



ZEÓLITAS COM MAIOR ACESSIBILIDADE PARA A CONVERSÃO DE CARGAS
PESADAS DE PETRÓLEO

Karine Alves Cortez

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da
Silva

Rio de Janeiro
Dezembro de 2016

ZEÓLITAS COM MAIOR ACESSIBILIDADE PARA A CONVERSÃO DE CARGAS
PESADAS DE PETRÓLEO

Karine Alves Cortez

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva, D.Sc.

Prof. Cristiane Assumpção Henriques, D.Sc.

Prof. Helen Conceição Ferraz, D.Sc.

Prof. Sibebe Berenice Castellã Pergher, D.Sc.

Dr. Marco André Fraga, D.Sc.

Dr. Rodolfo Eugênio Roncolato, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2016

Cortez, Karine Alves

Zeólitas com maior acessibilidade para a conversão de cargas pesadas de petróleo/ Karine Alves Cortez – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2016.

XV, 245 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva
Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2016.

Referências Bibliográficas: p. 196-202.

1. Criação de mesoporos. 2. Zeólitas hierárquicas. 3. Craqueamento catalítico fluido. I. Silva, Victor Luis dos Santos Teixeira da. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Dedico esta tese aos meus amores
Wanderley, Lisete, Vanessa e Luiz Fernando.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me dado saúde e força durante toda a minha vida e, em especial, neste momento de realização profissional. Sem dúvidas de que a fé nos torna fortes e aptos para enfrentar nossos desafios sem temer a nada, pois nunca estamos sozinhos em nossas caminhadas. Fui abençoada com pessoas maravilhosas ao meu lado.

À minha família amada, Wanderley, meu pai, Lisete, minha mãe, e Vanessa, minha irmã, que sempre foram o meu alicerce, a minha inspiração e o meu equilíbrio. Sem vocês eu nada seria, nada saberia, nada amaria. Obrigada pela paciência de sempre, pela torcida e por acreditarem em mim. Definindo em uma expressão: amor incondicional.

Ao meu amor, eterno namorado e amigo, Luiz Fernando, por todas as alegrias que me trouxe desde quando entrou em minha vida. Sou feliz por ter você ao meu lado hoje e para sempre. Palavras não são suficientes para te agradecer, te dizer o quanto você é importante para mim e demonstrar o quanto eu te amo. Obrigada pela paciência, torcida e admiração.

Ao meu orientador e amigo, Victor, que, durante todos esses 12 anos de orientação, ensinamentos e amizade, me transmitiu não apenas seu amplo conhecimento em catálise, mas foi um exemplo de caráter, de profissional e de dedicação. Hoje, com o fim do meu ciclo de orientanda, sei que tenho um amigo ao qual eu admiro e agradeço por tudo: paciência, confiança no meu trabalho, elogios e atenção.

Ao meu orientador Petrobras, Rodolfo Eugênio Roncolato, por ter transmitido seus conhecimentos na área de zeólitas desde a época em que fui sua tutoranda. Já são 8 anos que tenho o prazer de trabalhar com uma pessoa como você e hoje sei que somos bons amigos acima de tudo.

Ao Yiu Lau Lam, pela troca de ideias e experiências que muito me motivaram durante esta caminhada.

A minhas queridas técnicas e amigas, Janaína Gorne e Eliane Bernadete Castro Mattos, que não se limitaram ao trabalho do dia-a-dia dentro do laboratório, mas também criamos vínculos fortes e enraizados de amizade e companherismo. Cada conversa nossa vale muito para mim. É muito bom ter pessoas como vocês trabalhando no mesmo grupo que eu.

Ao meu gerente, Antônio Vicente de Castro, por todo apoio e incentivo nesta reta final do doutorado.

A todos os colegas da gerência da TFCC que estiveram presentes ao longo deste período. Um simples “bom dia” me dava motivação para seguir nesta árdua caminhada. Em especial, gostaria de agradecer ao Paulo César Peixoto Bugueta e Leandro Correia da Silva, pela paciência com as minhas cobranças pelos resultados nesta reta final. Aqueles que sempre torceram por mim, meu muito obrigada.

Ao Programa de Engenharia Química, em especial ao NUCAT, por ter contribuído mais uma vez na minha formação.

A Petrobras por ter me liberado parcialmente para aprofundar meus conhecimentos na área que me encantou ainda nos tempos de faculdade, a catálise.

“Nas grandes batalhas da vida, o primeiro passo
para a vitória é o desejo de vencer.”

Mahatma Gandhi

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

ZEÓLITAS COM MAIOR ACESSIBILIDADE PARA A CONVERSÃO DE CARGAS PESADAS DE PETRÓLEO

Karine Alves Cortez

Dezembro/2016

Orientador: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Programa: Engenharia Química

Esta tese avaliou dois métodos de pós-tratamento visando a criação de mesoporos na zeólita Y. O primeiro método consistiu em uma sequência de tratamentos ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico. Já o segundo método consistiu em uma sequência de tratamentos ácido, básico e ácido brando, sem o uso de nenhum direcionador orgânico. Objetivou-se obter um zeólita contendo mesoporos, porém preservando ao máximo os microporos. Diversas alternativas foram avaliadas visando-se a melhoria da estabilidade hidrotérmica das zeólitas contendo mesoporos, como, por exemplo, o aumento da razão Si/Al da zeólita Y, a utilização de terras raras (lantânio) e de adição de fósforo. Mesoporos foram formados sem que a estabilidade hidrotérmica da zeólita fosse afetada significativamente, entretanto, observou-se uma redução significativa dos microporos. As tentativas de se melhorar a estabilidade hidrotérmica das zeólitas contendo mesoporos não foram bem sucedidas. Constatou-se que o valor do volume de microporos da zeólita contendo mesoporos foi reduzido em função da perda de microporos ocorrida a cada tratamento ao qual a zeólita foi submetida, o que afetou negativamente o desempenho catalítico dos catalisadores de FCC (Craqueamento catalítico fluido) que continham as zeólitas com mesoporos. Consequentemente, os catalisadores apresentaram menor atividade e seletividade a gasolina e LCO (Óleo leve de craqueamento).

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

ZEOLITES WITH HIGHER ACESSIBILITY TO CONVERT HEAVY OIL FEED

Karine Alves Cortez

December/2016

Advisor: Victor Luis dos Santos Teixeira da Silva

Department: Chemical Engineering

This thesis evaluated two methods of post-treatments to create mesopores in Y zeolite. The first method was a sequence of acid and alkaline treatments using template. The second one was a sequence of acid, alkaline and second acid treatment, without any template. The aim of this work was to create mesopores with minimal micropore destruction. Alternatives to improve the hydrothermal stability of the mesoporous zeolites were evaluated: the increase of Si/Al ratio, ion-exchange with rare earth (La) and phosphorous stabilization. Although mesopores were created, a significant decrease in micropores was observed. The hydrothermal stability of the mesoporous zeolite could not be improved because the post-treatment to create the mesopores did not affect the micropore stability and created mesopores with high hydrothermal stability. Nevertheless, the micropore volume of the mesoporous zeolite was low due to the decrease of the micropore volume observed after each step to create the mesopores. The decrease in the micropore volume led to a poor catalytic performance in FCC (Fluid catalytic cracking) application. Lower activity, gasoline and LCO (Light cycle Oil) selectivity were obtained.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Estratégia de síntese construtiva	7
2.2 Estratégia de síntese destrutiva	9
2.2.1 Desaluminização	9
2.2.1.1 Desaluminização por calcinação.....	10
2.2.1.2 Desaluminização por calcinação a vapor.....	10
2.2.1.3 Desaluminização por lavagem ácida.....	12
2.2.1.4 Desaluminização por tratamentos químicos	13
2.2.2 Dessilicalização	14
2.2.2.1 Dessilicalização por lavagem alcalina em presença de orgânicos	19
2.2.3 Desmetalização por ação de fluoreto.....	21
2.2.4 Pós-tratamentos sequenciais	22
2.3 Métodos de preparo de zeólita Y mesoporosa.....	25
2.3.1 Síntese direta	25
2.3.2 Pós-tratamentos	29
2.4 Aplicação de zeólitas mesoporosas	47
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1 Materiais utilizados	51
3.2 Síntese das zeólitas de partida (NaY e USY)	52
3.2.1 Troca iônica com sulfato de amônio.....	54
3.2.2 Calcinação a vapor.....	55
3.3 Síntese das zeólitas de referência	55
3.3.1 Lavagem ácida	55
3.3.2 Troca iônica com sulfato de amônio.....	56
3.3.3 Calcinação a vapor branda	56
3.3.4 Calcinação a vapor severa.....	56
3.4 Síntese das zeólitas Y mesoporosas via sequência de tratamentos ácido e básico com presença de direcionador orgânico	56
3.4.1 Tratamento ácido	56
3.4.2 Tratamento alcalino.....	57
3.4.3 Remoção do direcionador	58
3.4.4 Ultraestabilização da zeólita NaY mesoporosa.....	59
3.4.4.1 Troca iônica com cloreto de terras raras.....	59
3.4.4.2 Estabilização por fósforo	59
3.5 Síntese de zeólita Y mesoporosa via sequência de tratamentos ácido, básico e ácido brando.....	60
3.5.1 Primeiro tratamento ácido	60
3.5.2 Tratamento alcalino.....	61
3.5.3 Segundo tratamento ácido	61
3.5.4 Ultraestabilização da zeólita mesoporosa.....	62
3.6 Preparo dos catalisadores de FCC	63
3.7 Teste da estabilidade hidrotérmica (Desativação)	63
3.8 Craqueamento catalítico de gasóleo em unidade de laboratório do tipo MAT (<i>Micro-Activity Test</i>) – leito fixo.....	64
3.9 Craqueamento catalítico de gasóleo em unidade de laboratório de leito fluidizado	67
3.10 Caracterização dos materiais.....	71
3.10.1 Adsorção de nitrogênio	71
3.10.2 Fluorescência de Raios X (FRX).....	71

3.10.3 Espectroscopia de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICPOES)	72
3.10.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ²⁷ Al (MAS/RMN) e do ²⁹ Si (MAS/RMN e CP/MAS/RMN)	72
3.10.5 Difração de Raios X (DRX)	73
3.10.6 Medida de acidez por TPD de n-propilamina	74
3.10.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	75
3.10.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	75
3.11 Resumo dos códigos das zeólitas	75
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
4.1 Zeólitas de referência	77
4.2 Síntese das zeólitas Y mesoporosas via sequência de tratamentos ácido-básico com presença de direcionador orgânico	79
4.2.1 USY	80
4.2.1.1 Avaliação do tipo de ácido e das condições tempo e temperatura dos tratamentos.....	80
4.2.1.2 Aumento da escala na síntese dos mesoporos em USY	87
4.2.1.2.1 Teste da estabilidade hidrotérmica das zeólitas preparadas em escala piloto	93
4.2.2 NaY	96
4.2.2.1 Avaliação das condições de tempo e temperatura dos tratamentos.....	97
4.2.2.1.1 Avaliação da estabilidade hidrotérmica das zeólitas preparadas a partir da NaY.....	103
4.2.2.2 Aumento da escala na síntese dos mesoporos em NaY	106
4.2.2.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão	110
4.2.3 Efeito do aumento do SAR – NaY e USY	115
4.2.4 Melhora na estabilidade hidrotérmica das zeólitas mesoporosas	120
4.2.4.1 Estabilização com terras raras (RE).....	121
4.2.4.2 Estabilização com fósforo	126
4.2.4.2.1 USY	126
4.2.4.2.2 NaY	131
4.3 Síntese de zeólita Y mesoporosa via sequência de tratamentos ácido, básico e ácido brando.....	136
4.3.1 Teste da estabilidade hidrotérmica das zeólitas mesoporosas obtidas por tratamento sequencial ácido-base-ácido brando.....	144
4.3.2 Comparação das bases NaOH e NH ₄ OH na etapa básica	150
4.4 Medida da acidez de Brønsted por TPD de n-propilamina	153
4.5 Preparo dos catalisadores.....	158
4.5.1 Catalisadores preparados com zeólitas trocadas com terras raras	159
4.5.1.1 Desativação dos catalisadores.....	163
4.5.2 Catalisadores preparados com zeólitas mesoporosas obtidas por diferentes métodos de pós-tratamentos.....	165
4.5.2.1 Desativação dos catalisadores.....	169
4.6 Avaliação catalítica.....	171
4.6.1 Avaliação em leito fixo (MAT).....	171
4.6.1.1 Misturas físicas do catalisador de equilíbrio (Ecat) com zeólitas virgens	171
4.6.1.2 Misturas físicas do catalisador de equilíbrio (Ecat) com zeólitas desativadas	175
4.6.2 Avaliação em leito fluido (ACE).....	179
4.6.2.1 Avaliação dos catalisadores contendo as zeólitas com 4 % m/m de RE ₂ O ₃ ..	179
4.6.2.2 Avaliação catalítica dos catalisadores contendo zeólita Y mesoporosas obtidas por diferentes métodos.....	185
5 CONCLUSÕES	194

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	196
APÊNDICE I	203
APÊNDICE II	206
APÊNDICE III	208
APÊNDICE IV	209
APÊNDICE V	227
APÊNDICE VI	228
APÊNDICE VII	233
APÊNDICE VIII	234
APÊNDICE IX	240
APÊNDICE X	243

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- %Y - Cristalinidade da zeólita Y
- ACE - *Advanced Catalytic Evaluation* - teste catalítico em leito fluido
- AFPM - *American Fuel & Petrochemical Manufacturers*
- AFS - Hexafluorsilicato de amônio
- API - Escala de densidade do petróleo
- BE⁺ - Benzetônio
- BEA - Beta
- B.E.T. - Brunauer, Emmett e Teller
- B.J.H. - Barrett, Joyner e Halenda
- C1 - Moléculas de 1 carbono presentes no gás combustível
- C2 - Hidrocarbonetos de cadeia composta por 2 carbonos
- C3 - Hidrocarbonetos de cadeia composta por 3 carbonos
- C4 - Hidrocarbonetos de cadeia composta por 4 carbonos
- C5 - Hidrocarbonetos de cadeia composta por 5 carbonos
- CTAB - Brometo de cetiltrimetilamônio
- CTACl - Cloreto de cetiltrimetilamônio
- CTO - Razão mássica catalisador/óleo
- DCR - Unidade piloto de craqueamento catalítico fluido
- DP - Diâmetro de poro
- DRX - Difração de Raios - X
- DS - Destilação simulada
- DSA⁺ - Dimetildiestearilamônio
- Ecat - Catalisador de equilíbrio
- EDTA - Ácido etilenodiaminotetraacético
- EFAL ou NFA - Alumínio fora da rede
- FAU - Faujasita
- FCC - Craqueamento catalítico fluido
- FCC SA - Fábrica Carioca de Catalisadores S.A.
- FCC-Sim - Simulador de FCC da empresa KBC
- FER - Ferrierita
- FRX - Fluorescência de Raios-X
- FTS - Reação de Fischer-Tropsch
- GLP - Gás liquefeito de petróleo
- GOP - Gasóleo pesado de vácuo

IC - Índice de cetano
ICP - Espectroscopia de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado
LCO - Óleo de craqueamento leve
MAT - *Microactivity Test* - teste catalítico em leito fixo
MePV - Volume de mesoporos
MET - Microscopia eletrônica de transmissão
MEV - Microscopia eletrônica de varredura
MFI - ZSM-5
MiPV - Volume de microporos
MON - Número de octanagem
MOR - Mordenita
MSA - Área externa
MTW - ZSM - 12
MWW - MCM - 22
NaY - Zeólita Y sódica
NaY6 - NaY de SAR 6,0
NH₄Y - Zeólita Y amoniacal
NPRA - *National Petrochemical and Refiners Association*
Oct - Octaédrico
OD - Óleo decantado
PDA - Agente direcionador de poro
PEO - Polietilenoglicol
PEV - Ponto de ebulição verdadeiro
PIE - Ponto inicial de ebulição
PIMS - *Process Information Management Systems*
 $pK_{a1} = -\log K_{a1}$, onde K_{a1} é a constante de dissociação do ácido referente à primeira etapa de dissociação de ácidos polipróticos
PPO - Polipropilenoglicol
PTA⁺ - Propiltrimetilamônio
RECl₃ - Cloreto de terras raras
RE₂O₃ - Óxido de terras raras
RMN - Ressonância Magnética Nuclear
SA - Área específica
SAR - Razão molar SiO₂/Al₂O₃ global
SAR_{RMN} - Razão molar SiO₂/Al₂O₃ da rede da zeólita Y

Si(0Al), Si(1Al), Si(2Al), Si(3Al), Si(4Al) - Átomos de Si da rede da zeólita contendo 0, 1, 2, 3 ou 4 átomos de Al vizinhos, respectivamente

TCU - Tamanho de célula unitária

TBA - terc-butanol

TBAOH - Hidróxido de tetrabutílamônio

TEA⁺ - Tetraetilamônio

Tet - Tetraédrico

TMAOH - Hidróxido de tetrametilamônio

TMB - Trimetilbenzeno

TPAOH - Hidróxido de tetrapropílamônio

TPD - Dessorção a temperatura programada

TPOAB - Brometo de N, N – dimetil – N – octadecil – (3 – trietoxi – sililpropil) amônio

TPOAC - Cloreto de dimetil-octadecil-(3-trimetoxisililpropil)-amônio

USY - Zeólita Y ultraestabilizada

USY6 - USY oriunda da NaY6

UV - Ultravioleta

VIS - Visível

1 INTRODUÇÃO

O processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) é o principal processo de conversão de uma refinaria para a produção de gasolina. Em geral, frações pesadas do petróleo como, por exemplo, resíduo de vácuo ou resíduo atmosférico, são convertidas em produtos nobres, principalmente GLP e a gasolina.

Nos projetos das novas refinarias que estão em implantação no Brasil, o processo de FCC não foi contemplado em nenhuma delas. Essas refinarias estão voltadas à produção de diesel, combustível que tem alto consumo em função da extensiva malha rodoviária existente na qual se baseia o transporte de carga. O parque de refino atual não é capaz de suprir o mercado interno de diesel, sendo necessária a sua importação. Como o diesel tem um maior valor agregado do que a gasolina, nos projetos das novas refinarias fez-se a opção preferencial de não se instalar novas unidades de FCC.

Um fator importante para se considerar é a flexibilização da produção de combustíveis no Brasil para o abastecimento do mercado interno. Como as novas refinarias não possuem unidades de FCC, é preciso garantir que, no parque atualmente instalado, a produção de gasolina seja suficiente para atender a demanda do mercado e que o combustível tenha qualidade. Sabe-se que a demanda por gasolina é sazonal, muito em função da safra da cana-de-açúcar que influi diretamente na oferta e preço do etanol como combustível automotivo. Também o teor de etanol adicionado à gasolina é um fator importante sobre a demanda de gasolina e sobre a sua qualidade. Quanto maior é o teor de etanol adicionado para a produção da gasolina, menor volume deste combustível é necessário e menos octanagem é exigida da corrente de nafta craqueada.

A qualidade da gasolina produzida é um item que merece constante atenção principalmente no que diz respeito ao número de octano motor (MON). Assim, uma solução tecnológica que consiga melhorar o desempenho do catalisador tradicionalmente utilizado no craqueamento seria a solução ideal para atender um eventual aumento da demanda por gasolina e/ou para melhorar a qualidade do combustível.

O catalisador de FCC é composto por uma matriz ativa que contém zeólita do tipo Y (topologia faujasita - FAU), alumina, sílica e uma matriz amorfa. A alumina é

responsável pelo primeiro processo de quebra das moléculas de maiores massas moleculares da carga, permitindo que as moléculas craqueadas entrem nos microporos da zeólita. A zeólita é a principal responsável pelo craqueamento e pela seletividade desejada aos produtos. A matriz amorfa é composta por caulim e é responsável por fornecer as propriedades físicas do catalisador (resistência ao atrito e à abrasão). Essas matrizes são unidas por um ligante à base de sílica. Também é possível se fazer uso de aditivos para uma determinada aplicação como, por exemplo, a redução de emissões (SOx e NOx) que ocorrem durante a etapa da regeneração e/ou o aumento da produção de olefinas leves, principalmente o propeno.

As zeólitas são estruturas cristalinas ordenadas de aluminossilicatos constituídas por microporos que possuem como característica mais marcante a seletividade de forma devido ao seu sistema poroso. A seletividade de forma diferencia as zeólitas dos outros catalisadores empregados na indústria e é essa característica que faz com que as zeólitas sejam muito atrativas para várias aplicações catalíticas associadas às indústrias petroquímica, química e refinarias, bem como para novas aplicações como a conversão de biomassa. Se por um lado o sistema poroso das zeólitas é interessante do ponto de vista da seletividade de forma, por outro pode limitar sobremaneira a difusão de reagentes e produtos, pois, dependendo do tamanho das moléculas envolvidas, os microporos de uma zeólita podem dificultar a difusão das moléculas dentro de seus canais, aumentando o tempo em que elas ficam no seu interior e assim facilitando a ocorrência de reações secundárias indesejáveis.

No caso do craqueamento catalítico, por exemplo, a zeólita Y é utilizada por apresentar uma combinação única de algumas propriedades importantes: alta área específica e poros relativamente grandes ($\sim 7,4 \text{ \AA}$ de diâmetro); forte acidez de Brønsted; estabilidade térmica e hidrotérmica elevada; e, finalmente, baixo custo [1]. Porém, a carga, principalmente as mais pesadas, não consegue entrar diretamente nos poros da zeólita Y. Na primeira etapa, ela é craqueada pela matriz de alumina, gerando moléculas menores capazes de penetrar nos microporos da zeólita Y e, a partir daí, ocorre o craqueamento de uma forma mais seletiva. Entretanto, devido ao elevado tempo de difusão das moléculas nos poros da zeólita Y e devido ao elevado número de sítios ativos no interior dos poros, ocorrem reações de transferência de hidrogênio indesejáveis bem como o sobrecraqueamento da gasolina, reduzindo potencialmente o volume produzido desse combustível e consequente aumento de produtos de menor valor agregado, como o gás combustível e o coque.

Uma possível solução para essa questão seria a criação de um sistema poroso secundário na zeólita Y, na faixa dos mesoporos (2 – 50 nm), o que facilitaria o transporte de massa dentro da estrutura zeolítica pelo incremento na acessibilidade aos sítios ativos, reduzindo assim a ocorrência das reações secundárias indesejáveis.

Durante a última década, zeólitas hierárquicas surgiram como uma importante classe de materiais na ciência e tecnologia das zeólitas e têm atraído continuamente o interesse tanto da comunidade acadêmica quanto da industrial [2 - 12]. O projeto ótimo de zeólitas hierárquicas requer a geração de múltiplos níveis de porosidade conectados de forma apropriada e visando a maximizar os benefícios da hierarquia nas reações catalíticas. Já foi provado que, em comparação às zeólitas tradicionais, nas zeólitas hierárquicas os microporos estão mais acessíveis às moléculas reagentes devido à melhora significativa do transporte de massa. Essa melhora está associada ao fato de as zeólitas hierárquicas possuírem um maior número de entradas dos poros e um menor caminho médio difusional nos microporos [2, 13].

Cada nível de porosidade das zeólitas hierárquicas desempenha um importante papel na atividade catalítica sendo tarefas complementares no sistema: os microporos contêm os sítios catalíticos ativos, cujo acesso é facilitado pela mesoporosidade introduzida. Em laboratório, várias são as possíveis rotas de preparo das estruturas micro-mesoporosas. As rotas de síntese direta incluem a modificação do protocolo de síntese de zeólitas resultando em cristais de zeólitas nanodimensionais, o uso de um segundo direcionador de estrutura para mesoporos, ou compósitos de zeólitas. Outra rota de preparo seria por meio de pós-tratamentos de uma estrutura zeolítica já cristalizada por rotas de desmetalização (remoção de átomos da rede, seja o Si ou o Al) ou deslaminação [5].

O processo de desmetalização é um procedimento destrutivo que, em muitos casos, resulta na perda de material zeolítico. Outros fatores limitantes desse processo podem incluir: a aplicação limitada devido à composição do material (por exemplo, a razão Si/Al), pequeno controle da mesoporosidade (por exemplo, tamanho, forma, conectividade e localização dos mesoporos) etc. Já a estratégia de síntese direta seria um procedimento mais conveniente e versátil, porém o alto custo dos direcionadores é um problema para aplicações industriais, principalmente para o FCC, que consome diariamente quantidades consideráveis de catalisador [14]. No caso das sínteses de nanocristais, os produtos obtidos não são facilmente separados do líquido-mãe [3].

Portanto, os preparos via pós-tratamentos são métodos mais interessantes visando aplicações industriais, já que são mais efetivos e fáceis de serem controlados

em larga escala a um custo viável apesar de gerarem zeólitas com distribuição não uniforme de mesoporos.

A estabilização da zeólita Y através da desaluminização da rede já é comumente realizada industrialmente, pois o alto teor de Al na rede leva a uma instabilidade da zeólita quando na forma protônica. A zeólita Y ultra-estabilizada (USY) é muito utilizada na indústria (craqueamento catalítico e hidrocrackeamento) e a criação de um protocolo de síntese para a zeólita Y hierárquica empregando tratamentos pós-síntese seria de muito valor para a indústria. A desaluminização da rede pode, além de aumentar a estabilidade hidrotérmica, levar à formação de uma rede secundária de mesoporos no cristal da zeólita. Contudo, no caso do tratamento térmico, os mesoporos formados não afetam significativamente a difusão intracristalina das moléculas, pois eles estão presentes principalmente nas cavidades [3].

Na última década, a lavagem alcalina, conhecida como dessilicalização, se tornou um pós-tratamento aplicado extensivamente por possibilitar a introdução de uma rede interconectada de mesoporos intracristalinos, conservando as propriedades intrínsecas das zeólitas. A dessilicalização tem sido aplicada rotineiramente na introdução de uma rede secundária de mesoporos em vários tipos de estruturas com alto teor de sílica com a razão Si/Al variando de 10 até infinito. Entretanto, o tratamento alcalino em zeólitas ricas em Al (razão Si/Al < 10) continua relativamente pouco estudado [3].

Sendo assim, esta tese de doutorado teve o objetivo de explorar diferentes rotas de síntese de zeólita Y mesoporosa via pós-tratamentos, pela combinação da desaluminização e da dessilicalização, para que a acessibilidade do catalisador de FCC seja melhorada para aumentar a conversão de fundos e/ou melhorar a seletividade aumentando a produção dos produtos de interesse (gasolina e LCO – Óleo Leve de Craqueamento). Cada rota de preparo explorada foi avaliada quanto à sua eficiência na criação de uma rede interconectada de micro e mesoporos e estudos foram realizados na tentativa de se melhorar a estabilidade hidrotérmica da zeólita mesoporosa obtida. A efetividade da presença dos mesoporos na zeólita também foi estudada no craqueamento catalítico utilizando carga real (Gasóleo pesado de vácuo - GOP) em unidades de teste de bancada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Zeólitas têm grande aplicação industrial como catalisadores ou suportes de catalisadores, principalmente no refino e na petroquímica. Também possuem aplicação nos campos da separação e purificação devido ao seu tamanho de poro pequeno e uniforme, alta área específica e estrutura flexível. São sólidos cristalinos cujos poros possuem dimensões moleculares o que gera seletividade de forma e tamanho para as moléculas. A alta área específica desses materiais está diretamente relacionada à sua estrutura microporosa. Apesar do benefício da presença de microporos (tamanho de poro < 2 nm) no que diz respeito à seletividade de forma, os microporos podem frequentemente gerar efeitos negativos como uma baixa taxa de difusão das moléculas dentro dos cristais das zeólitas e uma adsorção indesejada de reagente e/ou produtos durante a reação química, pois os tamanhos dos canais (menor que $\sim 0,8$ nm) e das cavidades (tipicamente $< 1,5$ nm) das zeólitas são pequenos. Essa limitação estérica diminui a acessibilidade ao volume microporoso das zeólitas durante a reação catalítica [3, 6].

Hoje, com a necessidade das refinarias de processar cargas cada vez mais pesadas, a otimização da acessibilidade dos catalisadores à base de zeólitas para moléculas maiores é de suma importância. Alternativas para minimizar a limitação difusional e melhorar a eficiência catalítica poderiam ser a síntese de zeólitas com microporos largos ou a redução do caminho difusional intracristalino mediante a redução do tamanho de cristal da zeólita. Entretanto, uma estratégia mais aplicada para obter materiais com melhores propriedades de transporte molecular é a criação de um sistema poroso secundário com mesoporos (2-50 nm) dentro dos cristais microporosos zeolíticos [6].

Algum esforço foi dedicado ao desenvolvimento de materiais zeolíticos com poros maiores ($> 1,5$ nm), porém os aumentos alcançados foram modestos. Além disso, esses materiais não são muito efetivos nas reações envolvendo moléculas de maiores tamanhos ou nas reações de craqueamento do petróleo [3].

A redução nos tamanhos das partículas das zeólitas tem sido empregada como uma maneira de reduzir o comprimento do passo difusional intracristalino. Entretanto, sintetizar zeólitas com tamanho de partícula menor do que 100 nm leva a uma redução no volume de microporos que ocorre devido à cristalização imperfeita. Além disso, a

natureza coloidal das partículas pequenas impacta diretamente a etapa de filtração, tornando-a mais difícil. Outras propriedades desejáveis das zeólitas também são afetadas com a diminuição do tamanho de partícula como, por exemplo, redução da estabilidade hidrotérmica e perda considerável de cristalinidade durante o processo de ativação via desaluminização. Se por um lado a redução da estabilidade hidrotérmica pode ser compensada pela síntese da zeólita Y com maior relação Si/Al, por outro a atividade é reduzida [3].

Comparados aos microporos (< 2 nm), os mesoporos permitem uma rápida difusão das moléculas através da estrutura zeolítica. Assim, pelo fato da rápida transferência de massa de reagentes e produtos para e dos sítios ativos ser altamente desejável nos catalisadores, o conceito da criação de mesoporos nas partículas de zeólita tem atraído muito a atenção dos pesquisadores [3].

Diferentes estratégias podem ser usadas para preparar materiais zeolíticos hierárquicos com micro e mesoporosidade como, por exemplo, quebra parcial da estrutura (modificação “destrutiva”) ou construção estrutural do material (síntese “construtiva”). A primeira estratégia refere-se à modificação da estrutura microporosa por formação de mesoporos empregando-se pós-tratamentos destrutivos e, opcionalmente, recristalização construtiva. Já a segunda estratégia cobre as rotas de síntese direta ou em duas etapas que fazem uso de vários direcionadores ou pequenas unidades de construção zeolítica tais como nanocristais ou sementes, formando mesoporosidade associada à microporosidade. As várias rotas de síntese estão ilustradas na Figura 2.1 [6].

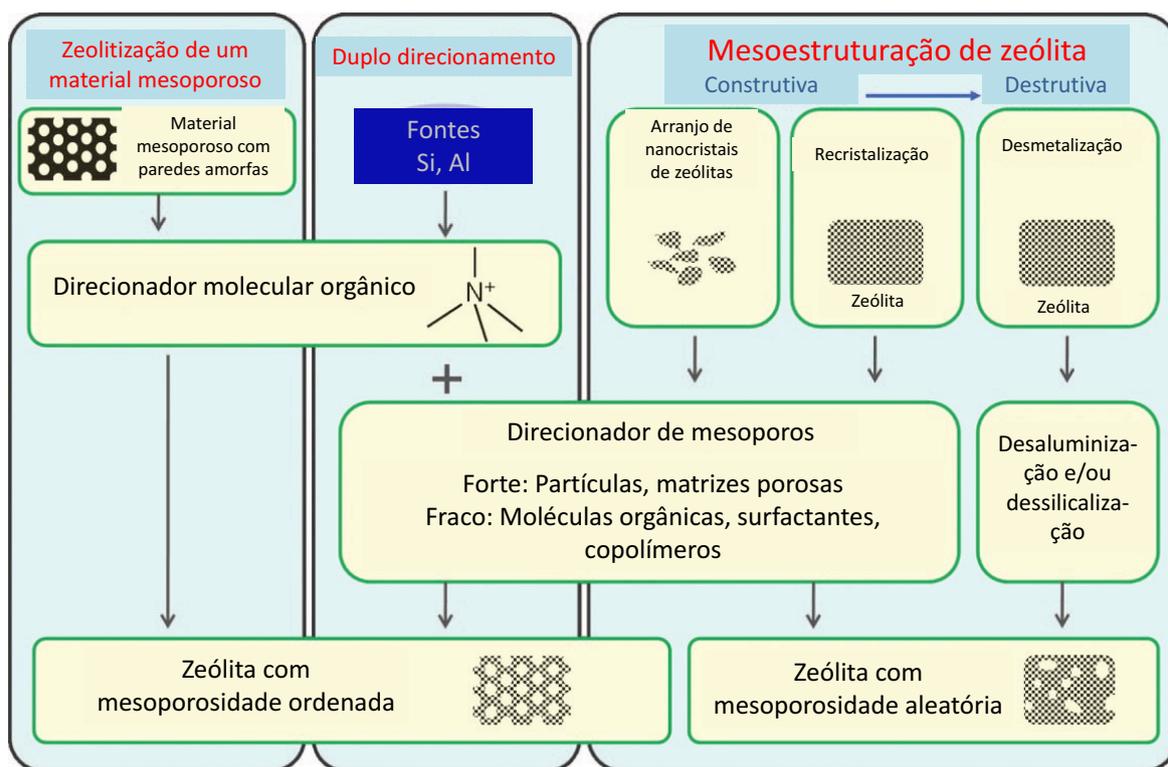


Figura 2.1: Diversas estratégias de síntese para o preparo de materiais micro-mesoporosos. Reprodução com autorização de [6]. Copyright 2011 John Wiley and Sons.

Neste trabalho a metodologia escolhida para a criação de mesoporos na zeólita Y foi a destrutiva. Essa escolha deu-se em função da grande quantidade de alumínio presente na rede da zeólita Y que dificulta a sua síntese direta numa forma micro-mesoporosa, o alto custo dos direcionadores utilizados neste tipo de síntese e a maior dificuldade do escalonamento deste tipo de estratégia. Portanto, nesta revisão será dada ênfase maior às diferentes metodologias de síntese destrutiva propostas na literatura para a zeólita Y sem, no entanto, deixar-se de abordar as metodologias de síntese construtiva.

2.1 Estratégia de síntese construtiva

Após a descoberta dos materiais mesoporosos M41S por pesquisadores da Mobil em 1992, um grande esforço foi feito no sentido de aumentar a acidez e a estabilidade hidrotérmica desses materiais mesoporosos amorfos, notavelmente tentando-se criar um ordenamento zeolítico completo dentro das paredes

mesoporosas. Apesar das melhoras significativas alcançadas com a incorporação de alumínio e de pós-tratamentos com direcionadores de zeólitas ou nanocristais, os materiais mesoporosos modificados ainda são inferiores às zeólitas clássicas em termos de ordenamento de estrutura e de estabilidade, geralmente devido à segregação entre as fases amorfa e cristalina [6].

A síntese de materiais mesoporosos ordenados tais como MCM-41 e SBA-15 oferece uma rota para solucionar a questão da limitação difusional apresentada pelos microporos, já que esses materiais apresentam mesoporos uniformes e ajustáveis, alta área específica, grande volume de poros e versatilidade das paredes mesoporosas. Infelizmente, quando comparados aos cristais de zeólitas, esses materiais mesoporosos ordenados possuem baixa estabilidade hidrotérmica e acidez o que está associado à natureza amorfa das paredes mesoporosas. Assim, estratégias para melhorar a estabilidade hidrotérmica dos materiais mesoporosos ordenados têm sido desenvolvidas. Por exemplo: aluminosilicatos mesoporosos ordenados estáveis hidrotérmicamente e com acidez forte foram sintetizados a partir do ordenamento de nanoclusters de zeólitas pré-formadas com micelas surfactantes. Desse modo, as vantagens apresentadas pelos materiais mesoporosos e pelos cristais de zeólitas são combinadas em um mesmo material, ao invés de se melhorar os seus desempenhos individuais [7].

Embora a estabilidade hidrotérmica dos materiais mesoporosos ordenados tenha sido melhorada significativamente, ainda é insuficiente para muitas aplicações industriais como, por exemplo, catalisadores de FCC. Os materiais desejáveis neste tipo de aplicação seriam materiais mesoporosos ordenados com paredes de zeólita cristalina (zeólitas mesoporosas ordenadas), que deveriam possuir as vantagens dos cristais das zeólitas (boa estabilidade hidrotérmica e alta acidez) e dos materiais mesoporosos (boa transferência de massa). Infelizmente, a obtenção desse tipo de material não foi bem sucedida sendo que uma das razões para o seu insucesso é que as paredes dos mesoporos são muito finas para acomodar a estrutura da zeólita [7].

Nos últimos anos, várias técnicas de síntese construtiva, além dos já mencionados materiais mesoporosos ordenados, têm sido desenvolvidas visando o desenvolvimento de materiais micro-mesoporosos como, por exemplo, a síntese de zeólitas de nanocristais e zeólitas de poros ultra largos.

Nanocristais de zeólitas possuem área externa muito alta, o que permite uma maior exposição dos sítios ativos do que nos cristais de zeólitas tradicionais. Entretanto, há uma dificuldade em se separar os nanocristais da zeólita do meio

reacional após a síntese. Uma série de bem sucedidas sínteses de zeólitas com poros ultra-largos é considerada como uma estratégia alternativa para resolver a questão da transferência de massa e da conversão catalítica das moléculas no interior da zeólita, porém, o alto custo dos direcionadores orgânicos e a relativa baixa estabilidade inibem sua ampla aplicação industrial [7].

Um número de exemplos bem sucedidos de síntese de zeólitas mesoporosas com boa cristalinidade fazendo uso da adição de direcionadores de mesoporos tem sido reportado. Os direcionadores de mesoporos incluem, dentre outros, carbonos nanoestruturados, polímeros catiônicos de escala meso, organosilanos de escala meso e materiais inorgânicos em escala nano. Essas zeólitas mesoporosas apresentaram propriedades catalíticas superiores quando comparadas às zeólitas convencionais [7].

2.2 Estratégia de síntese destrutiva

Mesoporos podem ser introduzidos nos cristais das zeólitas por modificações químicas destrutivas pós-síntese de modo a promover a remoção seletiva de átomos estruturais da rede zeolítica. Os métodos de desmetalização mais estudados são a desaluminização e a dessilicalização.

2.2.1 Desaluminização

A desaluminização é o método de criação de mesoporosidade em zeólitas mais aplicado industrialmente. Durante esse processo ocorre a quebra das ligações Al – O – Si da rede da zeólita empregando-se, para isso, calcinação, calcinação a vapor, lavagem ácida ou tratamento químico. Originalmente, a desaluminização tinha o objetivo de controlar a concentração e força dos sítios ativos pelo aumento de Si/Al das zeólitas de baixa razão Si/Al. Entretanto, foi observado que, durante o processo de desaluminização formam-se defeitos na estrutura os quais geram mesoporosidades [6]. O grau de desaluminização e o número de espécies fora da rede remanescentes nas cavidades das zeólitas são bastante influenciados pelo tamanho do cristal e a desaluminização está associada a uma perda parcial de cristalinidade. Para as zeólitas ricas em alumínio, a desaluminização conduz à formação de defeitos concentrados nos vértices da estrutura tornando o cristal menos estável [10].

