cada componente entre a fase gasosa e a fase estacionária, onde os componentes que passam pouco tempo interagindo com a fase fixa são facilmente diluídos pelo gás. Nessa técnica é necessário que os componentes da mistura não se decomponham na fase gasosa. As temperaturas do injetor, do detector e da coluna são programadas e ajustadas de acordo com a mistura a ser analisada (Grob & Barry, 2004).

Na cromatografia a gás, existem vários detectores, sendo um dos principais e mais utilizados o de condutividade térmica (DCT). Seu funcionamento se baseia no princípio

de que a temperatura em um filamento aquecido se modifica quando um componente a ser analisado dilui o gás de arraste. Sob um fluxo constante de um mesmo gás, a temperatura do filamento permanecerá constante, porém quando um composto com condutividade térmica diferente passa pelo filamento junto com o gás de arraste, sua temperatura se altera, modificando a corrente da resistência elétrica, gerando assim um sinal elétrico, que é registrado pelo equipamento. Esse detector é quase universal, tendo um bom desempenho na detecção de água, ar, hidrogênio, oxigênio, óxidos de carbono, nitrogênio e muitos outros compostos, sendo capaz de detectar moléculas orgânicas com razoável sensibilidade (Kitson, Larsen, & McEwen, 1996).

O espectrômetro de massas é um detector utilizado juntamente com várias técnicas de análise, inclusive cromatografia a gás e dessorção à temperatura programada. Sua funcionalidade consiste na capacidade de medir a razão entre a massa e a carga ( $m/z$ ) dos íons na fase gasosa e também de medir a quantidade de cada espécie iônica simultaneamente. Todos os detectores desse tipo operam pela separação dos íons da fase gasosa em um ambiente com pressão reduzida através da interação das espécies de campo elétrico ou magnético com as partículas carregadas. Os espectros de massa acoplados à cromatografia gasosa geralmente são do tipo quadrupolo (Kitson et al., 1996).

Na determinação da composição do produto gasoso, foram realizados testes de cromatografia gasosa em um cromatógrafo marca Varian, modelo 1420, com detector de condutividade térmica (TCD), equipado com uma coluna Porapak Q (3,15 mm de diâmetro e 90 cm de comprimento). A identificação dos picos dos compostos foi realizada com injeção de misturas gasosas padrões de monóxido de carbono, dióxido de carbono, metano, etano, eteno, propano, propeno, butano,  $N_2$  e  $H_2O$ . A análise foi realizada com a seguinte programação: temperatura inicial de 130°C durante 4 min, seguido de uma rampa de 20°C/min até 160°C, mantida por 7 min.

Na realização da análise do produto líquido, foi necessário um pré-tratamento, devido à presença de ácidos graxos, que atacam a fase polar da coluna cromatográfica. Fez-se, então, uma esterificação através da metodologia descrita por Hartman e Lago, (1973), que consiste em uma metilação por catálise ácida:

- Em um tubo de ensaio foi adicionado 100mg do produto líquido e em seguida foi adicionado 2 mL da solução de hidróxido de sódio 0,5 mol/L.

- O tubo, fechado, foi aquecido em banho termostático a 90 °C por 5 min e, após um rápido resfriamento em água corrente, foram adicionados 3 mL do agente de esterificação (composição: 33,33 g de cloreto de amônio e 50 mL de ácido sulfúrico em um litro de metanol).
- Foi realizado mais um aquecimento da amostra até 90°C por 3 min e, após o resfriamento, foi adicionado 2mL de solução saturada de cloreto de sódio, para separar as fases.
- Por fim foi adicionado 3mL de solvente não presente na amostra, neste caso foi utilizado o iso-pentano.

A análise dos produtos líquidos foi realizada em cromatógrafo a gás acoplado em espectro de massa, equipado com coluna DB-5, com 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro de tubo e 0,25 µm de fase estática. A programação do forno foi: temperatura inicial de 50 °C, mantida por 1 min; rampa de 4 °C/min até 250 °C, mantida por 10 min. Esse procedimento é semelhante ao encontrado na literatura (Chen et al., 2010). Os componentes foram identificados de acordo com a massa de seus íons na biblioteca do equipamento.

As análises em GC-MS foram realizadas no Laboratório de Cromatografia Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas – COMCAP, Universidade Estadual de Maringá (UEM). As análises foram realizadas em um sistema CG-MS Thermo-Finigan, composto por um cromatógrafo em fase gasosa FOCUS GC (Thermo Electron), acoplado a um espectrômetro de massas DSQ II (Thermo Electron), empregando um detector com fonte de ionização por impacto de elétrons de 70 V e analisador de massas do tipo quadrupolo. As amostras foram injetadas por um sistema automático de injeção modelo Triplus (Thermo Electron). O programa “Xcalibur” (“Thermo Electron”) foi empregado para a aquisição e processamento dos dados.

### **3.6.1 Ressonância Magnética Nuclear de <sup>1</sup>H da Fase Líquida**

Para a análise dos produtos líquidos obtidos a partir do óleo vegetal, as amostras foram submetidas a análise por RMN de hidrogênio, de modo a classificar e quantificar as espécies segundo grupos funcionais (Hackbart, 2001). Na análise, as amostras foram preparadas a 5%v/v com solvente CDCl<sub>3</sub>/CCl<sub>4</sub> 1:1 (v/v) de modo que o pico do clorofórmio não interfira nos picos da amostra. Foram utilizados tubos de 5mm x 7cm, e os seguintes parâmetros:

- $d_1=1$ ;
- $nT=16$  ou  $32$ , o mesmo para todas as amostras;
- $Pw=25^\circ$  ou  $pw=20^\circ$ , o mesmo para todas as amostras;
- A integração deve ser realizada sempre da mesma forma, empregando-se o corte nas regiões indicadas na tabela 3.5, mesmo que a princípio não haja picos, uma vez que nestas poderá haver picos que podem estar ocultos conforme a escala do gráfico.

Tabela 3.5 – Regiões para a integração dos espectros

Região	ppm	Hidrogênios ( $H$ )
<sup>4</sup> 1	9,00 a 7,60	Poliaromáticos
<sup>3,4</sup> 2	7,60 a 7,20	Diaromáticos
<sup>3,4</sup> 3	7,20 a 6,00	Monoaromáticos
<sup>3,4</sup> 4	6,00 a 5,20	Olefínicos ( $-CH=CH-$ )
<sup>1,2</sup> 5	5,15 a 5,00	Grupo metilino do glicerídeo ( $-CHOCOR$ )
<sup>1,2</sup> 6	4,90 a 4,00	Grupo metileno do glicerídeo ( $-CH_2OCOR$ )
<sup>1,2</sup> 7	4,00 a 2,70	Grupos $\alpha$ -metileno entre duplas ligações ( $=CH-CH_2-CH=$ )
<sup>3,4</sup> 8	2,70 a 2,35	Hidrogênios em posição alfa e anéis aromáticos
<sup>1,2</sup> 9	2,35 a 2,15	Grupo $\alpha$ -metileno próximo à carboxila ( $-CH_2COOH$ )
<sup>1,2,3</sup> 10	2,15 a 1,80	Grupos metileno de dupla ligação ( $=CH-CH_2-$ )
<sup>1,2</sup> 11	1,80 a 1,50	Grupos $\beta$ -carboxil ( $-CH_2CH_2COOH$ )
<sup>1,2,4</sup> 12	1,5 a 1,15	Grupos metileno ( $(CH_2)_n$ )
<sup>1,2,3,4</sup> 13	1,15 a 0,80	Grupos metila ( $CH_3$ )

Fonte: <sup>1</sup>Fauhl *et al.* (2000); <sup>2</sup>Satyarthi *et al.* (2009); <sup>3</sup>Hackbart (2001); <sup>4</sup>Silva *et al.* (2011)

Na interpretação dos resultados as áreas dos picos foram medidas e relacionadas com a posição onde se encontram, de acordo com a literatura. Nas regiões 1, 2 e 3 encontram-se os picos que representam hidrogênios que estão em ressonância, que correspondem às moléculas aromáticas. Os hidrogênios da região 8 estão localizados próximos a anéis ressonantes. Na região 4 estão localizados os picos dos hidrogênios ligados a carbonos alifáticos insaturados, bem como os da região 7 e 10. Nas regiões 5 e 6 estão localizados os picos dos hidrogênios que pertencem aos glicerídeos. Os picos das

regiões 9 e 11 representam os ácidos carboxílicos livres presentes na amostra. Nas regiões 12 e 13 estão localizados os picos dos hidrogênios de carbonos saturados.

Dessa forma é possível quantificar os hidrogênios do produto somando-se os picos relativos, encontrando assim a quantidade de grupos aromáticos, insaturados, saturados, ácidos e triglicerídeos da amostra. Com esse valor é possível se encontrar a conversão do processo de craqueamento.

### 3.6.2 Oxidação à Temperatura Programada (OTP)

A oxidação à temperatura programada é um método utilizado para se determinar a temperatura e tempo ótimos da combustão de carbono em um sólido, a fim de se alcançar a combustão completa. No caso do craqueamento, o carbono que está sobre a superfície do catalisador, após a sua utilização no processo, é o coque. Através do gráfico gerado pela análise, é possível encontrar a temperatura ideal de oxidação através do máximo do pico (Schmal, 2011).

Em uma análise quantitativa do carbono presente no sólido é necessário distinguir a quantidade de dióxido de carbono formada da quantidade de monóxido de carbono. Isso pode ser realizado fazendo-se uso de um espectro de massas acoplado ao reator de oxidação com temperatura programada. Com o auxílio de injeções de padrões das espécies a serem quantificadas, nesse caso o dióxido e o monóxido de carbono, é possível relacionar a área sob a curva obtida do sinal *versus* temperatura, com a quantidade de gás liberado pela oxidação e, assim, quantificar o carbono que estava presente no sólido (Leocadio, Braun, & Schmal, 2004).

Os testes de OTP foram realizados em um equipamento CHEMBET 3000 da Quantachrome, acoplado a um espectrômetro de massas THERMOSTAR™ da Pfeiffer Vacuum, utilizando-se um reator de quartzo. De modo a se quantificar o reagente O<sub>2</sub> e os produtos CO<sub>2</sub> e CO, a área da curva foi relacionada com a área de volumes conhecidos destes compostos. A quantificação de CO (m/e=28) foi realizada, descontando-se a quantidade de CO da fragmentação de CO<sub>2</sub> (m/e=44), uma vez que a espécie CO é detectada preferencialmente em m/e=28 e apenas 11,4% das moléculas de CO<sub>2</sub> são fragmentadas nesse íon (LEOCADIO *et. al.* 2004). As amostras de catalisador coqueificado foram pré-tratadas a 250°C por 1 h, com fluxo de nitrogênio de 75mL/min. Em seguida, a reação foi conduzida sob fluxo de uma mistura de 3%O<sub>2</sub>/Ar a 75mL/min,

com um aquecimento de 10°C/min, de 30°C até 700°C, onde foi mantida na temperatura final até à completa oxidação, ou seja, até as espécies CO e CO<sub>2</sub> não fossem mais detectadas.

O padrão injetado foi o de CO<sub>2</sub> em quantidades de 0,25; 0,50; 0,75 e 1,00mL, sempre em triplicatas, para obter-se uma média do valor das áreas de cada quantidade. Foi, então, relacionada a área de cada injeção com a sua respectiva quantidade para a construção de uma reta de calibração. Com a equação desta reta, foi possível analisar a quantidade do gás detectado no espectro ao longo da reação, obtendo-se, assim, a quantidade de carbono na amostra.

### 3.6.3 Seletividade e Rendimento

Em sistemas onde ocorrem reações múltiplas, seja em série ou em paralelo, como no caso do craqueamento catalítico, pode-se definir a seletividade do processo de acordo com a equação 3.9, que leva em consideração as quantidades produzidas, tanto do produto desejado quanto do indesejado (Schmal, 2010). É possível também definir o rendimento do processo, como a quantidade do produto desejado formado em relação ao alimentado e ao reagido, equação 3.10.

$$\text{Seletividade} = \frac{\text{quantidade de mol de A convertidos em produto desejado}}{\text{quantidade de mol de A convertidos em produto indesejado}} \quad (3.9)$$

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{quantidade de mol de A convertidos em produto desejado}}{\text{quantidade de mol de A reagidos totais}} \quad (3.10)$$

Se for considerado o produto desejado como D e o indesejado como U, pode-se definir a seletividade global do processo ( $\tilde{S}_{D/U}$ ) que ocorre em um reator de leito fixo, de acordo com a equação 3.11.

$$\tilde{S}_{D/U} = \frac{\text{Vazão Molar de saída do produto D}}{\text{Vazão molar de saída do produto U}} \quad (3.11)$$

Assim, é possível encontrar a seletividade de cada catalisador utilizado e de cada condição operacional realizada, encontrando assim o melhor catalisador e a melhor situação em que será possível obter a maior seletividade e/ou o maior rendimento.

Tendo em vista a dificuldade de se obter a massa molar de todos os compostos químicos resultados do processo de craqueamento catalítico, os valores de seletividade e

de rendimento serão obtidos em relação à quantidade em massa dos produtos (Taufiqurrahmi, Mohamed, & Bhatia, 2011).

Sendo assim, a seletividade em termos de massa ( $S_m$ ) é dada pela equação 3.12:

$$S_m = \frac{\text{massa, em grama de óleo convertido em produto desejado}}{\text{massa, em grama de óleo convertidos em produto indesejado}} \quad (3.12)$$

Dessa forma, serão analisados os resultados dos testes catalíticos comparando-se as quantidades produzidas de hidrocarbonetos, produto desejado, em relação aos oxigenados, produto indesejado, através da seletividade a hidrocarbonetos.



## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos nas análises realizadas, assim como as suas interpretações. Primeiro serão apresentadas as caracterizações dos catalisadores utilizados. Em seguida serão apresentados os resultados obtidos pelo processo de craqueamento através das análises dos gases e líquidos, por cromatografia a gás. Os valores são apresentados em termos de porcentagem (%) e foram calculados em termos de massa sobre massa (m/m).

### 4.1

### 4.2 Caracterização dos Catalisadores

#### 4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

As análises de difração de raios-X mostraram que as zeólitas utilizadas, ZSM-5 e NaY, apresentam a cristalinidade característica de sua estrutura (figura 4.1), conforme o mostrado por Treacy e Higgins (2001) (figuras 2.8 e 2.10).

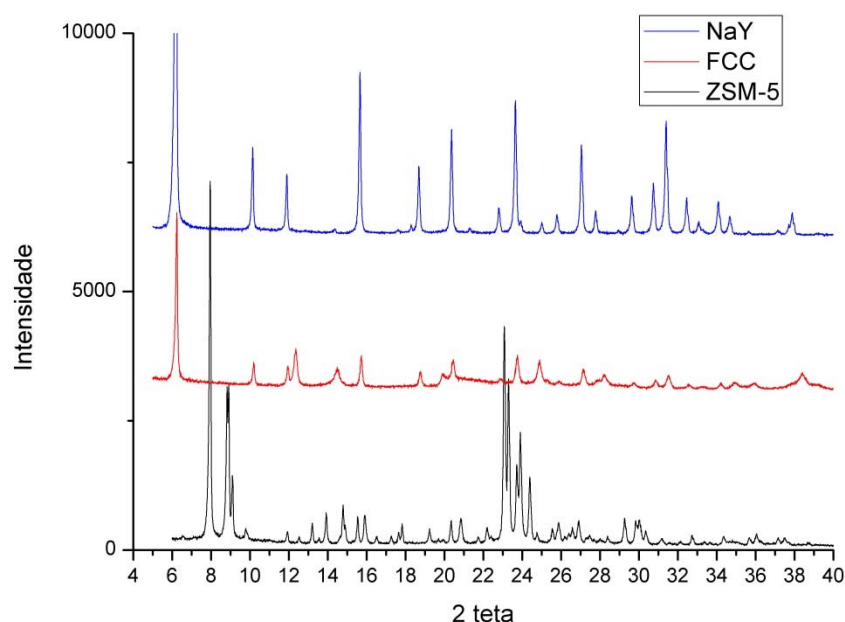


Figura 4.1 – Difratogramas de raios-X dos catalisadores ZSM-5, NaY e FCC

Pode-se observar que o catalisador FCC possui a zeólita NaY em sua composição, por apresentar os principais picos encontrados no difratograma da mesma. O catalisador para FCC não apresentou picos de ZSM-5 no difratograma. Através do difratograma do caulim apresentado por Worasith *et al.* (2011) é possível perceber que o pico encontrado em  $2\theta$  entre 20 e 22 é característico desse material, indicando o seu uso como carga.

A avaliação da estrutura cristalina da zeólita tratada com troca iônica mostra que este processo levou a uma diminuição da intensidade dos picos da estrutura cristalina, figura 4.2. O processo de troca dos cátions  $\text{Na}^+$  pelos cátions  $\text{H}^+$  reduziu a cristalinidade do material, reduzindo a intensidade relativa entre alguns picos, como os em  $2\theta$  entre 10 e 12.

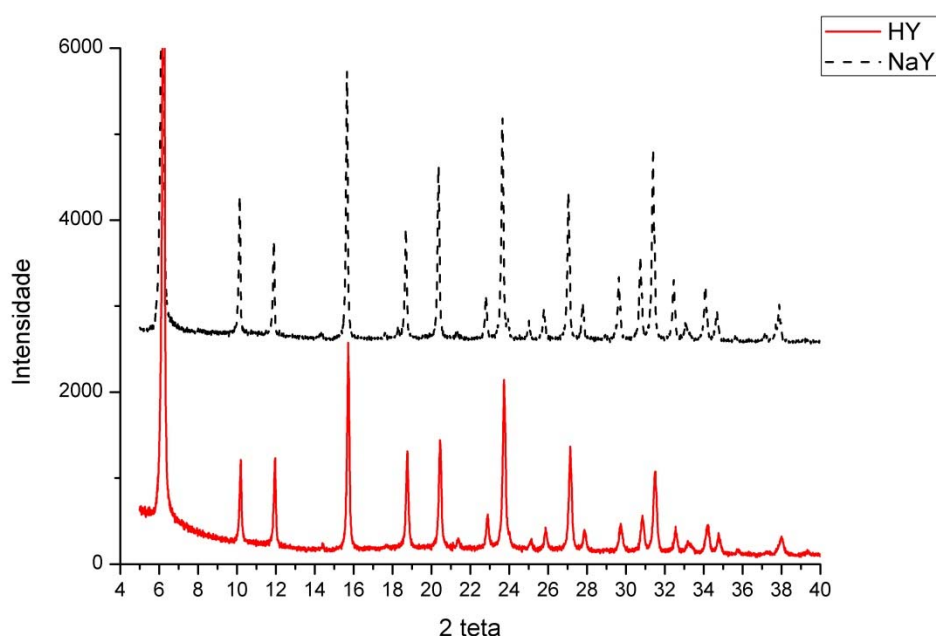


Figura 4.2 – Difratogramas de raios-X dos catalisadores HY e NaY

#### 4.2.2 Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As análises de ressonância magnética de  $^{29}\text{Si}$  mostraram as diferentes razões entre o silício e o alumínio que se situam na rede estrutural dos catalisadores utilizados.