2.2.1.1 Desaluminização por calcinação

Para as zeólitas sintetizadas com direcionador orgânico, a calcinação em presença de oxigênio é a primeira modificação que precisa ser realizada para se obter materiais ativos e estáveis. Dependendo das condições de calcinação e do tipo de zeólita, parte dos átomos de alumínio pode ser removida da rede para formar o chamado alumínio fora da rede (EFAL ou NFA). A relação química Si/Al não é alterada uma vez que os átomos de alumínio se mantêm nos canais da zeólita, porém a razão Si/Al da rede aumenta. Um tratamento ácido brando pode ser realizado para dissolver o EFAL e estabelecer uma estrutura micro-mesoporosa sem nenhuma outra extração de alumínio da rede [6].

Neste tipo de tratamento, não é possível o controle do tamanho e distribuição dos poros além de haver uma limitação na criação dos mesoporos, pois, se a severidade da calcinação for grande, pode-se facilmente levar à destruição da estrutura cristalina. Como durante a síntese de uma zeólita não é possível controlar a posição dos átomos de Si e Al no cristal, as zeólitas quando submetidas a uma calcinação em presença de vapor ficam dependentes do gradiente de Al e Si dentro do cristal para formar os mesoporos e, com isso, torna-se difícil analisar e entender a formação e orientação dos mesoporos por esse método de preparo [10]. A vantagem desse tratamento seria a sua simplicidade.

2.2.1.2 Desaluminização por calcinação a vapor

A calcinação a vapor é a ferramenta mais comum na criação de mesoporos em zeólitas, apesar de tratamentos térmicos sem a presença de água também poderem gerar defeitos na estrutura zeolítica conforme descrito na Seção 2.2.1.1. Entretanto, o uso do vapor melhora de forma considerável a mobilidade das espécies de alumínio e silício dentro dos cristais da zeólita.

A calcinação a vapor é realizada normalmente em temperaturas superiores a 500 °C empregando a zeólita na forma amoniacal ou ácida. Durante a calcinação o alumínio é deslocado da rede devido à hidrólise de ligações Al – O – Si conduzindo à sua amorfização e criação de defeitos na estrutura zeolítica que levam à formação de domínios ricos no grupo silanol. O material amorfo contendo espécies móveis de alumínio e silício pode substituir parte das vacâncias ou preencher muitos dos mesoporos formados durante o tratamento, conforme representado na Figura 2.2. Em regiões de altas concentrações de vacâncias, os mesoporos esféricos podem

coalescer para formar canais. Muitos dos mesoporos formados durante a calcinação em presença de vapor são preenchidos com pedaços da estrutura que foram expelidos durante a amorfização parcial da rede e com o alumínio extraído da rede. Uma lavagem ácida branda completa a extração das espécies de alumínio fora da rede [4, 6]. A calcinação com vapor também pode ser realizada após a lixiviação química para reduzir os defeitos do tipo hidroxilas criados com a lixiviação [11].

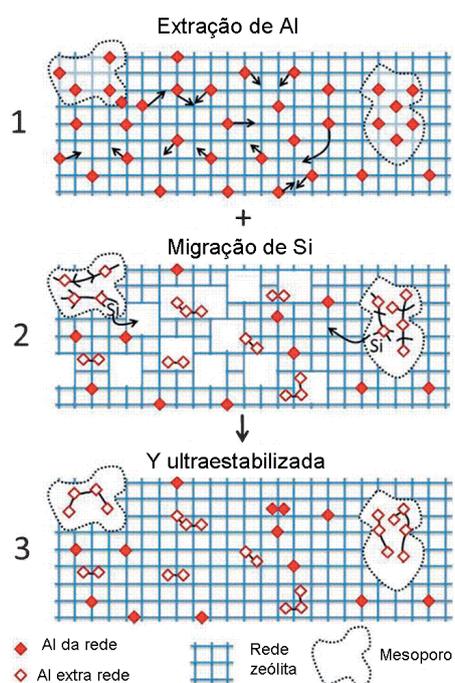


Figura 2.2: Representação da formação de mesoporos durante um processo de desaluminização hidrotérmica. Reprodução adaptada com autorização de [4].

Copyright 2003 Taylor & Francis.

Geralmente, a desaluminização hidrotérmica pode produzir poros da ordem de 5 – 50 nm em faujasitas, especialmente na zeólita Y. Os poros formados durante a calcinação a vapor são tanto cavidades no interior dos cristais da zeólita quanto poros cilíndricos ligando a superfície externa ao interior dos cristais e representam tipicamente mais de 70 % do volume total de mesoporos [6]. Os mesoporos assim formados são distribuídos de forma heterogênea na maioria das partículas da zeólita. Algumas partículas parecem conter mais mesoporos que outras, e a quebra da estrutura da zeólita quando utilizada em alguma aplicação parece se desenvolver nas regiões de maior concentração de mesoporos. A principal desvantagem desse tratamento é a amorfização parcial da rede zeolítica. Esses domínios perdem muita de sua cristalinidade, resultando em um decréscimo da quantidade da fase ativa.

Comumente, esse tratamento gera depósitos de material dentro dos micro- e mesoporos, levando a um bloqueio parcial dos sítios ativos [3].

Porém, de acordo com o estudo realizado por Kortunov et al. [15], a calcinação a vapor realizada em zeólitas Y para criar as zeólitas USY (zeólitas Y ultraestabilizadas), apesar de gerar os mesoporos, não melhora a difusão intracristalina das moléculas. Medidas de difusão realizadas empregando RMN (Ressonância Magnética Nuclear) mostraram que os mesoporos criados não alteraram a difusão das moléculas modelos n-octano e 1,3,5-triisopropilbenzeno. Os autores explicaram esse resultado alegando que os mesoporos criados nos cristais da USY não formaram uma rede de maneira que permitisse a difusão das moléculas apenas nos mesoporos. Assim, as moléculas não puderam sair dos cristais da zeólita logo que atingiram algum mesoporo pela primeira vez. Foi necessário uma difusão consecutiva pelo mesoporo e microporo e, portanto, a difusão nos microporos limitou a taxa de difusão das moléculas dentro dos cristais. Segundo os autores, a desaluminização da zeólita por calcinação a vapor não é uma maneira eficiente para reduzir as limitações de transporte molecular causadas pelos pequenos poros das zeólitas.

Além disso, a desaluminização das zeólitas modifica não só a porosidade da estrutura mas também provoca mudanças no número e na força dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Como as zeólitas têm aplicações nas indústrias químicas e petroquímicas como catalisadores ácidos, o conhecimento da natureza e localização dos sítios ativos nas zeólitas desaluminizadas é de extrema importância no projeto de catalisadores industriais eficientes. Os centros ativos das zeólitas são sítios ácidos de Brønsted formados pelas pontes dos grupos OH. Na calcinação a vapor, o alumínio removido da rede se mantém nas cavidades como nanopartículas cujas superfícies possuem acidez de Lewis. Esses sítios de Lewis podem ter sua própria atividade catalítica ou podem interagir com os sítios de Brønsted, induzindo ao aumento da força ácida e, assim, modificar a atividade catalítica. Sendo assim, um aumento na desaluminização gera um aumento na razão Si/Al e no volume de poros, uma redução no número total de sítios ácidos (incluindo pontes e hidroxilas fora da rede), um aumento no número de grupos silanóis e um aumento na acidez de Lewis [3].

2.2.1.3 Desaluminização por lavagem ácida

Normalmente, uma lavagem ácida branda é realizada após a calcinação com ou sem vapor para a remoção do material amorfo depositado no interior dos poros.

Este material é removido dos poros na forma de oxi-ânions solúveis. Nesse caso, os mesoporos não são efetivamente criados durante o processo de lixiviação ácida. De fato, os mesoporos gerados durante a calcinação em presença de vapor são esvaziados, resultando em maiores volumes de mesoporos comparados às zeólitas que foram apenas calcinadas em presença de vapor [4].

Entretanto, soluções ácidas aquosas mais concentradas também são agentes hidrolisantes eficientes na cisão das ligações Si – O – Al e podem remover o alumínio diretamente da rede zeolítica, criando defeitos na estrutura porosa. Em ambos os casos, ácidos minerais como ácido nítrico, clorídrico ou sulfúrico, são usados. Ácidos orgânicos tais como o ácido oxálico, acético ou tartárico também podem ser empregados. Claramente a natureza do ácido utilizado e a estrutura zeolítica podem ser de grande influência na eficiência do método [6]. Por exemplo, mordenita calcinada e tratada com ácido oxálico apresentou uma maior razão química de Si/Al e menos mesoporos se comparada à mesma amostra tratada com ácido nítrico [16]. Lee et al. [17] mostraram a importância do pH durante a desaluminização da zeólita NaY com ácido clorídrico: acima de pH = 2,3 a desaluminização não ocorreu, enquanto que abaixo de pH = 0,5 a desaluminização foi completa. O tratamento das zeólitas do tipo Faujasita com ácidos minerais conduziu a um completo colapso estrutural [10].

A vantagem desse método é a sua simplicidade, porém o tratamento ácido mais severo para a remoção de alumínio da rede leva a uma extração não controlada conduzindo à formação aleatória e não otimizada dos mesoporos. Além disso, a efetividade desse método depende da zeólita usada. Uma quantidade mínima de alumínio na rede é necessária para que seja induzida a formação de vacâncias suficientes na estrutura para a formação dos mesoporos [4, 6].

2.2.1.4 Desaluminização por tratamentos químicos

A desaluminização por tratamento químico envolve ou agentes quelantes fortes (e.g. ácido etilendiaminotetraacético – EDTA) ou agentes químicos capazes de substituir isomorficamente os átomos de alumínio por silício (hexafluorsilicato de amônio – AFS ou o tetracloreto de silício) [6].

O processo de desaluminização usando o AFS mostrou um baixo rendimento de mesoporos na zeólita Y. Apesar de o tratamento brando ter um efeito de reestruturação pela deposição de sílica, o tratamento severo pode causar uma degradação estrutural considerável e até mesmo um colapso da estrutura devido à

rápida remoção dos átomos de alumínio da rede. Geralmente, o AFS envolve uma perda simultânea de área externa e volume de microporos que é atribuída à deposição de sílica dentro dos poros e na superfície [6].

Tetracloro de silício gasoso atua por substituição direta do alumínio pelo silício na rede e a geração de mesoporos é bem conhecida para a zeólita Y, havendo a preservação da microporosidade. É possível, entretanto, obter zeólitas desaluminizadas sem mesoporos depois da reação com SiCl_4 graças ao seu efeito de reconstrução dos sítios defeituosos [4, 6].

A desvantagem dos tratamentos químicos é o seu elevado custo.

2.2.2 Dessilicalização

A dessilicalização é outro método bem conhecido de desmetalização de zeólitas e consiste na remoção seletiva de átomos de silício da rede. Durante muito tempo essa técnica ficou conhecida por diminuir a razão Si/Al causando ligeiras mudanças na acidez da rede, porém só nos últimos anos é que foi mostrado que pode ser utilizada na geração de mesoporos nas zeólitas de forma mais ou menos controlada dependendo do agente mineralizante utilizado. A extração dos átomos de silício leva a um aumento significativo da porosidade que se inicia preferencialmente nos contornos ou nos defeitos dos cristais das zeólitas, porém preservando a sua integridade estrutural [6]. Nesse tipo de tratamento é importante que haja um balanço entre a mesoporosidade introduzida e a redução da microporosidade, para que o catalisador produzido seja superior ao tradicional que contém apenas microporos. Para isso, esse balanço deve ser altamente dependente da natureza da reação catalítica envolvida [5].

Um aumento da área específica com a formação dos mesoporos é observado indicando que, no processo de dessilicalização, há uma migração das espécies presentes fora da rede para a superfície externa do cristal e uma migração interna dos átomos T da rede (T: Si, Al) para as vacâncias, sendo este o mecanismo proposto para a criação dos mesoporos. Assim como no processo de desaluminização, as vacâncias geradas pela remoção de Si durante a dessilicalização podem ser parcialmente preenchidas por um processo de recristalização, por migração de espécies devido à ação do vapor de água, da zeólita parcialmente amorfizada, levando a um produto com uma estrutura cristalina bem ordenada [10].

Há uma razão Si/Al ótima da zeólita de partida para o uso desse método e, no caso da ZSM-5, foi provado que deve ser na faixa 25 – 50 [18] (Figura 2.3). A carga dos átomos de alumínio próximos a átomos de silício previne a remoção do silício vizinho ao alumínio na rede da zeólita. Como resultado da carga negativa do tetraedro AlO_4^- , a hidrólise da ligação Si – O – Al na presença de OH^- é dificultada em comparação à relativamente fácil quebra da ligação Si – O – Si na ausência do tetraedro de Al vizinho.

Para baixas razões Si/Al (alto teor de Al), a formação de mesoporos e a extração de Si são muito limitadas, pois a carga negativa da rede (existente tanto pelo alumínio original na posição tetraédrica da rede quanto pela realuminização na superfície externa) evita a hidrólise das ligações Si – O – Al na presença dos íons hidróxido [11]. Então, a alta concentração de Al presente na ZSM-5 com razão Si/Al menor que 25 evita a extração de Si da rede.

Por outro lado, para as zeólitas ZSM-5 com razão Si/Al superior a 50, não há uma remoção seletiva de Si e, conseqüentemente, não ocorre a formação seletiva de mesoporos [3, 6].

Além do alumínio, outros cátions trivalentes como, por exemplo, ferro, quando presentes na rede da zeólita também são efetivos no direcionamento da extração de silício para o desenvolvimento de mesoporos [2]. A dessilicalização é normalmente realizada com bases inorgânicas fortes tais como NaOH, NaAlO_2 , Na_2CO_3 , LiOH e KOH [3, 6].

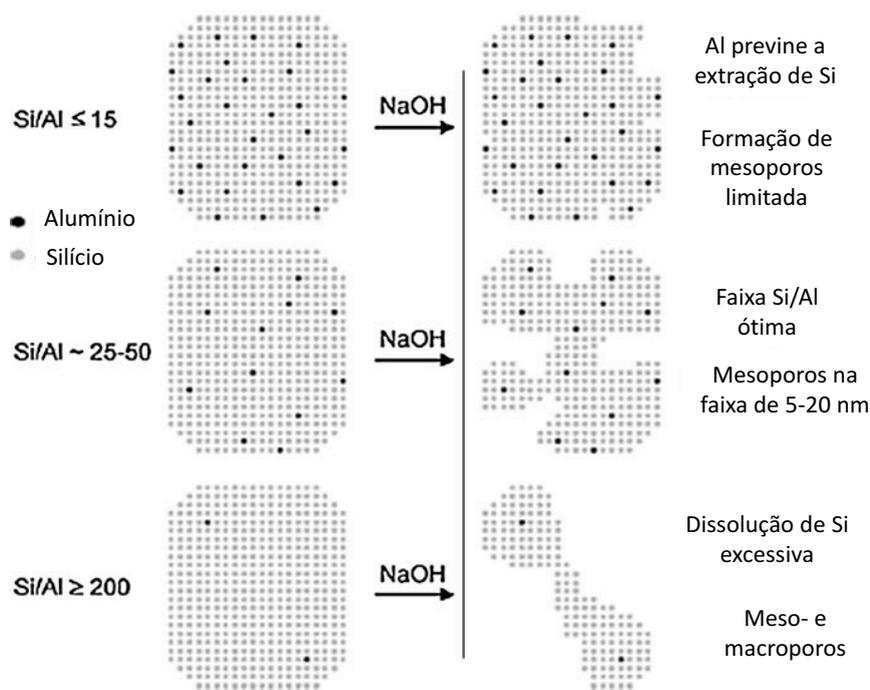


Figura 2.3: Representação simplificada da influência do teor de Al na dessilicalização de ZSM-5 com solução de NaOH e mecanismo associado à formação dos poros. Reprodução com autorização de [18]. Copyright 2004 American Chemical Society.

Uma extrapolação bem sucedida do tratamento alcalino para as topologias MOR e MTW confirmou o papel crucial do alumínio da rede e da generalidade da abordagem da dessilicalização. Para esses tipos de zeólitas, faixas similares de razões de Si/Al da rede foram pré-requisitos para o desenvolvimento controlado de mesoporosidade com a preservação da acidez. Entretanto, a operação na janela ótima de razão Si/Al de 25 – 50 não é a única condição intrínseca para o sucesso do tratamento. Adicionalmente, uma alta estabilidade do alumínio da rede é crucial para exercer seu papel de direcionador de poros. Este fato tem sido confirmado por investigações sistemáticas empregando tratamento alcalino em cristais de zeólita beta sintetizada em meio fluoreto. A estabilidade relativamente baixa do alumínio nos anéis de 4 membros da rede BEA apresentou-se incapaz de direcionar a formação de mesoporos juntamente com a preservação da acidez de Brønsted [19]. Consequentemente, as características da zeólita inicial em termos de quantidade (razão Si/Al), natureza (da rede ou fora da rede) e distribuição das espécies do metal no cristal são aspectos importantes para moldar as zeólitas mesoporosas por dessilicalização [2].

Para que o tratamento alcalino seja bem sucedido, além da razão ótima de Si/Al, outras propriedades são importantes como, por exemplo, o tipo de rede da zeólita, a distribuição dos átomos de Al, a morfologia do cristal e a abundância relativa de defeitos [5].

A natureza e a localização dos átomos de alumínio podem também interferir na dessilicalização quando se emprega o tratamento alcalino. A presença de alumínio fora da rede inibe a remoção de Si e, conseqüentemente, a formação de mesoporos [10]. O tratamento alcalino realizado em uma zeólita ZSM-5 calcinada com vapor (que possuía uma grande quantidade de alumínio extra-rede) levou a uma menor remoção de silício e, conseqüentemente, uma menor formação de mesoporos [9]. Este fato pode ser explicado pelo processo de realuminização do EFAL que ocorre durante o tratamento alcalino [10].

Segundo Svelle et al. [20] a formação de mesoporos por dessilicalização se dá tanto pela dissolução de Si direcionada pela presença de Al na rede (função da razão Si/Al da rede da zeólita de partida) quanto pela dissolução seletiva ao longo das bordas, interfaces e defeitos presentes em cada partícula. A Figura 2.4 mostra uma visão esquemática dos diferentes tipos de mesoporos e seus mecanismos de formação. O tratamento alcalino não causa apenas a dissolução da rede da zeólita, mas também a reorganização das posições dos vértices dos tetraedros, resultando em (i) um aumento na concentração de silanóis isolados; (ii) uma diminuição das regiões com defeitos associadas aos ninhos de hidroxilas internos; (iii) uma redução na densidade dos sítios ácidos fortes de Brønsted; (iv) um aumento na concentração de sítios ácidos fracos. A dessilicalização influencia fortemente a concentração e distribuição das hidroxilas da superfície associadas a vários tipos de grupamento silanol, ao Al fora da rede e aos sítios de Brønsted. Os autores mostraram que há uma tendência de redução na concentração dos sítios fortes de Brønsted e a formação concorrente de sítios ácidos mais fracos, o que levou a uma menor atividade catalítica das zeólitas mesoporosas na conversão de metanol a hidrocarbonetos. No entanto, a dessilicalização levou também a uma melhora substancial na resistência à desativação.

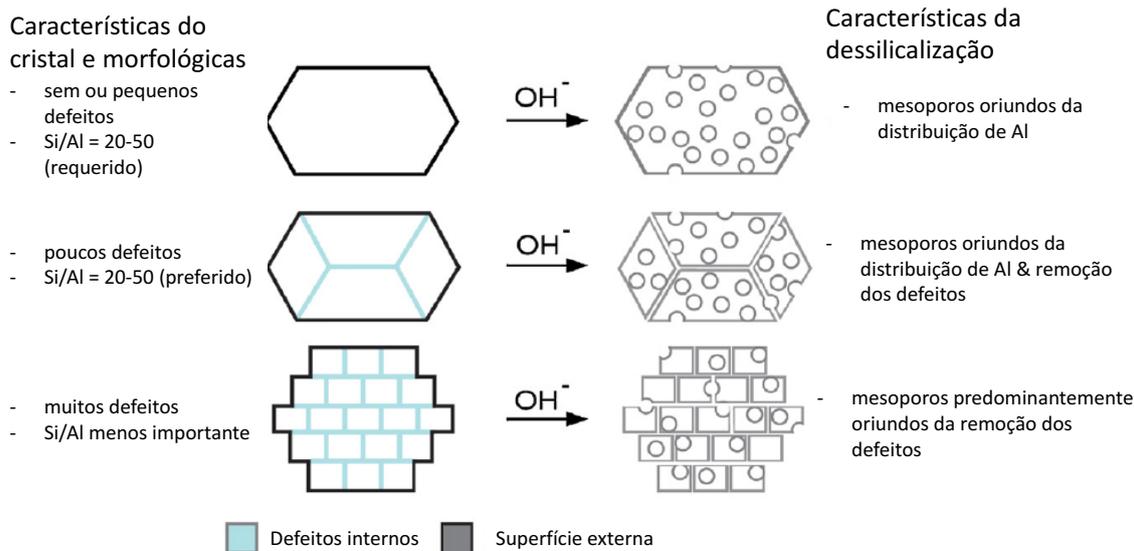


Figura 2.4: Representação esquemática dos diferentes mecanismos idealizados da formação dos mesoporos. Reprodução com autorização de [20]. Copyright 2011 Elsevier.

A aplicação da lavagem alcalina para a formação de mesoporos foi estendida a outras estruturas como a FAU (faujasita), MOR (mordenita), BEA (beta), ZSM-12 e FER (ferrierita), sempre com uma razão ótima de Si/Al entre 25 – 50. Em alguns casos é aplicado um tratamento sequencial de desaluminização seguido pela dessilicalização [6].

Embora tanto a composição química quanto a estrutura das zeólitas pareçam ditar as condições ótimas da dessilicalização e as propriedades das zeólitas mesoporosas resultantes, esse procedimento claramente mostra uma grande versatilidade. Entretanto, há problemas associados à dessilicalização. Primeiro, devido ao grande uso de NaOH, além da perda de matéria poder ser significativa há também a perda de microporosidade. Adicionalmente, a lixiviação de sílica dos cristais da zeólita e das regiões menos cristalinas entre os cristais (que tipicamente servem como um ligante para agrupar alguns cristais de zeólitas em partículas maiores) pode causar uma grande redução no tamanho dos cristais das zeólitas e conseqüente desintegração das partículas, o que pode levar a dificuldades significativas de filtração e de maior perda de rendimento [9].

2.2.2.1 Dessilicalização por lavagem alcalina em presença de orgânicos

Zeólitas hierárquicas micro-mesoporosas foram preparadas de forma bem sucedida pela dessilicalização das estruturas ZSM-5 e Beta em soluções aquosas de bases orgânicas tais como o hidróxido de tetrapropilamônio (TPAOH) e o hidróxido de tetrabutilamônio (TBAOH). Essas bases são intrinsecamente menos reativas e menos seletivas para a dissolução do silício do que os hidróxidos inorgânicos e assim o tratamento requer maiores temperaturas e/ou maior duração para a formação significativa de mesoporosidade, permitindo um alto controle do processo de dissolução. Uma maior remoção de Al foi observada quando comparada ao tratamento com NaOH e, portanto, uma maior razão Si/Al foi obtida na zeólita mesoporosa. Além disso, o uso direto de hidróxidos orgânicos gerou uma zeólita mesoporosa na forma protônica após a calcinação, evitando a necessidade de se realizar uma troca iônica com NH_4NO_3 . Observou-se que os cátions tetraalquilamônio (TPA^+ e TBA^+), normalmente utilizados como direcionadores na síntese de zeólitas, protegem amplamente o cristal da zeólita por interagirem preferencialmente com a superfície para estabilizar a estrutura e proteger do ataque do OH^- por impedimento estérico. Assim, é possível preparar zeólitas com áreas mesoporosas similares às obtidas por tratamentos alcalinos tradicionais, mas com o volume de microporos muito mais preservado e maior rendimento de sólidos. Além disso, alto rendimento e controle sobre o tamanho dos mesoporos pode ser obtido [5, 6, 11].

García-Martínez e co-autores [14, 21, 22] publicaram trabalhos nos quais utilizaram direcionador surfactante para introdução de mesoporos nas zeólitas. Essa metodologia baseia-se no uso de condições de severidade mais suaves (por exemplo, solução de NH_4OH diluída) do que a utilizada na dessilicalização. Surfactantes tais como o brometo ou cloreto de cetiltrimetilamônio (CTAB ou CTACl) são usados para a criação de mesoporosidade de forma bem controlada em várias zeólitas (por exemplo, Y, Mordenita, ZSM-5). Esta técnica não apresenta os problemas típicos da dessilicalização tradicional, como a significativa perda de silício ou os danos aos cristais das zeólitas.

Ivanova et al. [23] publicaram a preparação do compósito micro/mesoporoso de mordenita utilizando o CTAB como direcionador para mesoporos, procedimento que pode ser considerado como uma evolução daquele reportado por Goto et al. [24]. Existe uma importante diferença entre esta metodologia e o procedimento de García-Martínez. A primeira metodologia envolve duas etapas: 1) a dissolução parcial a total da zeólita em meio de NaOH, seguido por 2) um tratamento hidrotérmico na presença

de CTAB e NaOH por um longo período com ajuste de pH durante todo o tratamento, para produzir um compósito de zeólita/ peneira molecular mesoporosa (ZMC) de zeólita mesoporosa dessilicada e outra fase mesoporosa rica em sílica amorfa que é depositada na superfície dos cristais. Já a segunda metodologia é um processo em uma única etapa que combina o direcionador surfactante com o tratamento alcalino para a produção de uma única fase zeolítica mesoestruturada com mesoporosidade intracristalina. Essas metodologias diferentes levam à formação de materiais bem distintos, como ilustrado na Figura 2.5 [9, 12].

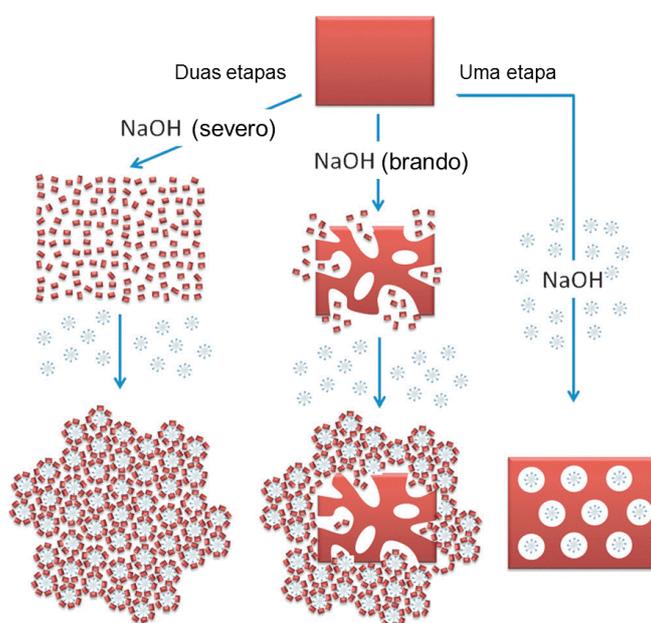


Figura 2.5: Representação esquemática das diferenças entre os materiais preparados em uma única ou duas etapas empregando surfactantes catiônicos e NaOH; os “blocos de neve” azuis representam as micelas do surfactante, o retângulo vermelho grande representa um cristal da zeólita e os quadrados vermelhos pequenos representam as espécies de silicato/aluminosilicato que podem conter subunidades zeolítica. Reprodução com autorização de [9]. Copyright 2014 John Wiley and Sons.

Uma das vantagens mais significativas da metodologia do direcionamento com surfactantes em comparação aos outros métodos, como a dessilicalização, é que o grau de mesoporosidade pode ser aumentado sem comprometer de modo significativo algumas das importantes características das zeólitas, tais como a razão Si/Al, a distribuição do tamanho de mesoporos e a integridade física dos cristais das zeólitas. Além disso, apresenta pouca perda de material durante o processo, pois o uso de surfactantes catiônicos em condições alcalinas brandas permite o rearranjo da

estrutura necessário para a criação dos mesoporos sem que haja uma dessilicalização severa. Os mesoporos criados por esse método possuem uma distribuição de tamanho bem estreita e o tipo e o seu tamanho varia em excelente acordo com o tamanho dos surfactantes utilizados [9, 12].

Em 2006, Pacheco-Malagón et al. [25] reportaram uma metodologia de despolimerização-recristalização (DR) para a síntese de zeólitas hierárquicas que envolve, numa primeira etapa, despolimerização da zeólita (USY ou ZSM-5) em glicerol a 200 °C aproximadamente para formar um gel amorfo e, em seguida, a subsequente recristalização do gel amorfo na presença de cátions de tetrametilamônio ou tetrapropilamônio (TMA^+ ou TPA^+) sob condições hidrotérmicas. As zeólitas hierárquicas que apresentaram padrões de difração semelhantes aos da Y ou ZSM-5 eram compostas por nanocristais da zeólita recristalizada que foram incorporadas a uma fase mesoporosa. CTAB também foi utilizado no preparo de zeólita Y hierárquica [26], entretanto a análise de adsorção/ dessorção de nitrogênio não mostrou nenhum efeito do surfactante sobre a formação de mesoporos.

2.2.3 Desmetalização por ação de fluoreto

Mais recentemente, progressos nos tratamentos pós-síntese se expandiram para a utilização e desenvolvimento de métodos relacionados ao uso de fluoreto na preparação de zeólitas mesoporosas. A síntese por intermédio do fluoreto é uma rota importante na cristalização de zeólitas com tamanho de cristal grande contendo poucos defeitos (baixa concentração de grupamentos silanol) devido ao forte efeito mineralizante dos íons fluoreto, que resulta em menores taxas de supersaturação e nucleação, bem como na capacidade desses íons em balancear a carga da estrutura com os cátions direcionadores [11].

Soluções contendo fluoreto podem também prover oportunidades para a preparação de zeólitas hierárquicas via desmetalização. Enquanto o ácido HF diluído extrai preferencialmente Al, soluções diluídas de HF adicionadas com NH_4F extraem Si e Al indiscriminadamente devido à formação de íons bifluoreto nas soluções misturadas de HF- NH_4F que prontamente dissolvem Si e Al. Então, as zeólitas hierárquicas obtidas por esse tratamento têm o potencial de manter as razões Si/Al da rede e a acidez das zeólitas de partida. A incorporação de fluoreto à rede das zeólitas também foi relatada através da criação de espécies de Al tetraédricas direcionadas pelo F por complexação Al-F, o qual diminui a resistência dos sítios de Al em meio

alcalino e permite a extração de Si em zonas ricas ou deficientes em Al. Uma combinação da adição de fluoreto com o tratamento alcalino permitiu a dissolução controlada da rede com a formação de mesoporos centrados em torno de 6 nm para uma zeólita ZSM-5 rica em Al com a razão Si/Al de 14 [11].

2.2.4 Pós-tratamentos sequenciais

Os pós-tratamentos sequenciais têm sido amplamente utilizados a fim de se melhorar as propriedades das zeólitas, tanto em laboratório quanto industrialmente. Um exemplo clássico é a calcinação com vapor e o tratamento ácido que são realizados na zeólita Y para aumentar sua estabilidade. Os tratamentos alcalinos (visando a introdução de uma porosidade secundária) vêm sendo muito utilizados em combinação a outros tratamentos [5].

A aplicação sequencial de tratamentos ácidos e básicos permite a síntese de zeólitas hierárquicas partindo de amostras com razão Si/Al de rede muito menores do que a faixa anteriormente estabelecida de 25 – 50 [18] (Figura 2.6g e i). Nesses casos, a zeólita é exposta a um tratamento ácido severo para aumentar a razão Si/Al até que se alcance a faixa ótima, facilitando a introdução de mesoporosidade empregando um tratamento alcalino subsequente. Por exemplo, Li et al. [27] e van Laak et al. [28] utilizaram com sucesso essa rota para a produção de mordenita mesoporosa. Os autores partiram de uma zeólita com Si/Al \approx 13 que foi aumentado para \approx 28 por um tratamento ácido para subsequentemente promover um tratamento alcalino que levou à criação de mesoporos bem como a redução típica da razão Si/Al (Figura 2.6d-f). Um procedimento semelhante foi feito por de Jong et al. [29, 30] para o preparo de zeólita Y mesoporosa por dessilicalização. Neste caso, os autores utilizaram uma zeólita Y comercial calcinada com vapor e tratada com ácido, a qual possuía uma razão Si/Al de 28, que se encontra na faixa ótima para a dessilicalização. Apesar de terem sido bem sucedidos na introdução de mesoporos intracristalinos, os tratamentos sequenciais ácido-básico não levaram à criação de zeólitas mesoporosas com alto teor de Al na rede [5].

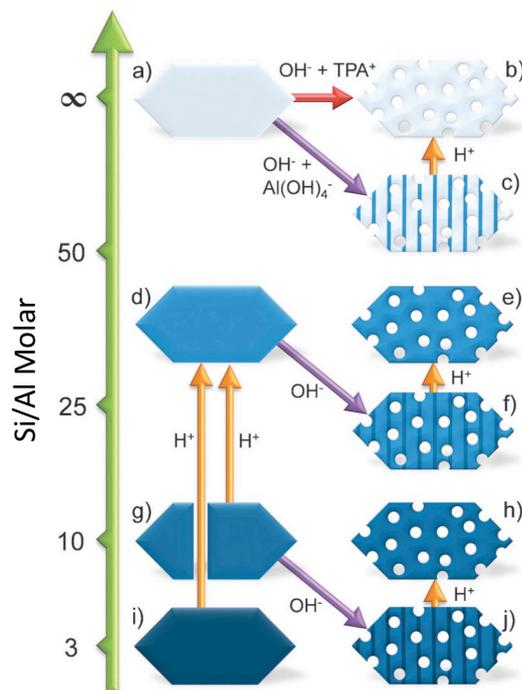


Figura 2.6: Visão das estratégias objetivando a introdução de mesoporos intracristalinos em zeólitas pela rota de dessilicalização. O eixo y indica a influência tanto do tratamento ácido (H^+) quanto do alcalino (OH^-) sobre a razão Si/Al. O tratamento alcalino tipicamente leva ao aumento da razão Si/Al pela realuminização da superfície externa (indicado por zeólitas listradas – c, f e j). O tratamento ácido é aplicado para a remoção o Al fora da rede refazendo a razão Si/Al intrínseca, ou para a remoção do Al da rede para facilitar o subsequente tratamento alcalino em uma rede mais rica em Si (indo desde g e i até d). Reprodução com autorização de [5]. Copyright 2011 Royal Society of Chemistry.

Estudos de RMN de ^{29}Si e ^{27}Al mostraram que durante a criação de mesoporos, o tratamento com o ácido láctico é responsável pela desaluminização de zeólitas com a rede rica em Al. Os átomos de Al removidos da rede tenderam a formar mais espécies lactato de alumínio que se dissolveram na solução do que se mantiveram na rede como alumínio fora da rede. Já no tratamento alcalino, a dessilicalização parcial se mostrou mais acentuada com o uso de NaOH em comparação ao NH_4OH , ambos em presença de CTAB. Além disso, não foi observado alumínio extra rede quando se utilizou como base o NaOH [31].

Fernandez et al. [32] mostraram que uma lavagem ácida subsequente ao tratamento ácido-base pode ser utilizada para desacoplar a introdução de mesoporosidade da indução do enriquecimento da superfície em alumínio decorrente

do tratamento básico (Figura 2.6e). A lavagem ácida levou à remoção do Al depositado na superfície, o que restaurou a razão Si/Al e reduziu o número de sítios ácidos de Lewis. Consequentemente, a amostra de ZSM-5 lavada com ácido apresentou um aumento da seletividade na isomerização de o-xileno a p-xileno. Possivelmente, a menor seletividade a p-xileno para a amostra hierárquica não lavada se deveu à interação dos anéis de benzeno com os sítios ácidos de Lewis [5].

Pérez-Ramírez et al. revelaram que, além de gerar acidez de Lewis, os fragmentos ricos em Al podem influenciar negativamente tanto a porosidade quanto a cristalinidade [33 - 35]. Por exemplo, tratamentos alcalinos de uma ZSM-22 (Si/Al = 42) levaram a uma severa queda no volume de microporos. Este fato foi atribuído à unidirecionalidade dos microporos elípticos de 10 membros da estrutura, o que implicou na grande tendência a serem bloqueados. Uma lavagem ácida sequencial restabeleceu o volume microporoso praticamente por completo.

Em outro trabalho [35], a dessilicalização de zeólitas MFI foi considerada como uma função tanto da razão Si/Al da zeólita precursora quanto da concentração de NaOH utilizado. Esse método permitiu a introdução de mesoporos em uma faixa muito mais ampla do que a anteriormente estabelecida (12, 5-25) [18]. Além disso, no caso estudado de zeólitas com altos teores de alumina (Si/Al = 10-20) [35], foi demonstrado que o alto teor de Al nas zeólitas levou a uma grande quantidade de fragmentos amorfos ricos em Al que, apesar de reduzirem a razão Si/Al (Figura 2.6j), bloquearam grande parte da meso- e microporosidade (acidez de Brønsted) e reduziram a cristalinidade. Uma lavagem ácida apropriada com uma solução diluída de HCl permitiu a remoção desses fragmentos, restaurando a razão Si/Al, a meso- e a microporosidade, a acidez e parte da cristalinidade [5].

O uso da sequência de tratamentos básico e ácido permitiu o sucesso da dessilicalização em zeólitas com razão Si/Al tão baixa quanto 5. Sendo assim, a faixa de aplicação da dessilicalização da MFI foi estendida para a faixa de Si/Al entre 10 e 1000, isto é, praticamente todo o espectro de composição. Isso implica que, além de zeólitas de alto teor de silício, também as zeólitas ricas em alumínio podem ser consideradas como candidatas a dessilicalização. Naturalmente, o protocolo de dessilicalização tem que ser ajustado cuidadosamente de acordo com a razão Si/Al da zeólita precursora. Quando isto é assegurado, fica claro que altas eficiências da dessilicalização podem ser obtidas [5].

2.3 Métodos de preparo de zeólita Y mesoporosa

Uma abordagem sobre a criação dos mesoporos na zeólita Y será feita apresentando o estado da arte dos métodos de obtenção da zeólita mesoporosa via síntese direta e via tratamentos pós-síntese.

2.3.1 Síntese direta

Uma outra maneira de se preparar a zeólita Y com mesoporos é via síntese direta. Na literatura há o relato do uso de aerogel de carbono como direcionador na criação de mesoporos via síntese direta.

Tao et al. [36, 37] foram bem sucedidos na síntese de Y e ZSM-5 com mesoporos uniformes via rota com direcionador usando aerogéis de carbono com diferentes mesoporosidades, tendo avaliado também a variação das condições de cristalização visando o controle da mesoporosidade. A síntese da NaY mesoporosa foi realizada com o uso de um direcionador para microporos juntamente com o aerogel de carbono para os mesoporos, sendo o tempo de cristalização de 216 h. A zeólita obtida apresentou valor de área específica de 581 m²/g, volume de microporos de 0,21 cm³/g e volume mesoporoso de 1,37 cm³/g.

Tan e colaboradores [38] sintetizaram uma zeólita Y com estrutura macro-meso-microporosa com estabilidade hidrotérmica. Para isso, foi feita a síntese *in situ* de nanoclusters pré-formados da zeólita Y em caulim utilizando brometo de cetiltrimetilamônio como direcionador sob condições básicas. A estrutura macro-meso-microporosa obtida foi um compósito meso-Y/caulim formado pelo crescimento da mesofase ordenada da zeólita Y sobre as esferas de caulim. Esse compósito mostrou alta estabilidade hidrotérmica, acidez moderada e sistema poroso vantajoso contendo micro, meso e macroporos. A mesofase meso-Y dos compósitos meso-Y/caulim possuía unidades primárias e secundárias de construção da zeólita Y e contribuiu não só para o encurtamento dos microporos mas também para a criação de acidez moderada, enquanto que os macroporos do compósito eram predominantemente inerentes ao caulim. Essa estrutura única do compósito facilitou significativamente a transferência de massa e aumentou de forma substancial a acessibilidade dos reagentes aos sítios catalíticos ativos nos canais microporosos. Em consequência, os catalisadores fabricados com esse material apresentaram excelente atividade no craqueamento de uma carga de gasóleo pesado de vácuo (GOP).

Kloestra et al. [39] adicionaram mesoporosidade em faujasita (FAU) por deposição na sua superfície de MCM-41, o que resultou em materiais compósitos MCM-41-FAU. O uso de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como direcionador levou à formação tanto da fase MCM-41 isolada quanto da fase MCM-41 depositada sobre a zeólita FAU. Embora houvesse a expectativa de que o direcionador poderia conduzir à cristalização da MCM-41 perpendicularmente à faujasita, os autores observaram a formação de cristais de MCM-41 independentes, sugerindo uma falta de nucleação na superfície da zeólita Y. O uso da zeólita Y ultraestabilizada (USY) permitiu o crescimento da fase MCM-41 sobre a zeólita Y após um ajuste de pH devido à rugosidade inerente à superfície do cristal da USY. Quando a amostra foi avaliada no craqueamento de gás-óleo de vácuo, a USY recoberta com MCM-41 apresentou uma conversão 10 % inferior à USY original. Entretanto, as seletividades aos produtos de interesse melhoraram: comparando-se na mesma conversão, obteve-se 3 % a mais de gasolina, 1,5 % a mais de LCO (Óleo de reciclo leve), 1,5 % a menos de fundos e 2 % a menos de coque.

Chal et al. [40, 41] obtiveram uma zeólita Y com mesoporos promovendo uma transformação pseudomórfica de cristais de zeólita Y recristalizados na presença de surfactantes em meio básico (TMAOH – hidróxido de tetrametilamônio e CTAB – brometo de hexadeciltrimetilamônio). Os cristais da zeólita apresentaram dois sistemas porosos interconectados. O processo de preparo consistiu em uma dissolução parcial preliminar antes da recristalização em torno do agente direcionador de mesoporos. O direcionador, tipicamente um surfactante catiônico (CTAB), interagiu com a sílica por interações eletrostáticas. Devido à dissolução parcial da zeólita, os sítios ácidos fortes da estrutura tornaram-se menos fortes e houve uma redução da cristalinidade. Apesar disso, é importante ter em mente que a dissolução se faz necessária para a criação dos mesoporos ao custo de parte da microporosidade.

O grupo de Gu [42] publicou uma metodologia de preparo de um material mesoporoso de sílica contendo zeólita Y ou fragmentos de sodalita. Pelo uso de uma mistura de direcionadores composta por CTAB, Terc-butanol (TBA) e trimetilbenzeno (TMB), os autores organizaram nanocristais com a estrutura da zeólita Y em torno de micelas de CTAB para formar uma sílica mesoporosa contendo a zeólita Y ou fragmentos de sodalita (Figura 2.7). As condições de síntese tais como a fonte de silício, a razão molar TMB/ CTAB e a quantidade de TBA são cruciais para a formação da mesoestrutura. Embora os resultados tenham mostrado que essa metodologia é aplicável para uma faixa de Si/Al relativamente larga, a cristalinidade e o volume de microporos dos materiais sintetizados são significativamente menores do que os de

uma NaY convencional. Interessantemente, os resultados de atividade obtidos na desidratação catalítica do 2-propanol e os de dessorção a temperatura programada (TPD) revelaram que uma das amostras mesoporosas apresentava uma acidez mais forte do que da NaY convencional.

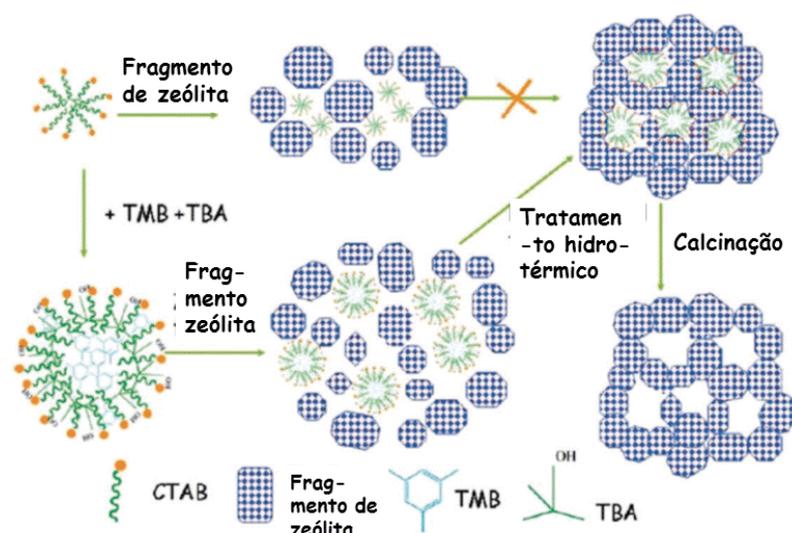


Figura 2.7: Rota proposta para a síntese de zeólitas hierárquicas mesoporosas. Reprodução com autorização de [42]. Copyright 2010 American Chemical Society.

Xiao e colaboradores [43] propuseram a síntese da zeólita Y mesoporosa utilizando como direcionador o surfactante brometo de N, N – dimetil – N – octadecil – (3 – trietoxi – sililpropil) amônio (TPOAB). O TPOAB foi facilmente disperso na mistura reacional devido à forte interação entre os grupos silil e os grupos quaternários de amônio com as espécies de aluminosilicatos dissolvidas no gel de crescimento dos cristais. O material mesoporoso NaY-M apresentou uma boa cristalinidade e micro/mesoporosidade. Imagens de microscopia de transmissão mostraram os mesoporos formados pelo surfactante. Nanopartículas de paládio foram dispersas em zeólitas em sua forma ácida (HY – M mesoporosa, HY convencional, Hbeta – M mesoporosa e HZSM-5M) e o sistema Pd/Zeólita foi empregado como catalisador na reação de hidrodessulfurização de uma molécula modelo (4, 6 – dimetildibenzotiofeno) empregando-se um reator de leito fixo e regime contínuo. O catalisador Pd/HY-M apresentou a maior atividade, 97,3 % de conversão após 6 h contra 61,8 % de conversão da Pd/HY e 34,1 % do catalisador convencional, Pd/ γ - Al_2O_3 . A maior atividade da amostra Pd/HY-M em comparação a Pd/Hbeta-M e Pd/HZSM-5M foi atribuída ao maior tamanho dos microporos da zeólita Y que

permitiram o acesso do composto contendo enxofre aos sítios ácidos presentes nos mesoporos.

Utilizando a mesma classe de direcionador orgânico para a criação de mesoporos, um organossilano anfifílico, Tempelman et al. [44] preparam zeólitas Y mesoporosas adicionando o direcionador TPOAC (cloreto de dimetil-octadecil-(3-trimetoxisililpropil)-amônio) ao gel de síntese da NaY antes do tratamento hidrotérmico. Após 72 h, foi obtida uma NaY que apresentava um volume de mesoporos de 0,11 cm³/g, porém com menor cristalinidade. Catalisadores de FCC foram preparados utilizando a zeólita Y mesoporosa e uma zeólita Y unicamente microporosa. Medidas de acidez nos catalisadores mostraram que, após a etapa de calcinação a vapor severa, os sítios ácidos de Brønsted fortes, presentes nos catalisadores virgens, não foram mantidos, tornando-se fracos, sendo que o catalisador contendo a zeólita mesoporosa apresentou uma menor acidez de Brønsted do que o catalisador com a zeólita unicamente microporosa. A força dos sítios ácidos dos catalisadores após o tratamento térmico foi comparada à acidez de sílica-aluminas amorfas tendo-se observado valores de acidez referentes aos sítios de Brønsted fortes menores para os catalisadores do que para as sílica-aluminas amorfas. Os autores, então, propuseram que a baixa acidez observada nos catalisadores é devido principalmente a uma fase de sílica-alumina amorfa que estaria integrada à zeólita. O teste catalítico mostrou que a presença de mesoporosidade diminuiu a conversão, em função da menor acidez apresentada pelo catalisador contendo a zeólita mesoporosa, bem como o rendimento de gasolina e aumentou o de diesel.

Outro tipo de direcionador testado para criar os mesoporos em zeólitas Y foram os copolímeros em bloco, pluronic P123 (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀) [45] e pluronic F127 (PEO₁₀₆PPO₇₀PEO₁₀₆) [46]. Em ambos os casos zeólitas Y mesoporosas foram sintetizadas com sucesso, incorporadas a catalisadores de FCC que foram avaliados em unidade do tipo MAT utilizando-se diesel leve como carga. As zeólitas obtidas apresentaram boa cristalinidade e um aumento no volume de mesoporos, indicando que o direcionador foi capaz de criar os mesoporos sem danificar a estrutura cristalina da zeólita Y. Também foi observado que as zeólitas mesoporosas apresentavam um menor teor de sítios ácidos do que a USY de referência. Além disso, a adição desse tipo de direcionador de mesoporos apresentou um ponto ótimo, pois, em excesso, o copolímero levou à formação de agregados que conduziu a uma redução do volume de poros.

Mesmo com menor número de sítios ácidos, o catalisador preparado com a zeólita mesoporosa apresentou uma maior conversão e rendimento a gasolina e menor formação de coque. Esse resultado mostrou que as propriedades texturais do catalisador de FCC têm importante papel durante o craqueamento catalítico, pois houve uma melhora na transferência de massa do reagente e produtos dentro dos cristais da zeólita com mesoporos, conduzindo à melhora do desempenho do catalisador [45, 46].

2.3.2 Tratamentos pós-síntese

A criação de mesoporos em zeólita do tipo Y tem sido mais estudada na literatura nos últimos anos, pois como essa zeólita possui uma relação Si/Al menor do que as outras (ZSM-5, FER, BEA, etc.), um simples tratamento básico não tem se mostrado tão efetivo quanto para as estruturas com alta relação Si/Al. A presença de um maior teor de Al na rede cristalina retém mais o Si na rede, dificultando a sua remoção, o que leva ao insucesso na formação da estrutura mesoporosa secundária.

Em 2010, García-Martínez et al. [47] patentearam um processo para a produção de zeólitas micro-meso estruturadas com baixa razão Si/Al. Esse processo pertence à Rive Technology e consiste de um tratamento em duas etapas. Na primeira, a zeólita do tipo USY é tratada com um ácido, seja ele orgânico, inorgânico ou uma mistura de ambos, por um período de tempo (na faixa de 5 min a 12 h) a uma determinada temperatura (na faixa de 20 a 100 °C). Segundo os autores, nesta etapa, ocorre a remoção dos átomos de Al que estão fora da rede e a quebra de algumas ligações Si-O-Al da estrutura, criando grupos terminais do tipo Si-OH e Al-OH na superfície da zeólita, tornando mais fácil a criação de mesoporos.

O tratamento ácido inicial é necessário nas zeólitas Y de baixa razão Si/Al, pois as ligações Si-O-Al existentes não são tão instáveis quanto as ligações Si-O-Si em meio alcalino. O pré-tratamento ácido realizado de forma cuidadosa com um ácido diluído abre algumas das ligações Si-O-Al com um mínimo de desaluminização das zeólitas (e, assim, um ligeiro aumento na razão Si/Al mássica), sem colapsar a estrutura cristalina. Essa etapa é crítica para a promoção do processo de mesoestruturação de zeólitas com altos teores de alumínio (Si/Al tão baixo quanto 2,5), o que era considerado impossível empregando outras metodologias [12, 14].

Jiao e colaboradores [48] estudaram o efeito da concentração do ácido nesta etapa da criação dos mesoporos. Os autores concluíram que a concentração do ácido

é crucial para regular o tamanho e a quantidade dos domínios amorfos ricos em silício dentro dos cristais que serão os pontos nos quais os mesoporos serão gerados na etapa alcalina posterior. Variando-se a concentração de ácido láctico, por exemplo, pode-se efetivamente controlar a preservação da cristalinidade e obter-se diferentes proporções de domínios amorfos ricos em Si, criando, conseqüentemente, diferentes graus de mesoporosidade. A Figura 2.8 apresenta uma ilustração com esquemas sugeridos para explicar as etapas críticas da criação dos mesoporos.

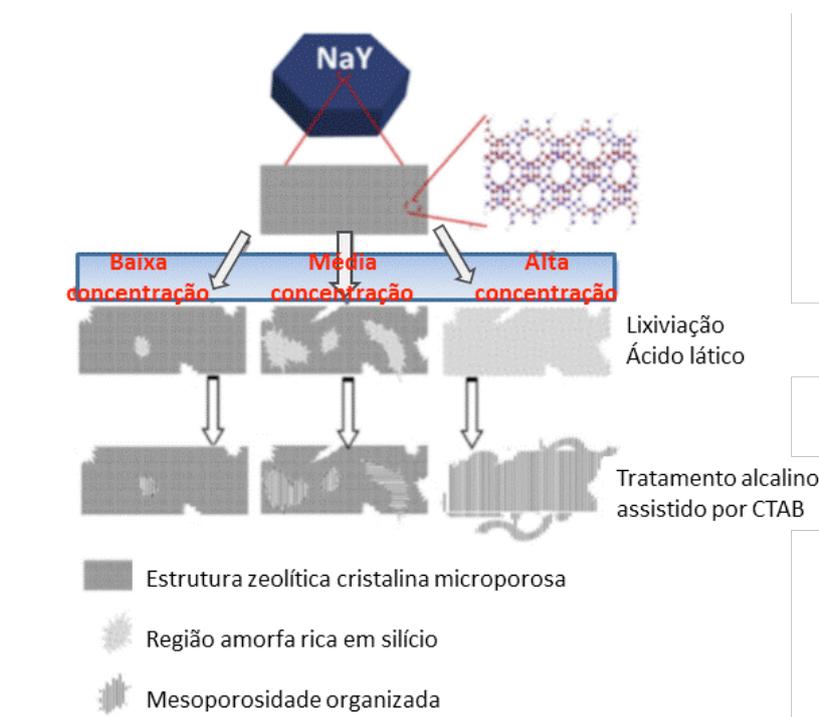


Figura 2.8: Esquemas sugeridos para as etapas críticas da criação de mesoporos. Reprodução com autorização de [48]. Copyright 2016 Elsevier.

A segunda etapa se dá através de um tratamento em meio básico em presença de um direcionador orgânico, tipicamente um surfactante catiônico. O pH da suspensão é controlado entre 9 e 11 e faz-se o tratamento em uma autoclave por um período de tempo (na faixa de duas horas a duas semanas) e sob temperatura (desde a temperatura ambiente até 200 °C) e pressão autógena [47].

Enquanto que o tamanho dos mesoporos pode ser controlado pelo uso de moléculas surfactantes de diferentes tamanhos, a arquitetura dos mesoporos pode ser controlada pelo ajuste das condições de síntese. Este ajuste pode produzir um

ordenamento hexagonal em um grau mais elevado de mesoestruturação ou uma mesoporosidade desordenada em um menor grau de mesoestruturação [12, 14].

Os autores propuseram que a introdução de mesoporos dentro das zeólitas cristalinas ocorre possivelmente por um mecanismo de rearranjo do cristal auxiliado pelo surfactante conforme ilustrado na Figura 2.9. Sob condições básicas (pH \approx 10,5), algumas ligações Si-O-Si são quebradas para oferecer mais flexibilidade à estrutura cristalina, gerando sítios carregados negativamente na estrutura da zeólita, o que atrai o surfactante catiônico. Interações eletrostáticas entre os sítios carregados negativamente e a carga positiva do surfactante e o próprio agrupamento dos cátions do surfactante que formam micelas dentro dos cristais da zeólita (para minimizar a interação entre a cauda hidrofóbica do surfactante e a solução aquosa) causam o rearranjo da estrutura cristalina para a formação de mesoporos em torno das micelas. Além disso, a presença do surfactante previne a dissolução dos cristais. Todo o processo pode ser muito dinâmico e segue um mecanismo similar à formação cooperativa de silicatos mesoporosos direcionados por surfactante, exceto que no caso das zeólitas os mesoporos são formados entre as paredes dos poros cristalinos [9, 12, 14].

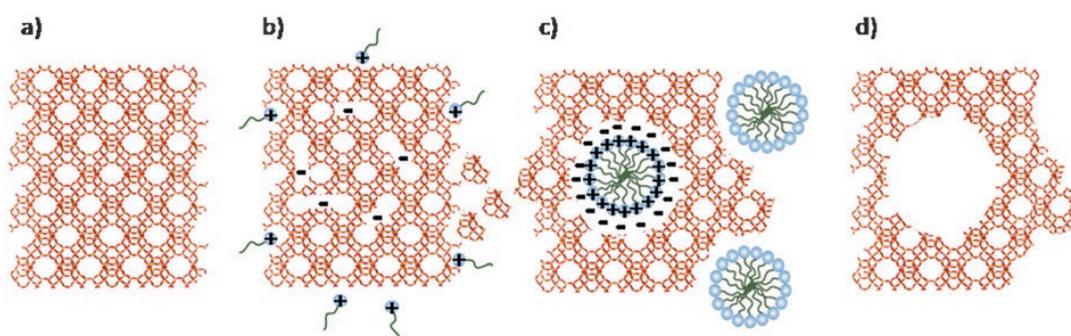


Figura 2.9: Esquema especulativo do processo de formação de zeólita mesoporosa: (a) Zeólita Y original, (b) Abertura/reconstrução da ligação Si-O-Si em meio básico, (c) Rearranjo do cristal para a acomodação das micelas do surfactante, e (d) remoção do direcionador para expor a mesoporosidade criada. Reprodução com autorização de [14]. Copyright 2012 Royal Society of Chemistry.

Entre os tratamentos ácido e básico, ocorre uma importante etapa de secagem da zeólita que é necessária para permitir a incorporação controlada de mesoporos na zeólita de forma a manter uma quantidade desejada de microporos. A temperatura de secagem considerada nos exemplos da patente foi de 80 °C, e o tempo de secagem

também é um importante parâmetro para o sucesso na criação de mesoporos. Uma secagem longa (por exemplo, 80 °C por uma noite) pode condensar alguns grupos hidroxil terminais criados no tratamento ácido, eliminando, assim, pelo menos alguma reatividade adicionada à zeólita. O tempo de secagem apresentado no exemplo bem sucedido da patente foi de uma hora [47].

A sequência de tratamento ácido-base conduziu a um rendimento de produto próximo a 100 %, o que representa uma grande vantagem sobre os outros métodos destrutivos como, por exemplo, o de dessilicalização. O papel do surfactante catiônico foi crítico, pois protegeu a zeólita de sofrer dessilicalização e permitiu uma preservação mais eficiente da microporosidade. Além disso, o controle preciso sobre o volume e o tamanho dos poros bem como da sua arquitetura devido à formação de mesoporos assistida pelo surfactante foi uma clara vantagem [14].

A estabilidade hidrotérmica das zeólitas Y com mesoporos foi testada promovendo-se uma calcinação com 100 % de vapor a 788 °C por quatro horas para simular uma desativação típica da zeólita Y na unidade de FCC. O volume de mesoporos após o tratamento manteve-se aproximadamente constante e a retenção de microporos foi muito boa, aproximadamente 63 % do volume de microporos da zeólita Y inicial. Esses resultados confirmaram a excelente estabilidade hidrotérmica das zeólitas mesoestruturadas que decorre da natureza intracristalina dos mesoporos obtidos pelo direcionamento com um surfactante. Também foi verificado que a acidez total da USY mesoporosa é praticamente idêntica à da USY convencional [9, 14].

A tecnologia da Rive Technology passou a ser comercializada pela Grace Davison quando catalisadores de FCC foram fabricados utilizando zeólitas com estrutura micro-mesoporosa e um trabalho foi apresentado na NPRA em 2011 [49]. Resultados de testes de avaliação catalítica comparando as zeólitas USY com e sem mesoporos foram apresentados. Amostras das zeólitas em pó desativadas foram testadas no craqueamento de uma carga de GOP aromática em uma unidade de micro-atividade de leito fluidizado. A zeólita mesoporosa apresentou uma melhor seletividade a gasolina e a LCO e uma menor produção de coque e gás combustível conforme se pode observar na Figura 2.10.

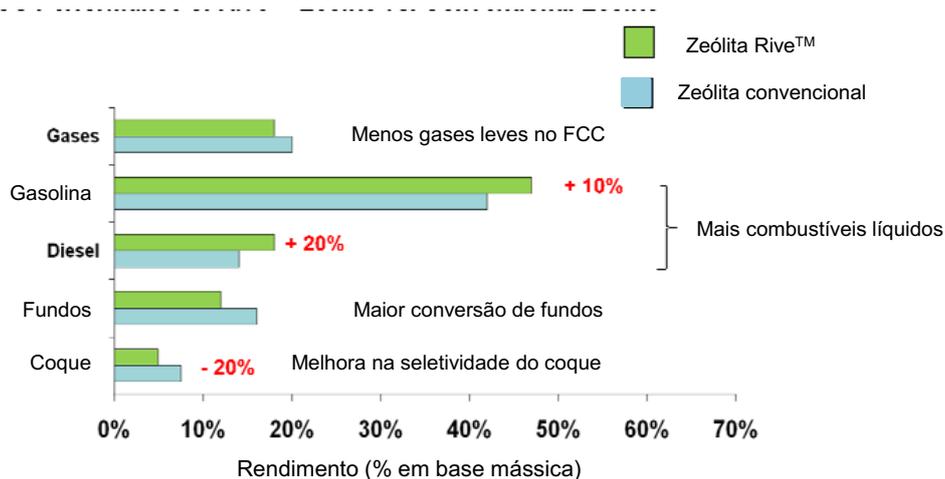


Figura 2.10: Comparação entre as zeólitas convencional e Rive no processo de FCC. Reprodução com autorização de [49].

O passo seguinte foi a realização de teste em unidade ACE (“*Advanced Catalytic Evaluation*”) utilizando dessa vez catalisadores desativados cuja formulação foi adequada ao uso da USY mesoporosa. Os mesmos benefícios observados no teste com zeólita pura foram observados conforme pode ser visto na Figura 2.11. Os autores estudaram diferentes tipos de formulações e concluíram que os catalisadores com a zeólita mesoporosa apresentavam sempre, pelo menos, um benefício em relação à formulação com a zeólita Y microporosa, sendo que o grau do benefício variou em função da formulação testada e da carga utilizada. Dentre os benefícios apresentados, estão a maior conversão de fundos, melhor seletividade a gasolina e a LCO, menor rendimento de coque e/ou maior olefinicidade. Em vista dos bons resultados, foi realizado o escalonamento da produção da zeólita mesoporosa em planta piloto e o catalisador comercial foi preparado para um teste em uma refinaria [14, 49].

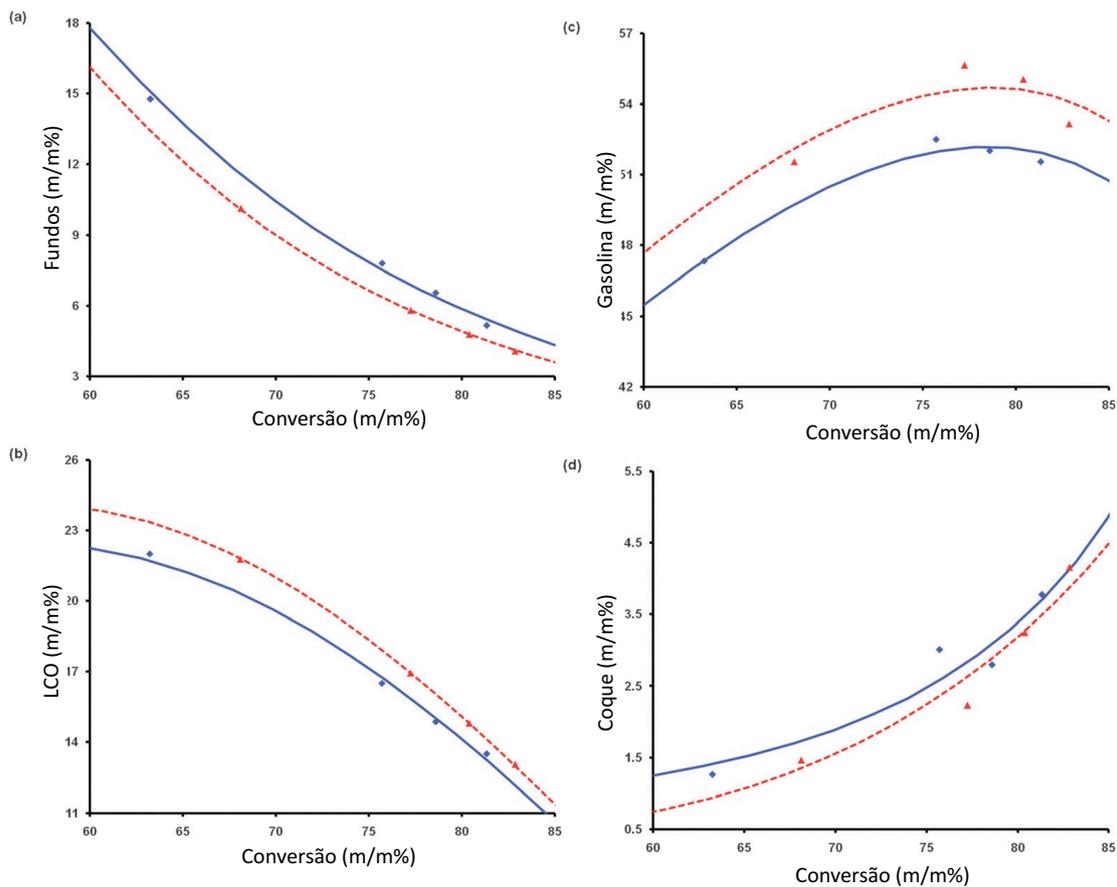


Figura 2.11: Desempenho de dois catalisadores de FCC preparados e desativados nas mesmas condições (788 °C em 100 % vapor por 8h): um com a zeólita USY convencional (diamante azul/ linha contínua) e o outro com a USY mesoestruturada (triângulo vermelho/ linha pontilhada). O teste catalítico foi realizado na unidade ACE a 527 °C usando como carga GOP. Reprodução com autorização de [14]. Copyright 2012 Royal Society of Chemistry.

Os mesoporos permitiram que moléculas maiores da carga acessassem os sítios catalíticos ácidos dentro dos cristais das zeólitas, promovendo as reações primárias a maiores rendimentos de gasolina e LCO. Ao mesmo tempo, os mesoporos também facilitaram o transporte da carga e dos produtos para dentro e fora dos cristais das zeólitas de maneira mais fácil reduzindo, dessa forma, consideravelmente as reações secundárias como, por exemplo, o sobre craqueamento dos produtos de maior valor agregado como a gasolina e o LCO a produtos de menor valor como o coque e o gás combustível. Em adição, a reação de transferência de hidrogênio, outra reação secundária, também foi reduzida, o que explica os maiores rendimentos a olefinas C3 e C4 obtidos com o catalisador contendo zeólitas mesoporosas [14].

Com os dados dos testes catalíticos realizados em laboratório, Speronello et al. [49] estimaram o ganho de uma refinaria hipotética que usasse em seu inventário o catalisador de FCC com a tecnologia Rive. Os cálculos foram realizados utilizando as ferramentas FCC-SIM ou um software próprio de modelo cinético. Os dados obtidos foram, então, utilizados para alimentar o modelo PIMS (*Process Information Management Systems*) para que a operação da refinaria estudada fosse otimizada. A análise de sensibilidade foi efetuada para as variáveis preço do óleo e dos produtos, ganho entre os preços dos produtos e da carga e nos diferentes limites de operação. Duas situações foram estudadas e concluiu-se que o ganho da refinaria utilizando catalisador de FCC com a tecnologia Rive poderia variar entre 0,47 a 0,79 \$/bbl de óleo cru, o que representa um excelente ganho econômico apenas com a alteração do catalisador da unidade.

Em um outro estudo, Krishnaiah et al. [50] apresentaram na AFPM 2012 os resultados do primeiro teste da utilização de catalisadores de FCC com zeólitas micro-mesoporosas em uma refinaria. Para isso, foi produzida em escala comercial a primeira batelada de zeólita mesoporosa (Gen I) na W.R. Grace & Co. que foi incorporada ao catalisador GRX-3. Esta formulação também continha a zeólita ZSM-5 como aditivo. Durante o teste comercial, foram recolhidas amostras de catalisadores de equilíbrio (Ecat) e da carga, os quais foram testados nas unidades ACE e piloto DCR juntamente com o Ecat que estava na unidade comercial anteriormente à entrada do GRX-3. O catalisador GRX-3 apresentou boa estabilidade hidrotérmica na unidade comercial, boa resistência ao atrito e boa retenção, sem maiores perdas de catalisador; não houve problema de circulação e a razão catalisador-óleo (CTO) aumentou. Houve um grande aumento na área mesoporosa do catalisador de equilíbrio, de $\sim 30 \text{ m}^2/\text{g}$ antes do teste para $\sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ($\sim 70 \%$ de aumento) ao final do teste comercial, confirmando a estabilidade hidrotérmica da zeólita mesoestruturada na unidade de FCC [1].

O teste em ACE com os Ecats confirmou o desempenho apresentado no estudo anterior [49]. A conversão constante, o catalisador GRX-3 reduziu o teor de coque produzido em 8-10 % e apresentou uma melhor conversão de fundos levando a um aumento de seletividade a LCO (redução de 0,3 % p/p de fundos); houve um aumento de GLP em detrimento à gasolina e um maior rendimento de GLP+gasolina. Já o teste na DCR foi feito mantendo as temperaturas de saída do riser e do regenerador iguais às da unidade comercial e variou-se as CTO's. A coque constante, observou-se uma redução de 0,4 % p/p de fundos com um aumento de 0,3 % p/p de LCO, resultado consistente com o da unidade ACE e o do teste comercial. Também se

notou um aumento no GLP em detrimento à gasolina. Estimou-se um ganho econômico para a refinaria de 0,20 \$/bbl de óleo cru processado, valor este obtido pelo PIMS, para uma troca de inventário de 67 % [50].

O efeito dos contaminantes comumente presentes na carga da unidade de FCC (Ni e V) foi avaliado na estabilidade e atividade de catalisadores contendo zeólitas mesoporosas por Etim et al. [51]. Os autores prepararam zeólitas Y mesoporosas seguindo o procedimento descrito em [14]. Uma USY comercial foi modificada utilizando tanto o brometo de cetil trimetil amônio (CTAB) em solução de NH_4OH quanto apenas uma solução aquosa de NaOH após o tratamento prévio com o ácido cítrico. As zeólitas mesoporosas foram incorporadas a pellets de catalisadores de FCC com formulação 30: 18: 42: 10 (% m/m) de USY modificada: pseudoboemita: caulim: alumina ligante. Também foi preparado um catalisador de referência de mesma formulação, porém empregando a USY original. Para estudar o efeito dos contaminantes, naftenatos de vanádio e níquel nas concentrações de 0,4 e 1,0 % (m/m), respectivamente, foram impregnados aos catalisadores, os quais foram posteriormente tratados hidrotermicamente a 760 °C por 5 h para simular os catalisadores de equilíbrio de FCC para enfim serem testados em unidade de micro-atividade em uma razão catalisador – óleo (CTO) de 3,0.

Em relação aos catalisadores testados sem metais, os autores observaram uma redução da conversão dos catalisadores preparados com as zeólitas mesoporosas em relação ao catalisador preparado com a USY de partida. Esta redução de conversão foi maior para a zeólita com maior volume de mesoporos. Entretanto, maiores rendimentos de produtos líquidos (gasolina e LCO) foram obtidos com os catalisadores contendo zeólitas mesoporosas, os quais foram atribuídos ao maior diâmetro dos poros que permitiu uma melhora na dessorção das moléculas devido a uma transferência de massa mais rápida nos poros e a uma menor produção de coque nestes catalisadores. Já no caso dos catalisadores com os metais Ni ou V, observou-se uma maior estabilidade dos catalisadores contendo zeólitas mesoporosas na sua formulação em relação ao catalisador tradicional. O rendimento de gasolina aumentou e o de GLP diminuiu nos catalisadores contendo zeólitas mesoporosas impregnados com V. Estes catalisadores também apresentaram uma menor formação de coque em função do menor número de sítios ácidos de Lewis [51].

Seguindo o mesmo tipo de estratégia para a síntese de zeólita Y mesoporosa, Jiao et al. [31] fizeram uma sequência de tratamento ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico (CTAB). A zeólita de partida foi uma NaY a qual foi submetida a

tratamento com ácido láctico. Esta etapa foi considerada fundamental pelos autores para a criação da mesoporosidade, já que ocorreu uma desaluminização da rede da zeólita que resultou na formação de espécies amorfas ricas em silício, as quais ofereceram os nutrientes necessários para a formação da mesoporosidade. Os autores testaram o efeito do tipo de solução alcalina utilizada, NaOH e NH₄OH, juntamente com o direcionador orgânico. Foi possível criar mesoporos na NaY com a presença de micelas de CTA⁺ e preservar a estrutura microporosa. O tipo de base utilizada influenciou nas propriedades texturais da zeólita mesoporosa obtida em virtude do diferente tipo de solubilidade do silício e do mecanismo para a formação dos mesoporos. Após o tratamento com a solução de amônio, os mesoporos foram formados por um mecanismo de rearranjo conforme proposto por García-Martínez e colaboradores [9, 12, 14]. Por outro lado, quando os autores empregaram NaOH, a estrutura mesoporosa foi formada pelo mecanismo de dissolução-recristalização proposto pelo grupo de Ivanova [52]. As zeólitas Y hierárquicas sintetizadas apresentaram desempenhos superiores aos da zeólita microporosa convencional na reação de acetilização da ciclohexanona com pentaeritritol, enquanto que a conversão da ciclohexanona foi praticamente idêntica quando reagiu com o glicol. Este fenômeno pode ser atribuído à melhora da capacidade difusional das moléculas maiores pelos canais micro e mesoporosos comparados a zeólita Y puramente microporosa.

Em um outro estudo Jiao e colaboradores [48] avaliaram a zeólita Y mesoporosa preparada utilizando o ácido láctico seguido pelo tratamento com CTAB em NH₄OH nas reações de acetilização da ciclohexanona com pentaeritritol e de desidratação do isopropanol. A melhora na taxa de difusão de reagentes e produtos nas zeólitas com mesoporos em quantidade moderada levou a uma maior reatividade nas reações de acetilização da ciclohexanona com pentaeritritol, que envolvem moléculas de reagentes/ produtos grandes. Entretanto, a perda de parte dos sítios ácidos causada pela desaluminização e a destruição parcial das estruturas cristalinas microporosas diminuíram a reatividade dessas zeólitas, especialmente nas reações de desidratação do isopropanol, já que as moléculas envolvidas nesta reação não apresentam problemas de difusão e a presença dos mesoporos não melhorou a atividade catalítica neste caso.

Verboekend et al. [13] estudaram algumas sequências de tratamentos ácido e básico visando a criação de mesoporos nas zeólitas Y e USY. Os autores estudaram os efeitos dos tratamentos com NaOH, H₄EDTA e Na₂H₂EDTA sobre a zeólita Y (Si/Al=2,4) separadamente. A Figura 2.12 mostra a influência de cada tratamento sobre o volume de microporos, área de mesoporos, cristalinidade e rendimento. Como

a zeólita de partida possuía uma baixa razão Si/Al, foi necessário utilizar uma solução de NaOH com elevada concentração (5 mol/L) de modo a induzir a sua dissolução. O tratamento básico, nesse caso, levou a uma geração irrisória de mesoporos (menor que 60 m²/g), o volume de microporos não se alterou e a cristalinidade manteve-se relativamente alta (80 %). Assim, parece que a utilização de altas concentrações de solução alcalina levou a uma dissolução não seletiva, incapaz de direcionar o processo de lixiviação do silício de maneira eficiente para a introdução de mesoporosidade intra-cristal.

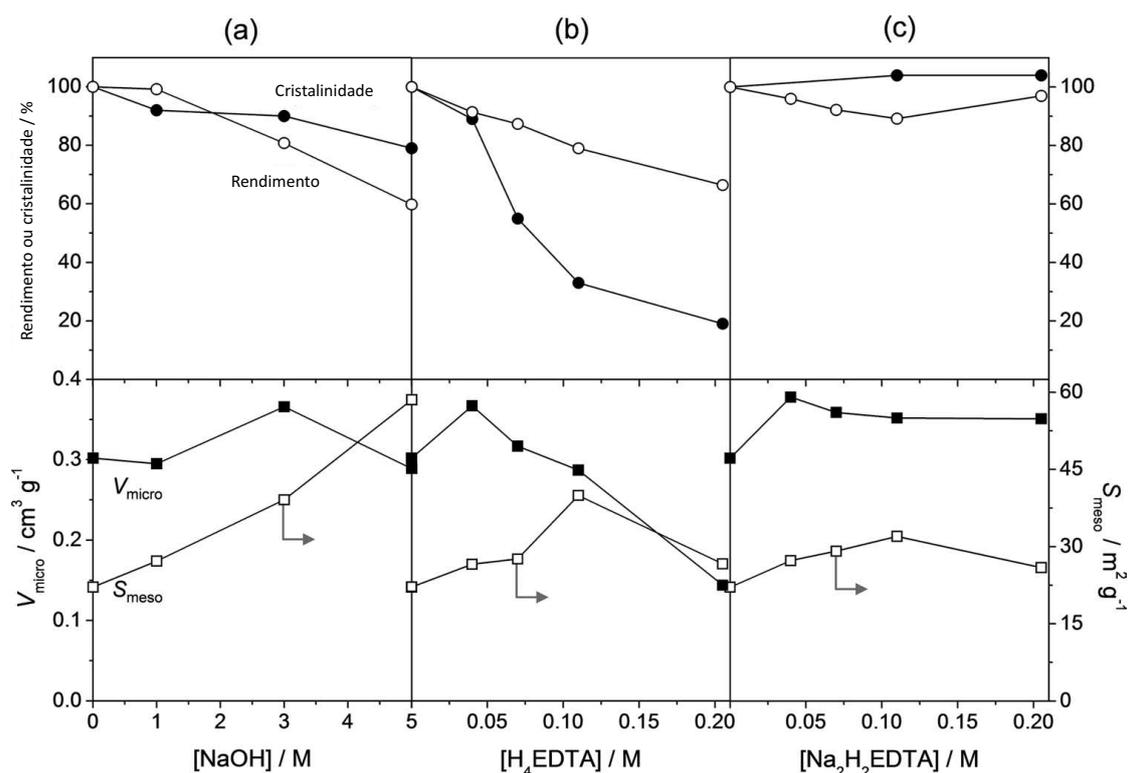


Figura 2.12: Influência dos tratamentos com (a) NaOH, (b) H₄EDTA, ou (c) Na₂H₂EDTA sobre a cristalinidade (círculos sólidos), o rendimento (círculos abertos), o volume de microporos (quadrados sólidos) e a área de mesoporos (quadrados abertos) nas zeólitas Y. Os valores da zeólita Y precursora estão representados em 0 mol/L. Reprodução com autorização de [13]. Copyright 2011 John Wiley and Sons.