A zeólita ZSM-5 apresentou os picos de silício coordenados com nenhum e um alumínio em sua rede estrutural conforme a figura 4.3, bem como os picos de alumínio tetraédrico.

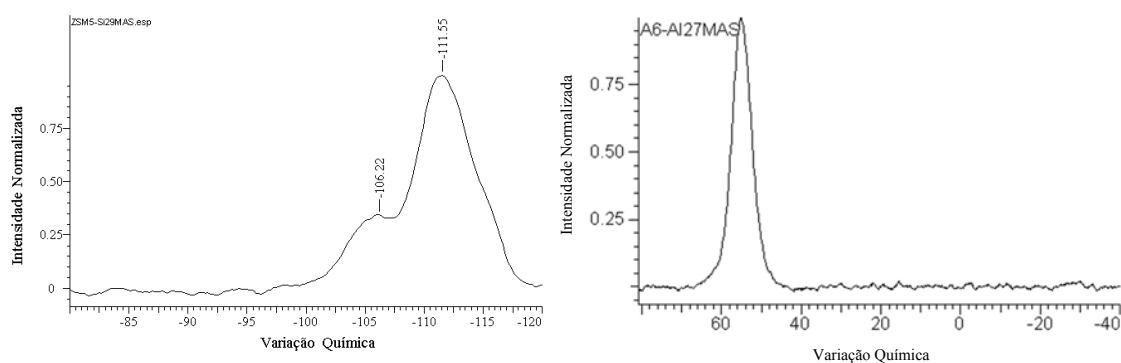


Figura 4.3 – Espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  –ZSM-5

Na tabela 4.1 está relacionada a quantificação dos picos encontrados no espectro de ressonância de silício. Para a ZSM-5 foi encontrada uma razão entre o silício e o alumínio de 19,38.

Tabela 4.1 - Picos e coordenações do espectro – Razão Si/Al – ZSM5

ZSM-5	(ppm)	Área	Coordenação
1	-111,55	6,3229	Si(0Al)
2	-106,22	1,6434	Si(1Al)
<b>Razão Si/Al</b>	19,38		

A razão Si/Al encontrada é a esperada para este catalisador, devido ao seu processo de síntese, onde a quantidade de silício utilizada é muito superior à quantidade de alumínio.

No caso da zeólita NaY, o espectro mostrou que este catalisador possui silício da estrutura coordenado com um, dois, três e quatro átomos de alumínio, conforme a figura 4.4, onde também é possível observar o pico dos alumínios tetraédricos. A ausência de pico referente ao alumínio octaédrico indica a inexistência de alumínio extra rede.

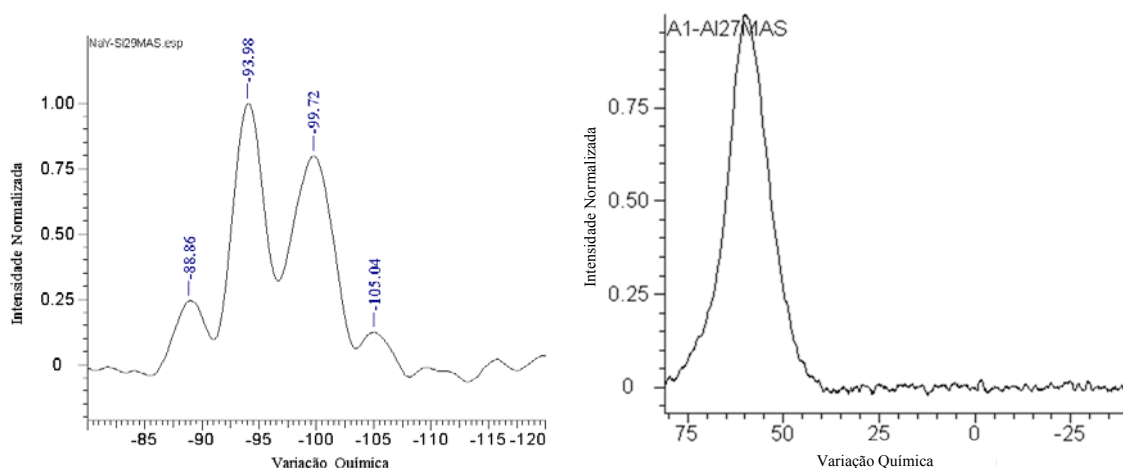


Figura 4.4 - Espectro de ressonância magnética nuclear  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  – NaY

Através da integração dos picos, obtendo-se a área (tabela 4.2), foi possível encontrar a razão silício/alumínio estrutural deste catalisador. Esta foi de 1,55.

Tabela 4.2 - Picos e coordenações do espectro – Razão Si/Al – NaY

NaY	(ppm)	Área	Coordenação
1	105,04	0,0480	Si(1Al)
2	99,72	0,4583	Si(2Al)
3	93,98	0,4641	Si(3Al)
4	88,86	0,1041	Si(4Al)
<b>Razão Si/Al</b>	1,55		

A baixa razão silício alumínio é característica dessa zeólita, uma vez que para alcançar a cristalinidade típica desta a síntese da mesma é feita com quantidades não muito distantes dos elementos em questão.

A zeólita USY, que é a zeólita Y desaluminizada para melhorar a sua estabilidade, não] apresentou em seu espectro o pico de silícios coordenados com quatro alumínios, conforme a figura 4.5, onde também é possível observar o pico de alumínio tetraédrico da estrutura cristalina, além de um pico octaédrico, em pequena quantidade, indicando resíduo da desaluminização.

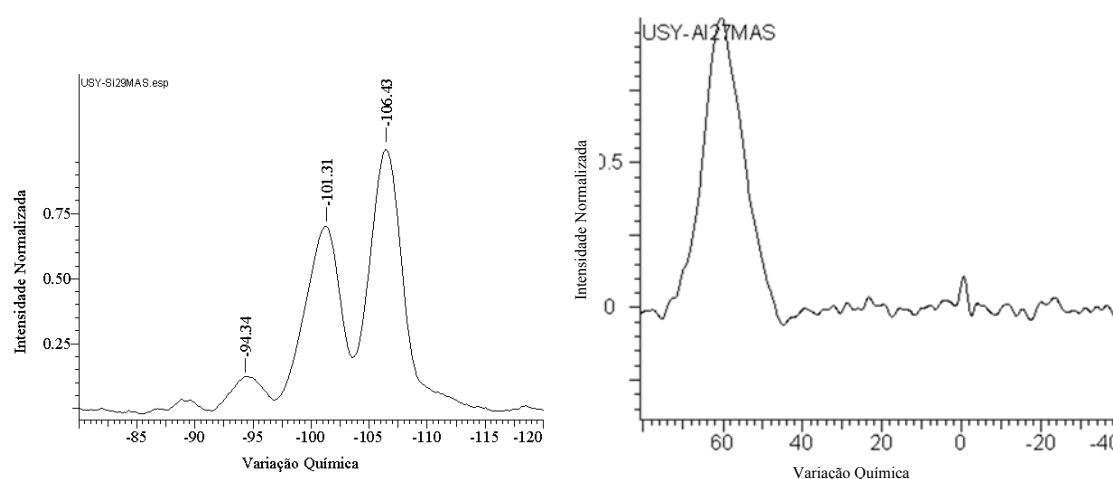


Figura 4.5 - Espectro de ressonância magnética nuclear  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  - USY

Com os dados de área obtidos pelo gráfico, que estão na tabela 4.3, foi calculada a razão entre o silício e o alumínio estrutural desta zeólita, e o valor encontrado foi de 2,61.

Tabela 4.3 - Picos e coordenações do espectro – Razão Si/Al - USY

USY	(ppm)	Área	Coordenação
1	106,43	0,5202	Si(1Al)
2	101,31	0,4029	Si(2Al)
3	94,34	0,0614	Si(3Al)
<b>Razão Si/Al</b>	2,61		

A razão silício alumínio deste catalisador é maior que a encontrada com a zeólita NaY, pois o processo de desaluminização diminui a quantidade de átomos de alumínio presentes na estrutura cristalina dessa zeólita.

No caso do catalisador comercial utilizado no processo de FCC, a ressonância magnética todas as coordenações para os átomos de silício de sua estrutura, sendo essas a com nenhum átomo de alumínio, com um, dois, três e quatro átomos de alumínio como é possível de se observar na figura 4.6, onde também se observam os picos de átomos de alumínio tetraédrico e uma grande quantidade de átomos alumínio fora da rede cristalina da zeólita. O pico em zero ppm, tem origem nos outros componentes que fazem parte da estrutura desse catalisador, como o caulim ou alumina.

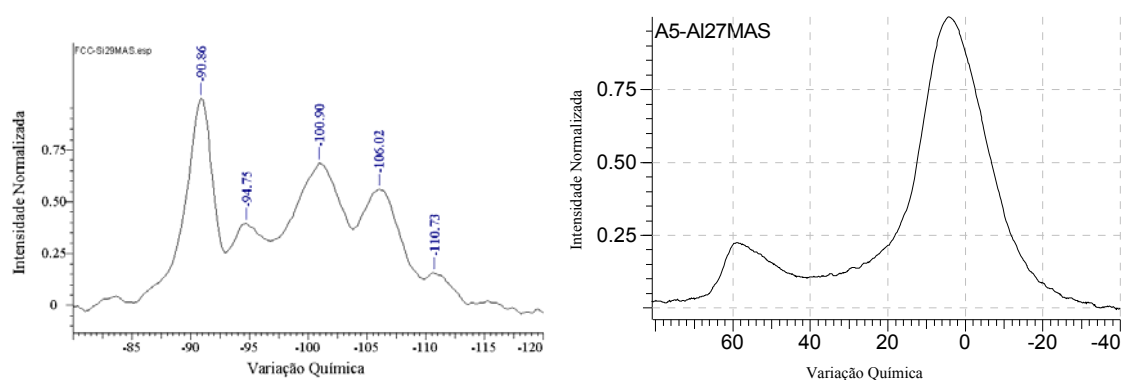


Figura 4.6 – Espectro de ressonância magnética nuclear  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$  - FCC

A tabela 4.4 mostra a quantificação realizada para se determinar a razão silício/alumínio da estrutura do catalisador de FCC. Para este foi encontrada uma razão de 1,66 de Si/Al.

Tabela 4.4 – Picos e coordenações do espectro – Razão Si/Al - FCC

FCC	(ppm)	Área	Coordenação
1	-110,73	0,0606	Si(0Al)
2	-106,02	0,3386	Si(1Al)
3	-100,9	0,5189	Si(2Al)
4	-94,75	0,1947	Si(3Al)
5	-90,86	0,4405	Si(4Al)
<b>Razão Si/Al</b>	1,66		

Esse catalisador possui em sua composição uma mistura de vários catalisadores, principalmente a zeólita USY, junto de alguns outros componentes como a matriz e o aglomerante. A razão silício-alumínio encontrada é menor do que a da zeólita que está em sua composição, pois dependendo da quantidade de aglomerante e carga utilizada em sua síntese, o valor dessa razão irá variar, podendo ficar mais baixa quanto maior for o teor de alumina.

### 4.2.3 Análise Textural: Fisissorção de Nitrogênio

Com isotermas de adsorção e dessorção é possível avaliar a natureza dos poros e a forma com que a superfície do catalisador se apresenta. As figuras 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 mostram as isotermas de adsorção de nitrogênio obtidas. Observa em todos os catalisadores predominância de microporosidade pelo formato das curvas, o que é característico de materiais zeolíticos. A presença de uma histerese nas isotermas deve-se a aglomeração dos cristais zeolíticos.

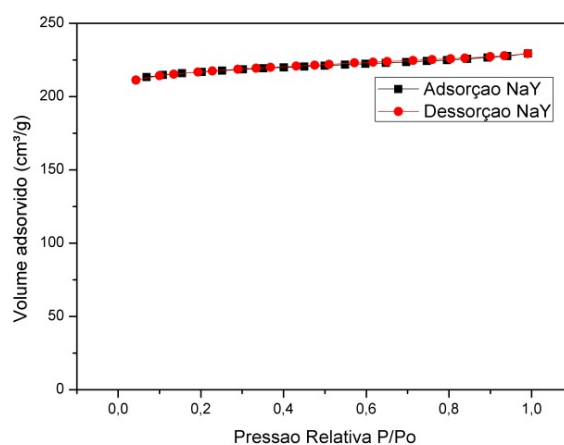


Figura 4.7 – Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio, NaY

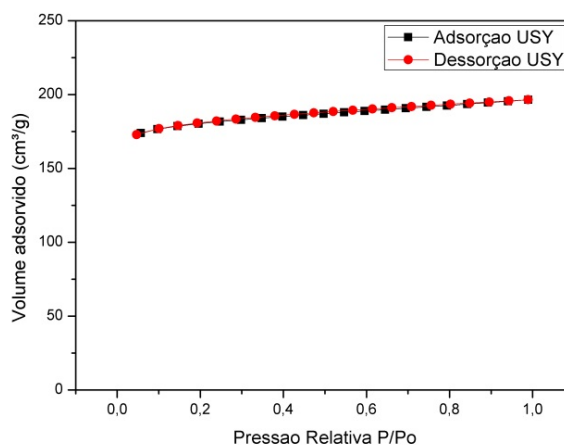


Figura 4.8 – Isotherma de adsorção e dessorção de nitrogênio, USY

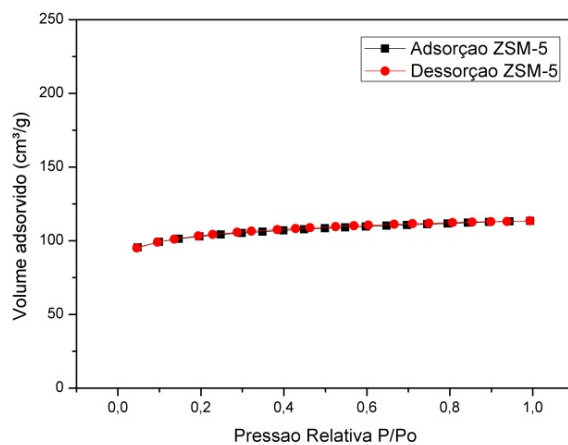


Figura 4.9 – Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, ZSM-5

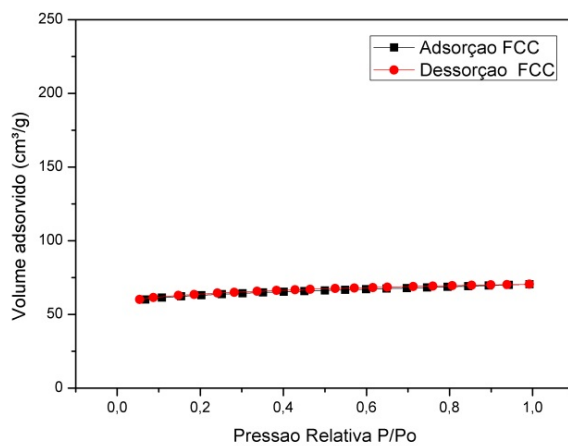


Figura 4.10 – Isoterma de adsorção e dessorção de nitrogênio, FCC

A análise de fisissorção de nitrogênio e a interpretação com a metodologia de BET e do método  $t$  mostraram a diferença da superfície dos catalisadores. Na tabela 4.5 é possível observar os valores de superfície específica, área de microporos e área externa dos catalisadores utilizados.

Tabela 4.5 – Distribuição das áreas específicas dos catalisadores

Amostra	Superfície específica (BET) ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Constante $C_{BET}$	Área de Microporos ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Área Externa ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
NaY	656	-34,53	637,72	18,08
USY	516	-33,18	472,42	43,59
ZSM-5	318	-52,75	264,42	53,35
FCC	180	-31,36	159,51	20,37



Como os valores da constante C são negativos, o método BET não é aplicável, mas como é possível usar esses valores de forma comparativa, os valores encontrados serão ainda chamados de superfície. A zeólita NaY foi a que apresentou a maior superfície específica e de microporos. A zeólita Y ultraestabilizada (USY) apresentou uma pequena redução em ambas as áreas devido ao processo de tratamento ao qual esta foi submetida, que gera resíduos de alumina amorfa nos poros da zeólita. A zeólita ZSM-5 apresentou menor superfície específica. O catalisador de FCC apresentou menor área, devido à presença de materiais amorfos com baixa porosidade em sua composição, que reduzem a superfície específica encontrada, mesmo contendo zeólita USY. Em suas análises Bertero *et al.* (2013) utilizaram um catalisador comercial para FCC, com área específica de 158,0 m<sup>2</sup>/g, semelhante ao encontrado nessa amostra.

A tabela 4.6 apresenta a distribuição dos volumes dos poros, dos microporos e dos mesoporos, bem como do diâmetro médio e o volume total dos poros. Para todos os catalisadores é possível observar uma elevada área de microporos (tabela 4.6), que é característica das zeólitas, que são microporosas, apresentando um pequeno volume de mesoporos.

Tabela 4.6 – Distribuição dos volumes dos poros dos catalisadores

<b>Amostra</b>	<b>Volume total de poros (cm<sup>3</sup>/g)*</b>	<b>Diâmetro médio Do poro (Å)</b>	<b>Volume de microporos (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>Volume de mesoporos (cm<sup>3</sup>/g)</b>
<b>NaY</b>	0,35	21,63	0,329	0,021
<b>USY</b>	0,30	23,56	0,260	0,026
<b>ZSM-5</b>	0,17	22,10	0,135	0,015
<b>FCC</b>	0,11	24,26	0,088	0,010

O volume de microporos do catalisador FCC é o menor uma vez que esse catalisador é produzido com componentes com baixa porosidade. Assim a zeólita fica diluída e o volume de microporos do material resultante é menor que o da zeólita que o compõe, como o utilizado por Bertero *et al.* (2013) que apresentou um volume de microporos de 0,046 cm<sup>3</sup>/g.

#### 4.2.4 Dessorção à Temperatura Programada

A análise de dessorção à temperatura programada mostrou que todos os catalisadores utilizados apresentam sítios ácidos, capazes de adsorver amônia. Foi possível observar também a modificação causada pelo tratamento com troca por amônio realizado nos catalisadores ZSM-5 e NaY.

No caso da zeólita ZSM-5, é possível observar, na figura 4.11, que este catalisador possui acidez, dessorvendo amônia em duas regiões a baixa temperatura, com máximo a 250 °C e a elevada temperatura, com pico em torno de 500 °C. Nota-se um aumento na acidez forte na zeólita protônica HZSM-5. Essa característica está presente nesta zeólita, mas não é encontrada na zeólita NaY ou USY, ela tem origem no fato de que os átomos de alumínio na estrutura deste catalisador estão muito distantes devido a uma elevada razão silício/alumínio utilizada em sua síntese. Por isso esses são bem mais ácidos que os átomos de alumínio que se encontram próximos entre si, na estrutura zeolítica.