Os autores testaram o uso da solução aquosa de H₄EDTA na desaluminização da zeólita Y por preservar mais a cristalinidade em comparação a outros ácidos minerais tendo observado perda de rendimento e baixa cristalinidade quando se empregou solução de H₄EDTA a 0,2 mol/L (Figura 2.12b) [13].

O tratamento com $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ (Figura 2.12c), que é comumente usado para a remoção de alumínio fora da rede em zeólitas ultraestabilizadas USY, mostrou que mesmo em altas concentrações (0,6 mol/L) foi obtido um alto rendimento (~90 %), que a cristalinidade aumentou para 104 % (indicando uma remoção de material amorfo). Resultados de análise textural mostraram que o tratamento não influenciou as propriedades da zeólita [13].

Os autores testaram então uma sequência de tratamentos de desaluminização com H_4EDTA e de dessilicalização com NaOH . O resultado obtido foi uma zeólita Y com uma área externa de $330 \text{ m}^2/\text{g}$ e um volume de microporos de $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$, que representa 2/3 do volume de microporos da zeólita original. O diâmetro do mesoporo foi de 8 nm o que indica uma formação de mesoporos apenas intra-cristal. A Figura 2.13 ilustra como os parâmetros rendimento, área de mesoporos, volume de microporos e diâmetro de mesoporo variaram em função das concentrações das soluções de H_4EDTA e NaOH . Para se introduzir mesoporos de forma substancial na zeólita, foi necessário que a razão Si/Al fosse de 4. Foi possível obter uma área de mesoporos superior a $150 \text{ m}^2/\text{g}$. Comparando a uma ZSM-5, os valores de área de mesoporos foram alcançadas com rendimentos globais relativamente altos. Este fato pode ser explicado pela baixa densidade de rede da FAU ($13,3 \text{ átomos T nm}^{-3}$) comparada à ZSM-5 ($18,4 \text{ átomos T nm}^{-3}$), levando a uma remoção de menor quantidade de átomos para se obter mesoporos com tamanhos similares [13].

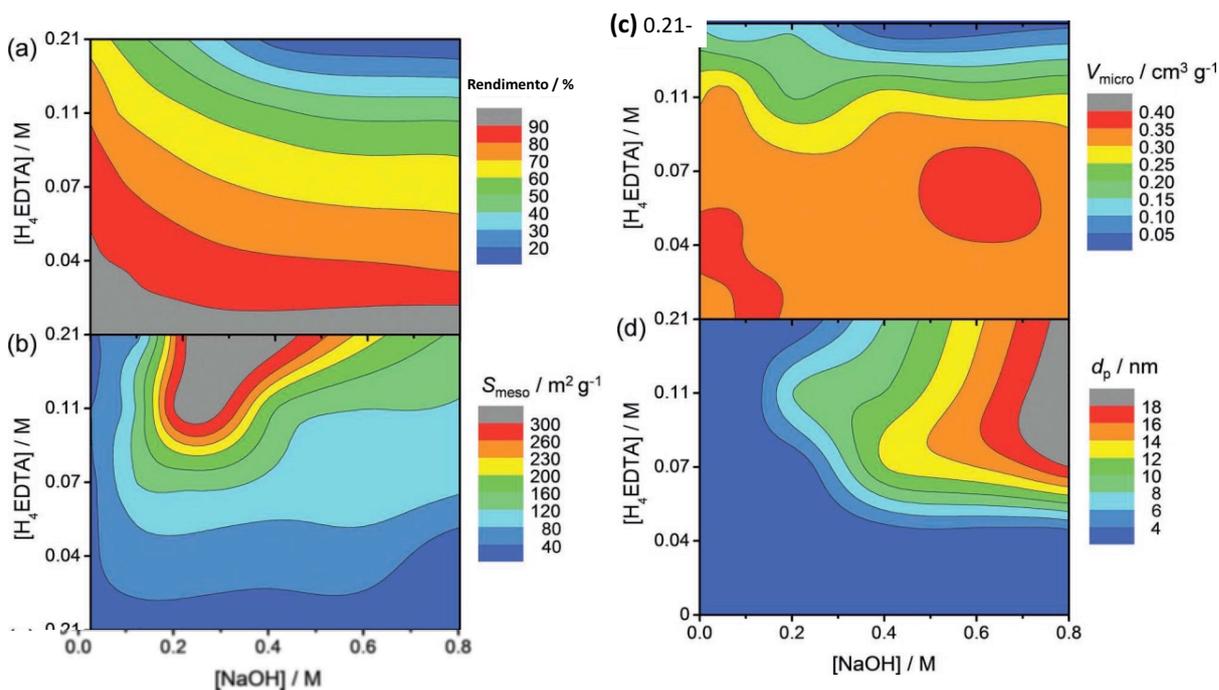


Figura 2.13: Gráficos de contorno obtidos pelos tratamentos sequenciais com ácido e base aplicados à zeólita Y precursora. Os efeitos da concentração de H₄EDTA (eixo das ordenadas) e NaOH (eixo das abcissas) sobre o (a) rendimento, (b) S_{meso}, (c) V_{micro} e (d) tamanho médio do mesoporo estão representados. Zeólitas Y hierárquicas foram obtidas com concentrações de H₄EDTA superiores a 0,04 mol/L. Reprodução com autorização de [13]. Copyright 2011 John Wiley and Sons.

Uma segunda lavagem ácida branda após o tratamento básico foi realizada com Na₂H₂EDTA a fim de remover os átomos de Al amorfos presentes nos poros da Y pós-tratada. Como consequência desse tratamento, houve um aumento da cristalinidade, do volume de poros, na distribuição média dos mesoporos e na área específica externa [13].

As zeólitas Y pós-tratadas na sequência de tratamentos ácido, básico e um segundo tratamento ácido brando apresentaram boa estabilidade térmica, sendo que as amostras que foram submetidas ao primeiro tratamento ácido por maiores períodos tiveram estabilidade superior. Esse primeiro tratamento ácido foi o responsável pela remoção dos átomos de Al da rede, aumentando a relação Si/Al de 2,4 da amostra original para 5,5. Já o tratamento básico teve o papel de remover o Si da rede de maneira a pouco afetar a estrutura zeolítica, fato comprovado pela redução da razão Si/Al para 3,9. Finalmente, o segundo tratamento ácido brando removeu os alumínio

de fora da rede, aumentando a relação Si/Al para 4,2, a cristalinidade e o tamanho dos mesoporos da amostra [13].

Ao promover a remoção de alumínio, o tratamento ácido leva à criação de defeitos nos cristais que geram mesoporos pequenos com a presença de alumina fora da rede. A remoção da alumina fora da rede é mais eficiente quando se aplica primeiramente o tratamento básico seguido pelo segundo tratamento ácido brando. Isso porque, durante o tratamento alcalino, ocorre um processo de re-aluminização, levando a uma reinserção de átomos de Al na rede [13].

Os autores testaram a zeólita Y com e sem mesoporos na reação de alquilação do álcool benzílico com tolueno e observaram um aumento na conversão em relação à zeólita original para a zeólita tratada com ácido seguido pelo tratamento alcalino. Quando a zeólita foi submetida a última lavagem branda com ácido, a conversão aumentou ainda mais. A melhora na atividade catalítica foi atribuída à melhora no acesso aos sítios ácidos em função da introdução de porosidade secundária. A criação de área específica externa é mais eficiente, portanto, se ela for acessível, isto é, se conectar a área externa à interna e se não possuir material não zeolítico nos poros [13].

Nesse mesmo estudo, Verboekend et al. [13] avaliaram diferentes tratamentos em uma USY com a razão Si/Al química semelhante à Y descrita anteriormente, mas com a razão Si/Al de rede mais elevada. A primeira tentativa consistiu em um tratamento alcalino com NaOH com diferentes concentrações, porém não foi bem sucedido. Foi testada, então, a mesma sequência de tratamentos ácido, alcalino e um segundo tratamento ácido brando, obtendo-se uma área de mesoporos de 296 m²/g. Entretanto, nesse caso, a segunda lavagem ácida reduziu o volume de microporos e não aumentou a cristalinidade como no caso anterior. No caso da USY, por ela ter uma densidade de Al na rede menor do que a Y, durante o tratamento alcalino ocorre uma remoção mais fácil de Si da rede, o que leva a uma perda de microporos (redução do volume de microporos). Para evitar essa queda no volume de microporos, os autores adicionaram cátions de tetrapropilamônio (TPA⁺) durante o tratamento alcalino de modo a proteger os cristais da zeólita durante o processo de desmetalização. A adição de TPA⁺ resultou em uma melhora significativa das propriedades texturais e da estrutura da zeólita. A USY com mesoporos foi testada como catalisador na pirólise do polietileno de baixa densidade e os resultados mostraram que a atividade para essa reação melhorou com o uso da zeólita USY com mesoporos e que teve o seus microporos preservados pela adição de TPA⁺ durante o

tratamento alcalino. A USY com mesoporos mas que não teve a proteção do TPA⁺ e que, por isso, teve o volume microporoso reduzido, apresentou uma atividade inferior à da USY tradicional. Isso confirma que, mesmo introduzindo um sistema secundário de poros, é importante preservar as propriedades intrínsecas da zeólita.

Claramente, a introdução de mesoporosidade nas zeólitas Y e USY por modificações pós-sintéticas requer uma seleção cuidadosa da estratégia (Figura 2.14). Se por um lado a zeólita original rica em Al na rede é altamente resistente às soluções alcalinas, por outro a zeólita rica em Si é muito sensível aos tratamentos alcalinos. Desse modo, a zeólita original (Y ou USY) deve ser desaluminizada de forma branda ou severamente dependendo do objetivo a ser alcançado com a zeólita produzida. Quando uma desaluminização branda é feita, a zeólita obtida deve ser submetida sequencialmente ao tratamento alcalino e uma lavagem ácida para a remoção dos aluminossilicatos fora da rede. No caso das zeólitas originais ricas em Si submetidas à desaluminização severa, o tratamento alcalino sequencial requer a inclusão de um moderador de crescimento de poros, p. ex., TPA⁺. Claro que, a combinação da inclusão do moderador de poros na solução alcalina e a aplicação da lavagem ácida, também é possível [13].

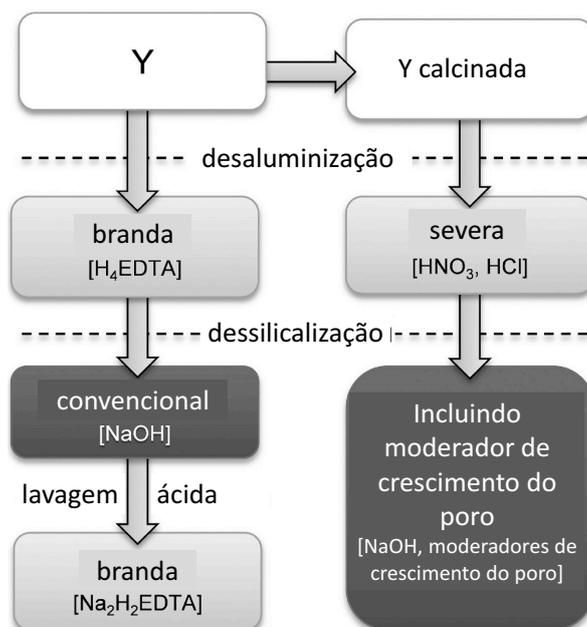


Figura 2.14: Estratégias de preparo de zeólitas FAU hierárquicas empregando modificações pós-sintéticas. Depois da dessilicalização de zeólitas ricas em Al, a remoção de fragmentos remanescentes por lavagem ácida branda é crucial. Por outro lado, no tratamento alcalino de zeólitas ricas em Si, a inclusão de moderadores de crescimento do poro é altamente benéfica. Reprodução com autorização de [13].

Copyright 2011 John Wiley and Sons.

Verboekend et al. [53] também estudaram os efeitos dos chamados “agentes direcionadores de poro” (PDAs) durante a dessilicalização da zeólita USY com alta relação Si/Al. O papel do PDA foi de criar a estrutura mesoporosa evitando uma realuminização e amorfização do cristal. Sem a presença do PDA, o tratamento alcalino com NaOH resultou em perda completa de cristalinidade e microporosidade.

Enquanto que os surfactantes carregados negativamente foram ineficientes como PDAs, surfactantes não-iônicos, particularmente aminas, foram capazes de aumentar a mesoporosidade preservando mais os microporos das zeólitas modificadas. Cátions de alquilamônio foram os mais efetivos como agentes direcionadores de poro. Esse resultado foi atribuído à forte afinidade eletrostática dos grupos positivamente carregados da cabeça das micelas com a superfície negativamente carregada da zeólita e as espécies solúveis na mistura reacional alcalina, que foram reconhecidas como uma das forças direcionadoras para a formação dos mesoporos via direcionamento pelo surfactante. Entre os diversos sais de alquilamônio que foram testados, dois se destacaram nos experimentos: TPA⁺ e

CTA⁺ apresentaram uma maior preservação do volume de microporos para um aumento da área de mesoporos em relação à área e ao volume total. O TPA⁺ levou a uma maior preservação das propriedades intrínsecas das zeólitas e o CTA⁺ facilitou a reinserção das espécies dissolvidas durante o tratamento alcalino, levando a uma reestruturação, e uma distribuição de tamanho de mesoporos mais estreita. Os cátions de alquilamônio com 10 ou menos átomos de carbono (TMA⁺, PTA⁺ e TEA⁺) foram menos efetivos na proteção do volume de microporos. Tal fato foi atribuído às suas cadeias mais curtas e fracas, não sendo capazes de formar uma camada de adsorção compacta. Por outro lado, PDA com mais de 20 átomos de carbono como, por exemplo, DSA⁺ e BE⁺, foram considerados menos atrativos devido à sua baixa solubilidade e dificuldade de calcinação. Portanto, um PDA eficiente para a etapa de dessilicalização deve apresentar carga catiônica e cadeia alquil contendo entre 10 e 20 átomos de carbono [53].

Outras avaliações revelaram que concentrações apropriadas de TPA⁺ e CTA⁺ não apenas ajudavam a preservar a microporosidade mas também melhoravam drasticamente a mesoporosidade e o controle do tamanho dos mesoporos. Além disso, a relação Si/Al nos produtos era mantida inalterada e havia uma melhora nos rendimentos [53]. Tal efeito benéfico do CTA⁺ havia sido previamente observado por García-Martínez [14, 47]. Notadamente, os autores demonstraram a possibilidade de usar um processo contínuo para obter uma maior produtividade do que os preparos em batelada realizados em laboratório [53].

Em um outro estudo [54], foram testadas as zeólitas mesoporosas oriundas do tratamento sequencial com H₄EDTA, seguido do tratamento com NaOH e por fim o tratamento com Na₂H₂EDTA. Após a formação dos mesoporos, La foi incorporado por troca iônica. As zeólitas mesoporosas, misturadas a SiO₂, com e sem La, foram testados em unidade MAT com carga GOP sendo que a criação de mesoporos na zeólita e sua posterior troca iônica com La resultou em uma melhora da estabilidade hidrotérmica, maior capacidade de conversão de fundos e melhor seletividade dos produtos (maior rendimento de diesel, menos gás e maior olefinicidade da fração do GLP) quando comparado a uma USY convencional comercial.

A maior seletividade a diesel e menor seletividade ao gás combustível foram atribuídas pelos autores [54] ao menor caminho difusional das moléculas dentro dos microporos induzido pela mesoporosidade secundária. Além disso, o diesel obtido teve menos compostos poliaromáticos e, portanto, melhor qualidade.

Esse mesmo grupo estendeu seu estudo para o desenvolvimento de melhores catalisadores zeolíticos básicos. Mesoporos foram criados nas zeólitas A, X, Y e USY utilizando a metodologia empregada anteriormente para a geração dos mesoporos em zeólitas ricas em Al (A e X) e, posteriormente, trocas iônicas com Cs e Na e tratamento com amônia a altas temperaturas foram feitas a fim de se adicionar a funcionalidade básica aos catalisadores. A presença dos mesoporos melhorou a eficiência de troca iônica das zeólitas e a incorporação estrutural do nitrogênio. Os catalisadores foram testados na reação de condensação de Knoevenagel de benzaldeído com malonitrila. As zeólitas USY modificadas apresentaram o dobro de conversão em relação à USY original enquanto que as zeólitas hierárquicas A, X e Y foram até 10 vezes mais ativas do que as zeólitas microporosas em função do aumento da acessibilidade [55].

Qin et al. [56] também promoveram um tratamento duplo de dessilicalização e desaluminização em zeólitas do tipo Y. O material de partida foi uma NaY que inicialmente foi submetida a um tratamento alcalino com NaOH visando a remoção de Si da rede e, em seguida, as zeólitas foram desaluminizadas com AFS (hexafluorossilicato de amônio). A dessilicalização da NaY criou defeitos na rede (sem causar danos à mesma), os quais melhoraram o transporte intra-cristalino e induziram a formação dos mesoporos durante a desaluminização. Essa sequência de tratamentos melhorou a distribuição dos átomos de silício e alumínio da rede quando comparada à zeólita tratada apenas com o ácido. As amostras mesoporosas, quando avaliadas na reação de craqueamento do 1,3,5-triisopropilbenzeno, apresentaram uma atividade inicial maior e uma menor tendência à desativação. Já na reação de craqueamento do cumeno houve um aumento da conversão em comparação às zeólitas tratadas apenas com AFS.

Em um outro trabalho, Qin et al. [57] avaliaram o efeito do tratamento básico com NaOH partindo de uma NaY sem o tratamento prévio com ácido sobre as propriedades finais do material. Foram testadas diferentes concentrações de NaOH e, após o tratamento, foram produzidas espécies USY. Os autores observaram uma remoção dos átomos de Si da rede da NaY (Si(0Al) e Si(1Al)) durante o tratamento alcalino. Assim, ninhos de silanóis e hidroxilos associados a Al-OH da rede foram criados na estrutura da zeólita e esses defeitos foram os responsáveis pelo início da criação dos mesoporos nas partes cristalinas onde havia muitos átomos de Si na rede e, desse modo, promoveram a propagação e a coalescência dos mesoporos. Testes de avaliação catalítica mostraram uma maior atividade e estabilidade do catalisador no craqueamento de 1,3,5-triisopropilbenzeno, além de uma maior seletividade a gasolina

e a LCO e um menor rendimento de coque e gás combustível. Os autores atribuíram o aumento da seletividade a gasolina e a LCO à melhora do sistema de poros, o que permitiu um menor tempo de residência, suprimindo parte das reações secundárias. Como resultado, produtos com moléculas maiores puderam se difundir facilmente dos microporos para os mesoporos sem serem novamente craqueados.

Seguindo a linha de utilização de um tratamento ácido e um tratamento alcalino para gerar mesoporos na zeólita Y, Xing et al. [58] utilizaram uma zeólita Y com a relação Si/Al de 3,05 que foi tratada com ácido cítrico a 80 °C por 4 h, seca a 120 °C por uma noite e calcinada a 550 °C por 3 h em presença de ar. Em seguida foi realizado um tratamento alcalino com uma solução de NaOH a 0,1 mol/L, tendo sido variado o tempo de tratamento. Mais uma vez, a zeólita foi seca a 120 °C por uma noite e calcinada a 550 °C por 3 h em presença de ar. Para efeito de comparação, uma amostra também foi preparada submetendo-se a zeólita Y apenas ao tratamento alcalino com solução de NaOH 0,1 mol/L. Os autores observaram um aumento da área específica e do volume total de poros, sendo que o volume e a área de mesoporos aumentaram com o aumento do tempo do tratamento alcalino. Em relação à composição química, o tratamento ácido aumentou a razão Si/Al para 4,92 em função da desaluminização seletiva, enquanto que o tratamento alcalino diminuiu essa razão gradualmente com o aumento do tempo de tratamento devido à dessilicalização seletiva ocorrida nessa etapa. Outro efeito observado com a sequência de tratamentos foi a alteração na quantidade e força dos sítios ácidos. O aumento do tempo do tratamento básico claramente reduziu a quantidade de sítios ácidos incluindo os sítios de forças média e alta. Tanto os sítios do tipo Brønsted quanto do tipo Lewis diminuíram com o aumento do tempo de tratamento.

A atividade catalítica dessas zeólitas foi testada na reação de Fischer-Tropsch (FTS). O catalisador bifuncional foi preparado por impregnação de 10 % p/p de cobalto às zeólitas. Os autores observaram que o aumento do tempo de tratamento alcalino reduziu a conversão de CO devido ao colapso parcial da estrutura da zeólita que ocorreu em função do aumento do tempo de lixiviação alcalina, levando a uma redução da cristalinidade da zeólita. Além disso, utilizando como suporte a zeólita Y hierárquica com diferente estrutura de poros, pode-se gerar uma variedade de catalisadores de FTS com Co capazes de regular a distribuição dos produtos da reação de FTS conforme desejado [58].

Quando a zeólita USY de partida já apresenta um valor de Si/Al elevado, na faixa de 25 – 50, uma dessilicalização é suficiente para a criação dos mesoporos. Foi

o que García et al. [59] fizeram para gerar mesoporos partindo de uma USY de Si/Al 30. Diferentes concentrações de NaOH foram testadas e os autores observaram que o aumento da concentração levava a um aumento da formação de mesoporos com poros com tamanhos de diâmetro médio maiores, porém havia uma perda de cristalinidade com o aumento da concentração da solução alcalina. Os autores notaram que a razão Si/Al da rede diminuía com o aumento da concentração de NaOH, porém a razão Si/Al global mantinha-se praticamente constante, indicando que havia uma remoção seletiva dos átomos de Si da rede, porém estas espécies permaneciam amorfas fora da rede. Também foi observado um aumento da acidez com a lixiviação dos átomos de Si da rede, entretanto, esse aumento não foi linear com o aumento da concentração da solução. O maior aumento de acidez foi obtido para as zeólitas tratadas com concentrações baixas e intermediárias (0,05 – 0,10 M), pois essas amostras não tiveram perda de cristalinidade significativa como ocorreu com a zeólita tratada com a maior concentração de NaOH (0,20 M), indicando que há um ponto ótimo da condição a ser utilizada para a criação de mesoporos. Os autores também observaram que a acidez criada após o tratamento básico era predominantemente constituída por sítios ácidos Brønsted fracos.

As zeólitas mesoporosas sintetizadas por García et al. [59] foram incorporadas a catalisadores de FCC e testadas no craqueamento de 1,3,5 – tri-isopropilbenzeno. O teste de estabilidade hidrotérmica realizado mostrou que o catalisador preparado com a zeólita submetida ao tratamento com a solução de NaOH de maior concentração apresentou menor estabilidade, já que houve uma maior perda de cristalinidade e de área específica. Já o teste de avaliação mostrou que a geração de mesoporosidade melhorou a atividade catalítica devido à melhor difusão do reagente nos poros da zeólita e reduziu a ocorrência de reações secundárias em função de uma melhora da difusão dos produtos primários dos canais zeolíticos [59].

2.4 Aplicação de zeólitas mesoporosas

Embora as dimensões moleculares dos poros das zeólitas promovam a seletividade de tamanho e de forma para as moléculas, sabe-se que os microporos restringem as taxas de difusão de reagentes e produtos, limitando assim a atividade de catalisadores zeolíticos em certas reações de interesse industrial. Por outro lado, as diferentes taxas de difusão dos reagentes, produtos ou intermediários, diminuídas ou aumentadas pelos poros, são a base para a seletividade de forma. Como a difusividade é proporcional ao diâmetro de poro, a adição de mesoporos às zeólitas

pode aumentar os coeficientes de difusão em mais de duas ordens de magnitude. Além disso, do ponto de vista das grandes moléculas de reagentes, a presença de mesoporos nas zeólitas aumenta a área externa e a acessibilidade da abertura dos poros para os reagentes [3]. Fazendo a combinação de micro e mesoporos na zeólita Y desaluminizada usada no craqueamento de gasóleo de vácuo, Corma percebeu um significativo aumento de conversão das moléculas que são muito grandes para entrar nos microporos das zeólitas [60, 61].

Uma abordagem foi reportada na qual o material lamelar MCM-22 foi deslaminado praticamente da mesma forma que a estrutura lamelar de uma argila pode ser deslaminada [62]. O resultado é o aluminossilicato ITQ-2 cujos sítios catalíticos do tipo zeolítico estão contidos em finas e acessíveis lâminas. Foi demonstrado, através de um teste catalítico com n-decano, que a ITQ-2 catalisa de forma significativa a formação de mais produto líquido e menos gás em comparação com as zeólitas do tipo MWW. A redução na formação de gás com ITQ-2 sugere uma menor reação em cadeia que estaria ocorrendo nessa estrutura devido à possibilidade de uma difusão mais rápida dos primeiros produtos formados na reação. Assim, a melhora na seletividade pode ser atribuída ao aumento do acesso para e dos sítios catalíticos a moléculas maiores.

Meima mostrou que o fator mais determinante para a melhora do desempenho catalítico em mordenitas desaluminizadas foi a presença de mesoporos [63]. Os microporos de uma mordenita monodimensional são interconectados pelos mesoporos levando a uma estrutura de duas ou três dimensões. Outros fatores, como a melhora da força ácida dos sítios de Brønsted remanescentes, também foram demonstrados.

A alquilação do benzeno com etileno é o principal processo industrial para a produção de praticamente todo o etilbenzeno, que é utilizado como matéria prima na indústria do estireno. Nas condições reacionais similares às praticadas industrialmente, os cristais de zeólitas mesoporosas mostraram uma melhoria significativa da atividade catalítica e das seletividades quando comparadas a zeólitas convencionais [64]. A seletividade a etilbenzeno aumentou 5 – 10 % dependendo da conversão do benzeno. As maiores seletividades obtidas na produção do etilbenzeno utilizando catalisador de zeólita mesoporosa foram interpretadas como um efeito da melhora no transporte de massa nos cristais das zeólitas. Sempre que uma molécula de benzeno é etilada, ela pode ser tanto transportada para a corrente de produtos como seguir para mais uma etilação: dessa forma, o menor caminho difusional suprimiu uma nova etilação. Assim, por meio da modificação do transporte de massa,

foi possível obter uma maior atividade e uma maior seletividade utilizando catalisadores de zeólitas mesoporosas.

Para reações em fase lama onde a difusão é muito mais lenta do que nas reações em fase gasosa, o efeito benéfico dos mesoporos pode ser mais pronunciado. Por exemplo:

- Cristais de zeólitas mesoporosas apresentaram atividade catalítica superior a de catalisadores de zeólitas convencionais no craqueamento catalítico em lama e na isomerização de n-hexadecano [65, 66];
- Uma melhora no craqueamento do cumeno foi obtida usando ZSM-5 mesoporosa (submetida a um tratamento alcalino) [67], pois os canais mesoporosos serviram para melhorar a difusão molecular dos compostos aromáticos, enquanto que os microporos foram os sítios ativos para a formação dos aromáticos;
- Ni suportado em zeólita Y mesoporosa foi utilizado como catalisador na reação de transformação de óleo de cozinha usado em biocombustível de aviação. Em função da presença de mesoporos, a zeólita Y mesoporosa apresentou uma maior seletividade a alcanos na faixa do combustível de aviação com um teor de aromáticos dentro da especificação para combustíveis líquidos de aviação, cujo teor não foi excessivamente baixo a ponto de dificultar a lubrificação e nem alto a ponto de reduzir a capacidade calorífica [68];
- Catalisadores TS-1 mesoporosos (preparados com o uso de direcionador de partículas de carvão) foram ativos na epoxidação do 1-octeno e foram significativamente mais ativos na epoxidação do ciclohexeno do que o convencional TS-1 [69];
- Catalisador TS-2 mesoporoso (preparados com o uso de direcionador de partículas de carvão) apresentou bom desempenho na epoxidação do 1-octeno e estireno em relação a seletividade quando comparado com catalisadores convencionais microporosos [65].

Para um número de aplicações catalíticas industriais como craqueamento catalítico, hidrocrackeamento, alquilação aromática e hidroisomerização de alcanos, bem como para aplicações de química fina, tem sido mostrado que a presença de mesoporos nos cristais zeolíticos alivia as limitações difusionais. Zeólitas mesoporosas estão sendo estudadas para outros processos da indústria do refino tais como

isomerização de n-parafinas, oligomerização de olefinas, desproporcionamento de olefinas e craqueamento de polietileno e polipropileno [3].

Sendo assim, esta tese teve o objetivo de criar mesoporos interconectados aos microporos da zeólita Y, levando a formação de um material estável hidrotermicamente. O intuito de se obter a zeólita Y mesoporosa foi para utilizá-la em um catalisador de FCC visando a melhora da conversão de fundos e/ou o aumento das seletividades a gasolina e/ ou LCO, uma vez que deseja-se agregar valor ao óleo decantado (que entra no *pool* de óleo combustível), transformando-o em diesel e/ ou gasolina através do craqueamento. Assim, diferentes métodos de pós-tratamentos foram realizados para se maximizar o volume de mesoporos gerados e, ao mesmo tempo, se minimizar a perda no volume de microporos. Algumas tentativas de se melhorar a estabilidade hidrotérmica da zeólita mesoporosa via aumento da razão Si/Al da NaY, troca iônica com terras raras e adição de fósforo foram realizadas de modo a se reduzir a perda do volume de microporos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Mesoporos foram criados na zeólita Y utilizando dois diferentes métodos de tratamentos pós-síntese. No primeiro método, fez-se um tratamento ácido, seguido por um tratamento alcalino em presença de direcionador orgânico e, por fim, uma calcinação para a remoção do direcionador. Alguns parâmetros de cada tratamento foram variados no intuito de se criar os mesoporos com a menor perda possível de microporos. No segundo método testado, foi realizado um tratamento ácido, seguido por um tratamento alcalino sem direcionador orgânico e um segundo tratamento ácido mais brando que o primeiro visando apenas a remoção de material extra-rede remanescente dos tratamentos anteriores. Neste caso, testou-se dois tipos de bases, mantendo todos os outros parâmetros constantes.

A ordem de criação dos mesoporos foi avaliada de maneira que se testou o que seria mais interessante realizar primeiro: a criação dos mesoporos ou a ultraestabilização da zeólita Y. As zeólitas mesoporosas ultraestabilizadas obtidas foram avaliadas quanto à sua estabilidade hidrotérmica e um estudo foi realizado para melhorar a estabilidade hidrotérmica das amostras. Para tanto, variou-se a razão Si/Al da NaY de partida, fez-se uma troca iônica com terras raras na zeólita mesoporosa ou ainda adicionou-se fósforo à amostra mesoporosa.

Neste Capítulo, serão detalhados os métodos utilizados para a criação dos mesoporos, os tratamentos para melhorar a estabilidade hidrotérmica do material mesoporoso, os testes catalíticos e as caracterizações realizadas nas zeólitas mesoporosas e nas zeólitas de referência, que também estão aqui descritas.

3.1 Materiais utilizados

Os materiais utilizados nesse trabalho foram:

- Ácido cítrico (Grupo Química, 99,5 % de pureza);
- Ácido tartárico (Vetec);
- Ácido oxálico (Vetec, 99,5 - 102,5 % de pureza);
- H₄EDTA (Vetec, teor mínimo 98 %);
- Na₂H₂EDTA (Vetec, 99 - 101 % de pureza);
- Hidróxido de amônio (Vetec, 28 % de NH₃);
- Cloreto de hexadeciltrimetilamônio (CTACl) (Fluka);

- Sulfato de amônio a 15 % m/v (fornecido pela FCC SA);
- Ácido clorídrico a 6 % m/m (Vetec);
- Ácido sulfúrico (Vetec, 95 - 98 % de pureza);
- Ácido fosfórico (Vetec, teor mínimo 85 %);
- Silicato de sódio (Diatom);
- Aluminato de sódio (fornecido pela FCC SA como solução concentrada aquosa de composição 25 % Al_2O_3 e 19 % Na_2O);
- Cloreto de terras raras (fornecido pela Panamericana como solução aquosa de composição 24 % RE_2O_3), e
- Hidróxido de sódio a 50 % m/m (Braskem).

3.2 Síntese das zeólitas de partida (NaY e USY)

NaY com SAR 5,5 e 6,0 (SiO_2/Al_2O_3 molar = 5,5 ou 6,0) foi cristalizada em planta piloto em um reator de 100 L a fim de ser utilizada como material de partida com dupla finalidade: criar mesoporos e gerar uma zeólita do tipo USY. A zeólita USY também foi utilizada como matéria prima para a criação de mesoporos. Quando a zeólita referida doravante tiver SAR 6,0, sua identificação será NaY6 ou USY6. Caso não haja um número seguido a NaY ou USY, trata-se das zeólitas com SAR 5,5. As composições molares do gel empregadas para a síntese das zeólitas foram:

- Para a NaY (SAR 5,5): 9,2 SiO_2 : 1 Al_2O_3 : 2,79 Na_2O : 150 H_2O ;
- Para a NaY6 (SAR 6,0): 10,5 SiO_2 : 1 Al_2O_3 : 2,9 Na_2O : 140 H_2O .

A mistura reacional foi preparada utilizando como reagentes o silicato de sódio, aluminato de sódio, hidróxido de sódio, água e semente. A cristalização foi realizada a 100°C de forma estática. Foram necessárias 20 e 90 h para completar as sínteses da NaY de SAR 5,5 e NaY6 (de SAR 6,0), respectivamente. Após a cristalização, as zeólitas foram filtradas, lavadas com água deionizada e secas em estufa a 120°C por uma noite.

Para o preparo da USY, a NaY (com SAR 5,5 ou 6,0) foi submetida aos seguintes pós-tratamentos de modificação:

Nas Figuras 3.1 e 3.2, são apresentados fluxogramas com uma visão geral de todas as zeólitas preparadas nesta Tese e as respectivas nomenclaturas gerais entre aspas. As referências são apresentadas na Figura 3.1 e as zeólitas mesoporosas, na Figura 3.2. Os detalhes do procedimento experimental são descritos ao longo deste Capítulo.

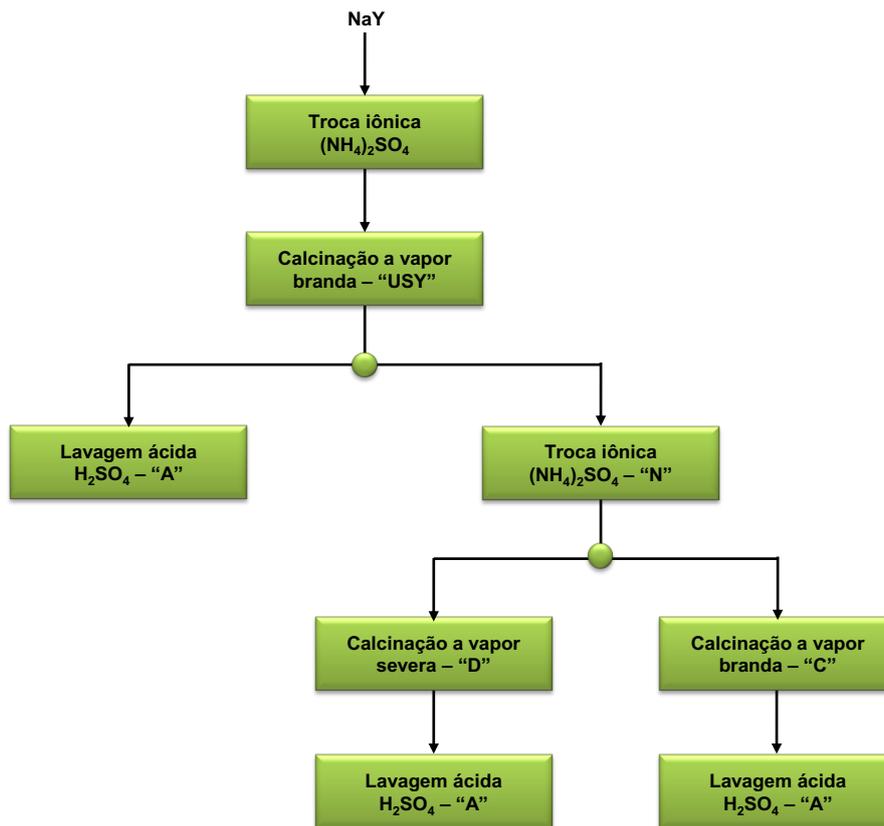


Figura 3.1: Representação das seqüências de tratamentos realizados no preparo das zeólitas de referência e as nomenclaturas gerais de cada etapa.

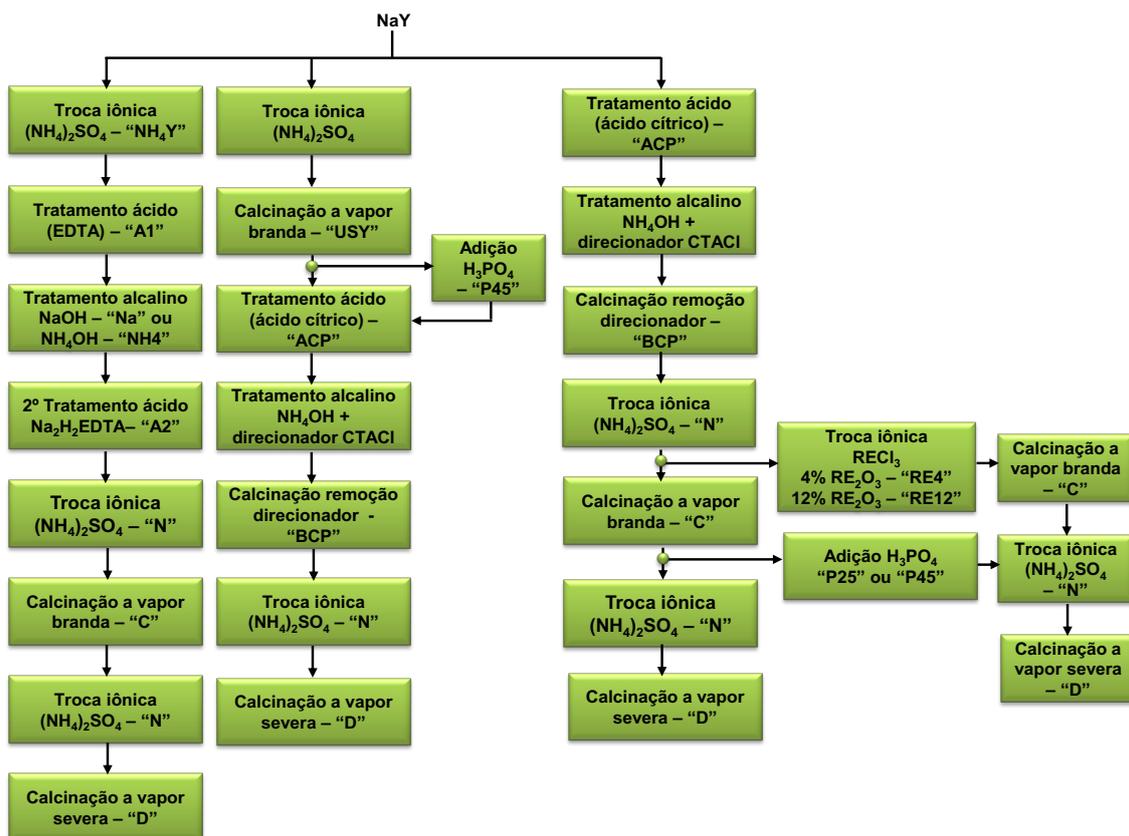


Figura 3.2: Representação das seqüências de tratamentos realizados no preparo das zeólitas mesoporosas e as nomenclaturas gerais de cada etapa. Nesta figura estão representadas as duas seqüências de tratamentos ácido e alcalino estudadas nesta Tese.