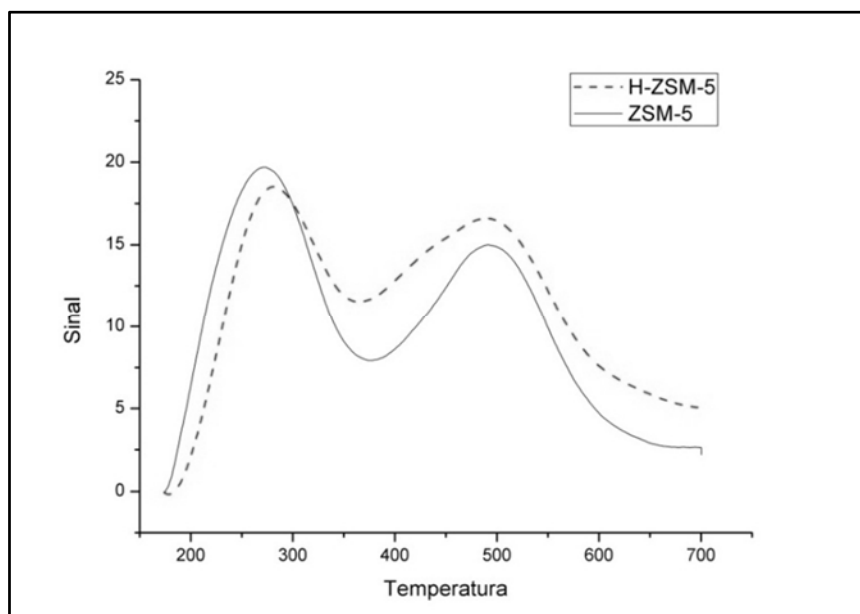


Figura 4.11 – Dessorção à temperatura programada ZSM-5 e HZSM-5

Na tabela 4.7, é possível observar a diferença entre os sítios ácidos da zeólita ZSM-5 da zeólita que sofreu troca com amônio, a HZSM-5. A principal mudança provocada pelo tratamento foi o aumento da quantidade de amônia fortemente adsorvida, indicando um aumento na quantidade de sítios ácidos fortes, sem modificar significativamente a quantidade de sítios ácidos fracos.

Tabela 4.7 – Valores de acidez das amostras ZSM-5 e HZSM-5

<b>Acidez</b>		
<b>[mmol de NH<sub>4</sub>/gcat]</b>		
<b>Sítios</b>	<b>ZSM-5</b>	<b>HZSM-5</b>
<b>Fracos</b>	0,7371	0,7494
<b>Fortes</b>	0,6041	0,9284
<b>Totais</b>	1,3412	1,6778

O valor encontrado da quantidade de amônia desorvida pelo catalisador HZSM-5 é maior do que o apresentados por Gaillard *et al.* (2004). Isso pode ser devido à grande diferença na razão Si/Al entre as ZSM-5 de seu trabalho. Com uma razão Si/Al próxima à utilizada nesse trabalho, Silva (2012) encontrou valores de acidez para a ZSM-5 de 1,305 mmolNH<sub>4</sub>/g<sub>cat</sub>.

A zeólitas USY, NaY e HY apresentaram valores acidez total moderada, quando comparadas com as demais amostras, figura 4.12. Isso ocorre devido à elevada razão silício alumínio desses materiais. Observando-se a diferença de acidez entre as zeólitas NaY e a USY, verifica-se que a ultra estabilizada é ligeiramente mais ácida, o que pode ser atribuído ao tratamento de desaluminização no seu processo de fabricação, fazendo com que os átomos de alumínio que permaneceram na estrutura se tornassem mais ácidos.

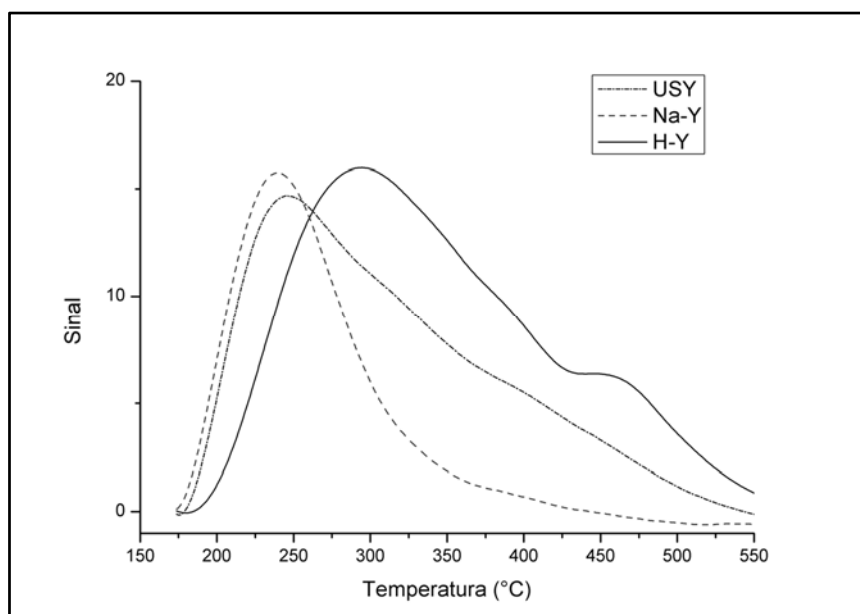


Figura 4.12 – Dessorção à temperatura programada: catalisadores USY, NaY e HY

O tratamento com troca por amônio, realizado com zeólita NaY, tornando-a a zeólita trocada HY, modificou consideravelmente a acidez deste catalisador. Na figura 4.12 é possível observar que o tratamento proporcionou até o surgimento de uma pequena quantidade de amônia fortemente adsorvida, indicando a presença de sítios ácidos fortes, como foi observado também por Heo *et al.* (2011).

A tabela 4.8 mostra os valores de acidez dessas zeólitas. Observa-se um aumento da força ácida devido à troca iônica. A zeólita NaY, após o tratamento, adsorveu 50% mais amônia, além de ter sido capaz de adsorver fortemente amônia.

Tabela 4.8 - Valores de Acidez para USY, NaY e HY

Sítios	Acidez [mmol de NH <sub>4</sub> /gcat]		
	NaY	USY	HY
<b>Fracos</b>	0,5845	0,7408	0,8795
<b>Fortes</b>	0,0000	0,0000	0,1844
<b>Totais</b>	0,5845	0,7408	1,0639

A troca com amônio promoveu uma redução na quantidade de sódio como cátions de compensação promovendo um aumento da acidez, como também constatado por Silva *et al.* (2012), que fizeram o inverso, através da adição de sódio pelo processo de troca iônica.

A dessorção de amônio à temperatura programada do catalisador de FCC mostrou que a sua curva de dessorção é diferente dos outros catalisadores, como observado na figura 4.13. Nota-se a presença de um terceiro pico a cerca de 600 °C, além dos picos nas regiões semelhantes aos outros catalisadores. Isso mostra que há uma nova classe de sítios mais ácidos. Essa diferença é esperada já que este material consiste na mistura de diversos componentes, cada um com a sua finalidade.

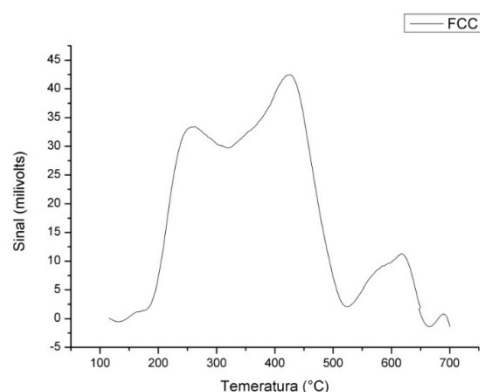


Figura 4.13 - Dessorção à temperatura programada, catalisador de FCC

A carga e a matriz têm o objetivo de diluir a atividade catalítica do material, fazendo com que a sua acidez global seja menor, em relação à acidez da zeólita que o compõe, como foi encontrado. Na tabela 4.9 foram quantificados como fracos os sítios onde a amônia se desorve até 500 °C e como fortes os que desorvem de 500 °C até 700 °C, com máximo a 600 °C

Tabela 4.9 - Valores de acidez do catalisador de FCC

Acidez [mmol de NH <sub>4</sub> /gcat]	
Sítios	FCC
<b>Fracos</b>	0,368
<b>Fortes</b>	0,037
<b>Totais</b>	0,404

### 4.3 Análises dos Produtos da Reação de Craqueamento

As análises dos produtos gasosos mostraram que a seletividade à fração gasosa nos primeiros 30min de reação foi grande, mais de 40% da massa de óleo é convertida em gás nesse período. As análises mostraram a presença de dióxido de carbono na corrente de saída do gás, bem como de água, além de hidrocarbonetos de C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>.

As análises cromatográficas com detector de espectro de massas, a que foram submetidos os produtos líquidos, mostraram a presença de diferentes espécies de hidrocarbonetos, alifáticos, cíclicos e aromáticos, como também a presença de compostos oxigenados, representados pelos ácidos graxos obtidos pela degradação do triglicerídeo,

como também a degradação térmica dos mesmos pela presença de ácidos orgânicos de menor cadeia. O processo de desoxigenação por outras vias também apresentou moléculas oxigenadas diversas, como álcoois e cetonas, formadas pelo ataque do gás hidrogênio aos ácidos.

#### 4.3.1 Comparação entre os catalisadores

O resultado das análises do produto gasoso dos testes catalíticos com o catalisador de FCC e com as zeólitas ZSM-5, NaY e USY, estão esquematizados na tabela 4.10. Nessa, estão dispostos os resultados obtidos nos primeiros 30min de reação, onde a atividade do catalisador é maior. É possível observar a diferença na distribuição de produtos de catalisador para catalisador, pela variação das concentrações em porcentagem mássica dos mesmos.

Tabela 4.10– Produtos em 30min de reação

	Catalisador	ZSM-5	USY	NaY	FCC
<b>Acidez</b>	$[mmol_{NH_3}/g_{cat}]$	1,34	0,74	0,58	0,40
	<b>C1-C4</b>	57,89	45,28	23,15	31,89
<b>Hidrocarbonetos [%]</b>	<b>C5-C8</b>	6,59	21,73	9,25	16,86
	<b>C9-C18</b>	20,86	14,21	31,39	19,49
	<b>Ac. do Óleo</b>	0,00	3,54	1,97	1,30
	<b>Ác. Org</b>	0,00	0,30	2,56	1,58
<b>Oxigenados [%]</b>	<b>R-O</b>	0,40	0,00	7,37	0,00
	<b>CO<sub>2</sub></b>	3,33	5,40	10,35	19,62
	<b>H<sub>2</sub>O</b>	10,93	9,54	13,96	9,26
<b>Seletividade</b>	Hi/Ox	212,50	21,12	23,67	5,36

Analisando a quantidade de hidrocarbonetos na faixa dos componentes gasosos à temperatura ambiente, com cadeias de um a quatro carbonos, é possível observar que o catalisador ZSM-5 foi o que apresentou maior seletividade nessa faixa, o que já era esperado, uma vez que a principal característica deste catalisador é a presença de uma maior quantidade de sítios ácidos e a presença de sítios fortes nessa zeólita, onde os íons carbônios, responsáveis pelo craqueamento catalítico, são formados, fragmentando muito

mais as moléculas. Os catalisadores FCC e USY apresentaram uma grande seletividade aos hidrocarbonetos gasosos. Porém, o catalisador utilizado no processo de FCC apresentou uma menor seletividade nesta faixa, o que era esperado. A zeólita NaY foi a que apresentou menor seletividade à fração gasosa, apesar de ter uma acidez similar àquela dos catalisadores USY e FCC.

Como os hidrocarbonetos encontrados pela da cromatografia a gás acoplada ao espectrômetro de massas têm diferentes formas de cadeias, o que varia o ponto de ebulição, como o discutido no item 2.3, foi considerado que os hidrocarbonetos com cadeias entre 5 e 8 carbonos pertencem à gasolina e os com cadeias entre 9 e 17 como pertencentes à faixa de hidrocarbonetos pesados, como querosene e diesel.

A zeólita NaY e o catalisador de FCC foram as que apresentaram a maior seletividade em relação aos hidrocarbonetos líquidos. O catalisador ZSM-5 formou hidrocarbonetos pesados, graças a grande acidez deste catalisador, capaz de aromatizar diversas moléculas aumentando o ponto de ebulição dos hidrocarbonetos. O catalisador NaY apresentou uma grande quantidade de hidrocarbonetos de cadeia longa devido à sua menor acidez, porém ainda assim produzindo uma grande quantidade de hidrocarbonetos tanto por descarboxilação quanto por hidrodessoxigenação, mostrando que a acidez moderada diminui o craqueamento, gerando hidrocarbonetos com cadeia mais longa.

Observando a distribuição de produtos do catalisador FCC, na tabela 4.10, nota-se uma grande seletividade em relação ao dióxido de carbono, o que indica que este foi mais seletivo à desoxigenação por descarboxilação.

As principais diferenças geradas pelos catalisadores foram a forma e a estrutura da distribuição dos hidrocarbonetos no produto, como se observa na tabela 4.11. Os catalisadores USY e FCC apresentaram quantidades médias de hidrocarbonetos lineares, ou alifáticos, maiores do que o catalisador ZSM-5.

Em especial o catalisador FCC apresentou em concentrações de pentadecano e heptadecano respectivamente. Essas duas moléculas representam a desoxigenação dos ácidos graxos hexadecanóico e octadecanóico, pelo processo de descarboxilação. Isso explica uma maior seletividade à produção de CO<sub>2</sub> nesse catalisador. Sobre o catalisador NaY a quantidade de hidrocarbonetos alifáticos foi maior, isso graças à baixa capacidade de craqueamento que promoveu uma menor desidrogenação no processo.

Tabela 4.11 – Distribuição estrutural dos Hidrocarbonetos Líquidos

	ZSM-5	USY	FCC	NaY
<b>Acidez*</b>	1,34	0,74	0,58	0,40
<b>Aromáticos</b>	25,95%	21,53%	27,35%	15,84%
<b>Cíclicos</b>	0,00%	0,17%	0,68%	3,20%
<b>Alifáticos</b>	0,00%	0,74%	5,28%	15,60%
<b>Ácidos</b>	0,00%	3,85%	2,88%	4,53%
<b>R-O</b>	0,40%	0,00%	0,00%	7,37%

\* $mmol_{NH_3}/g_{cat}$

No processo de descarboxilação, observa-se que o catalisador ZSM-5 apresentou baixa seletividade ao dióxido de carbono, indicando que a reação de descarboxilação foi desfavorecida, como esperado. Assim, o processo de desoxigenação dos compostos orgânicos ocorreu por outras vias, favorecendo a manutenção da quantidade de carbono sob a forma de hidrocarbonetos, líquidos ou gasosos. Dessa forma, observa-se que esse catalisador foi o mais seletivo à produção de H<sub>2</sub>O, o que indica a atuação do hidrotratamento na distribuição dos produtos, uma vez que o oxigênio dos compostos foi convertido preferencialmente em água.

Em relação aos ácidos orgânicos, foi observado que a desoxigenação dos mesmos foi total sobre o catalisador de ZSM-5, porém foi quase completa sobre os catalisadores USY e FCC. Houve a fragmentação dos ácidos graxos em ácidos orgânicos de cadeia mais curta, como é possível observar na tabela 4.12, onde estão distribuídos os ácidos orgânicos do produto líquido, em suas concentrações em relação ao produto total, encontrados em maior quantidade nos produtos do catalisador FCC. Os ácidos orgânicos também podem ser representados pelo número de carbonos seguido da quantidade de insaturações de sua cadeia, como o ácido palmítico 16:0 que tem 16 carbonos e nenhuma insaturação.



Tabela 4.12 – Distribuição dos ácidos obtidos sobre o catalisador de FCC

Ácido	Formula	Concentração	Ácidos
<b>Ácido enântico (Heptanóico, 7:0)</b>	$C_7H_{14}O_2$	0,36%	
<b>Ácido caprílico (Octanóico, 8:0)</b>	$C_8H_{16}O_2$	0,33%	Fragmentados
<b>Ácido pelargônico (Nonanóico, 9:0)</b>	$C_9H_{18}O_2$	0,37%	
<b>Ácido cáprico (Decanóico, 10:0)</b>	$C_{10}H_{20}O_2$	0,51%	
<b>Ácido palmítico (Hexadecanóico, 16:0)</b>	$C_{16}H_{32}O_2$	0,96%	Triglicerídeos
<b>Ácido esteárico (Octadecanóico, 18:0)</b>	$C_{18}H_{36}O_2$	0,34%	

A fragmentação dos ácidos orgânicos em ácidos com cadeias apolares mais curtas, ocorre devido à cisão beta das ligações carbono-carbono, principalmente nas insaturações dos ácidos graxos. No caso do ácido linoleico (octadecadienóico, 18:2) existem insaturações nos carbonos 9 e 12. A fragmentação desse ácido na insaturação é representada pela concentração de ácido pelargônico. Para o ácido oleico (octadecenóico, 18:1) a insaturação encontra-se no carbono nove apenas, e a sua fragmentação é representada pelo mesmo ácido. Essa fragmentação pode ocorrer tanto térmica quanto cataliticamente. A presença de ácidos menores e maiores que o pelargônico deve-se a cisões beta que ocorreram em diferentes carbonos ao longo da reação.

Sobre o catalisador NaY foi observada uma grande quantidade de compostos oxigenados não ácidos. Estes apresentaram, em maior quantidade, compostos com grupos hidroxila (álcoois e aldeídos). A presença desses grupos indica que o processo de hidrodesoxigenação não foi completo, ou ainda que ambos representem o caminho realizado para esse processo de remoção do oxigênio das moléculas e formação de água. Portanto, como a concentração de hidroxilas foi maior, pode-se concluir que, sobre este catalisador, a reação do gás hidrogênio com o oxigênio da molécula atacou preferencialmente o oxigênio com ligações do tipo  $\pi$ , deixando assim uma maior quantidade de moléculas apenas com o oxigênio na hidroxila. Isso pode estar relacionado com a capacidade deste catalisador de adsorver o hidrogênio na forma  $H_2$  em seus sítios, e não pela da adsorção dissociativa, uma vez que se isso ocorresse haveria a formação de compostos com dois grupos hidroxilas.