3.2.1 Troca iônica com sulfato de amônio

Foi preparada uma suspensão com a NaY com concentração de 15 % de sólidos e a essa suspensão foi adicionada uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 15 % m/v em uma proporção $\text{NH}_4/\text{Na} = 2$. O pH foi então ajustado para 4,5 com a adição de HCl, quando necessário. Sob agitação, a suspensão foi mantida a 80 °C por 30 min. Então, a suspensão foi filtrada e, no filtro, a solução de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ foi novamente despejada sobre a torta na mesma quantidade utilizada anteriormente para, em seguida, ser lavada com água deionizada e, por fim, seca em estufa a 120 °C por uma noite. A amostra gerada após esta etapa foi codificada como NH_4Y sendo obtida a partir da NaY de SAR 5,5. No caso da NaY6, esta etapa foi apenas intermediária para a obtenção da respectiva USY, não sendo mencionada ao longo da Tese.

3.2.2 Calcinação a vapor

Em um calcinador rotatório, a zeólita NH_4Y obtida na etapa anterior foi calcinada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h em uma atmosfera preenchida com 100 % de vapor. O aquecimento da amostra desde a temperatura ambiente até $600\text{ }^\circ\text{C}$ foi efetuado empregando-se uma taxa de aquecimento de $16\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. As amostras obtidas após a etapa de calcinação foram codificadas como USY (para o caso da NaY de SAR 5,5) e USY6.

3.3 Síntese das zeólitas de referência

Zeólitas de referência foram preparadas para que fosse possível verificar:

- i. se os tratamentos propostos foram eficientes na obtenção de maiores valores de volume de mesoporos do que os obtidos nos tratamentos clássicos aplicados às zeólitas de referência e;
- ii. se o aumento de mesoporos na zeólita Y traria os benefícios de aumento de acessibilidade aos sítios ativos da zeólita e de redução da limitação da transferência de massa que ocorre nos canais microporosos.

As zeólitas de referência sintetizadas neste trabalho foram preparadas empregando-se métodos clássicos de pós-tratamento e, portanto, de simples execução e aplicação industrial. Sendo assim, serão descritos a seguir os procedimentos realizados para gerar as amostras de referência:

3.3.1 Lavagem ácida

Foi realizada uma lavagem ácida da USY em um reator de vidro dotado de um impelidor também de vidro. Preparou-se uma suspensão a 25 % m/m de sólidos, adicionou-se o ácido sulfúrico de forma lenta e gradativa sempre monitorando o pH para que o mesmo não fosse inferior a 3. A quantidade de ácido adicionado correspondeu a 1/3 em massa da quantidade estimada de alumina fora da rede da zeólita. Ao final da adição do ácido, aqueceu-se a suspensão a $70\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h e, após esse período, a amostra foi filtrada a quente ($70\text{ }^\circ\text{C}$). A torta foi lavada com o dobro de água destilada em relação à massa inicial de zeólita (em b.s.) a $70\text{ }^\circ\text{C}$. A torta obtida foi então seca em estufa a $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 16 h.

As zeólitas que foram submetidas a essa lavagem ácida serão identificadas com o código “A”.

3.3.2 Troca iônica com sulfato de amônio

O procedimento é o mesmo que o descrito na Seção 3.2.1. As zeólitas submetidas a essa troca iônica serão identificadas com o código “N”.

3.3.3 Calcinação a vapor branda

A calcinação foi realizada conforme descrito na Seção 3.2.2, apenas diferenciando o forno utilizado, que, neste caso, foi um forno em leito fixo. O código utilizado para indicar que a amostra foi calcinada com vapor foi “C”.

3.3.4 Calcinação a vapor severa

Neste caso, a severidade da calcinação em presença de vapor foi maior, sendo utilizada uma temperatura de 800 °C por um período de 5 h. A quantidade de vapor adicionado e a rampa de aquecimento utilizada foram as mesmas descritas na Seção 3.2.2. A denominação “D” foi usada para as amostras submetidas a este tipo de calcinação.

3.4 Síntese das zeólitas Y mesoporosas via sequência de tratamentos ácido e básico com presença de direcionador orgânico

A rota descrita pela Rive Technology [14, 47] para a criação de mesoporos utilizando direcionador orgânico durante o tratamento alcalino foi avaliada nesta tese, sendo que alguns parâmetros da síntese foram testados conforme é descrito a seguir.

3.4.1 Tratamento ácido

A condição padrão do tratamento ácido utilizado nesta tese foi a seguinte: para cada 1 g da zeólita Y (USY ou NaY), 1 mmol do ácido cítrico foi dosado, onde a zeólita

formava uma suspensão a 10 % em água destilada. A suspensão contendo ácido foi mantida sob agitação por 30 min a 25 °C.

Após o período de agitação, a amostra foi filtrada, lavada com água destilada na mesma quantidade da utilizada para o preparo da suspensão e, então, seca em estufa a 80 °C por 1 h.

Alternativamente à condição padrão da patente, os parâmetros discriminados a seguir também foram testados de modo a se verificar a sua influência sobre a criação de mesoporos.

- Tipo de ácido: além do ácido cítrico indicado na patente, foram utilizados os ácidos oxálico e tartárico;
- Tempo do tratamento ácido: tempo de agitação de 60 min foi avaliado;
- Temperatura do tratamento ácido: a temperatura de 80 °C foi testada;
- Tempo de secagem: 24 h de secagem foi utilizada.

Quando a amostra tiver sido preparada em uma condição diferente da padrão, utilizando alguns dos parâmetros acima listados, a informação será dada no código da amostra conforme apresentado no Apêndice I e descrito ao longo do capítulo de Resultados. Caso a condição padrão tenha sido adotada durante a etapa ácida, o código “ACP” será utilizado.

3.4.2 Tratamento alcalino

Após o tratamento ácido, cada 1 g de zeólita obtida foi dosada em 64 mL de uma solução de NH_4OH a 0,37 mol/L juntamente com 0,70 g do direcionador CTACI. A suspensão foi mantida sob agitação por 20 min à temperatura ambiente. Em seguida, a suspensão foi vertida em um reator do tipo autoclave e efetuado um tratamento hidrotérmico estático sob pressão autógena por 24 h a 80 °C. Esta foi a condição utilizada nesta tese como padrão para o tratamento básico.

A suspensão foi então filtrada, lavada com água destilada na mesma quantidade de solução alcalina utilizada no preparo da suspensão inicial e seca em estufa a 80 °C por uma noite.

A condição alternativa testada no tratamento alcalino foi uma variação na temperatura do tratamento hidrotérmico para 150 °C e no tempo de 10 h. Sempre que não tiver sido utilizada a condição padrão para preparar a amostra em questão, a informação será fornecida no código da amostra, com a indicação “150C10h”. Caso a condição padrão tenha sido adotada no tratamento básico, o código “BCP” será utilizado.

3.4.3 Remoção do direcionador

O direcionador foi removido da zeólita mediante uma calcinação a 550 °C empregando-se uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. O patamar a 550 °C foi de 2 h na presença de 100 % de vapor. Terminada esta etapa a corrente de vapor foi trocada para uma corrente de ar e a temperatura de 550 °C foi mantida constante por duas horas.

A Figura 3.3 representa esquematicamente as etapas da condição padrão do preparo de mesoporos na zeólita Y utilizando direcionador orgânico.

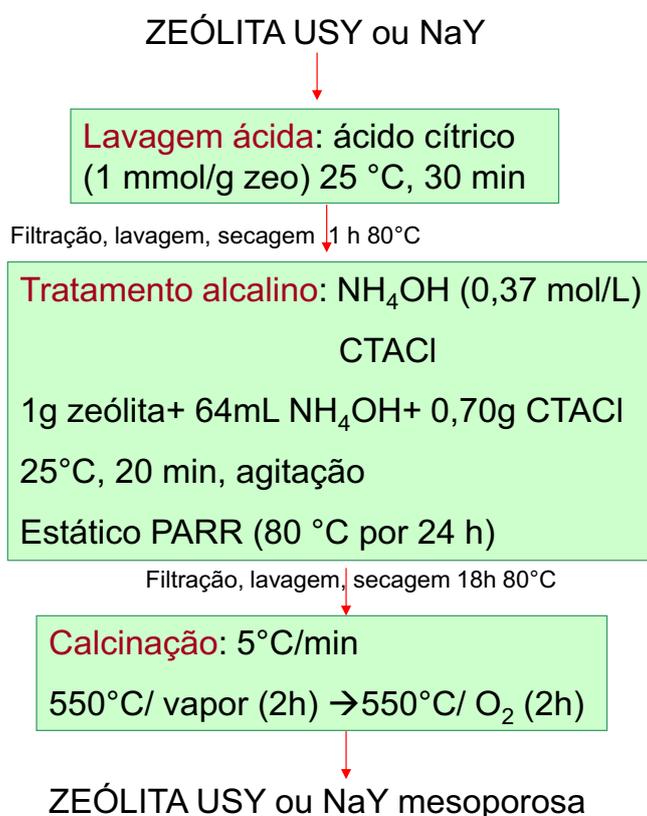


Figura 3.3: Representação da condição padrão da sequência de tratamentos ácido e básico com direcionador orgânico.

3.4.4 Ultraestabilização da zeólita NaY mesoporosa

Quando a zeólita NaY foi utilizada como material de partida para a criação de mesoporos fez-se necessário realizar pós-tratamentos de ultraestabilização a fim de se obter, ao final, uma zeólita do tipo USY mesoporosa. O primeiro pós-tratamento foi a troca iônica com sulfato de amônio descrita na Seção 3.2.1. Em seguida, a zeólita trocada foi calcinada a vapor seguindo a metodologia descrita em 3.2.2. Quando terras raras foram adicionadas à zeólita mesoporosa, foi feita uma troca iônica com cloreto de terras raras antes da calcinação a vapor. A troca iônica com terras raras em zeólitas mesoporosas foi feita apenas quando o material de partida para o preparo dos mesoporos foi uma NaY. A adição de fósforo também foi utilizada, em alguns casos, como forma de estabilizar as zeólitas mesoporosas. As etapas de ultraestabilização da zeólita mesoporosa obtida a partir de NaY estão apresentadas na Figura 3.4.

3.4.4.1 Troca iônica com cloreto de terras raras

Foi preparada uma suspensão com 30 % m/m de sólidos da zeólita mesoporosa a ser trocada com terras raras e aquecida a 45 °C. O pH, quando necessário, foi ajustado na faixa de 5,0 a 5,5 mediante a adição de HCl a 6 %. Sob agitação, adicionou-se a solução de cloreto de terras raras em quantidade variável dependendo do teor de RE₂O₃ desejado na zeólita. A suspensão foi mantida em agitação a 45 °C por 15 min e, após esse período, foi filtrada e lavada com uma massa de água, a 45 °C, correspondente a três vezes a massa da zeólita. Por fim, a zeólita foi seca em estufa a 120 °C durante uma noite.

3.4.4.2 Estabilização por fósforo

Em uma tentativa de se melhorar a estabilidade hidrotérmica das zeólitas mesoporosas, foi feita a adição de fósforo a algumas amostras após a calcinação a vapor. Ácido fosfórico a 30 % foi dosado lentamente de forma que o pH da suspensão da zeólita não atingisse o valor de 3. Dois teores de fósforo foram estudados: 25 g de H₃PO₄ 100%/ kg zeólita b.s. e 45 g de H₃PO₄ 100%/ kg de zeólita b.s.. As zeólitas que foram tratadas com fósforo foram identificadas pela letra “P” seguida do valor numérico 25 ou 45, indicando a quantidade do ácido fosfórico dosado.

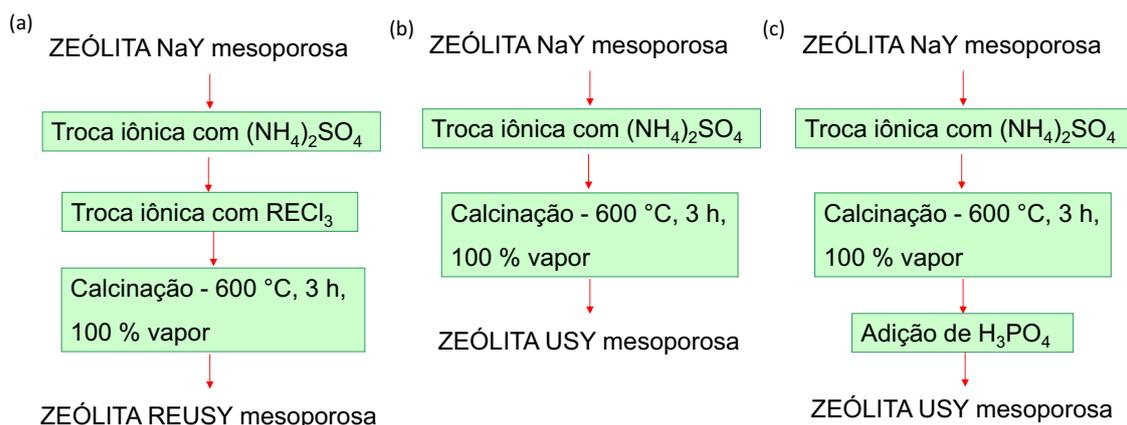


Figura 3.4: Etapas de ultraestabilização das zeólitas NaY mesoporosas: (a) com apenas a adição de terras raras; (b) sem adição de terras raras ou fósforo; (c) com apenas a adição de fósforo.

3.5 Síntese de zeólita Y mesoporosa via sequência de tratamentos ácido, básico e ácido brando

A zeólita NaY foi primeiramente trocada com sulfato de amônio conforme descrito na Seção 3.2.1 de modo a gerar uma zeólita do tipo NH_4Y . Essa zeólita NH_4Y foi utilizada como material de partida para a geração de mesoporos empregando-se uma sequência de tratamentos composta por um primeiro tratamento ácido, seguido por um tratamento alcalino sem direcionador orgânico e, finalmente, um segundo tratamento ácido mais brando do que o primeiro. Os detalhes de cada etapa são apresentados nos subitens a seguir.

3.5.1 Primeiro tratamento ácido

Foi feita uma suspensão composta pela adição de 6,7 g de zeólita NH_4Y a 100 mL de uma solução ácida de H_4EDTA (ácido etilenodiamino tetra-acético) a 0,11 mol/L. A suspensão foi mantida aquecida a 100 °C e sob agitação por 72 h em um reator equipado com um condensador no seu topo. Após a reação, a suspensão foi filtrada, lavada com água com o dobro do volume da suspensão inicial e seca em estufa a 65 °C durante uma noite. Nenhum parâmetro foi avaliado no tratamento ácido. O código para este primeiro tratamento ácido será "A1".

3.5.2 Tratamento alcalino

Com zeólita seca oriunda do tratamento ácido foi feita uma suspensão que consistiu na adição de 3,3 g de zeólita a 100 mL de uma solução 0,1 mol/L de hidróxido de sódio. A suspensão foi mantida sob agitação a 65 °C por 30 min em um reator acoplado a um condensador. Ao final do tratamento alcalino, a suspensão foi filtrada, lavada com o dobro do volume de água empregada para fazer a suspensão inicial e seca em estufa a 65 °C por uma noite.

Alternativamente, um preparo foi realizado utilizando uma solução de NH_4OH mantendo-se as demais condições inalteradas. Esta amostra será claramente identificada no capítulo de Resultados e constará em seu código “NH4”. Se a zeólita tiver sido tratada segundo o padrão, com NaOH , no código haverá o “Na”.

3.5.3 Segundo tratamento ácido

O segundo tratamento ácido se diferenciou do primeiro (descrito na Seção 3.5.1) pela menor severidade do procedimento. O ácido utilizado neste caso foi o $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ (ácido etilenodiamino tetra-acético disódico) que é mais fraco do que o H_4EDTA . Cada 6,7 g da zeólita obtida no tratamento alcalino foram adicionadas a 100 mL da solução ácida de $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ a 0,11 mol/L e a suspensão resultante foi tratada, sob agitação, no mesmo reator do primeiro tratamento ácido a 100 °C por 6 h. Ao final, a suspensão foi filtrada, lavada com o dobro do volume de água utilizada no preparo da suspensão e seca em estufa a 65 °C por uma noite. Nenhum parâmetro foi avaliado nesta etapa. O código “A2” identifica as amostras após o segundo tratamento ácido.

O objetivo desse segundo tratamento ácido foi a remoção de materiais amorfos que por ventura tenham permanecido nos poros da zeólita como consequência das etapas ácida e alcalina para a criação dos mesoporos.

A Figura 3.5 apresenta de forma esquemática as etapas do preparo dos mesoporos na zeólita Y utilizando a sequência de tratamentos ácido, alcalino sem direcionador orgânico e segundo tratamento ácido, em sua condição padrão.

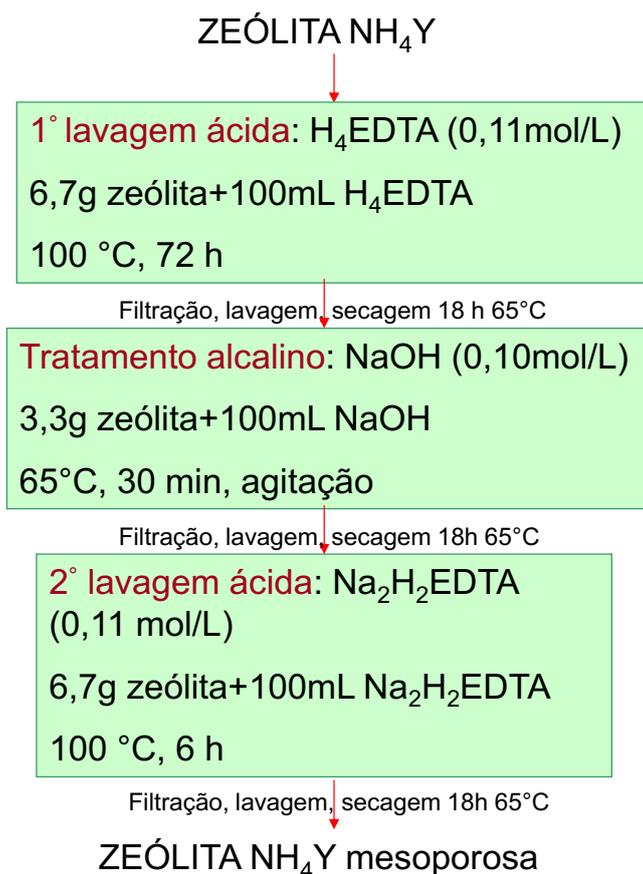


Figura 3.5: Representação esquemática da condição padrão da sequência de tratamentos ácidos e alcalino sem a utilização de direcionador orgânico.

3.5.4 Ultraestabilização da zeólita mesoporosa

Apesar de a zeólita de partida submetida à sequência de tratamentos ácido-alcalino-ácido ter sido do tipo NH₄Y, fez-se necessário repetir a troca iônica com sulfato de amônio conforme descrito na Seção 3.2.1. A necessidade de promover uma nova etapa de troca iônica foi decorrência do fato de se ter usado NaOH no tratamento básico o que acarretou no aumento do teor de sódio na zeólita. Além disso, no segundo tratamento ácido da sequência foi empregado o Na₂H₂EDTA que se constituiu numa fonte de sódio adicional. A etapa seguinte foi a calcinação em presença de vapor realizada de acordo com a Seção 3.2.2. A Figura 3.6 resume as etapas aqui descritas.

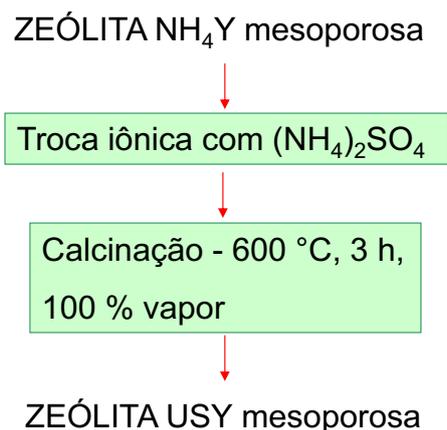


Figura 3.6: Etapas de ultraestabilização da zeólita mesoporosa.

3.6 Preparo dos catalisadores de FCC

Os catalisadores de FCC foram preparados em batelada, em escala piloto, de acordo com o procedimento descrito na patente [70]. Para o seu preparo, foi feita uma suspensão mediante a adição dos seguintes ingredientes: zeólita mesoporosa, fonte de alumínio, fonte de silício e caulim (inerte). A suspensão foi seca em *spray-drier* para formar partículas esféricas de diâmetro médio de 70 μm . Este procedimento é a descrição da incorporação da zeólita ao catalisador de FCC.

Foram preparados catalisadores com três diferentes quantidades de zeólita: 23 ou 24 e 30 % m/m. As zeólitas utilizadas foram as mesoporosas preparadas pelas duas rotas de tratamentos sequenciais e as zeólitas de referência (com ou sem terras raras). Os demais ingredientes foram ajustados dependendo da quantidade de zeólita presente no catalisador. Os catalisadores serão identificados por “Cat” seguidos por uma sigla que representa qual o tipo de zeólita utilizada.

3.7 Teste da estabilidade hidrotérmica (Desativação)

O teste de estabilidade hidrotérmica das zeólitas puras foi efetuada empregando-se um forno tubular da Carbolite, modelo HZS/12900 tipo 3508. A amostra foi inserida no forno dentro de um cadinho, sendo o tratamento realizado em leito fixo. A temperatura da amostra foi elevada da ambiente até 800 $^{\circ}\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de 16 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e, no patamar, uma corrente de 100 % de vapor foi passada pelas amostras por um período de 5 h.

Previamente à desativação, uma troca iônica com sulfato de amônio foi realizada a fim de se reduzir o teor de sódio nas zeólitas. O procedimento da troca iônica foi descrito na Seção 3.2.1 e também foi identificado nos códigos das amostras pela letra “N”. Essa redução do teor de sódio visa obter teores similares aos presentes nas zeólitas incorporadas nos catalisadores de FCC e, assim, evitar uma severa destruição da rede cristalina da zeólita durante o tratamento térmico devido ao elevado teor de sódio, o que mascararia o resultado do teste de estabilidade hidrotérmica.

Já os catalisadores foram testados hidrotermicamente em uma unidade chamada de “Unidade de Desativação Hidrotérmica” – UDH. Previamente ao teste, os catalisadores foram peneirados e as partículas maiores que 100 mesh e menores que 325 mesh foram descartadas. Uma massa de 70 g de catalisador foi alimentada a um reator vertical de aço. Cada teste de estabilidade hidrotérmica dos catalisadores foi feito em duplicata, sendo reportadas as médias das propriedades texturais obtidas. O teste de estabilidade hidrotérmica foi realizado a 788 °C por 5 h com um fluxo ascendente de 100 % de vapor no interior do reator. Para os catalisadores, não há a necessidade da execução da troca iônica com sulfato de amônio.

O teste da estabilidade hidrotérmica é realizado a fim de se avaliar se a estrutura cristalina da zeólita não será destruída quando a mesma for submetida às condições severas de temperatura em presença de vapor do regenerador de uma unidade de FCC. Este teste procura simular as condições presentes no regenerador. Após o tratamento térmico, as amostras têm as suas propriedades texturais determinadas de modo a se avaliar a retenção de área específica, de volume de microporos e de volume de mesoporos, quando for o caso, e, assim, concluir se a zeólita foi ou não preservada durante o tratamento térmico. A retenção após o teste de estabilidade hidrotérmica foi calculada em relação à zeólita precursora, ou seja, em relação às propriedades texturais da zeólita imediatamente antes do teste de estabilidade hidrotérmica.

3.8 Craqueamento catalítico de gasóleo em unidade de laboratório do tipo MAT (*Micro-Activity Test*) – leito fixo

A unidade MAT é uma unidade de laboratório do tipo leito fixo onde o craqueamento de uma carga real em produtos mais leves é efetuado de modo a simular o desempenho de catalisadores no processo de FCC. A Figura 3.7 ilustra de forma esquemática a unidade MAT.

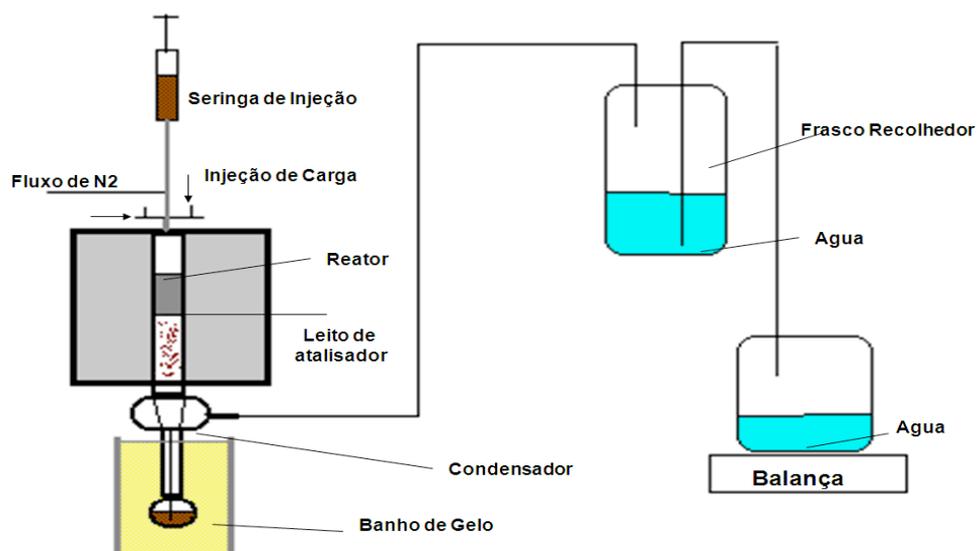


Figura 3.7: Representação esquemática da unidade de MAT.

Os testes de craqueamento catalítico do gasóleo realizados na unidade de laboratório MAT foram feitos a 520 °C e variando-se a relação catalisador/óleo entre 3,5 e 6,5. Por meio de uma bomba do tipo seringa, 1 g de gasóleo Cabiúnas foi dosado, e entrou em contato com a amostra de catalisador cuja massa variou entre 3,5 e 6,5 g para que fosse possível variar a relação catalisador/óleo do teste. O tempo de injeção da carga foi de 30 s.

Após o tempo de contato catalisador/óleo, iniciava-se uma purga com nitrogênio por 900 s. O efluente líquido gerado no craqueamento era coletado em um condensador que se encontra imerso em uma mistura refrigerante. O efluente gasoso passava através de um condensador e era coletado no vaso coletor junto com o nitrogênio de purga. O coque formado ficava depositado no catalisador.

O volume do produto na fase gasosa era medido pelo deslocamento de água, ou seja, à medida que vai se formando, o gás era recolhido em um vaso e um volume igual de água era deslocado para outro vaso. A massa de água deslocada era medida e utilizada para o cálculo do volume de gás produzido, que era analisado simultaneamente por cromatografia gasosa.

Ao término do teste, o líquido era recolhido, pesado e analisado por cromatografia gasosa por meio de Destilação Simulada (DS). Este tipo de análise quantifica os produtos de acordo com o seu ponto de ebulição, sendo agrupados em

três classes: a nafta (< 216,4 °C), o óleo leve de craqueamento, LCO (216,4 °C < LCO < 344 °C) e o resíduo (> 344 °C).

O catalisador coqueado era retirado do reator e o coque formado era quantificado no analisador de carbono (LECO CS-244). Nesse equipamento o coque é queimado até ser totalmente convertido em CO₂ que é quantificado por um analisador de infravermelho.

As análises da composição dos efluentes líquido, gasoso e do coque depositado na superfície do catalisador permitem o cálculo da conversão e seletividade da amostra bem como o cálculo do balanço de massa.

$$BalançoMaterial = \frac{\sum_{i=1}^j m_i}{massa_{carga}} * 100 \quad (3.1)$$

Onde:

m_i é a massa do componente i ;

$massa_{carga}$ é a quantidade de carga (gasóleo) injetado no teste, no caso foi de 1 g.

$$Conversão(\%m/m) = 100 - LCO - OD \quad (3.2)$$

Onde:

LCO é o rendimento de LCO (% m/m);

OD é o rendimento de óleo decantado (% m/m).

$$Rendimento_i(\%m/m) = \frac{massa_i}{\sum_{i=1}^n massa_i} * 100 \quad (3.3)$$

Nos testes realizados, tanto as zeólitas de referência quanto as zeólitas Y mesoporosas foram misturadas fisicamente a um catalisador de equilíbrio (Ecat) de baixa atividade catalítica. As zeólitas, antes de serem misturadas, foram prensadas, moídas e peneiradas para que ficassem com o tamanho de partícula similar à do catalisador de equilíbrio, evitando assim a compactação do leito e consequente geração de caminhos preferenciais. A proporção adotada na mistura foi de 10 % m/m de zeólita para 90 % m/m de Ecat.

A qualidade da carga utilizada nos testes está apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Qualidade da carga utilizada no teste catalítico MAT.

° API	21,0
Teor de enxofre (% m/m)	0,57
Resíduo de carbono (% m/m)	0,65
Teor de nitrogênio total (ppm)	2800
Teor de nitrogênio básico (ppm)	900
Curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro)	
Ponto Inicial de Ebulição (PIE) (°C)	277
5 % (°C)	277
10 % (°C)	380
20 % (°C)	425
30 % (°C)	441
40 % (°C)	457
50 % (°C)	470
60 % (°C)	484
70 % (°C)	498
80 % (°C)	521
90 % (°C)	544
95 % (°C)	548

3.9 Craqueamento catalítico de gasóleo em unidade de laboratório de leito fluidizado

O craqueamento catalítico em leito fluidizado foi realizado em uma unidade comercial de laboratório automatizada denominada ACE (*“Advanced Catalytic Evaluation”*) apresentada na Figura 3.8. Da mesma forma que a unidade MAT de leito

fixo, a unidade ACE também permite a avaliação de catalisadores empregando cargas reais, de modo a simular uma unidade industrial.

Em cada corrida, foram utilizadas 9 g do catalisador previamente desativado no reator empregando a metodologia descrita na Seção 3.7 (desativação hidrotérmica), e calcinado por duas horas a 600 °C. O leito foi mantido fluidizado com a adição de uma corrente ascendente de N₂ e o sistema foi aquecido até a temperatura de reação, 535 °C. Quando o sistema atingiu a temperatura de reação, a carga, um gásóleo pesado de vácuo – GOP Marlin+Barracuda (vide Tabela 3.2), foi adicionado ao reator com uma massa variável dependendo da relação catalisador/óleo (cat/oil ou CTO) desejada. Foram estudadas as relações cat/oil na faixa de 4 a 8, sendo que o tempo total de injeção da carga variou em função da CTO, já que a taxa de injeção foi constante e igual a 1,2 g/min. Encerrada a adição de carga e ainda a 535 °C o catalisador foi submetido a um fluxo de N₂ por 350 s a fim de remover os hidrocarbonetos que haviam ficado retidos no catalisador.

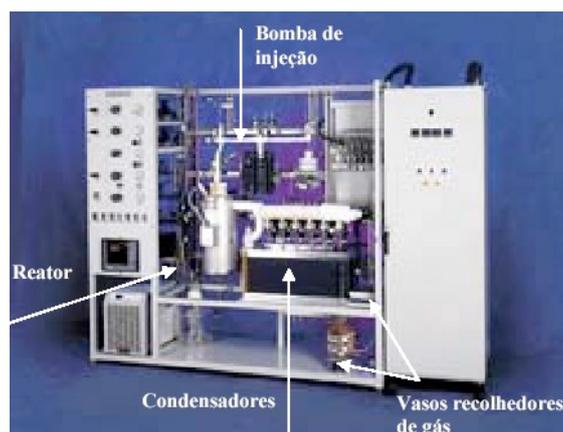


Figura 3.8: Unidade de leito fluidizado – ACE.

Tabela 3.2 - Qualidade da carga utilizada no teste catalítico ACE.

Densidade (g/cm ³)	0,947
°API	17,3
Resíduo de carbono (% m/m)	0,47
Teor de nitrogênio básico (ppm)	1241
Teor de enxofre (ppm)	6052
Ponto de anilina (°C) ASTM611	77
Curva PEV (Ponto de Ebulição Verdadeiro)	
PIE (Ponto Inicial de Ebulição) (°C)	338
10% (°C)	404
30% (°C)	440
50% (°C)	467
70% (°C)	499
90% (°C)	540

Em seguida, a corrente de admissão ao reator foi mudada de N₂ para ar e a temperatura elevada para 695 °C de modo a se regenerar o catalisador pela queima do coque. O teor de coque presente no catalisador foi quantificado empregando um analisador infravermelho de CO₂.

Os produtos líquidos e gasosos foram recolhidos em banho de glicerol/água (1:1) e em um vaso coletor, respectivamente. O líquido foi pesado e analisado por destilação simulada das correntes de gasolina, LCO (óleo leve de craqueamento) e óleo decantado (OD ou fundos). A destilação simulada foi realizada em um cromatógrafo a gás Agilent modelo 7890B equipado com um detector de ionização por chama e uma coluna cromatográfica capilar, tipo HP-1 (100 % metil-silicone). A faixa de destilação de cada fração foi assim considerada: gasolina – 35 a 216 °C; LCO – 216 a 343 °C e OD > 343 °C.

Os efluentes gasosos foram analisados por cromatografia gasosa online empregando um equipamento Agilent modelo 7890A equipado com um detector de ionização por chama, dois detectores de condutividade térmica, três colunas Hayesep

Q, duas colunas peneira molecular e uma coluna capilar HP-Al/S (alumina). O efluente gasoso consistiu de uma mistura de gás combustível (H₂, C1 e C2's), GLP (C3 e C4's) e gasolina (> C5's).

A conversão foi calculada empregando a Equação (3.2), as seletividades, a Equação (3.3) e o balanço material foi calculado conforme apresentado nas Equações (3.4) a (3.8).

$$\text{BalançoMaterial} = \frac{\text{massa}_{\text{gás}} + \text{massa}_{\text{liquido}} + \text{massa}_{\text{coque}}}{\text{taxadeinjeção} * \text{tempodeinjeção}} \quad (3.4)$$

$$\text{Massa}_{\text{coque}} = \frac{\text{massa}_C}{1,0695} \quad (3.5)$$

Considera-se que 6,95 % da massa do coque é hidrogênio, por isso há o fator 1,0695 dividindo a massa de carbono medida.

Massa de gás:

$$N_T = \frac{(P_{\text{gásrec}} + P_{\text{atm}}) * V_{\text{gás}}}{R * T_{\text{gásrec}}} \quad (3.6)$$

onde:

$V_{\text{gás}}$ é o volume de gás medido pelo deslocamento da massa de água (pesou-se a massa de água deslocada pelo gás).

$$\text{massa}_i = \frac{N_T * C_i * MM_i}{100} \quad (3.7)$$

onde:

C_i é a concentração do componente i;

MM_i é a massa molecular do componente i.

$$\text{massa}_{\text{gás}} = \sum \text{massa}_i \quad (3.8)$$

3.10 Caracterização dos materiais

3.10.1 Adsorção de nitrogênio

Valores de área específica (SA), volume de microporos (MiPV), área externa (MSA), volume de mesoporos (MePV) e o diâmetro médio de poro (DP) foram obtidos a partir das isotermas de adsorção de N₂ a -196 °C utilizando-se, para isso, um equipamento TriStar II modelo 3020. Antes das análises, as amostras foram pré-tratadas com um tratamento térmico prévio a 600 °C por 1 h utilizando-se uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. Em seguida, fez-se vácuo (~ 7 Pa) a 300 °C por 1 h. Para a determinação da área específica utilizou-se o método B.E.T.; para o volume de microporos utilizou-se o método t-plot na faixa de espessura de 3,2 a 5,5 Å; e para o volume e distribuição de mesoporos e área externa utilizou-se a curva de adsorção empregando-se o método B.J.H..

Cálculos de retenções de área específica, de volume de microporos e de volume de mesoporos foram realizados de acordo com a equação (3.9). A retenção em cada etapa da sequência de tratamentos para se criar os mesoporos foi calculada em relação à zeólita de partida. Já a retenção após o teste de estabilidade hidrotérmica foi calculada em relação à zeólita antes da desativação.

$$Ret(\%) = \frac{SA_i}{SA_{NaY/USY}} * 100 \quad (3.9)$$

onde:

i representa a amostra para a qual está se calculando a retenção;

SA é a propriedade textural, podendo ser área específica, volume de microporos ou volume de mesoporos.

Os erros experimentais de cada análise encontram-se no Apêndice II.

3.10.2 Fluorescência de Raios X (FRX)

As análises de fluorescência de raios X foram realizadas em um equipamento PANalytical, modelo PW 2400 com tubo de Ródio. A amostra (1,5 g) foi fundida com uma mistura de tetraborato de lítio, metaborato de lítio e iodeto de lítio, na proporção de 66/33/1 (6 g), formando uma pastilha vítrea homogênea. A pastilha foi então introduzida no equipamento e realizou-se a análise. Os elementos de interesse (Si, Al,

Na, RE - terras raras - e P) foram determinados por espectrometria de fluorescência de raios X usando calibração externa. O conteúdo desses elementos na amostra foi calculada a partir da intensidade de suas radiações específicas medidas na amostra por comparação com pastilhas de amostras padrão, nos quais a concentração dos elementos de interesse era conhecida. Este método usa correções para eliminar a influência dos componentes da amostra.

3.10.3 Espectroscopia de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICPOES)

As análises de ICPOES foram realizadas em um espectrômetro de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado da Perkin Elmer, modelo Optima 7300 dv capaz de analisar o espectro de emissão na faixa de 167 a 782 nm em visão de tocha radial ou axial. O equipamento possui dois detectores do tipo CCD, um para a faixa de UV de 165 a 403 nm e, o outro, para a faixa VIS de 404 a 782 nm. Utiliza ainda medida concomitante de “*background*” espectral e linha analítica, operando a uma frequência de 40 MHz com controle real de potência.

Anteriormente à análise da amostra, fez-se uma curva de calibração lendo-se o branco e as soluções padrão. A calibração dos elementos a serem analisados foi realizada obtendo-se e armazenando-se os valores das intensidades e das concentrações do branco e dos padrões. Uma vez calibrado o equipamento, a solução a ser analisada foi diluída na proporção de 10 a 20 vezes e posta no equipamento para a leitura, aonde foi calculada a concentração do elemento com base na curva de calibração feita previamente. Os elementos analisados em água de filtrado foram o alumínio, silício e/ou sódio.

3.10.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear do ^{27}Al (MAS/RMN) e do ^{29}Si (MAS/RMN e CP/MAS/RMN)

Os experimentos de RMN foram efetuados no equipamento Agilent modelo INFINITY-PLUS-400 equipado com sondas VT CP/MAS de 4 mm, específica para amostras sólidas.

O espectro de RMN do ^{27}Al MAS foi adquirido a 103,89 MHz usando um pequeno pulso RF de 1,0 μs ($\pi/20^\circ$) em sequência para se obter os resultados quantitativos. A aquisição dos espectros foi conduzida com um intervalo de pulso de

0,5 s e com 5000 transientes. Todos os espectros foram referenciados ao $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0 ppm). Todas as amostras foram hidratadas antes de serem analisadas para minimizar o efeito quadripolar.

O espectro de RMN do ^{29}Si MAS foi adquirido a 79,2 MHz usando um pulso de 2,8 μs (90°) em sequência para permitir a obtenção dos resultados de forma quantitativa. A aquisição dos espectros foi conduzida com um intervalo de pulso de 20 s e com 2000 transientes. Todos os espectros foram referenciados ao caulim (-91,5 ppm).

O espectro de RMN do ^{29}Si CP/MAS foi adquirido a 79,2 MHz usando um pulso de 2,8 μs (90°) em sequência para se obter os resultados de forma quantitativa. A aquisição dos espectros foi conduzida com um intervalo de pulso de 5 s e com 1500 transientes. Todos os espectros foram referenciados ao caulim (-91,5 ppm).

3.10.5 Difração de Raios X (DRX)

Utilizou-se um aparelho PANalytical, modelo Cubix, com radiação de cobre ($\text{CuK}\alpha$) com voltagem de 40 kV e corrente de 40 mA. Os difratogramas foram registrados em ângulos compreendidos entre 5° e 60° , com passos de $0,05^\circ$ e 1 s de contagem por passo. Os difratogramas de raios X foram utilizados para o cálculo do tamanho da célula unitária (TCU) e cristalinidade relativa (%Y) a uma amostra padrão de zeólita Y apresentada no Apêndice III. Para o cálculo da cristalinidade relativa, foram integradas as áreas referentes a 13 difrações localizadas entre os ângulos (2θ) 10 e 40° , cujas reflexões estão listadas na Tabela 3.3.

Para as zeólitas com terras raras, foi aplicado um fator de correção no valor da cristalinidade de acordo com a equação (3.10):

$$\%Y_{corr} = \%Y * \frac{33,8 + 3,062 * \%RE2O3}{31} \quad (3.10)$$

onde,

$\%Y$ é a cristalinidade;

$\%RE2O3$ é o teor de terras raras medido por FRX.

Tabela 3.3 – Reflexões utilizadas no cálculo da cristalinidade das zeólitas Y

Reflexão (hkl)	Espaçamento interplanar	Posição (2 θ)
220	8,70	10,20
311	7,38	11,93
331	5,66	15,71
511	4,76	18,76
440	4,36	20,43
620	3,90	22,88
533	3,76	23,72
642	3,29	27,13
733	3,01	29,73
555	2,81	31,50
840	2,75	32,56
842	2,69	33,22
664	2,61	39,20

3.10.6 Medida de acidez por TPD de n-propilamina

A acidez das zeólitas de referência e mesoporosa selecionadas foi medida empregando a técnica de dessorção a temperatura programada de n-propilamina. A análise foi realizada no equipamento Autochem II 2920 da Micromeritics acoplado a um espectrômetro de massas OmniStar da Pfeiffer Vacuum.

Antes da análise a amostra foi submetida a um pré-tratamento que consistiu em aquecê-la da temperatura ambiente até 500 °C empregando uma taxa de aquecimento de 10 °C/min sob corrente de He (40 mL/min). Alcançada a temperatura final de tratamento a mesma foi mantida constante por uma hora. Em seguida, a amostra foi resfriada até à temperatura ambiente e, em seguida, submetida a 10 pulsos de 0,5 cm³ de hélio saturado com n-propilamina. Terminada a etapa de pulsos, a amostra foi mantida à temperatura ambiente por uma hora sob corrente de He. Em seguida, a temperatura foi elevada até 200 °C a uma taxa de 10 °C/min e mantida nessa temperatura por mais uma hora para garantir a dessorção total da n-propilamina fisissorvida na amostra. Terminada essa etapa a temperatura foi elevada para 500 °C a uma taxa de 10 °C/min, permanecendo nesta temperatura por mais uma hora. Os sinais de propeno (m/Z=41) e amônia (m/Z=15), produtos da dessorção da n-propilamina, foram monitorados no espectrômetro de massas e as áreas oriundas de

seus respectivos picos foram medidas por integração para o cálculo da quantidade de material desorvido.

3.10.7 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram fixadas em fita condutora dupla face previamente fixada em um suporte de alumínio. A seguir foram recobertas com Au/Pd empregando um “metalizador” Quorum modelo Q150TES, a fim de torná-las condutoras.

As análises morfológicas foram realizadas no equipamento MEV-ZEISS, modelo EVO-40, com filamento de LaB6 no modo alto vácuo, a 20 kV de tensão e com distância de trabalho em torno de 10 mm, usando os detectores de elétrons secundários (SE).

3.10.8 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão foi realizada na Universidade de Cardiff, no Reino Unido, empregando um microscópio JEOL modelo 3010 a 300 kV. As zeólitas em pó foram suspensas em metanol e dispersas com o uso de ultrassom. Algumas gotas da suspensão da zeólita foram depositadas em uma grade de cobre de 300 mesh recoberta com um filme de carvão perfurado.

3.11 Resumo dos códigos das zeólitas

Em função da grande quantidade de parâmetros avaliados ao longo da tese, tentou-se criar códigos das zeólitas que fossem capazes de resumir as condições utilizadas nos tratamentos e de mostrar a quais tratamentos a amostra foi submetida. Assim, esta seção visa explicar a lógica dos códigos e exemplificar para a melhor leitura e compreensão da tese.

A primeira informação que consta nos códigos é qual a forma da zeólita Y foi utilizada: NaY, USY ou NH₄Y. Se nada estiver especificado, o SAR da zeólita utilizada foi 5,5. Quando a amostra tiver SAR 6,0, a informação virá junto à forma da zeólita (NaY6 ou USY6).

Para as zeólitas de referência, os códigos dos tratamentos aos quais elas foram submetidas acompanhará a informação da forma da zeólita Y. Por exemplo, a referência ‘USYNDA’ foi oriunda de uma USY, submetida a uma troca iônica com

sulfato de amônio, desativada (calcinação com vapor a 800 °C por 5 h) e lavada com ácido sulfúrico.

Para as zeólitas mesoporosas, um traço subscrito “_” separa cada etapa do tratamento para facilitar a identificação dos parâmetros utilizados no tratamento ácido, alcalino, segundo tratamento ácido e ultraestabilização, dependendo do caso, sendo indicado sempre na sequência que os tratamentos foram realizados. Por exemplo:

- USY_AC60m25C1h_150C10h – a USY foi submetida ao tratamento ácido com o ácido cítrico (AC), por 60 min (60m), a temperatura ambiente ou 25 °C (25C) e um tempo de secagem de 1 h (1h). O tratamento alcalino, após o “_”, foi realizado a 150 °C (150C) por 10 h (10h);
- NaY_10%100L_100LBCPrep1NRE4C – a NaY foi submetida ao tratamento ácido em uma suspensão de sólidos de 10 % m/m (10%) na escala de 100 L (100L). O tratamento alcalino também foi realizado na escala de 100 L (100L), na condição padrão da etapa básica (BCP), sendo que esta amostra foi a primeira de 4 repetições da mesma síntese (rep1). Para ultraestabilizar a zeólitas mesoporosa, foi realizada uma troca iônica com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (N) seguida por uma troca iônica com 4 % m/m de RE_2O_3 (RE4) e calcinada a vapor de forma branda (C);
- $\text{NH}_4\text{Y}_{20\text{L}}_{\text{A1}}_{\text{labNa}}_{\text{A2}}$ – a zeólita NH_4Y foi tratada pelo método de tratamentos ácido, básico e ácido branda, em escala de 20 L (20L), no qual o primeiro tratamento ácido (A1) foi realizado de acordo com as condições descritas na Seção 3.5.1. A etapa alcalina foi realizada em laboratório (lab) usando a base NaOH (Na). Finalmente o segundo tratamento ácido (A2) foi realizado de acordo com a Seção 3.5.3.

Ao longo do capítulo de Resultados, os códigos representativos de cada parâmetro avaliado serão apresentados. Uma lista completa com todas as nomenclaturas utilizadas na tese encontra-se no Apêndice I.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste Capítulo serão analisadas algumas propriedades das zeólitas Y mesoporosas obtidas por dois diferentes métodos de pós-síntese para a criação dos mesoporos e comparadas às zeólitas de referência. Também serão apresentados os resultados dos estudos realizados no intuito de se melhorar a estabilidade hidrotérmica do material gerado através do aumento do SAR da NaY, da troca iônica com terras raras ou pela adição de fósforo.

4.1 Zeólitas de referência

As zeólitas de referência foram preparadas conforme descrito na Seção 3.3. Os resultados de caracterização textural, as retenções de área específica (SA), de volume de microporos (MiPV) e a cristalinidade das amostras são apresentados na Tabela 4.1. Os valores de retenção foram calculados relativamente à amostra USY inicial.

A zeólita USY utilizada em catalisadores de FCC possui um certo volume associado a mesoporos que são formados durante a etapa de ultraestabilização. Apesar de o material apresentar mesoporosidade, nem sempre as moléculas dos reagentes e dos produtos têm o seu acesso facilitado já que os mesoporos criados são, na realidade, cavidades internas na rede da zeólita, distribuídos de forma não uniforme e que nem sempre estão conectados ao exterior da partícula [4].

Na Tabela 4.1, observam-se os valores típicos de volume de mesoporos (MePV) de uma USY, $0,042 \text{ cm}^3/\text{g}$. A partir dessa amostra, alguns tratamentos comumente realizados nas indústrias foram feitos no intuito de se aumentar o valor de MePV. Nas amostras que foram calcinadas em diferentes condições (USYNC e USYND), nota-se que efetivamente ocorreu a formação de mesoporos, já que houve aumento do valor de MePV em comparação ao material de partida, a USY. Outro fato observado é que a calcinação mais severa realizada na amostra USYND gerou mesoporos de diâmetros bem superiores aos da amostra cuja calcinação foi mais branda, USYNC.

Tabela 4.1 – Caracterização textural e cristalográfica das zeólitas de referência.

Código	BET	t-plot	BJH adsorção		Retenção		DRX
	SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	SA (%)	MiPV (%)	%Y (%)
USY	671	0,287	0,042	56	-	-	94
USYA	657	0,280	0,040	65	98	98	87
USYN	673	0,293	0,042	73	100	102	101
USYNC	593	0,248	0,087	83	88	86	120
USYNCA	590	0,241	0,067	61	88	84	120
USYND	431	0,176	0,122	127	64	61	85
USYNDA	439	0,179	0,121	128	65	62	93

SA – área específica, MiPV – volume de microporos, MePV – volume de mesoporos, DP – diâmetro médio de poros, % Y - cristalinidade

A lavagem com ácido sulfúrico (amostras USYA, USYNCA e USYNDA) não conduziu a um aumento do volume de mesoporos, quando se compara as amostras obtidas com as suas precursoras. Este tratamento, quando feito após a etapa de calcinação, poderia também remover átomos de alumínio fora da rede (“debris”) que poderiam estar bloqueando os poros parcialmente. Porém, como não se observou um aumento dos valores do volume de microporos e mesoporos após a lavagem ácida, pode-se concluir que somente a etapa de calcinação promoveu o aumento do valor do volume de mesoporos da zeólita USY e que os “debris” presentes não provocaram um bloqueio significativo dos micro e mesoporos.

Os valores de cristalinidade das amostras indicam que os diversos tratamentos não provocaram o colapso da estrutura. Porém, as cristalinidades das zeólitas USYNC e USYNCA foram maiores do que o da amostra de partida. Vale ressaltar que a cristalinidade foi calculada em relação a uma NaY padrão apresentada no Apêndice III.

As retenções de área específica (SA) e volume de microporos (MiPV) mantiveram-se altas com o tratamento ácido e com a troca iônica com sulfato de amônio. Porém os tratamentos térmicos provocaram uma redução das retenções de SA e MiPV, principalmente na condição mais severa de temperatura e tempo.

A Tabela 4.2 apresenta a composição química das zeólitas de referência medida por FRX, a razão molar SiO₂/Al₂O₃ (SAR_{RMN}) da rede medida por RMN de ²⁹Si e o teor de alumínio presente no filtrado medido por ICP para o caso das amostras obtidas por lavagem com ácido sulfúrico. Nota-se, pelas medidas de SAR_{RMN} de rede,

que o tratamento térmico removeu o alumínio da rede (houve um aumento do SAR_{RMN} de rede), sendo tal efeito mais significativo para o tratamento realizado em uma maior temperatura e maior tempo.

Ainda a análise da Tabela 4.2 revela que a lavagem ácida realizada com o ácido sulfúrico foi um procedimento brando já que promoveu apenas a retirada de uma pequena quantidade de alumínio que se encontrava fora da rede, não sendo possível a remoção de alumínio da estrutura cristalina. Fica claro que as amostras previamente calcinadas tiveram mais alumínio removido pelo ácido, pois a quantidade de EFAL era maior (maiores valores de SAR_{RMN} de rede). Tal remoção foi proporcional à severidade da calcinação, uma vez que o aumento da severidade resultou em maiores valores de SAR_{RMN} de rede, logo maiores teores de EFAL estavam disponíveis para a ação do ácido.

Tabela 4.2 – Composição química das zeólitas de referência e concentração de Al no filtrado.

Código	FRX				ICP	RMN
	Al ₂ O ₃ (%m/m)	SiO ₂ (%m/m)	Na ₂ O (%m/m)	SAR	Al (mg/L)	SAR _{RMN}
USY	23,0	71,9	4,9	5,3	-	9
USYA	23,3	73,8	2,4	5,4	605	8
USYN	23,9	74,9	0,8	5,3	-	8
USYNC	23,5	75,3	0,7	5,4	-	22
USYNCA	23,7	75,5	0,4	5,4	1080	23
USYND	23,9	74,9	0,8	5,3	-	34
USYNDA	23,1	76,0	0,5	5,6	2100	30

SAR - razão molar SiO₂/Al₂O₃

4.2 Síntese das zeólitas Y mesoporosas via sequência de tratamentos ácido-básico com presença de direcionador orgânico

Duas formas da zeólita Y foram utilizadas como material de partida para a sequência de tratamentos: NaY e USY. Os resultados para cada forma da zeólita Y estudada serão apresentados a seguir.

4.2.1 USY

4.2.1.1 Avaliação do tipo de ácido e das condições tempo e temperatura dos tratamentos

O primeiro estudo da criação de mesoporos desta Tese basou-se na sequência de tratamentos ácido-básico descrito na patente da Rive Technology [14, 47] e foi realizado em laboratório partindo-se de uma zeólita USY e variando-se os parâmetros tipo de ácido, tempo, temperatura de tratamento e temperatura de secagem.

Três tipos de ácido foram testados em escala de laboratório utilizando a USY como zeólita de partida: ácido cítrico (AC), ácido oxálico (AO) e ácido tartárico (AT). Durante a etapa ácida, dois tempos de tratamento (30 (30m) ou 60 min (60m)), duas temperaturas 25 (25C) e 80 °C (80C)) e dois tempos de secagem da amostra (1 (1h) ou 24 h (24h)) foram avaliados. Os códigos das amostras descrevem as condições adotadas conforme aqui representado entre parêntesis.

A Tabela 4.3 apresenta a caracterização química (medida por FRX) após o tratamento ácido. A análise da tabela revela que todos os ácidos empregados conduziram à remoção de alumínio, que foi mais intensa quando o ácido cítrico foi utilizado. A remoção de alumínio resultou em maiores valores de SAR global. Provavelmente, o alumínio removido majoritariamente foi aquele que se encontrava fora da rede (EFAL), pois é mais fácil remover este tipo de alumínio do que o da rede. Porém apenas com o auxílio de outras caracterizações, como, por exemplo, o RMN de ²⁷Al, é que se poderia afirmar inequivocamente o tipo de Al removido durante esta etapa.

Tabela 4.3 – Composição química medida por FRX da zeólita de partida (USY) e das zeólitas obtidas após os tratamentos ácidos empregando diversos ácidos e condições.

Código	Al₂O₃ (%m/m)	SiO₂ (%m/m)	Na₂O (%m/m)	SAR
USY	23,0	71,9	4,9	5,3
USY_AC60m25C1h	18,3	79,4	1,9	7,4
USY_AC30m25C1h	18,3	79,4	1,9	7,4
USY_AC30m25C24h	18,7	79,0	1,8	7,2
USY_AT60m25C1h	20,0	76,3	3,3	6,5
USY_AO60m25C1h	21,3	75,6	2,7	6,0
USY_AO30m80C1h	21,5	75,3	2,9	6,0
USY_AO30m80C24h	21,4	75,8	2,3	6,0

O tipo de ácido utilizado influenciou a remoção do alumínio, que, em ordem crescente de remoção foi ácido oxálico < ácido tartárico < ácido cítrico. Esta ordem é inversa à força do ácido, pois ordenando os valores de pK_{a1} dos ácidos medidos a 25°C, tem-se: ácido oxálico ($pK_{a1} = 1,25$) < ácido tartárico ($pK_{a1} = 3,04$) < ácido cítrico ($pK_{a1} = 3,13$) [71]. Também, se for considerado o pH medido após o período de 60 min de tratamento ácido e for calculado o grau de dissociação dos ácidos, pode-se ordená-los de forma crescente: ácido cítrico < ácido tartárico < ácido oxálico. Sendo assim, a força do ácido e o seu grau de dissociação não são os fatores determinantes para a remoção do alumínio, mas sim a capacidade de complexação do ácido com o alumínio da zeólita. De fato, a literatura reporta que os ácidos orgânicos formam quelatos com o alumínio, sendo que os ácidos tricarboxílico e dicarboxílico são mais eficientes na formação de quelato com o Al do que os ácidos monocarboxílicos [72]. Mais ainda, a literatura reporta que a capacidade de ligação dos ácidos orgânicos com o alumínio é ácido cítrico > ácido oxálico > ácido málico, corroborando com o observado nesta tese [73]. Portanto, o ácido cítrico, por ser um complexante de alumínio mais eficiente que os outros ácidos, conduziu a uma melhor remoção deste elemento.

Os outros parâmetros testados (tempo e temperatura do tratamento e tempo de secagem) não apresentaram influência sobre a quantidade de alumínio removido, quando comparados dentro do mesmo conjunto tratado pelo mesmo ácido.

A Tabela 4.4 mostra as propriedades texturais medidas por fississorção de N₂ das zeólitas após o tratamento ácido, bem como os valores de retenções de área específica e volume de microporos calculados em relação à USY de partida. Mesoporos não foram formados nesta etapa visto que a área externa (MSA) não aumentou de forma significativa. Ressalta-se que o material de partida, USY, possui alguns mesoporos criados na calcinação a vapor branda da etapa de ultraestabilização a que foi submetida.

Em relação à área específica (SA) e ao volume de microporos (MiPV), as amostras tratadas com ácido cítrico apresentaram perdas nessa etapa, o que pode estar associado à destruição parcial da rede. No caso das zeólitas tratadas com os ácidos tartárico e oxálico, houve um aumento dos valores de SA e MiPV, provavelmente em função da remoção de EFAL, permitindo um maior acesso das moléculas de N₂ aos poros das estruturas durante a análise textural. A presença de EFAL na zeólita bloqueia os poros inibindo a fississorção das moléculas de N₂.

O tempo e a temperatura do tratamento ácido não afetaram as propriedades texturais, porém o tempo de secagem após o tratamento apresentou um grande impacto negativo, principalmente na amostra tratada com o ácido cítrico e seca por 24 h (USY_AC30m25C24h). Com efeito, observa-se para a amostra seca por 24 h que houve uma grande diminuição nos valores de SA e MiPV o que provavelmente está associado a uma destruição parcial da rede mais intensa. De fato, observou-se por microscopia eletrônica de transmissão (que serão apresentadas na Seção 4.2.2.2.1) que a lavagem com água após o tratamento não conduziu à remoção total do ácido cítrico, já que estruturas associadas ao quelato formado entre o ácido cítrico e o alumínio da estrutura são notadas. Propõe-se que o quelato de alumínio contribua, durante a etapa de secagem a 80°C em tempos longos, à destruição da rede.

Tabela 4.4 – Resultados de análise textural da zeólita de partida (USY) e das zeólitas obtidas após os tratamentos ácidos efetuados empregando diversos ácidos e condições.

Código	BET	t-plot		Retenção	
	SA (m ² /g)	MSA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	SA (%)	MiPV (%)
USY	671	18	0,287	-	-
USY_AC60m25C1h	596	11	0,246	89	86
USY_AC30m25C1h	600	22	0,245	89	85
USY_AC30m25C24h	471	10	0,195	70	68
USY_AT60m25C1h	693	24	0,292	103	102
USY_AO60m25C1h	686	24	0,291	102	101
USY_AO30m80C1h	688	24	0,292	103	102
USY_AO30m80C24h	670	24	0,284	100	99

As amostras foram, em seguida, tratadas com solução de hidróxido de amônio 0,37 mol/L em presença do direcionador CTACl. Nesta etapa, avaliou-se a influência do tempo de tratamento, 10 ou 24 h (10h ou 24h) e da temperatura, 80 ou 150 °C (80C ou 150C) sobre a geração de mesoporos e retenção de microporos e cristalinidade. A composição química das zeólitas é apresentada na Tabela 4.5. A análise dos valores de SAR das amostras obtidas após o tratamento alcalino (comparação das Tabelas 4.3 e 4.5) permite dizer que pouca foi a remoção de Si durante esta etapa, pois foram obtidos valores de SAR aproximadamente iguais em cada condição testada. Portanto, estes resultados indicam que o direcionador orgânico desempenhou adequadamente uma de suas funções na criação dos mesoporos, que foi a de controlar a remoção de Si de tal modo que não houvesse uma perda significativa deste elemento durante a etapa alcalina.

Tabela 4.5 – Composição química medida por FRX das zeólitas obtidas a partir da USY após o tratamento alcalino em presença de direcionador orgânico.

Código	Precursor	Al₂O₃ (%m/m)	SiO₂ (%m/m)	Na₂O (%m/m)	SAR
USY_AC60m25C1h_ 150C10h	USY_AC60m25C 1h	18,6	79,5	1,6	7,3
USY_AC30m25C1h_ 150C24h	USY_AC30m25C 1h	18,6	79,4	1,6	7,3
USY_AC30m25C24h_ _80C24h	USY_AC30m25C 24h	19,1	79,1	1,3	7,1
USY_AT60m25C1h_ 150C10h	USY_AT60m25C 1h	19,8	77,5	2,3	6,7
USY_AO60m25C1h_ 150C10h	USY_AO60m25C 1h	20,6	76,8	2,2	6,3
USY_AO30m80C1h_ 150C24h	USY_AO30m80C 1h	20,9	76,1	2,3	6,2
USY_AO30m80C24h_ _80C24h	USY_AO30m80C 24h	21,3	76,0	2,2	6,1

A Tabela 4.6 apresenta os resultados da análise textural e do cálculo das retenções de área específica (SA) e volume de microporos (MiPV) referentes à USY de partida. Dos resultados de análise textural percebe-se, pelo aumento do volume de mesoporos, que mesoporos foram formados após o tratamento alcalino. O aumento no volume de mesoporos foi mais pronunciado para as zeólitas tratadas com ácido cítrico. Como não se observou uma remoção significativa de Si no tratamento alcalino em presença de direcionador orgânico, pode-se dizer que o processo de criação de mesoporos se dá por uma reorganização da rede como proposto por García-Martínez et al. [12, 14] e por Verboekend et al. [55].

Por apresentarem maiores volumes de mesoporos, as zeólitas tratadas com o ácido cítrico foram as que apresentaram menores volumes de microporos (menores retenções de MiPV e SA). Este resultado sugere que os mesoporos são criados em

detrimento dos microporos, uma vez que este método é um tipo de tratamento destrutivo da estrutura cristalina. No entanto, a amostra USY_AC30m25C24h_80C24h apresentou não só um menor valor de MiPV, mas também um menor valor de MePV indicando que houve uma destruição significativa da rede provavelmente decorrente do aumento do tempo de secagem efetuado entre os tratamentos ácido e alcalino.

As zeólitas tratadas com o ácido tartárico e com o ácido oxálico tiveram seus valores de volume de mesoporos aumentados com o tratamento alcalino, porém, nestes casos, o tratamento não foi tão efetivo, porque o valor de MePV obtido foi inferior ao obtido com a calcinação branda realizada na zeólita de referência USYNC, que apresentou um MePV de $0,087 \text{ cm}^3/\text{g}$. Em contrapartida, as zeólitas submetidas aos tratamentos ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico tiveram maiores volumes de microporos (maiores retenções de MiPV) do que a referida referência (MiPV da referência foi de $0,248 \text{ cm}^3/\text{g}$). Talvez fosse necessário um ajuste da concentração dos ácidos para que a zeólita apresentasse níveis similares de mesoporosidade.

Logo, pode-se dizer que o efeito do tipo de ácido utilizado na primeira etapa do tratamento influenciou as propriedades texturais e cristalográficas das amostras obtidas após a segunda etapa.

Os parâmetros da etapa alcalina que foram testados, tempo e temperatura do tratamento hidrotérmico, não influenciaram na geração dos mesoporos.

Tendo em vista os resultados do processo como um todo, o ácido cítrico foi o selecionado para os testes subsequentes por ter sido o mais eficiente na criação de mesoporos na zeólita sem que tivesse ocorrido uma forte destruição dos microporos. Outros experimentos foram efetuados visando a aumentar a retenção do volume de microporos e com a maior geração de mesoporos possível.

Tabela 4.6 – Resultados de análise textural das zeólitas obtidas a partir da USY após o tratamento alcalino em presença de direcionador orgânico.

Código	Precursor	BET	t-plot		BJH adsorção		Retenção	
		SA (m ² /g)	MSA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	SA (%)	MiPV (%)
USY_AC60m25C1h_1 50C10h	USY_AC60m25C1h	586	193	0,192	0,171	47	87	67
USY_AC30m25C1h_1 50C24h	USY_AC30m25C1h	562	195	0,195	0,152	49	84	68
USY_AC30m25C24h_ 80C24h	USY_AC30m25C24 h	399	68	0,134	0,077	46	59	47
USY_AT60m25C1h_15 0C10h	USY_AT60m25C1h	633	52	0,264	0,077	65	94	92
USY_AO60m25C1h_1 50C10h	USY_AO60m25C1h	622	47	0,263	0,074	74	93	92
USY_AO30m80C1h_1 50C24h	USY_AO30m80C1h	626	50	0,266	0,077	76	93	93
USY_AO30m80C24h_ 80C24h	USY_AO30m80C24 h	602	35	0,255	0,065	70	90	89

4.2.1.2 Aumento da escala na síntese dos mesoporos em USY

A produção da zeólita Y mesoporosa seguindo a sequência de tratamentos ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico foi feita em escala piloto para avaliar o efeito de aumento de escala e para produzir uma quantidade de material suficiente para o preparo de catalisador de FCC. A etapa crítica no aumento de escala em termos da relação volume/massa de zeólita mesoporosa é a alcalina em função da concentração diluída de sólidos utilizada. Assim, dois testes foram efetuados nas escalas de 5 e 100 L (identificação das amostras: 5L ou 100L) durante o tratamento alcalino. Todas as outras condições experimentais das etapas ácida e alcalina seguiram a condição padrão descrita no capítulo de Materiais e Métodos. A identificação para a condição padrão é ACP, quando se tratar da etapa ácida, e BCP, quando for a etapa básica.

Os resultados das caracterizações químicas das amostras provenientes do aumento de escala após o tratamento ácido estão presentes na Tabela 4.7. Observa-se uma remoção de alumínio e de sódio assim como ocorrido em laboratório, sendo que o teor de Al e Na medidos por FRX foi similar ao obtido em laboratório (amostra USY_AC30m25C1h – $\text{Al}_2\text{O}_3 = 18,3\%$ m/m e $\text{Na}_2\text{O} = 1,9\%$ m/m). As flutuações observadas estão dentro do erro experimental tanto da medida de FRX e ICP quanto do erro associado à amostragem do filtrado para envio para análise (os erros experimentais das análises encontram-se no Apêndice II). Portanto, não houve diferença em termos de remoção de alumínio com o aumento de escala.

Tabela 4.7 – Composição química da zeólita de partida (USY) e das zeólitas obtidas após o tratamento ácido em escala piloto e concentração de Al no filtrado.

Código	FRX				ICP
	Al_2O_3 (%m/m)	SiO_2 (%m/m)	Na_2O (%m/m)	SAR	Al (mg/L)
USY	23,0	71,9	4,9	5,3	-
USY_5LACP	18,9	78,8	1,9	7,1	3810
USY_100LACP	17,7	80,0	1,8	7,7	3630

Na Tabela 4.8 são apresentados os valores de SAR_{RMN} de rede calculado por RMN de ^{29}Si , o teor do alumínio da rede (alumínio tetraédrico) e do alumínio fora da rede (alumínio octaédrico), EFAL, medidos por RMN de ^{27}Al e a cristalinidade calculada por DRX. Os difratogramas de DRX das zeólitas preparadas em escala de 5 L após o tratamento ácido e após o tratamento alcalino com direcionador orgânico são apresentados no Apêndice IV, Figuras AIV.1 e AIV.2, respectivamente. Nota-se uma perda de cristalinidade com o tratamento ácido nas duas escalas testadas, porém não se observa uma remoção de alumínio fora da rede, pois os valores obtidos do Al octaédrico foram similares ao da USY de partida. Entretanto, é possível notar que o tratamento ácido aumentou o alumínio tetraédrico, provavelmente, em função de uma hidratação dos alumínios distorcidos que estavam presentes na rede. Cabe ressaltar que a diferença entre os valores de Al Tet + Al Oct para totalizar 100 % são os chamados alumínios intermediários (localizados no espectro em forma de ombro no deslocamento de 40 ppm), que podem ser tanto alumínios pentacoordenados, quanto alumínios da rede distorcidos. A hidratação deste último leva a um aumento do percentual do Al tetraédrico. De fato, observando os espectros de RMN de ^{27}Al das zeólitas USY e USY_100LACP apresentados no Apêndice V, Figuras AV.1 e AV.2, respectivamente, nota-se uma redução do ombro em torno do deslocamento 40 ppm após o tratamento ácido. Como na amostra USY_100LACP houve um aumento da área referente ao deslocamento 60 ppm, que representa os Al tetraédricos, e uma redução do ombro em 40 ppm, pode-se dizer que o motivo desse aumento foi a hidratação dos alumínios distorcidos da rede da USY durante a etapa ácida. E, como foi observada uma remoção de Al medido por ICP, provavelmente, também o alumínio do tipo pentacoordenado foi extraído da zeólita justificando a redução de área observada no deslocamento 40 ppm na Figura AV.2.

Tabela 4.8 – Composição química da rede e análise cristalográfica da zeólita de partida (USY) e das zeólitas após o tratamento ácido em escala piloto.

Código	RMN			DRX
	SAR _{RMN}	Al Oct (%)	Al Tet (%)	% Y (%)
USY	9	13	40	94
USY_5LACP	9	12	46	79
USY_100LACP	9	14	50	83

Oct – Octaédrico; Tet – Tetraédrico.

Se comparadas às referências obtidas por tratamento com ácido sulfúrico, os resultados obtidos permitem afirmar que o tratamento com ácido cítrico é mais efetivo na remoção do alumínio. Com efeito, os resultados de ICP mostram maiores remoções de Al no tratamento com ácido cítrico do que com o ácido sulfúrico, mesmo quando a zeólita foi previamente calcinada (Tabela 4.2).

Na Tabela 4.9 são apresentadas as composições químicas das zeólitas obtidas no aumento de escala e após o tratamento alcalino com direcionador orgânico. Da mesma forma como ocorrido em laboratório, pode-se dizer que não houve alteração da composição quando os valores são comparados aos das amostras após o tratamento ácido (Tabela 4.7). O tratamento alcalino pouco removeu silício da zeólita, visto que a variação observada no SAR calculado por FRX encontra-se dentro do erro experimental (Tabela 4.9), fato também observado por García-Martinez et al. [14]. Esses autores propuseram que, devido à presença do direcionador orgânico durante o tratamento alcalino, ocorre uma reorganização dos átomos da rede, reorganização essa responsável pela reestruturação dos átomos sem que ocorra a dessilicalização da zeólita e, conseqüentemente, conduzindo à formação dos mesoporos. Sendo assim, não se viu nenhum efeito de aumento de escala no que concerne à composição química.

Tabela 4.9 – Composição química das zeólitas obtidas a partir da USY e concentração de Al no filtrado após o tratamento alcalino em presença de direcionador orgânico em escala piloto.

Código	Precursor	FRX				ICP
		Al ₂ O ₃ (%m/m)	SiO ₂ (%m/m)	Na ₂ O (%m/m)	SAR	Al (mg/L)
USY_5LACP_5LBC P	USY_5LACP	18,4	79,7	1,5	7,4	0,8
USY_100LACP_100 LBCP	USY_100LA CP	18,1	79,5	1,7	7,5	0,9

Em relação ao SAR_{RMN} de rede, apresentado na Tabela 4.10, nota-se claramente um aumento do SAR_{RMN}. Tal fato é oriundo da calcinação realizada para a remoção do direcionador orgânico. Além do direcionador orgânico, alumínio também foi removido da rede, acarretando em aumento do valor SAR_{RMN} em virtude da diminuição dos alumínios tetraédricos e aumento dos octaédricos (comparando-se à Tabela 4.8). Vale lembrar que a calcinação para a remoção do direcionador é feita em dois ambientes: ar e vapor. Na temperatura de 550 °C em presença de vapor, átomos de alumínio são facilmente removidos da rede cristalina da zeólita.

Também houve uma redução da cristalinidade com a calcinação, sendo mais significativa para a zeólita feita em escala de 5 L.

Tabela 4.10 – Composição química da rede e análise cristalográfica das zeólitas obtidas a partir da USY após o tratamento alcalino em presença de direcionador orgânico em escala piloto.

Código	Precursor	RMN			DRX
		SAR _{RMN}	Al Oct (%)	Al Tet (%)	%Y (%)
USY_5LACP_5LBCP	USY_5LACP	17	29	23	41
USY_100LACP_100LBCP	USY_100LACP	16	25	22	73

Oct – Octaédrico; Tet – Tetraédrico.

As Figuras 4.1 e 4.2 apresentam a evolução do volume de microporos e de mesoporos, respectivamente, nas diferentes escalas, após cada etapa do método. A caracterização textural completa encontra-se na Tabela AIV.1, no Apêndice IV. As isotermas de fisissorção de N₂, assim como a distribuição do tamanho de poros, das amostras preparadas em escala de 5 L também estão apresentadas neste mesmo Apêndice, Figuras AIV.3 e AIV.4, respectivamente. O comportamento obtido para a amostra preparada em laboratório foi reproduzido nas escalas maiores de 5 e 100 L, não sendo possível observar nenhum efeito de aumento de escala sobre os valores de volume de microporos e de mesoporos ao final da sequência de tratamentos. O escalonamento em planta piloto para a criação de mesoporos na zeólita Y por esta rota também foi reportado com sucesso pelo grupo de García-Martínez [1, 49].

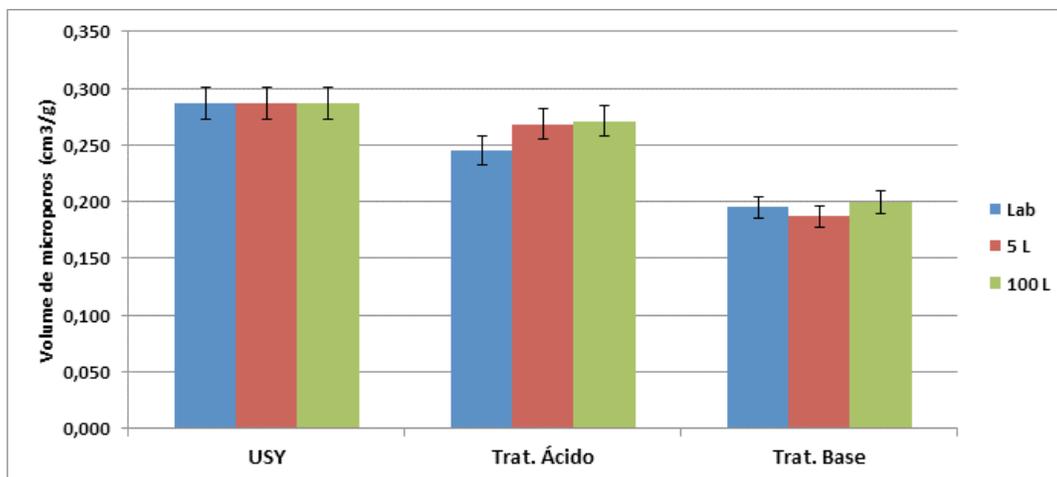


Figura 4.1: Volume de microporos das zeólitas USY após cada etapa da criação de mesoporos nas escalas de laboratório (Lab), 5 L e 100 L.

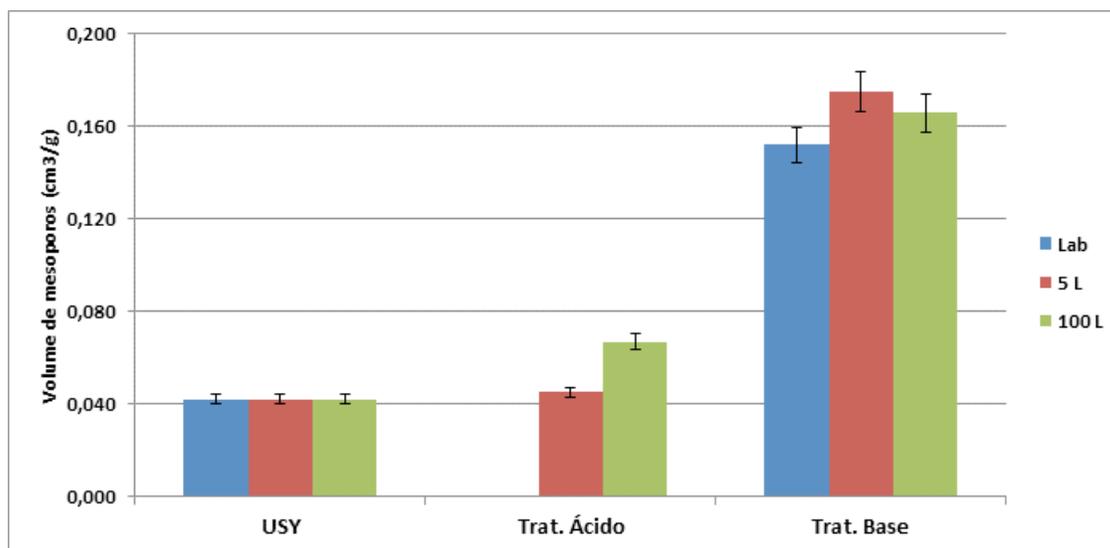


Figura 4.2: Volume de mesoporos das zeólitas USY após cada etapa da criação de mesoporos nas escalas de laboratório (Lab), 5 L e 100 L.