Uma das principais características dos catalisadores utilizados é a presença de sítios ácidos. Uma importante diferença entre os catalisadores é a sua força ácida. As tabelas 4.10 e 4.11 mostram a comparação entre os produtos dos catalisadores e seus

respectivos valores de acidez. O que se pode observar a princípio é que quanto maior a acidez maior a formação de hidrocarbonetos gasosos; isso ocorre porque a capacidade de fragmentação das moléculas depende da força ácida do catalisador, e quanto maior a fragmentação, menores serão as cadeias dos compostos produzidos. A quantidade de hidrocarbonetos líquidos leves também aumenta com o aumento da acidez, até o limite de acidez do catalisador ZSM-5. Nesse caso, o produto apresentou uma menor quantidade desses hidrocarbonetos apesar de sua elevada acidez. Devido à elevada capacidade de aromatização das moléculas, gerando muitos compostos naftênicos com elevada massa molecular e elevado número de carbonos. Observa-se que a quantidade de hidrocarbonetos pesados aumenta com a diminuição da acidez, porque com uma baixa acidez o catalisador é menos capaz de fragmentar as grandes moléculas do óleo vegetal. A acidez parece influenciar o processo de desoxigenação afetando a reação de descarboxilação. Quanto menor a acidez do material mais favorecida é essa reação, gerando uma maior quantidade de dióxido de carbono.

A comparação entre a acidez dos catalisadores utilizados também foi realizada por Doronin *et al.* (2012) que mostraram que o aumento da acidez aumenta a quantidade de gás produzido, diminuindo a quantidade de hidrocarbonetos líquidos e aumentando a formação de coque, sobre uma série de catalisadores.

#### **4.3.2 Variação da Distribuição dos Produtos ao Longo da Reação.**

Foram também realizados testes de craqueamento catalítico onde se acompanhou a modificação da distribuição de produtos ao longo do tempo de reação. Sobre os diferentes catalisadores, o efeito do tempo de reação foi similar. Houve diminuição da atividade dos sítios ácidos e alteração da distribuição dos produtos.

A modificação da seletividade com tempo de exposição do catalisador nas condições reacionais está apresentada na tabela 4.13. Os valores de seletividade são as razões entre a quantidade de hidrocarbonetos (Hi) produzida e a quantidade de oxigenados (Ox) produzida.

Tabela 4.13 – Modificação da Seletividade ao longo do tempo  
Seletividade Hi/Ox

<b>Tempo [h:min]</b>	0:30	1:00	1:30	2:00
<b>ZSM-5</b>	212,50	9,02	1,30	0,54
<b>USY</b>	21,12	0,61	0,17	0,09
<b>FCC</b>	23,67	1,50	0,52	0,27
<b>Na-Y</b>	5,36	0,96	0,24	0,08

A alteração da distribuição dos produtos ao longo do tempo pode ser observada pela tabela 4.14. A concentração no tempo zero corresponde ao tempo antes do início da reação, onde a composição do óleo de soja está dividida em ácidos do óleo (95%) e propano (C3), estes compostos representam os produtos da decomposição do triglicerídeo.

Tabela 4.14 – Distribuição dos produtos ao longo do tempo

<b>Catalisador</b>	<b>Hidrocarbonetos [%]</b>			<b>Oxigenados [%]</b>				<b>Tempo [h:min]</b>	
	C1-C4	C5-C8	C9-C18	Ac. Oleo	Ac. Frag.	R-O	CO <sub>2</sub>		H <sub>2</sub> O
<b>Óleo</b>	5,09			94,91					0:00
<b>ZSM-5</b>	57,89	6,59	20,86	0,00	0,00	0,40	3,33	10,93	0:30
<b>USY</b>	45,28	21,73	14,21	3,54	0,30	0,00	5,40	9,54	
<b>FCC</b>	31,89	16,86	19,49	1,30	1,58	0,00	19,62	9,26	
<b>NaY</b>	23,15	9,25	31,39	1,97	2,56	7,37	10,35	13,96	
<b>ZSM-5</b>	30,98	12,01	16,54	6,48	0,12	0,00	25,00	8,87	1:00
<b>USY</b>	14,82	11,05	5,76	41,18	9,99	0,53	6,84	9,83	
<b>FCC</b>	16,80	14,68	16,48	16,95	15,06	0,00	12,68	7,35	
<b>NaY</b>	10,45	18,60	12,71	26,27	17,33	0,00	5,33	9,30	
<b>ZSM-5</b>	20,31	13,99	5,55	26,03	0,76	3,86	21,68	7,82	1:30
<b>USY</b>	6,56	2,04	4,73	63,61	13,88	0,00	3,23	5,95	
<b>FCC</b>	13,03	10,55	5,81	39,67	15,62	1,06	8,66	5,60	
<b>NaY</b>	12,06	4,22	0,63	62,78	6,91	0,00	5,56	7,84	
<b>ZSM-5</b>	4,15	9,76	15,84	45,30	5,69	4,56	6,22	8,48	2:00
<b>USY</b>	4,02	0,79	2,59	73,95	12,46	0,00	1,50	4,70	
<b>FCC</b>	4,75	10,54	3,86	45,08	24,10	1,63	5,22	4,82	
<b>NaY</b>	3,29	3,33	0,74	80,82	6,89	0,00	1,04	3,89	

Nota-se que o tempo de reação promove a modificação da atividade de todos os catalisadores estudados. Tal fato é observado em praticamente todos os processos catalíticos, devido à desativação do catalisador que leva a mudança na seletividade. No processo de craqueamento esse efeito é um dos mais intensos devido à facilidade com que o coque é formado por esse processo. Os resultados dos processos estão apresentados como uma média a cada 30min. Durante estes intervalos, foram coletados produtos líquidos suficientes para se realizar a análise dos mesmos.

#### 4.3.2.1 Variação da Distribuição dos Produtos Sobre o Catalisador ZSM-5

A tabela 4.15 apresenta os valores encontrados das quantidades de produtos no processo de craqueamento realizado com o catalisador ZSM-5. Esses valores são representados na figura 4.14, onde é possível se observar a alteração do perfil de produtos ao longo do tempo de reação para o catalisador ZSM-5. O gráfico apresenta os perfis para cada período de tempo coletado, de 30 em 30min até 120min, pela da exposição da concentração das espécies, agrupadas pela quantidade de carbono dos hidrocarbonetos e dos oxigenados, bem como a concentração de dióxido de carbono e de água.

Tabela 4.15 - Distribuição de produtos pelo tempo de reação – ZSM-5

Catalisador	ZSM-5			
Tempo [h:min]	0:30	1:00	1:30	2:00
C1-C4 [%]	57,89	30,98	20,31	4,15
C5-C8 [%]	6,59	12,01	13,99	9,76
C9-C18 [%]	20,86	16,54	5,55	15,84
Ac. Oleo [%]	0,00	6,48	26,03	45,30
Ac. Frag. [%]	0,00	0,12	0,76	5,69
R-O [%]	0,40	0,00	3,86	4,56
CO <sub>2</sub> [%]	3,33	25,00	21,68	6,22
H <sub>2</sub> O [%]	10,93	8,87	7,82	8,48
Seletividade Hi/Ox	212,50	9,02	1,30	0,54

Para o caso deste catalisador, é possível observar uma redução na seletividade dos produtos a hidrocarbonetos e uma maior seletividade aos ácidos orgânicos originados da decomposição dos triglicerídeos. Ao longo do tempo a concentração dos hidrocarbonetos da fração gasosa vai diminuindo. Observa-se que de 57% no primeiro período de 30 min, a concentração destes cai para 4%. O mesmo ocorre com a fração de hidrocarbonetos líquidos pesados (C9 a C18) em relação ao primeiro período, apresentando um aumento do terceiro para o quarto período. Pode-se observar um aumento na quantidade de hidrocarbonetos líquidos leves (C5 a C8), isso se dá, pois esse catalisador manteve sua seletividade aos hidrocarbonetos, quando comparado com os outros catalisadores.

Observa-se também que a ocorrência da decomposição dos ácidos orgânicos em ácidos com menor cadeia carbônica, reduzindo de 16 a 18 carbonos para de 7, 8, 10, 11, 12, 14 e 15 carbonos em sua cadeia. Esses efeitos de redução da atividade e inversão da seletividade são causados pela desativação dos sítios ativos, principalmente pela deposição de coque ao longo do tempo de reação.

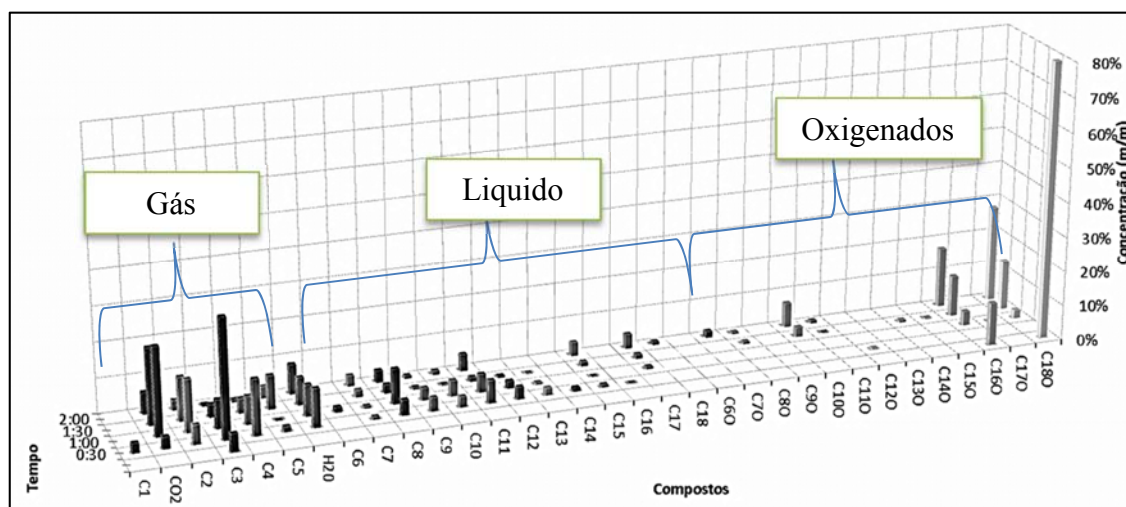


Figura 4.14 – Distribuição de produtos em função do tempo de reação, sobre ZSM-5

Ao se acompanhar tanto a concentração de água quanto a de dióxido de carbono ao longo do tempo, é possível observar uma redução na quantidade da primeira e um aumento da quantidade do segundo ao longo do tempo. Já nos primeiros 30min observa-se a inversão da quantidade dessas espécies, uma em relação à outra. Isso se dá, devido à desativação parcial dos sítios, o que leva a uma diminuição da quantidade de ácidos orgânicos que foram reduzidos no meio rico em hidrogênio e um aumento da quantidade de ácidos que são descarboxilados, gerando dióxido de carbono.

O efeito da inversão da seletividade quanto a hidrocarbonetos e compostos oxigenados é visível na figura 4.15. É possível observar, também, o aumento da concentração de dióxido de carbono e a diminuição da concentração de água.

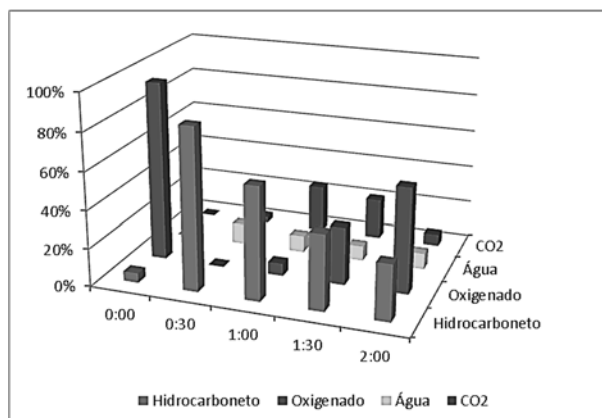


Figura 4.15 – Distribuição dos grupos de produtos pelo tempo de reação, sobre ZSM-5

Ao longo do tempo de reação a distribuição dos produtos sofre uma modificação drástica, o que pode ter origem na deposição de coque. Esse efeito é observado pela da modificação da forma e dos grupos funcionais das moléculas encontradas no produto.

Os dados da tabela 4.16 foram extraídos da tabela 4.15 juntando-se as diferentes classes de moléculas no produto líquido, independente do número de átomos de carbono.

Tabela 4.16 - Distribuição de produto na fase líquida em função do tempo, sobre ZSM-5

Tempo	0:30	1:00	1:30	2:00
<b>Aromáticos</b>	25,95%	27,05%	2,72%	3,58%
<b>Cíclicos</b>	0,00%	0,30%	1,39%	1,68%
<b>Alifáticos</b>	0,00%	1,20%	5,95%	17,04%
<b>Ácidos</b>	0,00%	6,60%	26,79%	50,99%
<b>R-O</b>	0,40%	0,00%	3,86%	4,56%

É possível observar a elevada concentração de compostos aromáticos no produto para os 30min iniciais (tabela 4.16). Esse efeito se deve à elevada capacidade de desidrogenação que os sítios ácidos têm, fazendo com que as moléculas se insaturem, procurando se estabilizar se tornam cíclicas, e se continuam a serem desidrogenadas essas se tornam aromáticas. Esse efeito é diminuído conforme o tempo ao qual o catalisador é

exposto e a reação progride. Observando o aumento da concentração de hidrocarbonetos cíclicos percebe-se que a capacidade de desidrogenação diminui com o tempo. Observa-se esse efeito também pelo aumento da concentração dos hidrocarbonetos alifáticos, uma vez que estes não são encontrados no produto quando a atividade do catalisador é máxima, no início da reação.

Outro efeito a se observar é a alteração da capacidade de desoxigenação dos compostos ácidos do óleo. Como comentado anteriormente, com a diminuição da atividade a desoxigenação dos ácidos em hidrocarbonetos muda de via, passando de hidrodessoxigenação para a descarboxilação. O aumento da concentração dos ácidos pode ter origem na obstrução dos sítios ácidos, diminuindo a capacidade de desoxigenação. Observa-se também que há um aumento na concentração de compostos parcialmente desoxigenados (R-O), que apresentam apenas um oxigênio na estrutura, sob a forma de álcoois e acetonas. Isso se dá pela desoxigenação parcial dos ácidos, que era completa quando o catalisador era ativo.

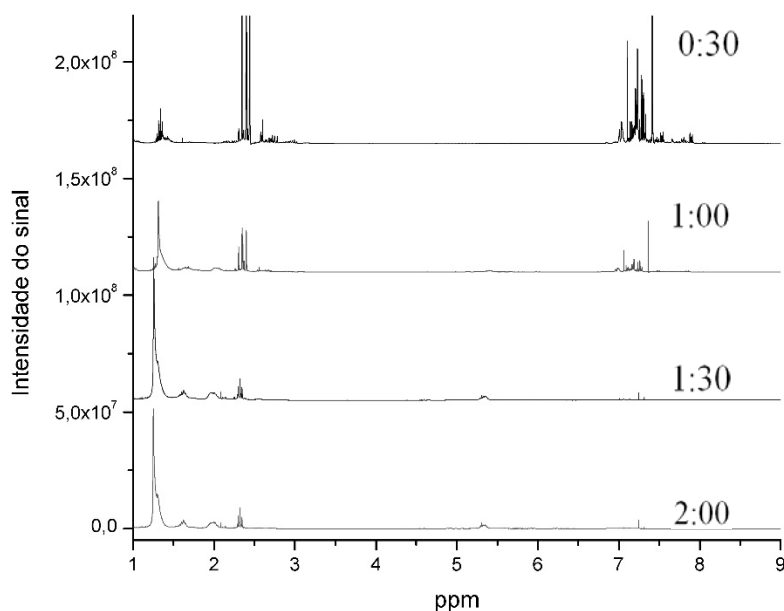


Figura 4.16 – Espectro de ressonância magnética de  $^1\text{H}$  do produto 2:00 líquido para ZSM-5

O efeito do tempo sobre a distribuição de produtos do processo realizado com o catalisador ZSM-5 mostrou que a quantidade de triglicédeos nos produtos é ínfima,

indicando uma elevada decomposição dos triglicerídeos, conforme o indicado na figura 4.16. Comentar que a análise do espectro de RMN de H levou aos dados da tabela 4.17.

Integrando a área dos picos dos espectros nas regiões indicadas pela tabela 3.5 e somando-se as quantidades dos grupos de hidrogênios correspondentes foi possível construir a tabela 4.17 que indica a quantidade de hidrogênio de cada grupo de moléculas orgânicas.

Tabela 4.17 – Distribuição dos átomos de hidrogênio no produto líquido para ZSM-5

<b>Hidrogênio Total</b>	<b>Tempo</b>			
	00:30	01:00	01:30	02:00
<b>Aromáticos</b>	74,32%	24,99%	5,21%	3,49%
<b>Insaturações</b>	6,65%	12,68%	14,99%	14,78%
<b>Glicerídeos</b>	0,00%	0,32%	0,77%	0,58%
<b>Carboxílicos</b>	8,56%	15,05%	15,24%	14,16%
<b>Saturações</b>	10,47%	46,96%	63,79%	67,00%

Observa-se que, ao longo do tempo de reação, a distribuição dos produtos se modifica evidentemente. A quantidade de hidrogênio aromático diminui com o tempo provavelmente pela obstrução dos sítios ácidos em função da formação de coque. Essa desativação parcial também promove um aumento na quantidade de ácidos graxos, responsável pelo hidrogênio insaturado, saturado e carboxílico.

O hidrogênio de moléculas de glicerídeos representa as moléculas de triglicerídeos ainda presentes no produto final, ou seja, que não foram convertidas. Assim tem-se uma redução na decomposição dos triglicerídeos ao longo do tempo de reação, devido à formação de coque.

#### 4.3.2.2 Variação da Distribuição dos Produtos Sobre o Catalisador USY

A tabela 4.18 apresenta os valores das quantidades de produtos do processo de craqueamento realizado com o catalisador USY. Esses valores são representados no gráfico da figura 4.17.



Tabela 4.18 - Distribuição de produtos pelo tempo de reação – USY

Catalisador	USY				
	Tempo [h:min]	0:30	1:00	1:30	2:00
C1-C4 [%]		45,28	14,82	6,56	4,02
C5-C8 [%]		21,73	11,05	2,04	0,79
C9-C18 [%]		14,21	5,76	4,73	2,59
Ac. Oleo [%]		3,54	41,18	63,61	73,95
Ac. Frag. [%]		0,30	9,99	13,88	12,46
R-O [%]		0,00	0,53	0,00	0,00
CO <sub>2</sub> [%]		5,40	6,84	3,23	1,50
H <sub>2</sub> O [%]		9,54	9,83	5,95	4,70
Seletividade Hi/Ox		21,12	0,61	0,17	0,09

Sobre o catalisador USY, observa-se uma maior seletividade a hidrocarbonetos gasosos, em especial os com quatro átomos de carbono (C4) em sua cadeia. Observa-se que o processo alcançou uma elevada seletividade à água em relação ao dióxido de carbono. Isso indica uma preferência pelo processo de hidrodesoxigenação dos ácidos no primeiro período de reação. Nos períodos seguintes, tanto a concentração de água como a de dióxido de carbono diminuem, indicando uma diminuição na seletividade na desoxigenação.

A diminuição na atividade do catalisador pode ser observada pela intensa modificação do perfil dos produtos do primeiro período em relação aos dos períodos seguintes. Observa-se uma brusca diminuição na quantidade de gás no produto, bem como a diminuição da produção das espécies inclusas no grupo C4.

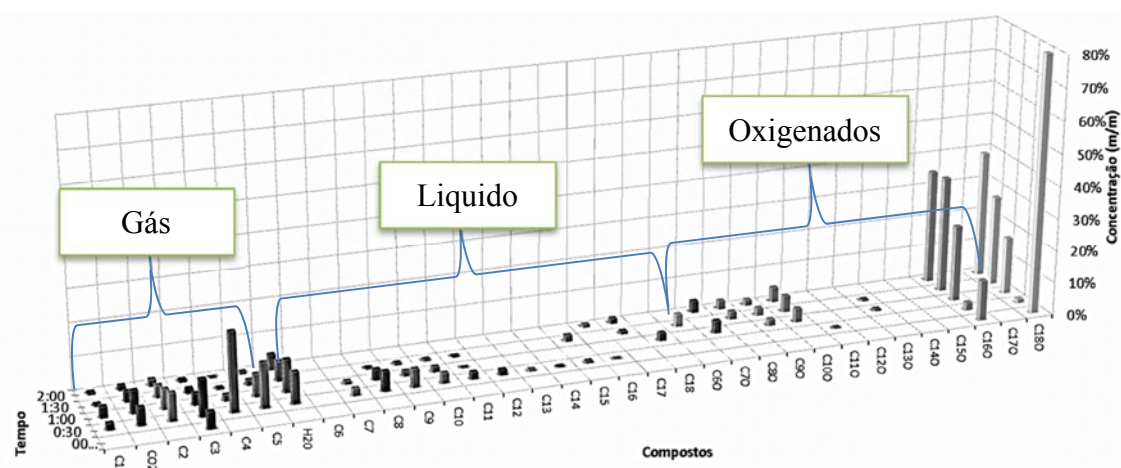


Figura 4.17 - Distribuição de produtos em função do tempo de reação, sobre USY

Na figura 4.18 observa-se a modificação dos componentes do produto pela inversão da seletividade do primeiro para o segundo período de reação, onde a concentração de hidrocarbonetos passa de maior que a de oxigenados, para menor que esta.

Isso indica uma desativação parcial dos sítios ácidos responsáveis pela remoção dos heteroátomos de oxigênio das moléculas, que se intensifica ao longo do tempo de reação ao qual o leito fica exposto. Neste catalisador a desativação é intensa.

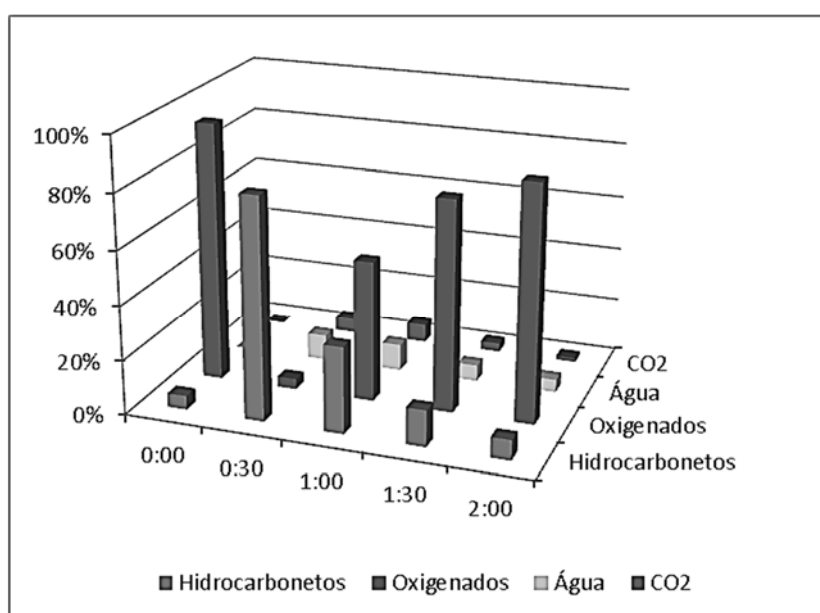


Figura 4.18– Distribuição dos grupos de produtos pelo tempo de reação, sobre USY

A modificação da seletividade e da atividade do catalisador é também observada na tabela 4.19 onde está exposto o perfil de concentração das espécies químicas no produto líquido. Observa-se uma modificação da quantidade de grupos aromáticos durante os dois primeiros períodos, de 21,53% para 1,69%, e um aumento dos grupos alifáticos de 0,74% para 6,76%. Os principais responsáveis pela desidrogenação dos compostos, que leva à aromatização, são os sítios ácidos; uma vez que estes são desativados, haverá menos aromatizações.

Tabela 4.19 - Distribuição de produto na fase líquida em função do tempo, sobre USY

<b>Tempo</b>	<b>0:30</b>	<b>1:00</b>	<b>1:30</b>	<b>2:00</b>
<b>Aromáticos</b>	21,53%	1,69%	1,07%	0,00%
<b>Cíclicos</b>	0,17%	1,57%	0,00%	0,00%
<b>Alifáticos</b>	0,74%	6,76%	4,09%	2,59%
<b>Ácidos</b>	3,85%	51,17%	77,49%	86,41%
<b>R-O</b>	0,00%	0,53%	0,00%	0,00%

A zeólita Y ultraestabilizada (USY) se mostrou eficiente no processo de craqueamento quando sua atividade ainda era elevada. Isso indica que esse é um excelente catalisador para o processo de craqueamento que utiliza o leito fluidizado com reciclo de catalisador, após sua regeneração, principalmente se o objetivo for uma produção de hidrocarbonetos gasosos e de gasolina.

#### 4.3.2.3 Variação da Distribuição dos Produtos Sobre o Catalisador de FCC

A tabela 4.20 apresenta os valores encontrados para as quantidades de produtos no processo de craqueamento realizado com o catalisador FCC. Esses valores são representados no gráfico da figura 4.19.

Tabela 4.20 - Distribuição dos produtos ao longo do tempo - FCC

<b>Catalisador</b>	<b>FCC</b>			
<b>Tempo [h:min]</b>	<b>00:30</b>	<b>01:00</b>	<b>01:30</b>	<b>02:00</b>
<b>C1-C4 [%]</b>	31,89	16,80	13,03	4,75
<b>C5-C8 [%]</b>	16,86	14,68	10,55	10,54
<b>C9-C18 [%]</b>	19,49	16,48	5,81	3,86
<b>Ac. Óleo [%]</b>	1,30	16,95	39,67	45,08
<b>Ac. Frag. [%]</b>	1,58	15,06	16,68	25,73
<b>R-O [%]</b>	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>CO<sub>2</sub> [%]</b>	19,62	12,68	8,66	5,22
<b>H<sub>2</sub>O [%]</b>	9,26	7,35	5,60	4,82
<b>Seletividade Hi/Ox</b>	23,67	1,50	0,52	0,27

O catalisador utilizado no processo FCC de craqueamento de petróleo apresentou uma elevada seletividade a hidrocarbonetos, mostrando assim uma grande desoxigenação dos compostos orgânicos do óleo vegetal. Na tabela 4.20 observa-se que essa desoxigenação ocorreu principalmente pela reação de descarboxilação através da produção de dióxido de carbono, que é elevada ainda no primeiro período de reação. Observa-se que nesse catalisador a seletividade foi maior aos hidrocarbonetos na faixa do gás e dos líquidos pesados.

A figura 4.19 mostra que a produção de hidrocarbonetos gasosos no primeiro período de reação, sobre o catalisador de FCC, ficou concentrada nos hidrocarbonetos com três e quatro carbonos ( $C_3$  e  $C_4$ ). Já para os hidrocarbonetos líquidos leves o que se observa é que estes são principalmente formado por grupos de hidrocarbonetos com oito e nove carbonos em sua cadeia ( $C_8$  e  $C_9$ ) com diferentes formas, principalmente aromáticos.

Acompanhando a reação ao longo do tempo observa-se que a produção de hidrocarbonetos diminui e é substituída pela produção de ácidos orgânicos. Isso se deve à desativação do catalisador. A concentração de ácidos com cadeia menor que a dos presentes nos triglicerídeos do óleo de soja aumenta. Isso mostra que os ácidos maiores tendem a sofrer fragmentação térmica, e esse aumento na concentração ao longo do tempo se deve à inibição da desoxigenação dos ácidos do óleo e os mesmos vêm a se fragmentar nessa temperatura.

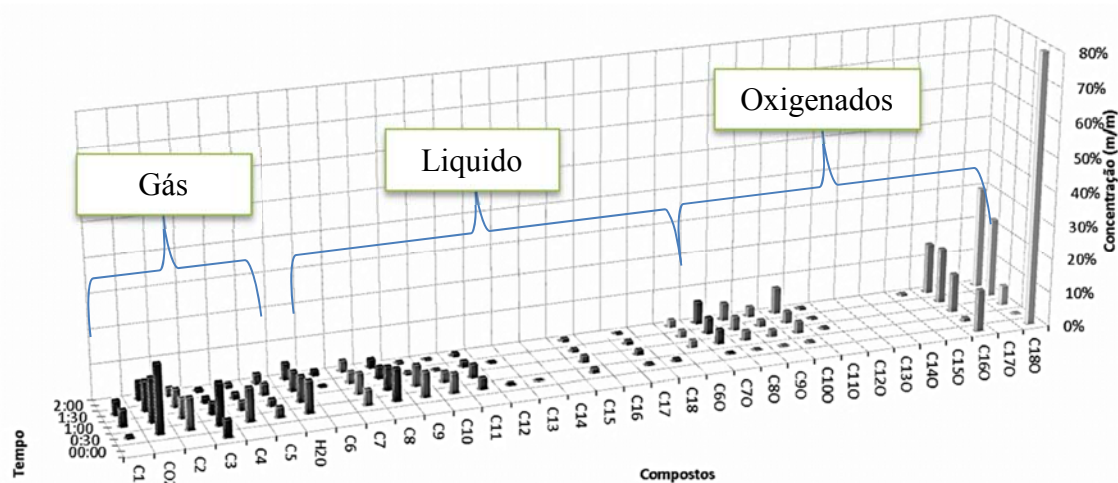


Figura 4.19 - Distribuição de produtos em função do tempo de reação, sobre FCC

A inibição dos sítios ácidos pela formação de coque faz com que a quantidade de dióxido de carbono gerada seja reduzida ao longo do tempo de reação, o mesmo acontece

com a água. Isso ocorre porque a desoxigenação dos compostos do óleo diminui com o progresso da reação, como mostra a figura 4.20.

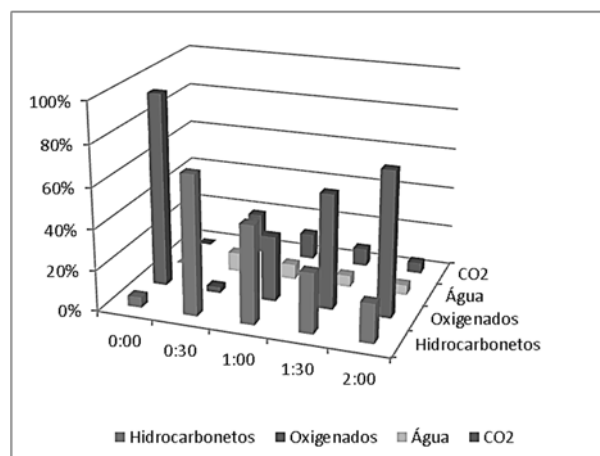


Figura 4.20– Distribuição dos grupos de produtos pelo tempo de reação, sobre FCC

A modificação da forma dos hidrocarbonetos gerados ao longo da reação revela o que acontece com o catalisador. O principal responsável pela formação de compostos aromáticos é o processo de desidrogenação, e este é promovido pelos sítios ácidos do catalisador. A tabela 4.21 mostra que a concentração dos compostos aromáticos diminui com o tempo de reação, indicando uma inibição dos sítios ácidos. Há também um aumento na concentração de hidrocarbonetos alifáticos do primeiro para o segundo período de reação, indicando que os hidrocarbonetos gerados já não sofrem tanta desidrogenação quanto antes, devido à inibição dos ácidos.

Tabela 4.21 - Distribuição de grupos funcionais no produto líquido, catalisador FCC

<b>Tempo</b>	<b>0:30</b>	<b>1:00</b>	<b>1:30</b>	<b>2:00</b>
<b>Aromáticos</b>	27,35%	9,95%	2,51%	0,92%
<b>Cíclicos</b>	0,68%	1,38%	0,00%	2,11%
<b>Alifáticos</b>	5,28%	17,78%	10,55%	8,53%
<b>Ácidos</b>	2,88%	32,01%	55,28%	69,18%
<b>R-O</b>	0,00%	0,00%	1,06%	1,63%

O aumento na quantidade de compostos cíclicos indica que a acidez resultante do processo de desativação proporciona uma capacidade limitada de desidrogenação, uma vez que é capaz de formar hidrocarbonetos cíclicos, mas não de aromatizá-los. A presença

cada vez maior de ácidos orgânicos indica a mudança de seletividade do catalisador pela inibição dos sítios ácidos que eram capazes de promover a desoxigenação por descarboxilação dos mesmos.

#### 4.3.2.4 Variação da Distribuição dos Produtos Sobre a Zeólita NaY

A tabela 4.22 apresenta os valores das quantidades de produtos do processo de craqueamento realizado sobre o catalisador NaY. Esses valores são representados no gráfico da figura 4.21.

O catalisador NaY foi bastante seletivo a hidrocarbonetos, principalmente líquidos pesados, no primeiro período de reação, tabela 4.22. Essa formação de hidrocarbonetos ocorreu principalmente pelo ataque do hidrogênio ao grupo carboxila dos compostos ácidos, o que é indicado pela elevada produção de água no primeiro período e uma maior produção de água em relação ao dióxido de carbono nos períodos seguintes. A presença de grande quantidade de compostos oxigenados não ácidos indica que a capacidade de desoxigenação dos sítios foi limitada, com remoção parcial do oxigênio das moléculas; isso pode ter origem na baixa acidez que este catalisador apresenta.

Tabela 4.22 - Distribuição dos produtos ao longo do tempo, catalisador NaY

Catalisador	NaY			
	00:30	01:00	01:30	02:00
<b>Tempo [h:min]</b>	00:30	01:00	01:30	02:00
<b>C1-C4 [%]</b>	20,6	10,45	12,06	3,29
<b>C5-C8 [%]</b>	8,59	18,6	4,22	3,33
<b>C9-C18 [%]</b>	31,39	12,71	0,63	0,74
<b>Ac. Oleo [%]</b>	1,97	26,27	62,78	80,82
<b>Ac. Frag. [%]</b>	2,56	17,33	6,91	6,89
<b>R-O [%]</b>	7,37	0,00	0,00	0,00
<b>CO<sub>2</sub> [%]</b>	9,21	5,33	5,56	1,04
<b>H<sub>2</sub>O [%]</b>	18,3	9,3	7,84	3,89
<b>Seletividade Hi/Ox</b>	5,36	0,96	0,24	0,08

Na figura 4.21 é possível observar a quantidade de carbono das espécies produzidas durante o craqueamento. A baixa acidez da zeólita NaY não foi capaz de

craquear todos os compostos produzidos pela desoxigenação dos ácidos. Isso se observa pela elevada concentração de compostos com mais de quinze carbonos em sua estrutura.

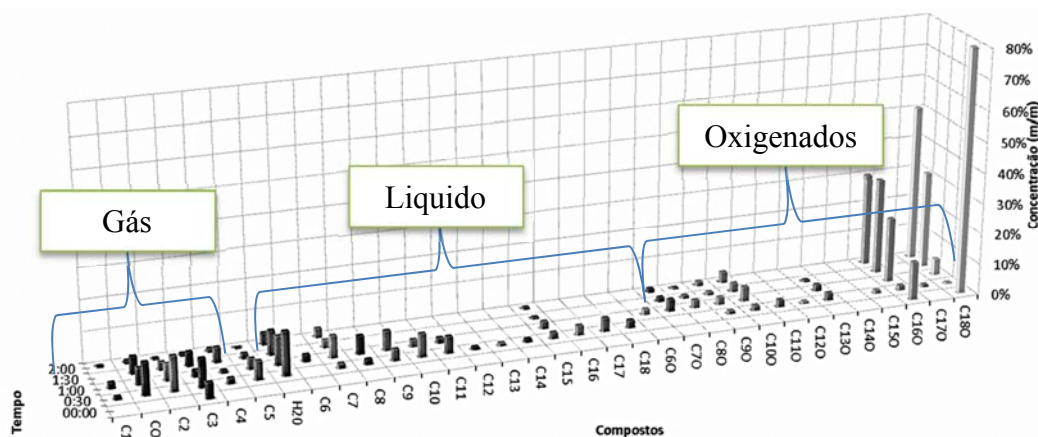


Figura 4.21 - Distribuição de produtos em função do tempo de reação, sobre NaY

Os principais compostos formados pela desoxigenação do óleo têm dezesseis e dezoito carbonos. O processo de descarboxilação reduz a quantidade de carbonos dessa cadeia já que um deles é liberado junto com átomos de oxigênio na forma de dióxido, o que nesse processo é representado pelos compostos com dezessete e quinze carbonos. Os compostos produzidos pelo ataque com hidrogênio não perdem um carbono e mantêm o tamanho de suas cadeias como é possível observar pela concentração de hidrocarbonetos com dezesseis e dezoito carbonos. Esses hidrocarbonetos, após terem sido produzidos pela desoxigenação dos ácidos do óleo, só foram capazes de manterem suas estruturas pela reduzida capacidade de craqueamento que esse catalisador apresentou, devido à sua reduzida acidez. Isso faz esse catalisador especialmente adequado para produção de hidrocarbonetos na faixa do querosene e diesel em um baixo tempo de residência.

A inversão da seletividade quanto a hidrocarbonetos fica evidente na figura 4.22. O aumento da quantidade de oxigenados é acompanhado pela diminuição da quantidade de água e de dióxido de carbono produzidos. Isso indica que o processo de desoxigenação, tanto por descarboxilação quanto por hidrodessoxigenação, é reduzido com o tempo de reação.