Morfologicamente, como pode ser visto na Figura 4.3, não houve diferença entre a amostra com mesoporos e o cristal típico da zeólita Y, o que permite concluir que os cristais das zeólitas são preservados após a sequência de tratamentos ácido-base.

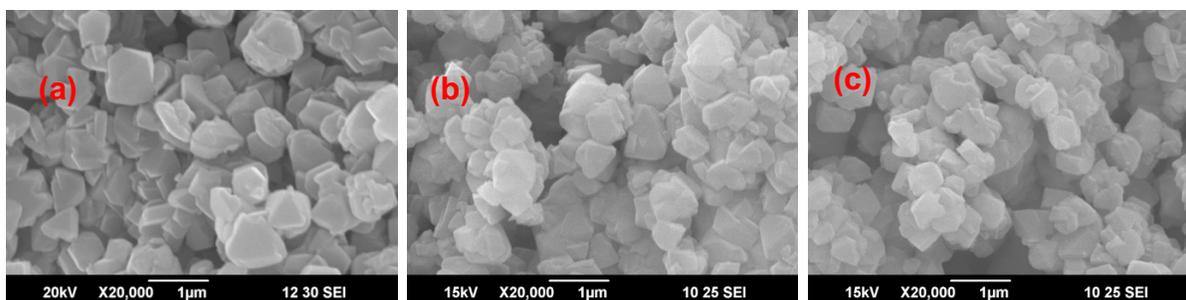


Figura 4.3: Micrografias de microscopia de varredura da (a) zeólita de partida USY e das zeólitas preparadas na escala de 5 L (b) após o tratamento ácido USY_5LACP e (c) após o tratamento alcalino com direcionador orgânico USY_5LACP_5LBCP.

4.2.1.2.1 Teste da estabilidade hidrotérmica das zeólitas preparadas em escala piloto

As zeólitas preparadas em escala piloto foram testadas quanto à resistência a uma condição severa de temperatura e pressão de vapor, similar à presente no regenerador de uma unidade de craqueamento catalítico fluido (FCC). Para tanto, uma nova troca iônica com sulfato de amônio foi realizada a fim de se reduzir o teor de sódio, pois é sabido sobre o efeito nocivo deste metal sobre a estabilidade da zeólita Y [74, 75]. A composição química das zeólitas após a segunda troca iônica com sulfato de amônio foi medida por FRX e está apresentada na Tabela 4.11. Em todas as amostras, o sódio foi reduzido para valores bem baixos (0,2 % m/m de Na₂O), atendendo ao objetivo desta etapa.

Tabela 4.11 – Composição química medida por FRX das zeólitas mesoporosas preparadas em escala piloto a partir da USY após a lavagem.

Código	Precursor	Al ₂ O ₃ (%m/m)	SiO ₂ (%m/m)	Na ₂ O (%m/m)	SAR
USY_5LACP_5LBCP_N	USY_5LACP_5LBCP	19,2	80,7	0,2	7,1
USY_100LACP_100LBCP_N	USY_100LACP_100LBCP	19,5	79,5	0,2	7,0

Após a redução do teor de sódio, as zeólitas mesoporosas foram calcinadas a 800 °C em presença de 100 % de vapor por 5 h para avaliar a sua estabilidade hidrotérmica. Esta calcinação será identificada nas amostras pela denominação “D”. As propriedades texturais, a cristalinidade e os valores de retenções de área específica, volumes de microporos e de mesoporos calculadas em relação às propriedades do material antes do tratamento hidrotérmico severo (calculadas em relação à propriedade textural apresentada na Tabela AIV.1) estão apresentadas na Tabela 4.12.

Houve uma nova redução do volume de microporos para ambas as amostras, porém tal redução também ocorreu para a zeólita de referência USYND após esta calcinação severa. A realização da sequência de tratamentos ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico não alterou a estabilidade hidrotérmica das zeólitas mesoporosas quando comparadas à referência USYND já que a referência apresentou uma retenção de MiPV de 61 % (Tabela 4.1) enquanto que as zeólitas mesoporosas tiveram retenções de MiPV de 68 e 64 %. Vale ressaltar que o valor final de MiPV das zeólitas mesoporosas (Tabela 4.12) foi inferior ao da referência (0,176 cm³/g) em função da redução dos microporos ocorrida em cada etapa realizada para a criação dos mesoporos.

Os valores do volume de mesoporos mantiveram-se estáveis, apresentando retenções de 90 e 108 %. Tal resultado está de acordo com o que é reportado na literatura [1, 14], apesar de a desativação efetuada em tais referências ter sido mais branda do que a executada nesta tese (788 °C por 4 h vs 800 °C por 5 h, respectivamente). Pode-se dizer, portanto, que este método foi capaz de formar os mesoporos, os quais apresentaram uma excelente estabilidade hidrotérmica quando submetidos ao tratamento hidrotérmico severo.

Tabela 4.12 – Resultados de análise textural e cristalográfica das zeólitas mesoporosas preparadas em escala piloto a partir da USY após a desativação.

Código	Precursor	BET	t-plot	BJH adsorção		DRX	Retenção		
		SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	% Y (%)	SA (%)	MiPV (%)	MePV (%)
USY_5LACP_5LB CP_ND	USY_5LACP_5L BCP_N	349	0,127	0,158	109	47	59	68	90
USY_100LACP_1 00LBCP_ND	USY_100LACP_1 00LBCP_N	360	0,128	0,180	106	60	58	64	108

A cristalinidade da amostra USY_5LACP_5LBCP_ND manteve-se praticamente constante em relação à da sua precursora (USY_5LACP_5LBCP), considerando-se que, após a etapa alcalina, já havia se formado uma quantidade considerável de amorfo. De fato, observa-se na Tabela 4.10 que a cristalinidade da zeólita USY_5LACP_5LBCP era 41 %. Portanto a formação de material amorfo nesta amostra ocorreu durante a etapa alcalina, uma vez que a cristalinidade da amostra após o tratamento ácido, USY_5LACP, era 79 % (Tabela 4.8). Já para a amostra preparada em escala de 100 L (USY_100LACP_100LBCP_ND), houve uma redução da cristalinidade em relação à sua precursora (de 73 para 60 %), resultado que está de acordo com a redução do valor de MiPV observado e que decorre do tratamento hidrotérmico severo.

Portanto, pode-se concluir deste tratamento utilizando a zeólita USY como material de partida que:

- É possível aumentar o volume de mesoporos (MePV) significativamente empregando a sequência de tratamento ácido-base em presença de direcionador orgânico;
- O ácido cítrico foi o ácido mais eficiente no aumento do valor de MePV dentro das condições estudadas;
- Os mesoporos criados por este processo apresentaram uma estabilidade hidrotérmica considerada aceitável para a aplicação em FCC;
- O volume de microporos foi reduzido de forma significativa durante os tratamentos para a geração dos mesoporos;
- O aumento da escala de síntese dos mesoporos não afetou a qualidade do material final.

4.2.2 NaY

Conforme apresentado, se por um lado a utilização da zeólita USY como material de partida conduziu a um aumento do volume de mesoporos, por outro houve uma redução do valor de volume de microporos, que é inerente ao tipo de tratamento escolhido para a criação dos mesoporos, os tratamentos pós-síntese. Como a minimização da redução de MiPV é altamente desejável, outras metodologias foram empregadas objetivando a manutenção do volume de microporos o mais alto possível após os diversos pós-tratamentos. Assim a zeólita NaY foi escolhida para ser avaliada como uma fonte

alternativa à zeólita USY, na tentativa de se preservar mais os microporos e de se obter volumes de mesoporos no mesmo nível ou superiores aos obtidos quando a USY foi utilizada como matéria-prima. Neste caso, a criação de mesoporos foi realizada previamente à ultraestabilização da zeólita de maneira que o produto final preparado fosse uma zeólita USY mesoporosa.

4.2.2.1 Avaliação das condições de tempo e temperatura dos tratamentos

A zeólita NaY como material de partida para a criação de mesoporos foi investigada em escala de laboratório variando-se o tempo do tratamento ácido (30 ou 60 min) e o tempo e a temperatura do tratamento alcalino (150 °C por 10 h ou 80 °C por 24 h). Não foi realizada uma varredura dos outros parâmetros (tipo de ácido, temperatura do tratamento ácido e tempo de secagem após a etapa ácida) como feita para a USY, pois o objetivo neste caso foi comparar o efeito da ordem das modificações realizadas nas zeólitas (criação dos mesoporos x ultraestabilização da rede) adotando-se as melhores condições observadas quando se usou a zeólita USY como material de partida.

A composição química das zeólitas após o tratamento com ácido cítrico está apresentada na Tabela 4.13. Da mesma forma que ocorreu para a USY, houve um aumento do SAR químico com o tratamento ácido, porém este aumento foi menor quando se utilizou a NaY. Como a zeólita NaY não possui alumínio fora da rede, a remoção deste elemento presente na rede é mais difícil, e, por isso, o aumento do SAR global foi menor do que o obtido quando a USY foi a zeólita de partida. A análise dos resultados de ICP permite dizer que houve remoção de Al e Na durante o tratamento ácido, elementos que foram removidos durante a filtração.

A Tabela 4.14 mostra os resultados de caracterização textural e das retenções de SA e MiPV calculadas em relação à NaY de partida. Observa-se que houve uma redução no valor do volume de microporos da mesma forma que ocorreu para a USY. Além disso, não se observa a criação de mesoporos durante o tratamento ácido e, da mesma forma que o observado para a USY, a variação do tempo do tratamento ácido não alterou as propriedades texturais da zeólita.

Tabela 4.13 – Composição química da zeólita de partida (NaY1) e das zeólitas obtidas após o tratamento ácido e concentração de Al, Si e Na do filtrado.

Código	FRX				ICP		
	Al ₂ O ₃ (%m/m)	SiO ₂ (%m/m)	Na ₂ O (%m/m)	SAR	Al (mg/L)	Na (mg/L)	Si (mg/L)
NaY1	20,3	65,6	13,1	5,5	-	-	-
NaY_60m	18,2	72,3	9,6	6,7	1987	2660	187
NaY_30m	18,8	70,9	10,3	6,4	1653	5422	168

Tabela 4.14 – Resultados de análise textural da zeólita de partida (NaY1) e das zeólitas obtidas após o tratamento ácido.

Código	BET	t-plot	BJH adsorção	Retenção	
	SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	SA (%)	MiPV (%)
NaY1	721	0,320	0,019	-	-
NaY_60m	671	0,288	0,024	93	90
NaY_30m	669	0,293	0,021	93	92

Quando se testou o uso da NaY como matéria-prima, o objetivo não era mais avaliar as diferentes condições da sequência de tratamentos como no caso da USY, mas focar na diferença em se utilizar a NaY e a USY. Para tanto, os parâmetros de tempo do tratamento ácido e o tempo e a temperatura do tratamento alcalino foram variados de acordo com diferentes estudos apresentados na literatura pelos mesmos autores. Assim, testou-se a amostra NaY_60m a 150 °C por 10 h na etapa alcalina conforme a referência [14], na qual a zeólita de partida era uma NH₄Y. E a amostra NaY_30m foi tratada em meio alcalino a 80 °C por 24 h de acordo com a referência [47], onde foi utilizada uma USY. Após o tratamento alcalino em presença de direcionador orgânico, as zeólitas tiveram sua composição química medida, sendo os resultados apresentados na Tabela

4.15, bem como os resultados da análise de ICP do filtrado. Mais uma vez, observou-se que muito pouco do Si foi removido, além de um pouco de Na.

Tabela 4.15 – Composição química das zeólitas obtidas a partir da NaY após o tratamento alcalino em presença do direcionador orgânico e concentração de Na e Si do filtrado.

Código	Precursor	FRX				ICP	
		Al ₂ O ₃ (%m/m)	SiO ₂ (%m/m)	Na ₂ O (%m/m)	SAR	Na (mg/L)	Si (mg/L)
NaY_60m_15 0C10h	NaY_60m	20,4	71,8	7,8	6,0	335	188
NaY_30m_80 C24h	NaY_30m	20,5	71,8	7,6	6,0	282	165

Os resultados de caracterização textural apresentados na Tabela 4.16 mostram que houve um aumento significativo no valor do volume de mesoporos em todas as amostras, indicando que quando se usa NaY como material de partida também é possível gerar mesoporos com o tratamento alcalino. O valor do volume de microporos sofreu uma redução com esta etapa, obtendo-se retenções de MiPV em torno de 80 %, calculadas em relação à NaY1 de partida. Mais uma vez não se perceberam diferenças entre realizar esta etapa a 150 °C por 10 h ou a 80 °C por 24 h, uma vez que tanto a composição química (Tabela 4.15) quanto as propriedades texturais (Tabela 4.16) das zeólitas NaY_60m_150C10h e NaY_30m_80C24h foram similares entre si.

Os volumes de microporos (MiPV) neste caso foram superiores aos das zeólitas obtidas quando se partiu da USY e os volumes de mesoporos (MePV) menores, conforme pode ser observado por comparação das Tabelas 4.16 e 4.6, respectivamente. Porém, neste ponto, ainda não se tem uma USY mesoporosa, mas sim uma NaY mesoporosa. Portanto, a comparação direta não pode ser feita neste momento, porque a etapa de calcinação a vapor para ultraestabilizar a zeólita Y aumenta o MePV e diminui o MiPV. Sendo assim, a etapa de ultraestabilização é de extrema importância para atingir o

objetivo de gerar mesoporos com a mínima perda possível de microporos e permitir a comparação direta entre NaY e USY como materiais de partida.

Tabela 4.16 – Resultados de análise textural das zeólitas obtidas a partir da NaY após o tratamento alcalino em presença de direcionador orgânico.

Código	Precursor	BET	t-plot	BJH adsorção		Retenção	
		SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	SA (%)	MiPV (%)
NaY_60m_15 0C10h	NaY_60m	678	0,259	0,115	50	94	81
NaY_30m_80 C24h	NaY_30m	724	0,265	0,119	44	100	83

A ultraestabilização da zeólita consta da troca iônica com sulfato de amônio e da calcinação a vapor branda. A composição química foi medida por FRX após a troca iônica, cujo objetivo era reduzir o teor de sódio, e os valores determinados são apresentados na Tabela 4.17. Observa-se que a troca iônica com sulfato de amônio conduziu a uma grande redução no teor de Na₂O.

Tabela 4.17 – Composição química das zeólitas obtidas a partir da NaY medida por FRX após a troca iônica com (NH₄)₂SO₄.

Código	Precursor	Al ₂ O ₃ (%m/m)	SiO ₂ (%m/m)	Na ₂ O (%m/m)	SAR
NaY_60m_150C10h_N	NaY_60m_150C10h	21,5	76,5	2,0	6,0
NaY_30m_80C24h_N	NaY_30m_80C24h	21,6	76,8	1,7	6,1

A etapa seguinte foi a calcinação a vapor branda das zeólitas mesoporosas com menores teores de sódio. Os resultados da análise textural e das retenções de SA e MiPV das zeólitas obtidas após a etapa de calcinação a vapor são apresentadas na Tabela 4.18. Mais uma vez, observa-se que em relação à sua precursora o valor do volume de microporos sofreu uma redução, enquanto que o valor do volume de mesoporos aumentou. Tal fato ocorreu em função da remoção de alumínio da rede pela ação do vapor a altas temperaturas tal como ocorre na produção das zeólitas USY tradicionais [76, 77]. Este resultado confirma que a calcinação a vapor branda é um método de criação de mesoporos, porém menos eficiente do que o tratamento alcalino com direcionador orgânico.

Comparando-se com os valores obtidos quando se utilizou a USY como material de partida (Seção 4.2.1.1), utilizar a NaY como matéria prima garantiu uma amostra final de USY mesoporosa com maior preservação dos microporos, porém com a penalidade de um menor volume de mesoporos gerado. Neste caso, dependendo da aplicação que se deseje para a zeólita Y mesoporosa, deve ser avaliado o desempenho catalítico de cada material para decidir qual tipo de zeólita Y utilizar como matéria prima na criação dos mesoporos.

Na Tabela 4.18 o valor da cristalinidade das zeólitas mesoporosas após a calcinação a vapor branda é apresentado. É possível afirmar que a estrutura cristalina foi preservada após a realização dos tratamentos para criação dos mesoporos e de ultraestabilização, já que valores da ordem 90 % de cristalinidade foram obtidos, comparáveis com a cristalinidade da USY de referência (94 % - Tabela 4.1). Portanto, este tratamento não foi profundamente danoso à estrutura.

A composição química global das zeólitas após a calcinação branda não se altera em relação às amostras após a troca iônica com sulfato de amônio, pois trata-se de um tratamento térmico, que não remove nenhum elemento da amostra. A calcinação a vapor apenas remove alumínio da rede, transformando-o em alumínio extra rede, mantendo, portanto, a composição global constante.

Tabela 4.18 – Resultados de análise textural das zeólitas obtidas a partir da NaY após a calcinação a vapor branda.

Código	Precursor	BET	t-plot	BJH adsorção		Retenção			DRX
		SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	SA (%)	MiPV (%)	MePV (%)	% Y (%)
NaY_60m_150C10 h_NC	NaY_60m_150C1 0h_N	577	0,223	0,156	75	80	70	136	93
NaY_30m_80C24h _NC	NaY_30m_80C24 h_N	580	0,224	0,158	76	80	70	133	88

4.2.2.1.1 Avaliação da estabilidade hidrotérmica das zeólitas preparadas a partir da NaY

Após a etapa de calcinação com vapor branda, as zeólitas NaY_60m_150C10h_NC e NaY_30m_80C24h_NC foram submetidas a uma nova troca iônica com sulfato de amônio de modo a reduzir ainda mais o teor de Na₂O nas zeólitas mesoporosas e, desta forma, possibilitar a avaliação de suas estabilidades hidrotérmicas quando submetidas às severas condições existentes no regenerador de FCC. Os resultados de caracterização química após a etapa de troca iônica com sulfato de amônio são apresentados na Tabela 4.19. De fato, o Na₂O das duas amostras foi reduzido para valores na faixa 0,3 – 0,4 % m/m.

Tabela 4.19 – Composição química das zeólitas mesoporosas obtidas a partir da NaY medida por FRX após a etapa de troca iônica.

Código	Precursor	Al ₂ O ₃ (%m/m)	SiO ₂ (%m/m)	Na ₂ O (%m/m)	SAR
NaY_60m_150C10h_ NCN	NaY_60m_150C10h_ _NC	22,1	77,6	0,3	6,0
NaY_30m_80C24h_N CN	NaY_30m_80C24h_ NC	22,3	77,3	0,4	5,9

As propriedades texturais e a cristalinidade após o teste de estabilidade hidrotérmica estão apresentadas na Tabela 4.20, bem como os valores das retenções de SA, MiPV e MePV calculadas em relação às amostras mesoporosas ultraestabilizadas (apresentadas na Tabela 4.18).

Tabela 4.20 – Resultados de análise textural, cristalográfica e das retenções das zeólitas obtidas a partir da NaY após a desativação.

Código	Precursor	BET	t-plot	BJH adsorção		Retenção			DRX
		SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	SA (%)	MiPV (%)	MePV (%)	% Y (%)
NaY_60m_150C10 h_NCND	NaY_60m_150C1 0h_NCN	415	0,161	0,183	143	72	72	117	79
NaY_30m_80C24h _NCND	NaY_30m_80C24 h_NCN	422	0,163	0,180	134	73	73	114	68

Neste conjunto de zeólitas mesoporosas, observou-se a redução do valor de MiPV, no entanto, a retenção dos microporos (73 %) foi superior à observada para a zeólita de referência USYND (61 %, Tabela 4.1). Estes resultados indicam que esta sequência de tratamentos conduz à geração de zeólitas contendo mesoporos que apresentam uma boa estabilidade hidrotérmica, porém com a possibilidade de que esta propriedade possa ser melhorada. Dados reportados na literatura [1, 9] chegam à mesma conclusão a respeito da estabilidade hidrotérmica da zeólita Y mesoporosa. Entretanto, os valores de retenção de área específica e de volume de microporos foram maiores na literatura (81 e 89 %, respectivamente) do que os obtidos nesta tese, enquanto a retenção do volume de mesoporos foi menor, 100 %. Considerando-se a diferença das condições da desativação (788 °C por 4 h na literatura e 800 °C por 5 h nesta tese), pode-se dizer que são valores de retenção coerentes entre si.

Cabe ressaltar que o valor de MiPV após esta calcinação foi menor do que para a referência USYND, cujo MiPV era 0,176 cm³/g. Conforme mencionado, a cada etapa da sequência de geração de mesoporos ocorre uma perda dos microporos e, por isso, ao final de todos os tratamentos, o valor de MiPV da zeólita mesoporosa é menor do que o da referência. Neste caso, porém, a diferença foi menor do que a observada quando a USY foi a matéria prima na criação dos mesoporos, indicando que a NaY é um melhor material de partida do que a USY.

Em relação aos mesoporos, após a calcinação severa, diferentemente de quando se usou a USY para criar mesoporos, houve um aumento do seu volume, indicando que este tratamento hidrotérmico gerou mais mesoporos, permitindo afirmar que os mesoporos possuem estabilidade hidrotérmica, uma vez que eles não foram destruídos, pelo contrário, houve um incremento.

Comparando-se com a utilização da USY como material de partida, se considerar os valores de MePV obtidos após a etapa de desativação (Tabela 4.20), as zeólitas mesoporosas obtidas a partir da NaY mesoporosa apresentaram valores de MePV da mesma ordem de grandeza daquelas obtidas quando se usou a USY, porém com a vantagem de maiores volumes de microporos.

O valor da cristalinidade das zeólitas mesoporosas após o teste de estabilidade hidrotérmica sofreu uma redução como era esperado, mas observou-se uma menor amorfização do que a verificada para as zeólitas obtidas a partir da USY, que foi em torno de 50 %.

Portanto, a ordem de criação dos mesoporos e ultraestabilização da zeólita foi

importante no que se refere à preservação dos microporos. Isto porque a etapa de desaluminização da rede foi determinante na geração dos mesoporos durante o tratamento alcalino, pois foi na etapa de desaluminização que defeitos foram criados na rede, sendo tais defeitos os pontos iniciais na geração dos mesoporos na etapa posterior. E, dependendo do tipo de tratamento realizado para a remoção do Al, tratamento ácido ou calcinação a vapor, a estrutura da rede, avaliada pelo volume de microporos e cristalinidade, foi afetada. Se observou que o tratamento ácido foi capaz de remover o Al levando a um menor impacto na estrutura do que a calcinação a vapor. Por isso, o uso da NaY foi melhor do que da USY como material de partida, uma vez que o volume de microporos foi maior ao final de todos os tratamentos quando se utilizou a NaY e os volumes de mesoporos após a desativação foram equivalentes nos dois casos.

4.2.2.2 Aumento da escala na síntese dos mesoporos em NaY

A criação dos mesoporos partindo-se de uma zeólita NaY também foi feita em escala piloto. Duas escalas foram testadas durante o tratamento alcalino: 5 e 100 L, sendo que foram feitas quatro repetições na escala de 100 L para gerar material em quantidade suficiente para o preparo dos catalisadores de FCC. Cada repetição será identificada pela sigla *repx*, onde *x* é o número da repetição. Como as repetições foram equivalentes, será apresentado apenas o resultado da amostra que foi testada quanto a sua estabilidade hidrotérmica. As outras repetições foram utilizadas nas etapas posteriores de estabilização da zeólita mesoporosa.

A única variação nos parâmetros da etapa ácida foi a concentração de sólidos da amostra preparada em escala de 5 L, que foi de 30 % m/m. Os demais parâmetros, quer sejam os da etapa ácida (ACP) quer sejam os da etapa básica (BCP) foram os da condição padrão.

As caracterizações química, texturais e cristalográfica das zeólitas após cada etapa para criar os mesoporos, ultraestabilizar as zeólitas e testá-las hidrotermicamente estão apresentadas no Apêndice IV, Tabelas AIV.2 e AIV.3, respectivamente. As isotermas de fisissorção de N₂ e a distribuição do diâmetro de poros das zeólitas preparadas em escala de 5 L também são apresentadas no mesmo Apêndice, Figuras AIV.5 e AIV.6, respectivamente. Em relação à composição química, notou-se um comportamento similar às amostras preparadas em laboratório, as quais tiveram um menor aumento do valor de SAR químico após a etapa ácida comparando-

se com a USY, uma vez que todo Al presente na NaY encontrava-se na rede, sendo mais difícil a sua remoção. Após o tratamento alcalino o SAR manteve-se constante considerando o erro experimental da medida, apesar da pequena quantidade de Si extraído pelo filtrado.

Da mesma forma que havia sido observado e concluído quando se promoveu o aumento de escala partindo-se da zeólita USY, também no caso da NaY não se observou nenhum efeito do aumento de escala sobre os valores de MiPV, conforme pode ser visto na Figura 4.4.

Por outro lado, a Figura 4.5 mostra que, para o tratamento alcalino na escala de 100 L houve um aumento do valor de MePV. Entretanto, após a ultraestabilização, essa diferença no valor de MePV devido ao aumento de escala deixou de existir, porque, quando se utilizou a NaY para gerar os mesoporos, houve um aumento do MePV tanto no processo de ultraestabilização quanto na desativação, o que levou a valores de MePV equivalentes considerando o erro experimental após a ultraestabilização em todas as escalas avaliadas.

Portanto, ao utilizar a NaY para criar os mesoporos, também não foram encontradas dificuldade de escalonamento. Na literatura há o relato de que o aumento de escala deste método partindo de uma NaY já foi realizado de forma bem-sucedida em escala industrial de toneladas [9].

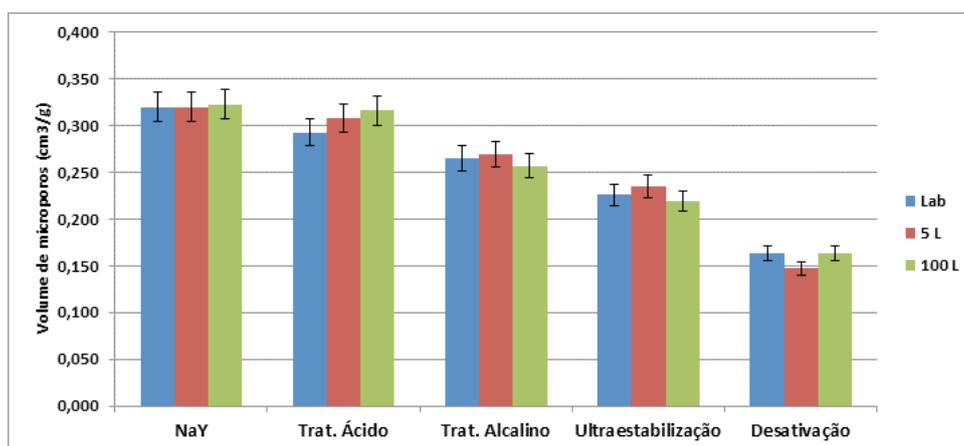


Figura 4.4: Volume de microporos das zeólitas mesoporosas preparadas a partir da NaY nas escalas de laboratório (Lab), 5 e 100 L do tratamento alcalino.

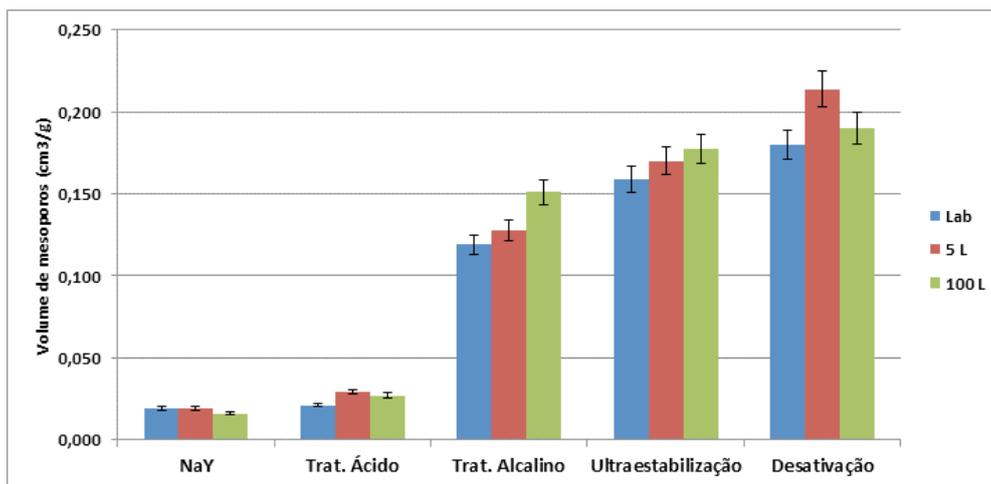


Figura 4.5: Volume de mesoporos das zeólitas mesoporosas preparadas a partir da NaY nas escalas de laboratório (Lab), 5 e 100 L do tratamento alcalino.

Os resultados de aumento de escala obtidos para as zeólitas mesoporosas preparadas a partir da NaY confirmam a afirmação já feita de que o uso desta zeólita ao invés da USY conduz a uma maior preservação dos microporos durante os pós-tratamentos de criação de mesoporos, ultraestabilização e desativação. Este resultado pode ser visualizado na Figura 4.6.

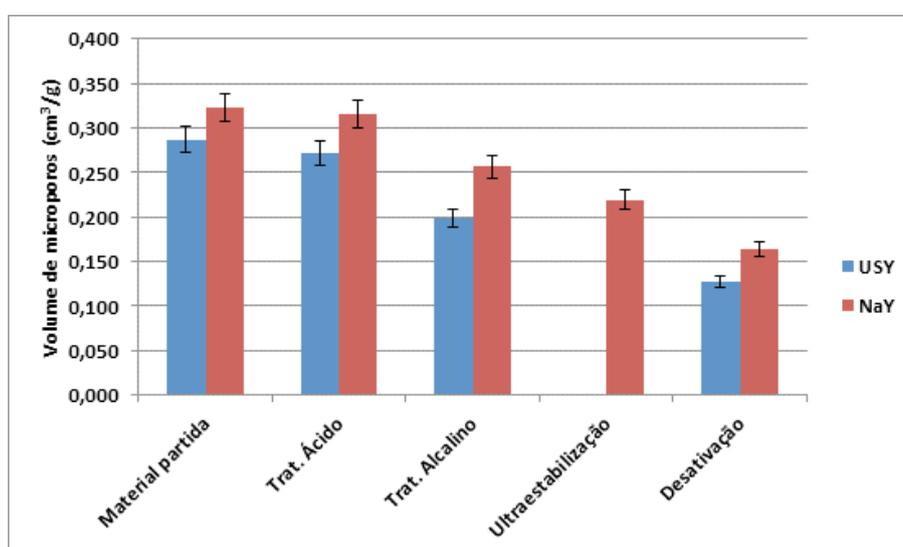


Figura 4.6: Comparação entre os valores de volume de microporos da NaY e da USY preparadas na escala de 100 L.

Quando se comparam os valores de MePV obtidos para NaY e USY após o tratamento alcalino, o da primeira foi inferior ao da segunda, conforme pode ser observado na Figura 4.7. Entretanto, após a etapa de desativação ambos os materiais apresentam valores de MePV similares, não sendo possível se identificar o material de partida somente pela análise deste valor.

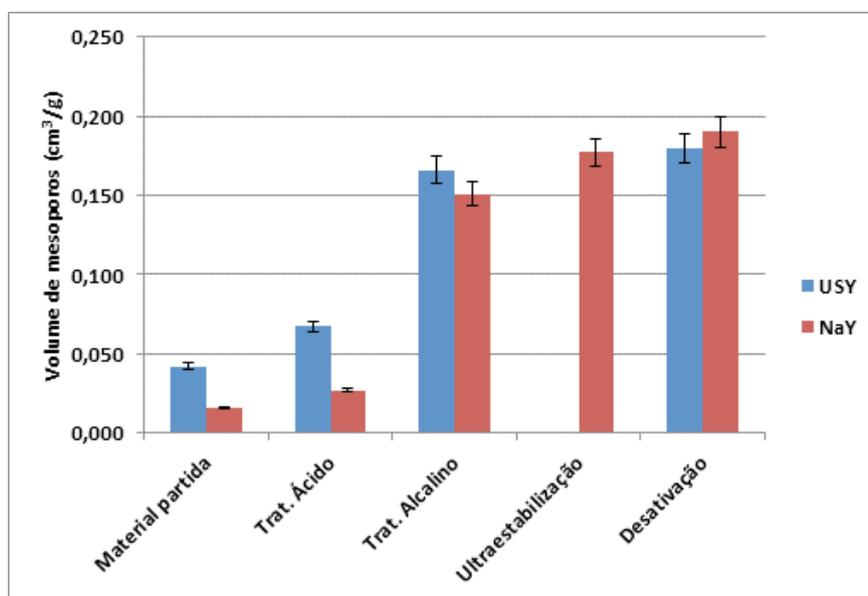


Figura 4.7: Comparação entre os valores de volume de mesoporos da NaY e da USY preparadas na escala de 100 L.

A análise dos valores de cristalinidade apresentados na Figura 4.8 corrobora com o observado pelo volume de microporos. Após o tratamento alcalino e a desativação, a cristalinidade da zeólita mesoporosa obtida a partir da NaY foi superior à da obtida a partir da USY. Este resultado mostra que, de fato, há uma maior preservação da estrutura cristalina quando se utiliza a NaY como material de partida e, por isso, o MiPV foi maior para as amostras geradas a partir da NaY.

Nas Figuras 4.6 a 4.8, não há a barra referente à amostra USY após a ultraestabilização, pois esta etapa foi realizada previamente à criação dos mesoporos. A ordem dos tratamentos aos quais a amostra em questão foi submetida foi: ultraestabilização, para gerar a USY, seguido do tratamento ácido, tratamento alcalino em presença de direcionador orgânico e desativação.

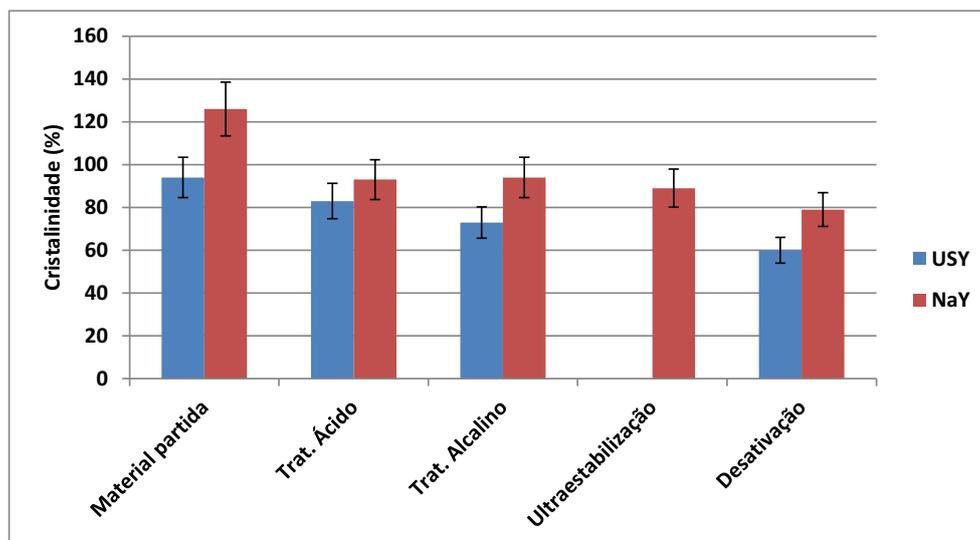


Figura 4.8: Comparação entre os valores de cristalinidade da NaY e da USY preparadas na escala de 100 L.

4.2.2.2.1 Microscopia eletrônica de transmissão

A zeólita de partida (NaY1) e as amostras obtidas após cada uma das etapas do preparo na escala de 5 L foram estudadas por microscopia eletrônica de transmissão, sendo os resultados obtidos apresentados nas micrografias das Figuras 4.9 a 4.11.

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão ajudam a entender melhor a criação dos mesoporos na zeólita Y por este método. A Figura 4.9a apresenta a estrutura da NaY original, composta por partículas com faces bem definidas e tamanho entre 0,1 – 0,5 μm . Pode-se verificar que esta amostra é altamente cristalina, o que está de acordo com o que foi observado por DRX (cristalinidade = 124 %), com franjas entrelaçadas bem definidas e com distância interplanar de 1,42 nm, correspondente à zeólita Y.

Após o tratamento ácido, Figura 4.9b, a superfície das partículas apresenta uma leve rugosidade, porém ainda é possível observar a presença dos planos cristalinos. A medida de cristalinidade por DRX está de acordo com o observado por microscopia, já que o valor de cristalinidade sofreu uma redução de 124 % para 106 %. Não se observou a formação de mesoporos neste estágio como de fato foi verificado por adsorção de N_2 .

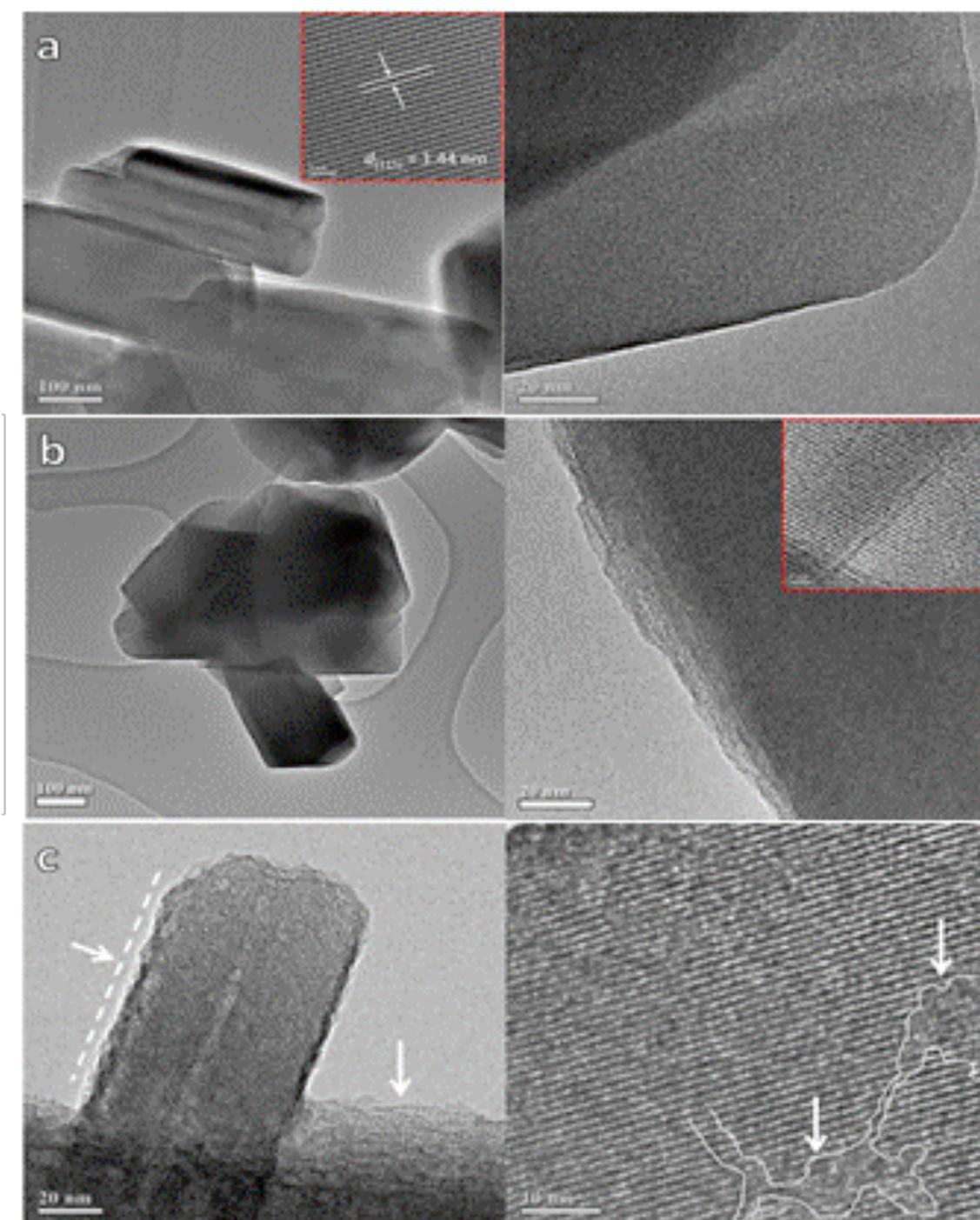


Figura 4.9: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) para as amostras: (a) NaY1; (b) NaY_30%5L e (c) NaY_30%5L_5LBCP.