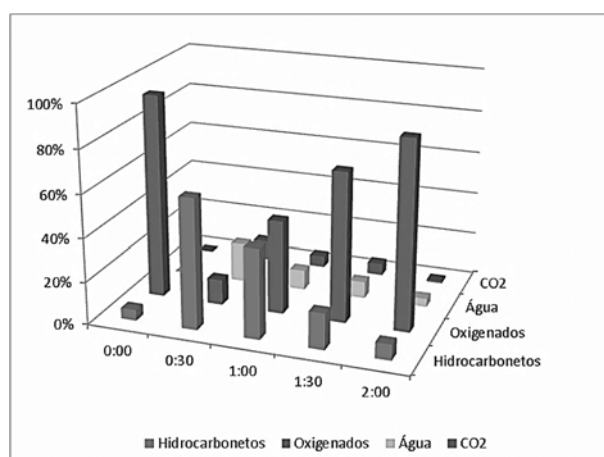


Figura 4.22– Distribuição dos grupos de produtos pelo tempo de reação, sobre NaY

Separando os compostos do produto líquido pela forma e grupo funcional pode-se observar a mudança do perfil do produto ao longo do tempo de reação, na tabela 4.23. A quantidade de hidrocarbonetos aromáticos que foi produzida foi maior no primeiro período de reação diminuiu nos períodos seguintes.

A quantidade de hidrocarbonetos alifáticos aumentou do primeiro para o segundo período de reação. Isso provavelmente tenha ocorrido devido à baixa acidez da zeólita NaY, que apesar de ter uma boa capacidade de desoxigenação, por ter uma baixa acidez não teve o mesmo desempenho na desidrogenação dos compostos. A desativação do primeiro para o segundo período modificou o perfil dos hidrocarbonetos de forma que os que foram produzidos se mantiveram alifáticos.

A desoxigenação diminuiu consideravelmente ao longo do tempo. A desativação dos sítios ácidos faz com que a capacidade tanto de craqueamento quanto de desoxigenação diminua com a deposição de coque no catalisador.

Tabela 4.23 - Distribuição de produto na fase líquida em função do tempo, sobre NaY

<b>Tempo [h:min]</b>	<b>0:30</b>	<b>1:00</b>	<b>1:30</b>	<b>2:00</b>
<b>Aromáticos</b>	15.84%	4.10%	0.00%	0.00%
<b>Cíclicos</b>	3.20%	2.91%	0.00%	0.00%
<b>Alifáticos</b>	15.60%	20.83%	3.12%	3.75%
<b>Ácidos</b>	4.53%	43.60%	69.69%	87.71%
<b>R-O</b>	7.37%	0.00%	0.00%	0.00%



### 4.3.3 Efeito da variação da temperatura de reação

Na tabela 4.24 é possível se observar a diferença do produto do craqueamento realizado em diferentes temperaturas e ao longo do tempo, sobre o catalisador USY. Nota-se uma alteração na seletividade para os hidrocarbonetos logo no primeiro período de reação (30min), nas diferentes temperaturas. Nota-se uma menor atividade do processo de hidrodesoxigenação, o que se observa pela produção de dióxido de carbono. A 450°C a produção deste é pouco expressiva, indicando que os ácidos são reduzidos preferencialmente à descarboxilação. À temperatura mais baixa há um grande aumento na produção de CO<sub>2</sub> e uma diminuição na produção de água, isso indica que o processo a uma menor temperatura tem menor capacidade de hidrodesoxigenação dos ácidos orgânicos em hidrocarbonetos. A redução da temperatura também levou a uma desativação mais rápida.

Tabela 4.24 – Produtos do craqueamento sobre USY a 450°C e 400°C

Temperatura	450°C				400°C				
	Tempo	00:30	01:00	01:30	02:00	00:30	01:00	01:30	02:00
C1-C4 [%]		45,28	14,82	6,56	4,02	34,64	17,34	9,67	3,81
C5-C8 [%]		21,73	11,05	2,04	0,79	18,49	7,35	5,32	5,79
C9-C18 [%]		14,21	5,76	4,73	2,59	16,55	4,10	0,00	0,36
Ac. Oleo [%]		3,54	41,18	63,61	73,95	1,41	34,41	58,02	60,86
Ac. Frag. [%]		0,30	9,99	13,88	12,46	0,35	17,72	16,67	21,46
R-O [%]		0,00	0,53	0,00	0,00	0,00	0,38	0,00	0,38
CO <sub>2</sub> [%]		5,40	6,84	3,23	1,50	21,32	13,09	6,42	4,19
H <sub>2</sub> O [%]		9,54	9,83	5,95	4,70	7,25	5,61	3,89	3,16
Seletividade Hi/Ox		21,12	0,61	0,17	0,09	39,48	0,55	0,20	0,12

No primeiro período de reação se observa também uma menor seletividade a hidrocarbonetos leves quando se diminui a temperatura, o que indica uma menor capacidade de craqueamento dos compostos desoxigenados em relação à maior temperatura. Há, por consequência, um aumento na quantidade de hidrocarbonetos líquidos pesados, uma vez que esses mantêm sua estrutura devido a uma diminuição da energia térmica no processo, dificultando a sua fragmentação.

Neste contexto de comparação entre diferentes temperaturas, é necessário observar os grupos funcionais dos hidrocarbonetos líquidos dos produtos. A tabela 4.25

apresenta a distribuição desses grupos ao longo do tempo de reação nas temperaturas empregadas. Por ter produzido uma maior quantidade de hidrocarbonetos líquidos, a quantidade dos grupos é maior a uma temperatura reduzida. A seletividade quanto aos ácidos é diferente apenas no primeiro período de reação pois, após este, a quantidade de ácido no produto é semelhante em ambas as temperaturas. Através da tabela 4.25, observa-se que a uma temperatura mais baixa os ácidos do óleo sofrem uma maior fragmentação do que a uma maior temperatura.

Também se observa na tabela 4.25 que a 400 °C a quantidade de aromáticos no produto foi maior que a 450 °C nos dois primeiros períodos de reação. Esse aumento na fração de aromáticos a uma temperatura mais baixa foi prevista por Sadrameli e Green (2007) em sua análise da pirólise de óleo de canola.

Tabela 4.25 - Distribuição de produto na fase líquida em função do tempo sobre USY a 400°C e 450°C

Temperatura	450°C				400°C				
	Tempo	00:30	01:00	01:30	02:00	00:30	01:00	01:30	02:00
<b>Aromáticos [%]</b>		21.53	1.69	1.07	0.00	31.91	6.72	0.27	0.37
<b>Cíclicos [%]</b>		0.17	1.57	0.00	0.00	2.05	0.30	0.00	0.68
<b>Alifáticos [%]</b>		0.74	6.76	4.09	2.59	1.77	2.94	2.72	2.94
<b>Ácidos [%]</b>		3.85	51.17	77.49	86.41	1.99	55.63	77.57	84.77
<b>R-O [%]</b>		0.00	0.53	0.00	0.00	0.00	0.40	0.00	0.39

#### 4.3.4 Catalisadores Baseados em Zeólitas Protônicas

A troca iônica com amônia, a qual as zeólitas NaY e ZSM-5 foram submetidas gerando as formas protônicas HY e HZSM-5 após calcinação, modificou consideravelmente o perfil de sítios ácidos das mesmas. Isso influenciou no desempenho das mesmas como catalisadores do processo de craqueamento, modificando consideravelmente o perfil de produtos.

Para o efeito de comparação dos catalisadores foram realizados testes de craqueamento nas mesmas condições dos experimentos anteriores a 450°C.

#### 4.3.4.1 Distribuição de Produto Formados Sobre ZSM-5 e HZSM-5

No caso da zeólita ZSM-5 o tratamento por troca iônica foi muito efetivo. O aumento de 54% de sítios ácidos fortes, tabela 4.7, foi capaz de promover uma manutenção da atividade encontrada no primeiro período de reação, nos dois períodos seguintes, observa-se uma queda brusca da atividade apenas no quarto período de reação, confirmando que os sítios ácidos fracos são os que primeiro se desativam.

Como se pode acompanhar na tabela 4.26, com o catalisador sem a troca iônica por amônia, a seletividade a hidrocarbonetos se manteve maior que a oxigenados nos três primeiros períodos de reação, porém nos períodos posteriores ao primeiro, o que se observou foi uma grande quantidade de dióxido de carbono sendo produzido, o que indica uma perda energética no processo. Com o catalisador que sofreu troca iônica a modificação ácida promoveu uma maior seletividade a hidrocarbonetos originados do processo de hidrodesoxigenação e não por descarboxilação, uma vez que esse processo mantém um carbono na cadeia da molécula, fazendo com que não haja perda de carbono por descarboxilação.

Tabela 4.26–Produto do craqueamento em função do tempo, sobre ZSM-5 e HZSM-5

<b>Catalisador</b>	<b>ZSM-5</b>				<b>HZSM-5</b>			
<b>Tempo</b>	00:30	01:00	01:30	02:00	00:30	01:00	01:30	02:00
<b>C1-C4 [%]</b>	57,89	30,98	20,31	4,15	60,56	41,27	26,80	6,70
<b>C5-C8 [%]</b>	6,59	12,01	13,99	9,76	20,83	29,84	39,99	27,28
<b>C9-C18 [%]</b>	20,86	16,54	5,55	15,84	7,58	15,38	17,08	17,39
<b>Ac. Oleo [%]</b>	0,00	6,48	26,03	45,30	0,00	0,00	0,11	26,33
<b>Ac. Frag. [%]</b>	0,00	0,12	0,76	5,69	0,00	0,00	0,29	12,49
<b>R-O [%]</b>	0,40	0,00	3,86	4,56	0,00	0,12	0,29	1,72
<b>CO2 [%]</b>	3,33	25,00	21,68	6,22	4,50	5,06	8,36	3,00
<b>H2O [%]</b>	10,93	8,87	7,82	8,48	6,53	8,45	7,45	5,09
<b>Seletividade Hi/Ox</b>	212,50	9,02	1,30	0,54	Máxima	1954,74	253,56	1,27

O aumento da força ácida desse catalisador fez com que a distribuição de produtos fosse modificada. No primeiro período da ZSM-5 pode-se observar que a quantidade de hidrocarbonetos gasosos produzida foi a maior, seguido dos líquidos pesados e depois dos líquidos leves. Já sobre a HZSM-5 a quantidade de gás produzido foi semelhante, enquanto que a quantidade de hidrocarbonetos líquidos leves foi maior que a dos pesados.

Isso indica que o aumento na acidez foi capaz de promover uma maior fragmentação dos componentes de maior cadeia para os de menor cadeia carbônica. Nesse período ainda, a quantidade de água produzida foi maior que a quantidade de dióxido de carbono, indicando uma preferência pela hidredesoxigenação em relação à descarboxilação.

No segundo período de reação, observa-se que sobre a ZSM-5 os processos de desoxigenação se tornaram menos efetivos, o que se observa pelo surgimento de ácidos orgânicos no produto líquido. Já para a HZSM-5 nesse período a desoxigenação ainda é quase completa, sendo que há apenas 0,12% de alguns compostos parcialmente desoxigenados. Quanto aos hidrocarbonetos líquidos pesados, nesse período a sua concentração no produto sofre um aumento; pela excessiva formação de aromáticos devido à grande capacidade de desidrogenação que os sítios ácidos têm, formando mais compostos naftênicos que no período anterior devido à aromatização.

O terceiro período de reação mostrou que a atividade do catalisador sem tratamento de troca iônica foi bastante reduzida. Isso é observado pelo aumento da concentração de ácidos orgânicos no produto. Isso não acontece com o catalisador que sofreu troca iônica; nesse período, a sua atividade ainda é alta uma vez que há uma maior seletividade a hidrocarbonetos. Nesse período, o catalisador trocado produziu muito mais hidrocarbonetos líquidos do que gasosos e foi mais seletivo aos leves. A produção de água ainda foi maior que a de dióxido de carbono.

No quarto período de reação, a atividade do catalisador ZSM-5 já é muito baixa e a seletividade a hidrocarbonetos é baixa. Sobre o catalisador ZSM-5 observa-se que apesar de a seletividade a hidrocarbonetos ser reduzida, os ácidos orgânicos que se apresentam no produto foram mais fragmentados. Isso indica que nesse período a troca proporcionou apenas uma desativação parcial dos sítios ácidos deste catalisador. Os hidrocarbonetos produzidos pelo catalisador trocado, nesse período, são muito mais líquidos do que gasosos.

A modificação na atividade do catalisador, proporcionada pela troca iônica, é também observada através da análise dos grupos funcionais e da forma dos produtos obtidos (tabela 4.27). No caso da zeólita ZSM-5, ao longo do tempo de reação, há a redução da concentração de aromáticos no produto, que é causada pela inibição dos sítios ácidos. Também se observa que a concentração de hidrocarbonetos alifáticos aumenta com o tempo de reação, indicando que o processo tem certa capacidade de fragmentar grandes moléculas, mas com a deposição de coque as moléculas menores não são tão

fragmentadas em gás ou desidrogenadas. O catalisador HZSM-5 já apresenta certa resistência à desativação e talvez à deposição de coque. Isso parece ocorrer já que a atividade de craqueamento, de desidrogenação e desoxigenação permanecem elevadas mesmo após o quarto período de reação. Esse efeito é observado pela elevada concentração de aromáticos em todos os produtos líquidos, bem como uma menor concentração de cíclicos e alifáticos.

Tabela 4.27 - Distribuição de grupos funcionais no produto líquido, sobre ZSM-5 e HZSM-5

Catalisador	ZSM-5				HZSM-5				
	Tempo	00:30	01:00	01:30	02:00	00:30	01:00	01:30	02:00
<b>Aromáticos [%]</b>		25,95	27,05	2,72	3,58	21,50	37,43	45,91	36,85
<b>Cíclicos [%]</b>		0,00	0,30	1,39	1,68	0,02	0,41	0,75	0,18
<b>Alifáticos [%]</b>		0,00	1,20	5,95	17,04	0,04	0,14	1,03	6,19
<b>Ácidos [%]</b>		0,00	6,60	26,79	50,99	0,00	0,00	0,19	38,82
<b>R-O [%]</b>		0,40	0,00	3,86	4,56	0,00	0,04	0,14	1,72

A troca iônica com amônio, realizada para o catalisador ZSM-5 mostrou-se bastante efetiva uma vez que proporcionou uma maior atividade e uma maior resistência à desativação no tempo de reação. A HZSM-5 foi capaz de craquear em um leito fixo durante 90 min de reação, o que supera a expectativa com os catalisadores típicos de craqueamento que vêm a se desativar em segundos, tornando-se pouco ativos nos trinta primeiros minutos de reação.

#### 4.3.4.2 Distribuição de Produto Formados Sobre NaY e HY

A troca iônica realizada sobre o catalisador NaY, a fim de aumentar a sua força ácida, foi bastante efetiva na modificação do perfil de sítios ácidos do catalisador. A zeólita em questão não possuía sítios ácidos fortes, mas após o tratamento veio a apresentar sítios dessa natureza, que mesmo em pequena quantidade, tabela 4.8, provocaram uma grande modificação na atividade do catalisador.

O processo de craqueamento realizado sobre a zeólita NaY mostrou que este catalisador foi efetivo na desoxigenação dos compostos do óleo vegetal. No primeiro

período de reação, observa-se uma elevada seletividade a hidrocarbonetos. Devido à baixa acidez dos sítios deste catalisador, as reações de fragmentação e a desidrogenação, durante o processo de craqueamento, não foram tão efetivas. Isso levou a uma elevada produção de hidrocarbonetos líquidos, leves e pesados, como se observa na tabela 4.28.

Tabela 4.28-Produto do craqueamento em função do tempo, sobre NaY e HY

Catalisador	NaY				HY			
	00:30	01:00	01:30	02:00	00:30	01:00	01:30	02:00
<b>Tempo</b>	00:30	01:00	01:30	02:00	00:30	01:00	01:30	02:00
<b>C1-C4 [%]</b>	21,46	10,45	12,06	3,29	48,36	7,79	6,43	1,66
<b>C5-C8 [%]</b>	8,81	18,60	4,22	3,33	21,54	20,05	7,28	5,08
<b>C9-C18 [%]</b>	31,39	12,71	0,63	0,74	7,53	14,77	5,31	5,73
<b>Ac. Oleo [%]</b>	1,97	26,27	62,78	80,82	0,03	27,67	48,54	56,50
<b>Ac. Frag. [%]</b>	2,56	17,33	6,91	6,89	0,00	13,16	21,31	26,07
<b>R-O</b>	7,37	0,00	0,00	0,00	0,10	2,10	1,76	1,54
<b>CO<sub>2</sub> [%]</b>	9,60	5,33	5,56	1,04	3,81	4,51	3,34	0,29
<b>H<sub>2</sub>O [%]</b>	16,84	9,30	7,84	3,89	18,64	9,95	6,04	3,12
<b>Seletividade Hi/Ox</b>	5,36	0,96	0,24	0,08	635,30	0,99	0,27	0,15

O tratamento de troca iônica com amônio melhorou o desempenho do catalisador. A seletividade aos hidrocarbonetos aumentou, assim como a fragmentação das moléculas, gerando mais produtos gasosos. A quantidade de hidrocarbonetos líquidos pesados diminuiu enquanto a dos leves aumentou, pois com uma maior acidez mais moléculas foram fragmentadas em moléculas menores. A quantidade de água gerada aumentou com a troca iônica, enquanto que a quantidade de dióxido de carbono diminuiu, indicando que o tratamento com amônio favoreceu ainda mais a reação de hidrodesoxigenação ao invés da de descarboxilação.

Ao longo do tempo ambos os catalisadores tiveram sua atividade reduzida pela formação de coque, porém esse efeito foi menos intenso sobre o catalisador submetido à troca iônica. Uma vez que o catalisador HY foi mais seletivo aos hidrocarbonetos gasosos, a quantidade de hidrocarbonetos líquidos produzidos pelo catalisador NaY foi maior, como se observa na tabela 4.29. Sendo assim, a quantidade de alifáticos, aromáticos e cíclicos produzidos no primeiro período foi maior sobre NaY. Já no segundo período de reação a quantidade de aromáticos produzidos por HY superou a do catalisador não

trocado, esse que nesse período tem sua atividade bastante reduzida e produz muito mais hidrocarbonetos alifáticos que aromáticos.

Tabela 4.29 - Distribuição de produto na fase líquida em função do tempo, sobre NaY e HY

Catalisador	Tempo	Aromáticos	Cíclicos	Alifáticos	Ácidos	R-O
NaY	00:30	15,84%	3,20%	15,60%	4,53%	7,37%
	01:00	4,10%	2,91%	20,83%	43,60%	0,00%
	01:30	0,00%	0,00%	3,12%	69,69%	0,00%
	02:00	0,00%	0,00%	3,75%	87,71%	0,00%
HY	00:30	12,10%	0,68%	0,76%	0,03%	0,10%
	01:00	15,33%	0,29%	9,12%	40,83%	2,10%
	01:30	2,24%	0,79%	7,68%	69,85%	1,76%
	02:00	1,72%	0,16%	8,74%	82,57%	1,54%

No primeiro período a quantidade de ácidos que ainda se encontram no produto é quase nula para o catalisador trocado, indicando que o aumento na força ácida promoveu a desoxigenação dos compostos.

A troca iônica com amônio promoveu uma melhora no desempenho do catalisador, promovendo uma maior seletividade a hidrocarbonetos, principalmente os gasosos, reduzindo a quantidade de compostos oxigenados para o primeiro período de reação.

#### 4.4 Formação de Coque Durante o Craqueamento

A formação de coque é uma característica do processo de craqueamento. Nos testes experimentais todos os catalisadores sofreram alteração em sua atividade, atribuída à formação de coque. A tabela 4.30 apresenta a quantidade de coque que cada catalisador produziu após 2 h de reação. Esses valores foram obtidos através da integração das curvas apresentadas nas figuras 4.23, 4.24, 4.25 e 4.26. O que se observa é que as quantidades variaram de acordo com cada catalisador.

Tabela 4.30 – Quantidade de coque produzido após 2h de reação

Catalisador	$mg_{coque}/g_{cat}$
NaY	138,84
HY	112,24
ZSM-5	140,25
HZSM-5	56,95
USY	73,18
FCC	70,79

Sobre o catalisador NaY, observa-se uma grande formação de coque apesar de este ser o catalisador com menor acidez e menor capacidade de formação de aromáticos, como naftênicos característicos do coque. Após a troca com amônio a quantidade de coque no catalisador sofreu uma pequena redução, indicando que um aumento na acidez pode reduzir a coqueificação das moléculas.

Como é possível observar na figura 4.23 os catalisadores apresentaram picos de oxidação em diferentes temperaturas. O aumento da força ácida dos sítios desse catalisador promoveu uma maior interação entre o coque e o catalisador, dificultando a sua combustão.

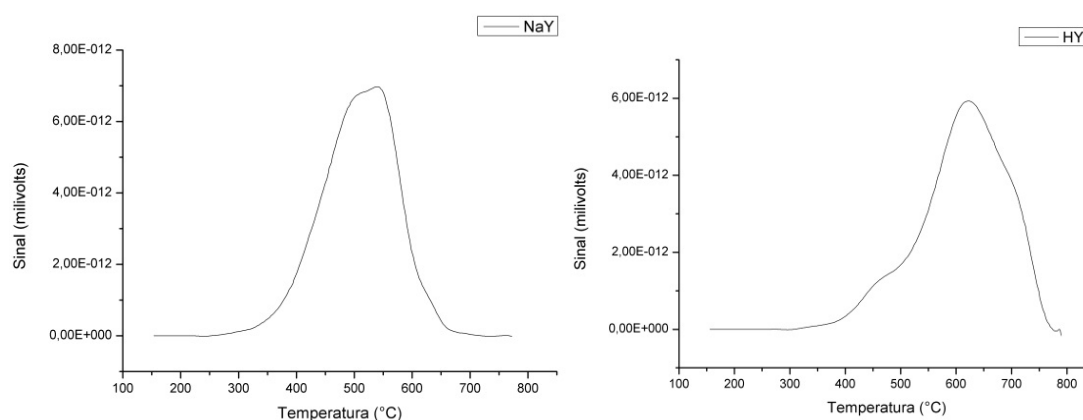


Figura 4.23 – Curvas de oxidação à temperatura programada, sobre NaY e HY

Sobre o catalisador ZSM-5, a quantidade de coque foi bastante expressiva. Esse catalisador possui elevada acidez, tanto de sítios ácidos fortes como de sítios ácidos fracos, e tem grande capacidade de formar moléculas aromáticas que possuem elevado ponto de ebulição e alguns vêm a ser sólidos à temperatura ambiente. O aumento da força



dos sítios ácidos fortes, após a troca com amônia, promoveu uma menor formação de coque. A figura 4.24 mostra que a combustão do coque ocorreu a temperaturas mais elevadas, com um pico de oxidação em torno de 600 °C para a ZSM-5, o que pode ter origem na força dos sítios ácidos desse material. Após a troca com amônio o que se observa é que há coque ainda mais difícil de oxidar, apresentando um pico além dos 600 °C. Isso pode ter ocorrido devido à forte interação com o catalisador, provavelmente por causa do aumento da força ácida desse catalisador.

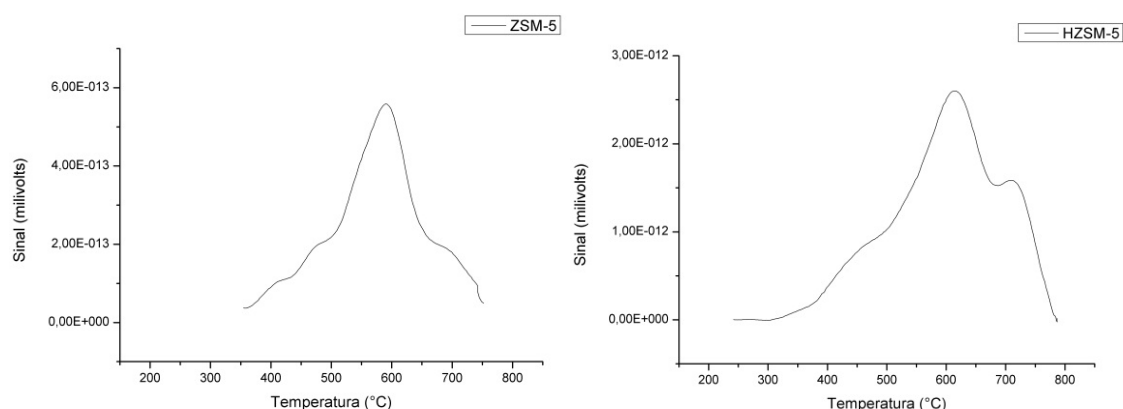


Figura 4.24 – Curvas de oxidação à temperatura programada, sobre ZSM-5 e HZSM-5

O catalisador USY apresentou pequena formação de coque. Apesar de este material ser muito parecido com os outros catalisadores NaY e HY, tanto em estrutura como em acidez, a quantidade formada foi menor. Isso pode ter origem na menor quantidade de alumínio na estrutura desse material. O tratamento ao qual esse catalisador foi submetido, diminuiu a razão Si/Al de sua rede cristalina, podendo ter influenciado na coqueificação sobre esse catalisador. No caso do catalisador USY, observa-se na figura 4.25 que o pico de oxidação ocorreu a 650 °C, indicando que o coque formado está fortemente aderido ao catalisador.

A elevada temperatura de decomposição de coque está relacionada com a formação de compostos aromáticos durante o processo catalítico, como é mostrado por Bertero *et al.* (2013), uma vez que esses são os principais componentes dos hidrocarbonetos do coque. Os resultados indicam que o aumento da acidez pelo tratamento de troca com amônia, aumentou a quantidade de aromáticos formados e a temperatura do pico de oxidação também aumentou.

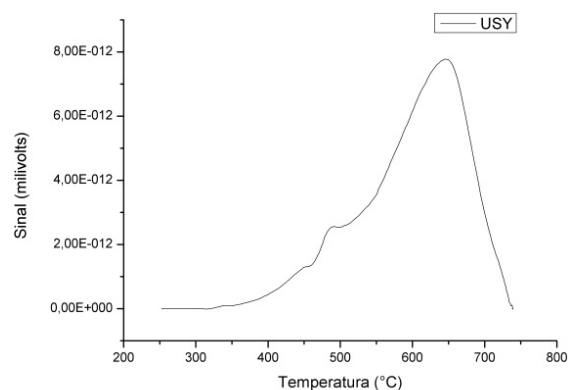


Figura 4.25- Curva de oxidação à temperatura programada, catalisador USY

O catalisador FCC foi um dos que apresentaram a menor formação de coque. Essa característica pode ter origem nos promotores que são inseridos na estrutura desse material para torná-lo próprio ao processo de craqueamento. Esses componentes como terras raras, aglomerantes e carga podem ter a capacidade de diminuir a formação do coque. A figura 4.26 mostra que o sólido carbonáceo formado apresentou um pico de oxidação em 620 °C, essa temperatura mostra que o material oxidado é coque, e a ausência de picos a temperaturas mais baixas indica que não há hidrocarbonetos líquidos ou triglicerídeos remanescentes nos poros do catalisador.

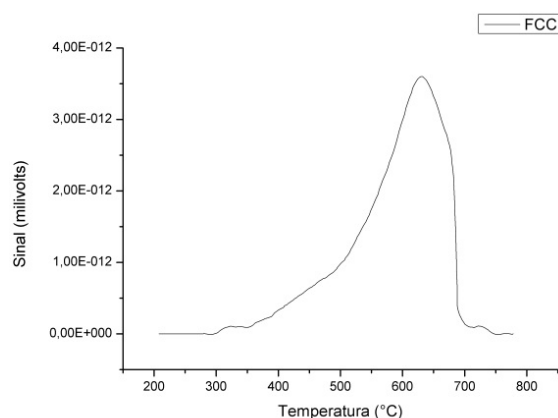


Figura 4.26 – Curva de oxidação à temperatura programada, catalisador FCC

O coque formado pôde ser removido através de oxidação com oxigênio diluído em argônio e esse resultado indica que a regeneração do catalisador poderá ser feita através da oxidação da matéria carbonácea que está aderida na superfície do material,

podendo assim o catalisador ser reutilizado. No caso dos catalisadores faujasíticos e os de ZSM-5, observa-se uma grande diferença de coque formado. Isso pode ter origem na presença de sítios ácidos fortes no segundo tipo. Como encontrado por Doronin *et al.* (2012), o catalisador HZSM-5 foi capaz de produzir menos coque que o catalisador HY durante o processo de craqueamento de óleo de girassol.

## 5 CONCLUSÕES

O craqueamento de triglicerídeos mostrou-se um processo viável para a produção de combustíveis renováveis, sejam eles: gasosos ou líquidos, leves ou pesados. A desoxigenação dos compostos do óleo foi efetiva, seja pela descarboxilação ou pela hidredesoxigenação dos ácidos livres. A degradação dos triglicerídeos, sobre o catalisador ZSM-5, foi total no primeiro período de reação.

A troca iônica modificou a força ácida dos catalisadores tratados. Após a calcinação, os mesmos se tornaram mais ácidos. No caso da NaY, observou-se o surgimento de sítios que adsorveram fortemente a amônia durante o teste de dessorção, indicando que alguns sítios, apesar da baixa razão silício/alumínio, tornaram-se sítios fortes. Para a ZSM-5, houve um grande aumento da quantidade de sítios ácidos fortes, o que modificou a atividade do catalisador.

A característica que mais influenciou o processo de craqueamento foi a acidez. Sobre os catalisadores com sítios ácidos fortes, a desoxigenação é praticamente completa e a capacidade de craqueamento é a maior, além de a desidrogenação e aromatização dos compostos serem mais intensa. Sobre os catalisadores menos ácidos a desoxigenação foi incompleta e o produto apresentou maior quantidade de compostos alifáticos.

Num processamento com curto período de contato, objetivando a produção de hidrocarbonetos pesados e lineares, deve-se utilizar um catalisador menos ácido, como a zeólita NaY. Caso o objetivo seja um produto gasoso, quanto maior a acidez do catalisador maior será a sua capacidade de fragmentação e de aromatização, formando uma maior quantidade de gases e de hidrocarbonetos líquidos leves, como a HZSM-5.

Para um processamento em leito fixo, como a capacidade de craqueamento ao longo do tempo é fundamental, o catalisador que foi capaz de manter uma efetiva seletividade a hidrocarbonetos, após o primeiro período de reação foi a zeólita tratada HZSM-5. Essa que manteve seletividade à hidrocarbonetos elevada após 1,5 h de reação, gerando um produto rico em hidrocarbonetos, principalmente gasosos, durante os três primeiros períodos de reação.

Com os resultados da zeólita ZSM-5, foi possível concluir que os sítios ácidos fortes mantiveram uma maior atividade em relação aos sítios ácidos fracos. A presença de acidez forte nessa zeólita proporcionou a manutenção da atividade durante o tempo de

reação analisado, e o aumento da força dos sítios ácidos pela troca iônica melhorou essa característica.

Todos os catalisadores, após a reação, apresentaram coque. As quantidades de formadas variaram de acordo com cada catalisador devido às suas diferentes propriedades. Houve uma menor deposição de coque nos catalisadores protônicos. A elevada acidez do catalisador HZSM-5 pode ter possibilitado a menor formação de coque.

## 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Ames, L. L. J. (1960). The cation sieve properties of clinoptilolite. *The Am. Mineralogist*, 45, 689–700.
- Asomaning, J., Mussone, P., & Bressler, D. C. (2013). Thermal deoxygenation and pyrolysis of oleic acid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 5–11. doi:10.1016/j.jaap.2013.09.005
- Auerbach, S., Carrado, K., & Dutta, P. (2003). *Handbook of zeolite science and technology*. (C. Press, Ed.). New York.
- Barbir, F., Veziroğlu, T., & HJ Plass, J. (1990). Environmental damage due to fossil fuels use. *Intern. J. of Hydrogen Energy*, 15(10), 739–749.
- Barrer, R. M., Buser, W., & Grütter, W. F. (1956). Synthetischer „Faujasit”. I. Eigenschaften und Ionenaustauschcharakter. *Helvetica Chimica Acta*, 39(2), 518–530.
- Bawase, M. A., Reve, S. D., Shete, S. V., & Saraf, M. R. (2012). Carbon Number Distribution by Gas Chromatography for Identification of Outlying Diesel Sample. *AdMet*, (003), 1–7.
- Bellussi, G., & Pollesel, P. (2005). Industrial applications of zeolite catalysis: production and uses of light olefins. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 158, 1201–1212.
- Bertero, M., Puente, G. D. La, & Sedran, U. (2013). Products and coke from the conversion of bio-oil acids, esters, aldehydes and ketones over equilibrium FCC catalysts. *Renewable Energy*, 60, 349–354. doi:10.1016/j.renene.2013.04.017
- Biswas, S., Biswas, P., & Kumar, A. (2012). Catalytic cracking of soybean oil with zirconium complex chemically bonded to alumina support without hydrogen. *International Journal of Chemical Sciences and Applications*, 3(2), 306–313.
- Biswas, S., Mohanty, P., & Sharma, D. K. (2014). Studies on co-cracking of jatropha oil with bagasse to obtain liquid, gaseous product and char. *Renewable Energy*, 63, 308–316.
- Boocock, D. G. B., Konar, S. K., Mackay, A., Cheung, P. T. C., & Liu, J. (1992). Fuels and chemicals from sewage sludge: 2. The production of alkanes and alkenes by the pyrolysis of triglycerides over activated alumina. *Fuel*, 71(11), 1291–1297. doi:10.1016/0016-2361(92)90056-T
- Boocock, D. G. B., Konar, S., Leung, A., & Ly, L. (1992). Fuels and chemicals from sewage sludge: 1. The solvent extraction and composition of a lipid from a raw sewage sludge. *Fuel*, 71, 1283–1289.

- Breck, D. W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Buzetzki, E., Sidorová, K., Cvengrošová, Z., Kaszonyi, A., & Cvengroš, J. (2011). The influence of zeolite catalysts on the products of rapeseed oil cracking. *Fuel Processing Technology*, 92(8), 1623–1631. doi:10.1016/j.fuproc.2011.04.009
- Calsavara, V. (1995). *Reatividade em Meio Básico de Alumina fora da rede em Zeólitas Ultra-Estaveis*. UEM.
- Calsavara, V. (2006). *Transformação de etanol em hidrocarbonetos líquidos sobre zeólitas ZSM-5 modificadas com ferro*. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ.
- Cejka, J., Corma, A., & Zones, S. (2010). *Zeolites and Catalysis Synthesis, Reactions and Applications*. (J. Čejka, A. Corma, & S. Zones, Eds.). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi:10.1002/9783527630295
- Centeno, A., Laurent, E., & Delmon, B. (1995). Influence of the support of CoMo sulfide catalysts and of the addition of potassium and platinum on the catalytic performances for the hydrodeoxygenation of carbonyl, carboxyl, and guaiacol-type molecules. *Journal of Catalysis*, 154, 288–298.
- Chen, Y., Wang, C., Lu, W., & Yang, Z. (2010). Study of the co-deoxy-liquefaction of biomass and vegetable oil for hydrocarbon oil production. *Bioresource Technology*, 101(12), 4600–7. doi:10.1016/j.biortech.2010.01.071
- Chester, A., & Derouane, E. (2009). *Zeolite characterization and catalysis*. New York: Springer.
- Chew, T. L., & Bhatia, S. (2009). Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor. *Bioresource Technology*, 100(9), 2540–5. doi:10.1016/j.biortech.2008.12.021
- Chin, Y.-H., Alvarez, W. E., & Resasco, D. E. (2000). Sulfated zirconia and tungstated zirconia as effective supports for Pd-based SCR catalysts. *Catalysis Today*, 62(2-3), 159–165. doi:10.1016/S0920-5861(00)00417-X
- Chow, P. . (1993). Production of synthetic crude petroleum. *US Patent 5,233,109*. United States Patent.
- Da Rocha Filho, G., Brodzki, D., & Djéga-Mariadassou, G. (1993). Formation of alkanes , alkylcycloalkanes alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils. *Fuel*, 72(4), 543–549.
- Dandik, L., & Aksoy, H. (1998). Pyrolysis of used sunflower oil in the presence of sodium carbonate by using fractionating pyrolysis reactor. *Fuel Proc. Tech.*, 57(81-92).

- Decroocq, D. (1997). Major Scientific and Technical Challenges about Development of New Processes in Refining and Petrochemistry. *Oil & Gas Science and Technology*, 52(5), 469–489. doi:10.2516/ogst:1997054
- Doronin, V. P., Potapenko, O. V., Lipin, P. V., Sorokina, T. P., & Buluchevskaya, L. a. (2012). Catalytic cracking of vegetable oils for production of high-octane gasoline and petrochemical feedstock. *Petroleum Chemistry*, 52(6), 392–400. doi:10.1134/S0965544112060059
- Dos Anjos, J. S., Gonzalez, W. D. A., Lam, Y. L., & Frety, R. (1983). Catalytic decomposition of vegetable oil. *Applied Catalysis*, 5, 299–308.
- Dupain, X., Costa, D. J., Schaverien, C. J., Makkee, M., & Moulijn, J. (2007). Cracking of a rapeseed vegetable oil under realistic FCC conditions. *App. Cat. B: Env.*, 72(1-2), 44–61. doi:10.1016/j.apcatb.2006.10.005
- Egloff, G., & Morrell, J. C. (1932). The Cracking of Cottonseed Oil. *Industrial & Engineering Chemistry*, 24(12), 1426–1427. doi:10.1021/ie50276a020
- Egloff, G., & Nelson, E. F. (1933). Cracking Alaskan Fur-Seal Oil. *Industrial & Engineering Chemistry*, 25(4), 386–387. doi:10.1021/ie50280a009
- Einsfeldt, M. (2005). *Dinâmica e estabilidade de um conversor de craqueamento catalítico de resíduo*. 130p. Tese (Engenharia Química) - UFRJ, Rio de Janeiro Abril de 2005.
- Fauhl, C., Reniero, F., & Guillou, C. (2000). <sup>1</sup>H NMR as a tool for the analysis of mixtures of virgin olive oil with oils of different botanical origin. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 38(6), 436–443. doi:10.1002/1097-458X(200006)38:6<436::AID-MRC672>3.0.CO;2-X
- Figueiredo, J. L., & Ribeiro, F. R. (1987). *Catálise Heterogênea*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.
- Fletcher, P., & Townsend, R. (1982). Exchange of ammonium and sodium ions in synthetic faujasites. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 78(6), 1741. doi:10.1039/f19827801741
- FREUND, M., CSIKÓS, R., KESZTHELYI, S., & MÓZES, G. (1982). *Paraffin products properties, technologies, applications* (1<sup>a</sup> ed.). New York: Elsevier Scientific Publishing Company.
- Gaillard, F., Abdat, M., Joly, J. P., & Perrard, A. (2004). An intermittent temperature-programmed desorption method for studying kinetics of desorption from heterogeneous surfaces. *Applied Surface Science*, 238(1-4), 91–96. doi:10.1016/j.apsusc.2004.05.187
- Gerpen, J., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., & Knothe, G. (2004). Biodiesel production technology. Subcontractor Report. *National Renewable Energy ...*, (July), NREL, SR–510–36244.



- Grob, R., & Barry, E. (2004). *Modern practice of gas chromatography*. (R. L. Grob & E. F. Barry, Eds.) (4<sup>a</sup> ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Guzman, A., Torres, J. E., Prada, L. P., & Nuñez, M. L. (2010). Hydroprocessing of crude palm oil at pilot plant scale. *Catalysis Today*, 156(1-2), 38–43. doi:10.1016/j.cattod.2009.11.015
- Hackbart, M. E. dos S. (2001). *Influência da modificação na ZSM-5 pela presença de ferro na transformação do etanol*. UEM.
- Heo, H. S., Kim, S. G., Jeong, K.-E., Jeon, J.-K., Park, S. H., Kim, J. M., ... Park, Y.-K. (2011). Catalytic upgrading of oil fractions separated from food waste leachate. *Bioresource Technology*, 102(4), 3952–7. doi:10.1016/j.biortech.2010.11.099
- Higman, E. B., Schmeltz, I., Higman, H. C., & Chortyk, O. T. (1973). Studies on thermal degradation of naturally occurring materials. 2. Products from pyrolysis of triglycerides at 400 degrees. *J. Agric. Food Chem.*, 21(2), 202–204.
- Hlavay, J., Vigh, G., Olaszi, V., & Inczedy, J. (1982). Investigations on natural Hungarian zeolite for ammonia removal. *Water Research*, 16, 43–46.
- Huber, G. W., & Corma, A. (2007). Synergies between bio- and oil refineries for the production of fuels from biomass. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 46(38), 7184–201. doi:10.1002/anie.200604504
- Huber, G. W., O'Connor, P., & Corma, A. (2007). Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Applied Catalysis A: General*, 329, 120–129. doi:10.1016/j.apcata.2007.07.002
- Idem, R. O., Katikaneni, S. P. R., & Bakhshi, N. N. (1996). Thermal Cracking of Canola Oil : Reaction Products in the Presence and Absence of Steam, (16), 1150–1162.
- Immer, J. G., Kelly, M. J., & Lamb, H. H. (2010). Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids. *Applied Catalysis A: General*, 375(1), 134–139. doi:10.1016/j.apcata.2009.12.028
- Jorgensen, S., Libor, O., Graber, K. L., & Barkacs, K. (1976). Ammonia removal by use of clinoptilolite. *Water Research*, 10(3), 213–224.
- Joshi, N., & Lawal, A. (2012). Hydrodeoxygenation of pyrolysis oil in a microreactor. *Chemical Engineering Science*, 74, 1–8. doi:10.1016/j.ces.2012.01.052
- Jung, J. S., Park, J. W., & Seo, G. (2005). Catalytic cracking of n-octane over alkali-treated MFI zeolites. *Applied Catalysis A: General*, 288(1-2), 149–157. doi:10.1016/j.apcata.2005.04.047

- Katikaneni, S., Adjaye, J., & Bakhshi, N. (1995). Performance of aluminophosphate molecular sieve catalysts for the production of hydrocarbons from wood-derived and vegetable oils. *Energy & Fuels*, 9(6), 1065–1078.
- Kitamura, K. (1971). Studies of pyrolysis of triglycerides. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 44(6), 1606–1609.
- Kithome, M., Paul, J. W., Lavkulich, L. M., & Bomke, A. A. (1998). Kinetics of ammonium adsorption and desorption by the natural zeolite clinoptilolite. *Soil Science Society Am.*, 62, 622–629.
- Kitson, F., Larsen, B., & McEwen, C. (1996). *Gas chromatography and mass spectrometry: a practical guide*. San Diego: Academic Press.
- Konar, S., Boocock, D., Mao, V., & Liu, J. (1994). Fuels and chemicals from sewage sludge: 3. Hydrocarbon liquids from the catalytic pyrolysis of sewage sludge lipids over activated alumina. *Fuel*, 73(5), 642–646. doi:10.1016/0016-2361(94)90002-7
- Koon, J., & Kaufman, W. (1975). Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange. *Journal (Water Pollution Control Federation)*, 47(3), 448–464.
- Kulprathipanja, S. (2010). *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. (S. Kulprathipanja, Ed.). Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. doi:10.1002/9783527629565
- Leocadio, I. C. L., Braun, S., & Schmal, M. (2004). Diesel soot combustion on Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and V/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: investigation of the active catalytic species. *Journal of Catalysis*, 223(1), 114–121. doi:10.1016/j.jcat.2004.01.011
- Lestari, S., Simakova, I., Tokarev, A., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., & Murzin, D. Y. (2008). Synthesis of Biodiesel via Deoxygenation of Stearic Acid over Supported Pd/C Catalyst. *Catalysis Letters*, 122(3-4), 247–251. doi:10.1007/s10562-008-9457-x
- Lima, D. G., Soares, V. C. D., Ribeiro, E. B., Carvalho, D. a., Cardoso, É. C. V., Rassi, F. C., ... Suarez, P. a. Z. (2004). Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 71(2), 987–996. doi:10.1016/j.jaap.2003.12.008
- LOVÓN, A. S. P. (2009). *Estudo cinetico do craqueamento catalitico de moleculas modelo de hidrocarbonetos em catalisadores de FCC*. 170p. Tese (Engenharia Química) - Unicamp. São Paulo, Abril de 2009.
- Madsen, A. T., Ahmed, E. H., Christensen, C. H., Fehrmann, R., & Riisager, A. (2011). Hydrodeoxygenation of waste fat for diesel production: Study on model feed with Pt/alumina catalyst. *Fuel*, 90(11), 3433–3438. doi:10.1016/j.fuel.2011.06.005
- Madsen, A. T., Rozmyslowicz, B., Mäki-Arvela, P., Simakova, I. L., Eränen, K., Murzin, D. Y., & Fehrmann, R. (2013). Deactivation in Continuous Deoxygenation

- of C18-Fatty Feedstock over Pd/Sibunit. *Topics in Catalysis*, 56(9-10), 714–724. doi:10.1007/s11244-013-0030-5
- Magee, J. S., & Maurice, M. M. J. (1994). Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 76, 1 – 384.
- Maher, K. D., & Bressler, D. C. (2007). Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource Technology*, 98(12), 2351–68. doi:10.1016/j.biortech.2006.10.025
- Melero, J. a., Clavero, M. M., Calleja, G., García, A., Miravalles, R., & Galindo, T. (2010). Production of Biofuels via the Catalytic Cracking of Mixtures of Crude Vegetable Oils and Nonedible Animal Fats with Vacuum Gas Oil. *Energy & Fuels*, 24(1), 707–717. doi:10.1021/ef900914e
- Morgan, T., Grubb, D., Santillan-Jimenez, E., & Crocker, M. (2010). Conversion of Triglycerides to Hydrocarbons Over Supported Metal Catalysts. *Topics in Catalysis*, 53(11-12), 820–829. doi:10.1007/s11244-010-9456-1
- Nam, L. T. H., Vinh, T. Q., Loan, N. T. T., Tho, V. D. S., Yang, X.-Y., & Su, B.-L. (2011). Preparation of bio-fuels by catalytic cracking reaction of vegetable oil sludge. *Fuel*, 90(3), 1069–1075. doi:10.1016/j.fuel.2010.10.060
- NIST. (2013). *National Institute of Standards and Technology*. Retrieved September 11, 2013, from <http://www.nist.com/>
- Prasad, Y. S., Bakhshi, N. N., Mathews, J. F., & Eager, R. L. (1986a). Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemical feedstocks. 1. Effect of process conditions on the performance of HZSM-5 catalyst. *Can. J. Chem. Eng.*, 64(2), 278–284.
- Prasad, Y. S., Bakhshi, N. N., Mathews, J. F., & Eager, R. L. (1986b). Catalytic conversion of canola oil to fuels and chemical feedstocks. 2. Effect of co-feeding steam on the performance of HZSM-5 catalyst. *Can. J. Chem. Eng.*, 64(2), 285–292.
- Rao, B. (1984). *Modern Petroleum Refining Processes* (5<sup>a</sup> ed.). Oxford & IBH Publishing CO. PVT. LTD.
- Raseev, S. (2003). *Thermal and catalytic processes in petroleum refining*. CRC Press. doi:10.1201/9780203912300
- Reguera, F. M., Araujo, L. R. R. de, Picardo, M. C., Bello, F. de O., Scofield, C. F., Pastura, N. M. R., & Gonzalezb, W. de A. (2004). The use of niobium based catalysts for liquid fuel production, 7(2), 343–348.
- Ribeiro, E. (2006). *Estudo da desoxigenação do produto de craqueamento catalítico de óleo de mamona (Ricinus communis) na presença de diversos catalisadores*. UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA.

- Rocha Filho, G. N., Bentes, M., Brodzki, D., & Djega-Mariadassou, G. (1992). Catalytic conversion of Hevea brasiliensis and Virola sebifera oils to hydrocarbon fuels. *Journal of the American Oil*, 266–271.
- Sadeghbeigi, R. (2000). *Fluid Catalytic Cracking Handbook Design, Operation and Troubleshooting of FCC Facilities* (2<sup>a</sup> ed.). Huston, TX: Gulf Professional Publishing.
- Sadrameli, S. M., & Green, A. E. S. (2007). Systematics of renewable olefins from thermal cracking of canola oil. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78(2), 445–451. doi:10.1016/j.jaap.2006.12.010
- Sang, O. Y., Twaiq, F., Zakaria, R., Mohamed, A. R., & Bhatia, S. (2003). Biofuel production from catalytic cracking of palm oil. *Energy Sources*, 25(9), 859–869.
- Sang, O. Y., Zakaria, R., Mohamed, A. R., & Bhatia, S. (2004). Catalytic conversion of palm oil-based fatty acid mixture to liquid fuel. *Biomass and Bioenergy*, 27(5), 477–484. doi:10.1016/j.biombioe.2004.03.003
- Satyarthi, J. K., Srinivas, D., & Ratnasamy, P. (2009). Estimation of Free Fatty Acid Content in Oils, Fats, and Biodiesel by <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy, 44(19), 2273–2277.
- Schmal, M. (2010). *Cinética e Reatores Aplicação na Engenharia Química* (1<sup>a</sup> ed.). SYNERGIA.
- Schmal, M. (2011). *Catálise Heterogênea* (1<sup>a</sup> ed.). SYNERGIA.
- Sebos, I., Matsoukas, A., Apostolopoulos, V., & Papayannakos, N. (2009). Catalytic hydroprocessing of cottonseed oil in petroleum diesel mixtures for production of renewable diesel. *Fuel*, 88(1), 145–149. doi:10.1016/j.fuel.2008.07.032
- Shahidi, F. (2005). *BAILEY'S INDUSTRIAL OIL AND FAT PRODUCTS* (6<sup>a</sup> ed., Vol. 1). New Jersey: Wiley-Interscience.
- Sherry, H. (1966). The ion-exchange properties of zeolites. I. Univalent ion exchange in synthetic faujasite. *The Journal of Physical Chemistry*, (1), 1158–1168. Retrieved from <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100876a031>
- Silva, B., Figueiredo, H., Soares, O. S. G. P., Pereira, M. F. R., Figueiredo, J. L., Lewandowska, A. E., ... Tavares, T. (2012). Evaluation of ion exchange-modified Y and ZSM5 zeolites in Cr(VI) biosorption and catalytic oxidation of ethyl acetate. *Applied Catalysis B: Environmental*, 117-118, 406–413. doi:10.1016/j.apcatb.2012.02.002
- SILVA, E. D. DA. (2012). *Formação de mesoporosidade em zeólitas ZSM-5 - Avaliação do método de preparação e do potencial como catalisador ácido através do craqueamento de cicloexano*. 164p. Tese (Engenharia Química) - UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. São Carlos 2012.

- Silva, S. L., Silva, A. M. S., Ribeiro, J. C., Martins, F. G., Da Silva, F. a, & Silva, C. M. (2011). Chromatographic and spectroscopic analysis of heavy crude oil mixtures with emphasis in nuclear magnetic resonance spectroscopy: a review. *Analytica Chimica Acta*, 707(1-2), 18–37. doi:10.1016/j.aca.2011.09.010
- Snåre, M., Kubičková, I., Mäki-Arvela, P., Eränen, K., & Murzin, D. Y. (2006). Heterogeneous catalytic deoxygenation of stearic acid for production of biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45(16), 5708–5715.
- Sotelo-Boyás, R., Trejo-Zárraga, F., & Hernández-Loyo, F. de J. (2012). Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels. In I. Karamé (Ed.), *Hydrogenation*. InTech.
- Souza, M. J. B. de. (2001). *Beneficiamento da Fração C5+ do Pólo de Guamaré A partir de reações de Craqueamento Catalítico Sobre Zeólitas Ácidas Marcelo*. 145p. Dissertação (Engenharia Química) - UFRN Agosto de 2001.
- Speight, J. (2010). *The chemistry and technology of petroleum* (3<sup>a</sup> ed.). Basel, Switzerland: Marcel Dekker, Inc.
- Suzuk, M. (1990). *Adsorption engineering*. Tokyo: Kodansha (1<sup>a</sup> ed.). New York: Elsevier Scientific Publishing Company; Kodansha LTD.
- Tani, H., Hasegawa, T., Shimouchi, M., Asami, K., & Fujimoto, K. (2011). Selective catalytic decarboxy-cracking of triglyceride to middle-distillate hydrocarbon. *Catalysis Today*, 164(1), 410–414. doi:10.1016/j.cattod.2010.10.059
- Taufiqurrahmi, N., & Bhatia, S. (2011). Catalytic cracking of edible and non-edible oils for the production of biofuels. *Energy & Environmental Science*, 4(4), 1087. doi:10.1039/c0ee00460j
- Taufiqurrahmi, N., Mohamed, A. R., & Bhatia, S. (2011). Production of biofuel from waste cooking palm oil using nanocrystalline zeolite as catalyst: process optimization studies. *Bioresource Technology*, 102(22), 10686–94. doi:10.1016/j.biortech.2011.08.068
- Theng, B., Vansant, E., & Uytterhoeven, J. (1968). Ion exchange in synthetic zeolites. Part 1.—Ammonium and some of its alkyl derivatives in Linde Sieves X and Y. *Trans. Faraday Soc.*, 64, 3370–3382.
- Tian, H., Li, C., Yang, C., & Shan, H. (2008). Alternative Processing Technology for Converting Vegetable Oils and Animal Fats to Clean Fuels and Light Olefins. *Chinese J. of Chem. Eng.*, 16(3), 394–400. doi:10.1016/S1004-9541(08)60095-6
- Treacy, .M.J., & Higgins, J. B. (2001). *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Amsterdam: Elsevier.
- Twaiq, F. a ., Mohamad, A. ., & Bhatia, S. (2004). Performance of composite catalysts in palm oil cracking for the production of liquid fuels and chemicals. *Fuel Proc. Tech.*, 85(11), 1283–1300. doi:10.1016/j.fuproc.2003.08.003

- Twaiq, F. a., Mohamed, A. R., & Bhatia, S. (2003). Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios. *Microporous and Mesoporous Materials*, 64(1-3), 95–107. doi:10.1016/j.micromeso.2003.06.001
- Twaiq, F. a., Zabidi, N. a. M., & Bhatia, S. (1999). Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons: Performance of Various Zeolite Catalysts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 38(9), 3230–3237. doi:10.1021/ie980758f
- Twaiq, F. a., Zabidi, N. A. M., Mohamed, A. R., & Bhatia, S. (2003). Catalytic conversion of palm oil over mesoporous aluminosilicate MCM-41 for the production of liquid hydrocarbon fuels. *Fuel Processing Technology*, 84(1-3), 105–120. doi:10.1016/S0378-3820(03)00048-1
- Vonghia, E., Boocock, D., Konar, S., & Leung, A. (1995). Pathways for the deoxygenation of triglycerides to aliphatic hydrocarbons over activated alumina. *Energy & Fuels*, 9(6), 1090–1096. doi:10.1021/ef00054a024
- Weisz, P., Haag, W., & Rodewald, P. (1979). Catalytic production of high-grade fuel (gasoline) from biomass compounds by shape-selective catalysis. *Science*, 206(4414), 57–8. doi:10.1126/science.206.4414.57
- Wildschut, J., Melián-Cabrera, I., & Heeres, H. J. (2010). Catalyst studies on the hydrotreatment of fast pyrolysis oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 99(1-2), 298–306. doi:10.1016/j.apcatb.2010.06.036
- Wittcoff, H., Reuben, B., Plotkin, J., & Wiley, J. (2004). *Industrial organic chemicals* (2<sup>a</sup> ed.). New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Worasith, N., Goodman, B. a., Neampan, J., Jeyachoke, N., & Thiravetyan, P. (2011). Characterization of modified kaolin from the Ranong deposit Thailand by XRD, XRF, SEM, FTIR and EPR techniques. *Clay Minerals*, 46(4), 539–559. doi:10.1180/claymin.2011.046.4.539
- Xu, J., Jiang, J., Zhang, T., & Dai, W. (2013). Biofuel Production from Catalytic Cracking of Triglyceride Materials Followed by an Esterification Reaction in a Scale-up Reactor. *Energy & Fuels*, 27, 255–261.
- Yang, Y., Wang, Q., Zhang, X., Wang, L., & Li, G. (2013). Hydrotreating of C18 fatty acids to hydrocarbons on sulphided NiW/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Fuel Proc. Tech.*, 116, 165–174. doi:10.1016/j.fuproc.2013.05.008