Na micrografia apresentada na Figura 4.10 nota-se, com detalhes, a presença do ácido cítrico remanescente do tratamento ácido, sob a forma de partículas com tamanho de cerca de 150 – 200 nm, em contato com a zeólita, conforme destacado. O ácido cítrico residual muito provavelmente encontra-se sob a forma de quelato de

alumínio, devido à reação de complexação que ocorreu com o alumínio da rede. Esta observação explica o porquê de um aumento do tempo de secagem de 1 para 24 h após a etapa ácida ter prejudicado de forma significativa as propriedades texturais das zeólitas. O ácido cítrico não foi totalmente removido com a lavagem com água realizada ao final desta etapa. Muito provavelmente, o quelato formado conduz a uma destruição parcial significativa da rede se ele for mantido por longos períodos (24 h, por exemplo). Portanto, esta é uma etapa sensível do processo, a qual deve ser realizada em seu ponto ótimo para a maximização da geração dos mesoporos na etapa posterior de tratamento.

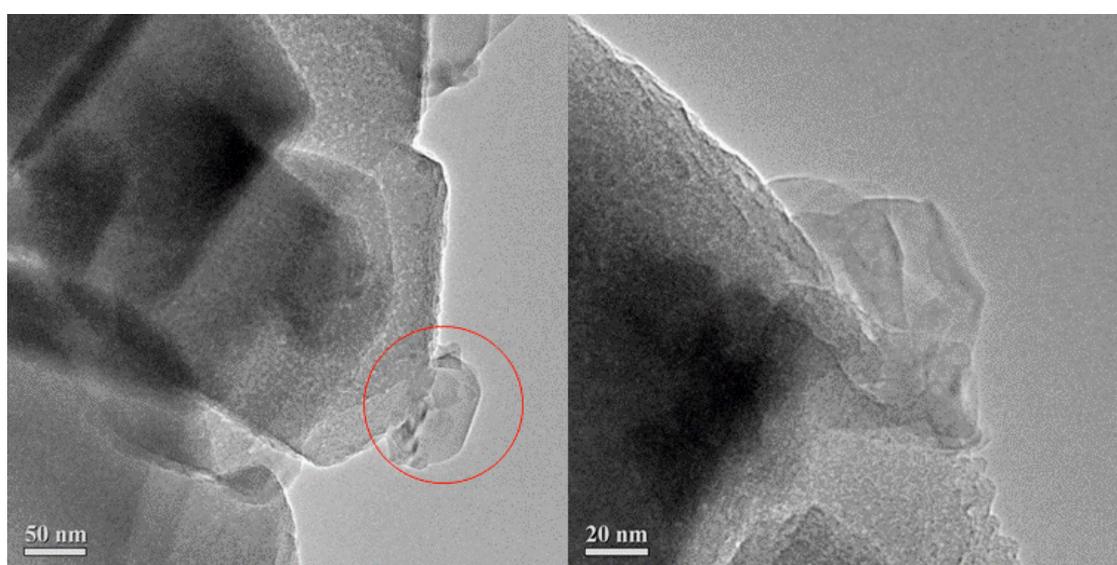


Figura 4.10: Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão da zeólita NaY_30%5L.

De acordo com a micrografia da Figura 4.9c, mesoporos intracristalinos foram formados durante o tratamento alcalino. De fato, nessa Figura é possível observar a presença de áreas cristalinas e de regiões não cristalinas que são os mesoporos [1, 14, 31].

Ao contrário do que foi relatado na literatura [9], de que nenhuma mudança notável na morfologia da zeólita foi observada com a sequência de tratamento ácido-base, a estrutura da MCM-41 foi notada na superfície da partícula como mostra a Figura 4.11. Pode-se intuir que, durante o tratamento alcalino, ocorre um processo de solubilização-recristalização dos átomos de Si que são removidos da rede no meio

básico, os quais se reorganizaram na forma da MCM-41, uma vez que o direcionador orgânico adicionado ao sistema, CTACl, é o mesmo direcionador utilizado na síntese deste tipo de estrutura. Esta recristalização do silício extraído da rede e recristalizado sob a forma de MCM-41 explica os resultados de ICP obtidos (Tabela AIV.2) onde não se observou a presença de Si em grande quantidade no filtrado. Portanto, o aumento observado de volume de mesoporos está atrelado não somente aos mesoporos intracristalinos formados com o tratamento alcalino mas também pela presença da estrutura mesoporosa da MCM-41 na superfície das partículas. A presença da MCM-41 na superfície da zeólita Y mesoporosa também pode ser um dos fatores que levou à queda da conversão nas reações de craqueamento catalítico como serão apresentadas na Seção 4.6.

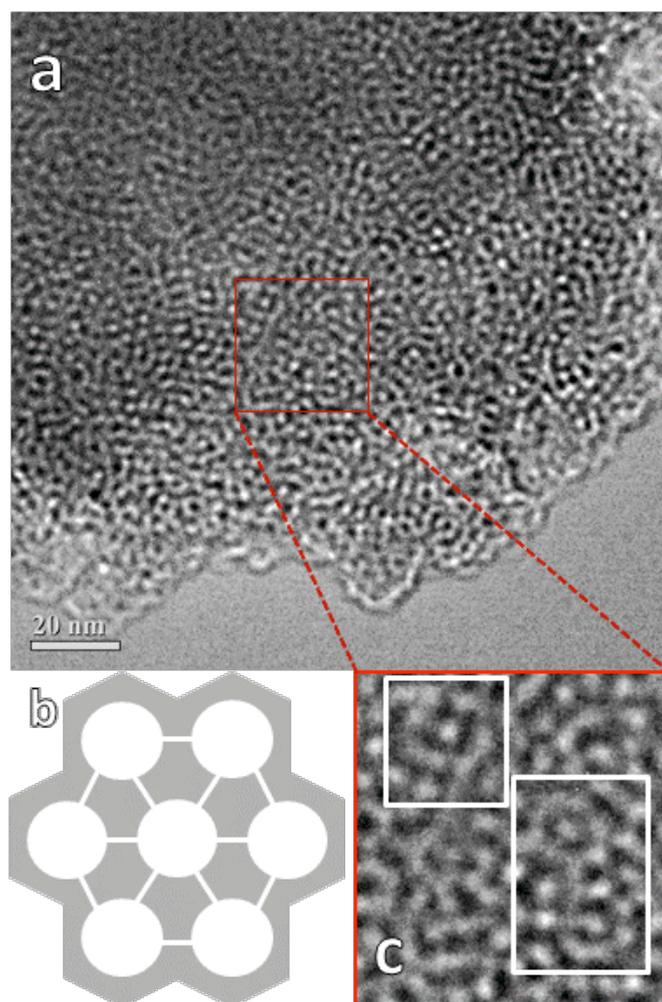


Figura 4.11: Presença de MCM-41 na superfície da amostra NaY_30%5L_5LBCP. Micrografia da superfície da amostra (a), representação esquemática da estrutura da MCM-41 (b) e ampliação de uma área da superfície da NaY_30%5L_5LBCP (c).

As micrografias das amostras geradas após as etapas de ultraestabilização e desativação das zeólitas estão apresentadas na Figura 4.12 e, em concordância com os resultados da caracterização textural, a amostra NaY_30%5L_5LBCP_NC apresentou um aumento nos mesoporos, mostrando uma clara alteração da sua morfologia e a formação de uma estrutura esponjosa conforme relatado na literatura [78 - 80].

Em relação à amostra desativada, Figura 4.12b, os mesoporos intracristalinos puderam ainda ser observados, apesar da perda de cristalinidade que foi verificada tanto por microscopia de transmissão quanto por DRX (Tabela AIV.3, Apêndice IV), e a superfície ficou mais irregular. Observa-se ainda que a estrutura da MCM-41 continuou presente na superfície da amostra após a etapa de desativação.

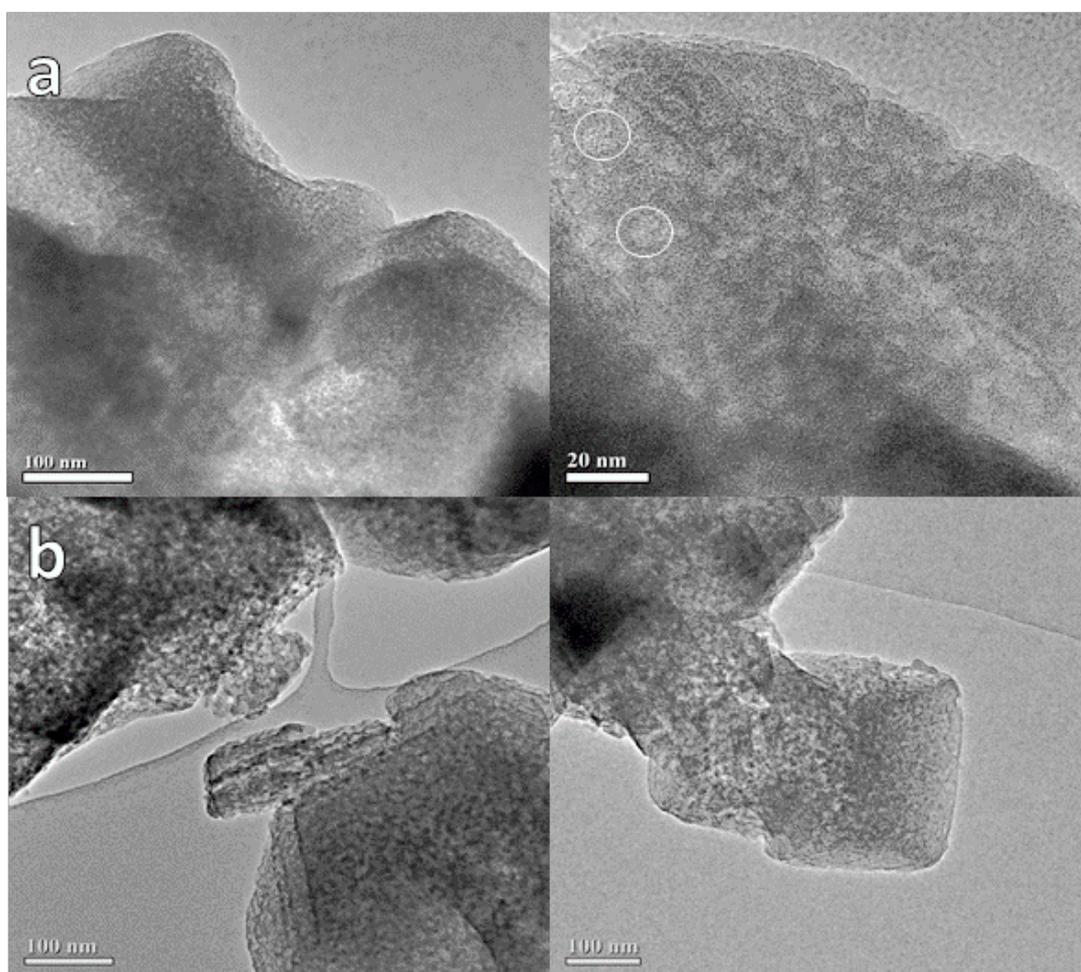


Figura 4.12: Micrografias de MET das zeólitas obtidas após a ultraestabilização NaY_30%5L_5LBCP_NC (a) e após a desativação hidrotérmica NaY_30%5L_5LBCP_NCND (b).

4.2.3 Efeito do aumento do SAR – NaY e USY

Uma tentativa de melhorar a estabilidade hidrotérmica das zeólitas mesoporosas obtidas pela rota ácido-base foi efetuada por aumento da relação molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) inicial da NaY em uma faixa estreita, de 5,5 (valor típico utilizado em todas as sínteses descritas nos outros itens desta tese) para 6,0. Como é sabido da literatura [76, 77, 81], o aumento de SAR da NaY melhora a estabilidade hidrotérmica dos microporos da USY obtida após a etapa de ultraestabilização. A ordem de criação dos mesoporos e ultraestabilização das zeólitas também foi investigada para os dois valores de SAR: criação de mesoporos seguido de ultraestabilização, ou ultraestabilização das NaY com diferentes valores de SAR (gerando USY) seguido da criação de mesoporos.

Todas as etapas de criação dos mesoporos foram feitas em laboratório segundo a condição padrão descrita no Capítulo de Materiais e Métodos. Uma alíquota da NaY de SAR 6,0 (NaY6) sintetizada em planta piloto foi submetida ao tratamento ácido na condição padrão. Depois, foi feito o tratamento alcalino em presença do direcionador orgânico para finalmente se proceder à etapa de ultraestabilização. Por fim, a zeólita mesoporosa foi testada quanto à sua estabilidade hidrotérmica. A composição química das zeólitas após cada etapa está apresentada no Apêndice IV, Tabela AIV.4. Nesta mesma Tabela também estão presentes as composições químicas das zeólitas após cada etapa quando a USY6 foi utilizada como material de partida, juntamente com a referência de SAR 6,0 após a troca iônica com sulfato de amônio (USY6_N).

Para a NaY6, a etapa ácida removeu alumínio, porém em menor quantidade do que no caso da zeólita NaY de SAR 5,5. Comparando-se a zeólita USY6_ACP à NaY6_ACP, houve uma maior remoção de alumínio quando se utilizou a USY como matéria prima na etapa ácida da criação dos mesoporos. Silício praticamente não foi removido na etapa alcalina nos dois casos.

A composição da rede cristalina foi analisada por RMN de ^{29}Si e ^{27}Al sendo os resultados obtidos apresentados no Apêndice IV, Tabela AIV.5. O comportamento observado após cada etapa é, de uma maneira geral, semelhante ao observado no caso da zeólita de SAR 5,5, à exceção da etapa ácida quando se utilizou a NaY6, na qual não foi possível observar uma remoção de Al tetraédrico, pois a NaY6 apresentou um teor de 4 % de Al octaédrico não esperado, porém dentro do erro experimental da análise de RMN (Apêndice II). Para a USY6, o alumínio removido no tratamento ácido encontrava-se fora da rede, pois o SAR_{RMN} de rede manteve-se inalterado em relação

ao da zeólita USY6, o alumínio octaédrico reduziu, enquanto que o SAR global aumentou.

Após o tratamento alcalino, houve uma remoção de alumínio de rede devido à calcinação efetuada visando eliminar o direcionador orgânico. A remoção do alumínio de rede conduziu, obviamente, a um aumento do SAR_{RMN} de rede. Observa-se ainda que após a etapa de ultraestabilização ocorreu a remoção de Al tetraédrico e o consequente aumento do SAR_{RMN} de rede foi mais significativo.

Os resultados de análise textural encontram-se no Apêndice IV, Tabela AIV.6. As Figuras 4.13 e 4.14 apresentam os valores de volume de microporos e de mesoporos, respectivamente, desde a zeólita de partida, nos dois valores de SAR da NaY, até à desativação. A título de comparação também se apresentam os valores de volume de microporos e de mesoporos das zeólitas de referência com SAR 5,5 e 6,0 obtidos após a etapa de desativação.

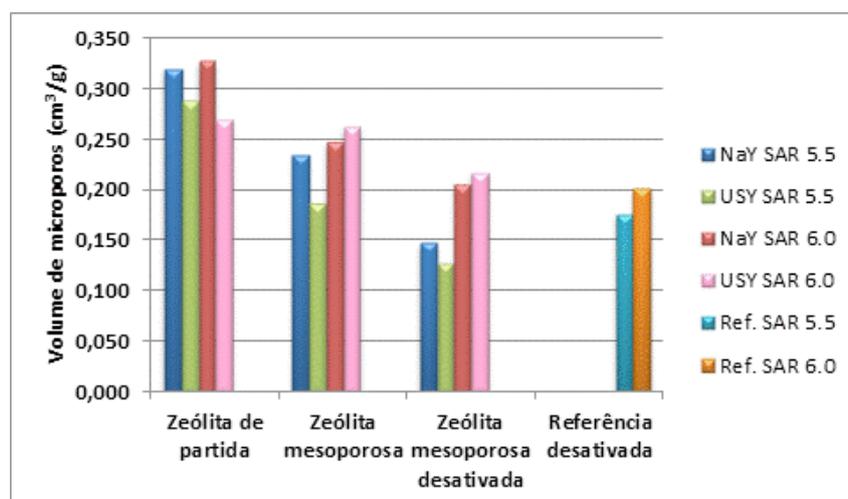


Figura 4.13: Volume de microporos das zeólitas com SAR 5,5 e 6,0 após cada etapa do tratamento para criação dos mesoporos e teste de estabilidade hidrotérmica. Também estão apresentadas as referências após a desativação para comparação.

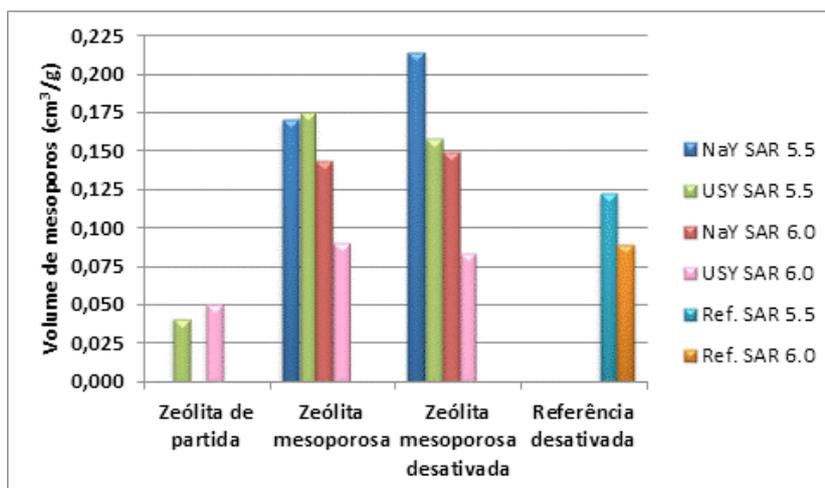


Figura 4.14: Volume de mesoporos das zeólitas com SAR 5,5 e 6,0 após cada etapa do tratamento para criação dos mesoporos e teste de estabilidade hidrotérmica. Também estão apresentadas as referências após a desativação para comparação.

A análise das Figuras anteriores revela que houve uma maior preservação dos microporos das zeólitas preparadas a partir da NaY ou USY com SAR 6,0 do que as de SAR 5,5, principalmente quando se ultraestabilizou primeiramente a zeólita para em seguida se criar os mesoporos, ou seja quando o material de partida foi a USY. Em contrapartida, as zeólitas mesoporosas obtidas a partir da NaY ou USY com SAR 6,0 apresentaram menores volumes de mesoporos quando comparados com as de SAR 5,5.

Sugere-se que a quantidade de alumínio na rede tenha sido fundamental para a diferença do volume de mesoporos gerado após a sequência de tratamentos nas duas condições testadas. Com efeito, o aumento do valor de SAR da NaY implica que a rede da zeólita possui menos átomos de alumínio e, desta maneira, durante o tratamento ácido na NaY6, menos Al de rede foi removido (5 % de Al octaédrico para a NaY6_ACP e 9 %, para a NaY_30%5L, Tabela 4.37), logo menos defeitos foram criados na zeólita de SAR 6.

O número de defeitos na rede foi avaliado pelos espectros de CP/MAS do RMN de ^{29}Si (Apêndice VI – Figura AVI.1) das zeólitas NaY após o tratamento ácido. Observou-se um maior número de defeitos na zeólita com menor valor de SAR, a NaY_30%5L, pois maiores áreas dos sinais referentes aos ninhos de silanol $\text{Si}(1\text{Al}) + \text{Si-OH} (\text{Q}_3)$ e $\text{Si}(2\text{Al}) + \text{Si}(\text{OH})_2 (\text{Q}_2)$ em -101ppm e -94 ppm, respectivamente, foram obtidas. A quantificação desses defeitos foi realizada calculando-se o “Deffect Index”

ou DI (Apêndice VI - Tabela AVI.1), tendo sido obtidos valores de 97 e 93 % para as zeólitas NaY_30%5L e NaY6_ACP, respectivamente. Maiores valores de DI indicam maior presença de defeitos na rede.

De acordo com García-Martínez e colaboradores [12, 14] e Verboekend et al. [55], os mesoporos são formados a partir da quebra de algumas ligações Si – O – Si em meio alcalino. Tais quebras, possivelmente, ocorreram preferencialmente próximas aos defeitos dos cristais [82], os quais são gerados pela desaluminização durante o tratamento ácido. Como a zeólita NaY_30%5L apresentou um maior teor de alumínio fora da rede e um maior DI, possivelmente esta zeólita possuía mais defeitos do que a NaY6_ACP, o que facilitou a maior criação de mesoporos na zeólita de SAR 5,5. Assim, como menos mesoporos foram criados na zeólita de SAR 6,0, mais os microporos se mantiveram ao final dos tratamentos.

No caso da utilização da USY como material de partida para a criação dos mesoporos, um raciocínio análogo pode ser feito. Entretanto, não é possível fazer uma correlação direta entre o número de defeitos na rede e o teor de alumínio octaédrico (EFAL) oriundo do tratamento ácido para a geração dos mesoporos, pois a USY inicial já continha um teor de Al octaédrico e o tratamento ácido removeu basicamente o EFAL que é de mais fácil retirada. A remoção de apenas alumínio extra rede pode ser comprovada pela análise dos espectros de CP/MAS do RMN de ^{29}Si e do cálculo do “Defect Index” ou DI (Apêndice VI - Tabela AVI.1). Para as zeólitas de SAR 6,0, foram obtidos os valores de 85 e 86 % antes e após o tratamento ácido, respectivamente (amostras USY6 e USY6_ACP). Ou seja, o DI não sofreu alterações quando a USY de SAR 6,0 foi utilizada, portanto o tratamento ácido não aumentou o número de defeitos na rede desta zeólita. Logo, os defeitos onde se inicia a formação dos mesoporos são oriundos da ultraestabilização e durante o tratamento ácido não há um incremento no número de defeitos.

A ultraestabilização realizada anteriormente ao processo de criação dos mesoporos gerou defeitos na rede, em maior quantidade para a amostra de SAR 5,5, que possuía um maior teor de alumínio (Figuras AVI.2 e AVI.3). Também neste caso, a diferença no número de defeitos na rede da zeólita provavelmente foi a responsável pelo maior volume de mesoporos gerados após o tratamento alcalino para a zeólita de SAR 5,5.

A Figura 4.15 apresenta de forma esquemática como se processam as etapas de criação dos mesoporos e ultraestabilização da zeólitas com diferentes valores de

SAR, mostrando como os defeitos são formados distintamente, mas com papel importante na obtenção do produto final desejado, a zeólita USY mesoporosa.

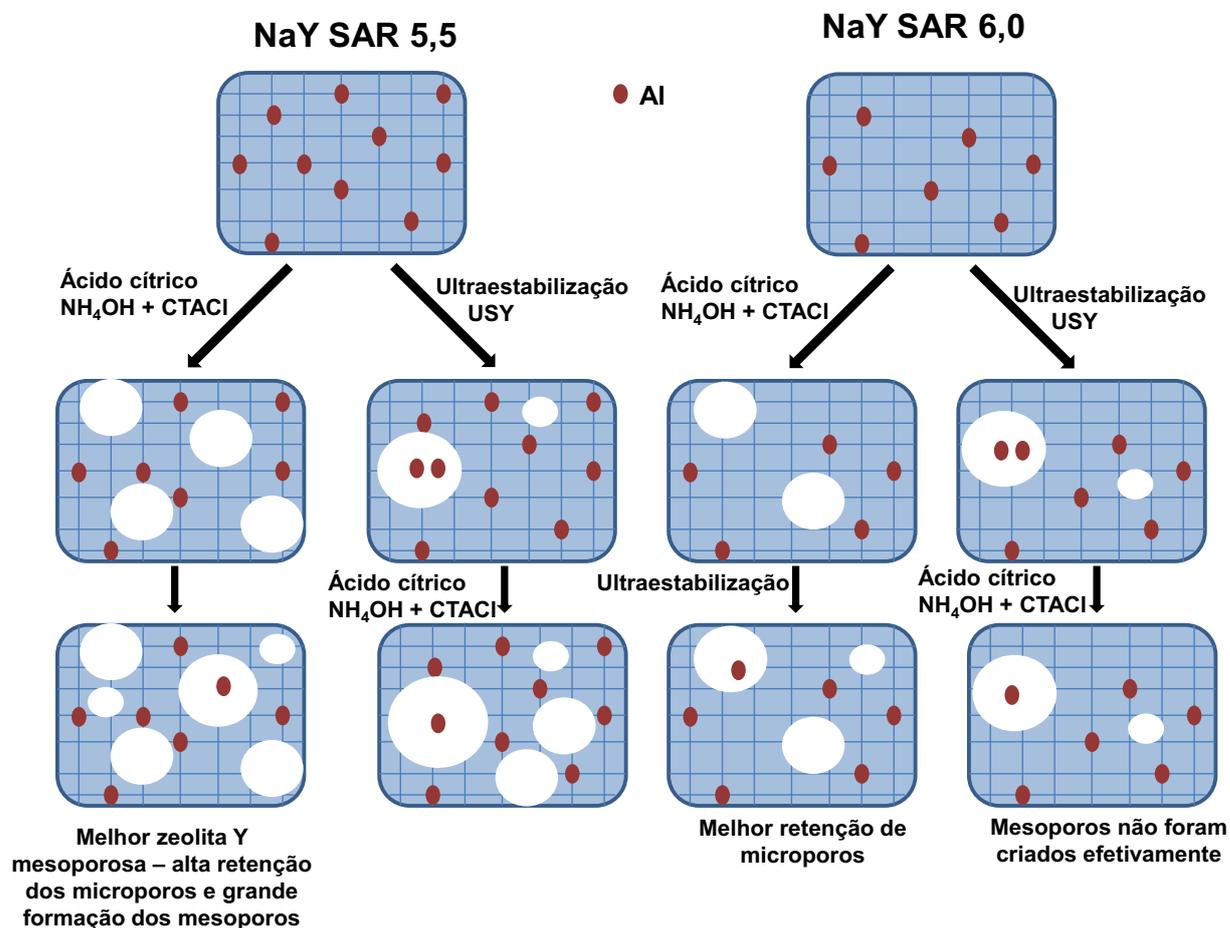


Figura 4.15: Representação esquemática dos métodos de criação dos mesoporos e ultraestabilização das zeólitas Y com valores de SAR de 5,5 e 6,0.

Comparando-se com a referência de SAR 6,0 após a etapa de desativação na Figura 4.14, quando se utilizou a USY, não houve ganho no volume de mesoporos com o tratamento, ou seja, o valor do volume de mesoporos foi o mesmo da amostra que não foi submetida à sequência de tratamentos e, assim, pode-se dizer que a utilização de uma USY cujo SAR inicial era 6,0 não atendeu às expectativas de aumento deste valor.

Da mesma forma que o observado para o caso das zeólitas de SAR 5,5, para a zeólita de SAR 6,0 também foi mais eficiente criar os mesoporos a partir da NaY do

que a partir da USY, pois maiores valores de volumes de microporos e mesoporos foram obtidos.

Em termos de ganho de estabilidade hidrotérmica dos mesoporos, o aumento do SAR da zeólita também não mostrou benefícios, pois as retenções de volume de mesoporos (MePV) foram iguais ou menores para as zeólitas de SAR 6,0, como pode ser visto na Figura 4.16. O menor valor de retenção observado quando se utilizou como material de partida a NaY de SAR 6,0 se deu porque o valor do volume de mesoporos aumentou com a desativação no caso da zeólita de SAR 5,5 em função da maior destruição dos microporos. Para a zeólita de SAR 6,0, esse aumento do valor do volume dos mesoporos não ocorreu, e o valor de MePV se manteve praticamente constante. Quando se usou a USY como zeólita inicial no processo de criação dos mesoporos, notou-se uma destruição parcial dos mesoporos na desativação em níveis semelhantes, independente do SAR. Só foi observada melhora na estabilidade dos microporos com o aumento do SAR, como era esperado.

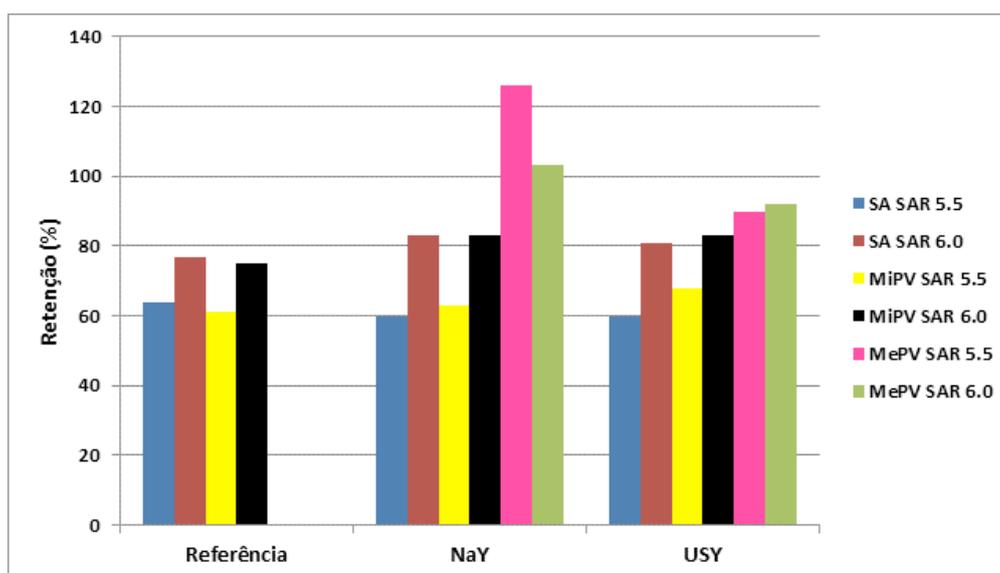


Figura 4.16: Retenções de área específica (SA), volume de microporos (MiPV) e volume de mesoporos (MePV) das referências e das zeólitas mesoporosas geradas a partir da NaY de SAR 5,5 e 6,0 e das correspondentes USY após a desativação.

4.2.4 Melhora na estabilidade hidrotérmica das zeólitas mesoporosas

Para atender a um dos objetivos desta tese de se obter um material mesoporoso estável hidrotérmicamente, tratamentos para melhorar ainda mais a estabilidade hidrotérmica das zeólitas Y mesoporosas foram estudados, tendo-se

escolhido a estabilização por troca iônica com terras raras e a adição de fósforo.

4.2.4.1 Estabilização com terras raras (RE)

A troca iônica com terras raras foi realizada em planta piloto empregando-se dois teores nominais, 4 e 12 % m/m de RE_2O_3 , tendo-se utilizado lantânio, com pureza superior a 95 %. Para o teor nominal de 4 % m/m de RE_2O_3 , foi utilizada a zeólita mesoporosa NaY_10%100L_100LBCPrep1. Já para o teor nominal de 12 % m/m de RE_2O_3 , a NaY_10%100L_100LBCPrep2 foi utilizada. Também foi sintetizada uma USY de referência usando a mesma NaY que foi utilizada para fazer a NaY mesoporosa, NaY2.

A primeira etapa foi realizar a troca iônica com sulfato de amônio para em seguida ser feita a troca iônica com as terras raras. As amostras obtidas após as duas etapas, incluindo a referência, foram caracterizadas quimicamente sendo os resultados obtidos apresentados na Tabela 4.21. O código RE significa que a zeólita foi trocada com terras raras e o valor que segue ao código é referente ao teor nominal de terras raras na troca iônica.

A troca iônica com sulfato de amônio reduziu o teor de sódio em todas as amostras. Por outro lado, a troca iônica com terras raras não foi capaz de incorporar às zeólitas o teor desejado. No caso da zeólita de teor nominal de 4 % m/m de RE_2O_3 , o teor obtido foi maior (6 % m/m). Enquanto que, para o teor nominal de 12 % m/m, um menor teor real foi atingido – 11 % m/m.

Tabela 4.21 – Composição química medida por FRX das zeólitas obtidas em escala piloto após a troca iônica com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e RECl_3 .

Código	Precursor	Al₂O₃ (%m/m)	SiO₂ (%m/m)	Na₂O (%m/m)	RE₂O₃ (%m/m)	SAR
NaYN	NaY2	23,2	72,8	3,9	-	5,3
NaY_10%100L_1 00LBCPrep1N	NaY_10%100L _100LBCPrep1	20,5	76,1	3,4	-	6,3
NaY_10%100L_1 00LBCPrep2N	NaY_10%100L _100LBCPrep2	20,8	76,5	2,7	-	6,2
NaY_10%100L_1 00LBCPrep1NRE 4	NaY_10%100L _100LBCPrep1 N	20,0	71,9	2,2	6,0	6,1
NaY_10%100L_1 00LBCPrep2NRE 12	NaY_10%100L _100LBCPrep2 N	19,5	69,1	0,7	10,7	6,0

Após as trocas iônicas com sulfato de amônio e cloreto de terras raras nas zeólitas mesoporosas, uma calcinação a vapor foi feita sendo os resultados de MiPV e MePV obtidos para as zeólitas preparadas em planta piloto apresentados na Figura 4.17. Para fins de comparação, os valores das referências sem mesoporos igualmente preparadas em escala piloto são também apresentadas. Os valores da caracterização textural e da cristalinidade das zeólitas antes e após a calcinação a vapor branda podem ser consultados no Apêndice IV, Tabela AIV.7. As medidas de cristalinidade apresentadas foram corrigidas em todas as zeólitas com terras raras de acordo com a equação (3.10).

Também foram feitas análises de RMN de ^{27}Al e ^{29}Si para caracterizar o tipo de alumínio (da rede ou EFAL) e medir o SAR_{RMN} de rede, conforme apresentado na Tabela 4.22. Nesta Tabela fica claro o efeito da presença de terras raras, pois ao se aumentar o teor, o SAR_{RMN} de rede diminuiu assim como o alumínio octaédrico (EFAL) e o alumínio tetraédrico aumentou, indicando que a terra rara estabilizou a estrutura, retendo mais os átomos de alumínio na rede durante a calcinação a vapor.

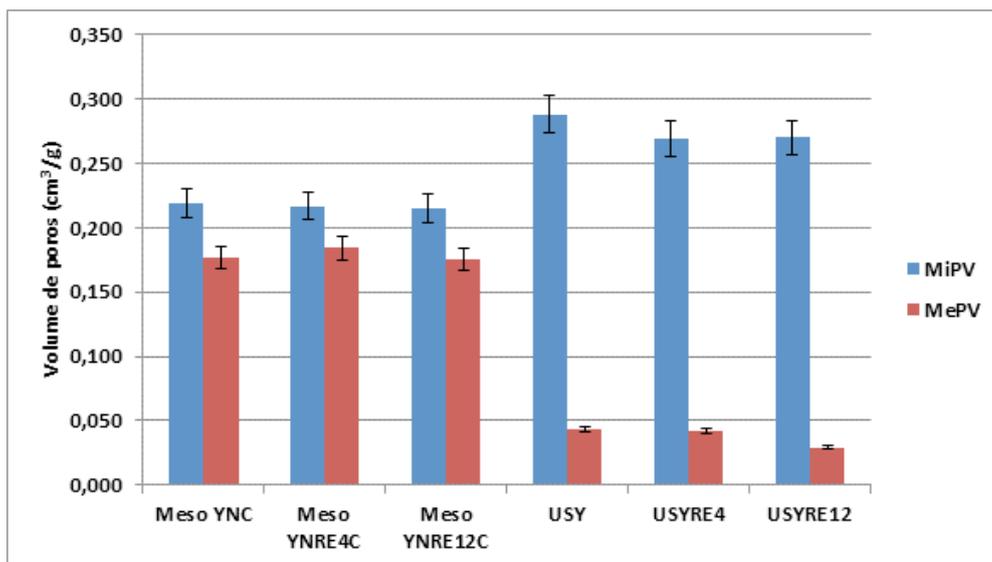


Figura 4.17: Valores do volume de microporos (MiPV) e de mesoporos (MePV) após a calcinação a vapor branda das zeólitas mesoporosas e das referências preparadas em planta piloto.

Tabela 4.22 – Composição química da rede das zeólitas mesoporosas com terras raras preparadas em escala piloto após a calcinação a vapor branda.

Código	Precursor	SAR _{RMN}	Al Oct (%)	Al Tet (%)
NaY_10%100L_100LBCPre p1NRE4C	NaY_10%100L_100L BCPrep1NRE4	10	15	36
NaY_10%100L_100LBCPre p2NRE12C	NaY_10%100L_100L BCPrep2NRE12	8	10	47

Oct – Octaédrico; Tet – Tetraédrico.

Nota-se que o valor de MePV das zeólitas submetidas aos tratamentos ácido e alcalino foi bem superior ao das amostras de referência, porém também neste caso houve a perda de microporos durante o processo de criação dos mesoporos, mesmo com a presença das terras raras. Considerando-se o efeito do teor de terras raras, não se observou nenhuma diferença no valor de MePV com o seu aumento (esta afirmação leva em consideração que a medida do volume é específica – no Apêndice VII estão apresentados os valores de MePV calculados descontando a respectiva massa de terras raras). Ainda neste mesmo raciocínio, pode-se afirmar que o aumento

do teor das terras raras também levou a uma menor redução do valor de MiPV (vide Apêndice VII), resultado confirmado pelos resultados de RMN de Al tetraédrico e pelo valor de SAR_{RMN} de rede calculado via RMN de ^{29}Si (Tabela 4.22) que indicaram que as zeólitas contendo terras raras apresentaram um menor teor de alumínio fora da rede. Todas essas análises sugerem que o aumento do teor de terras raras nas zeólitas reduziu a remoção do Al da rede durante a etapa de calcinação a vapor branda, porque a presença das terras raras estabiliza o Al da rede, dificultando a sua remoção pela ação do vapor em altas temperaturas [83].

Por fim, as zeólitas foram submetidas a troca iônica com sulfato de amônio para serem testadas quanto a suas estabilidades hidrotérmicas. A caracterização química das amostras é apresentada no Apêndice IV, Tabela AIV.8. Já as propriedades texturais medidas após o teste de estabilidade hidrotérmica, os resultados dos cálculos de retenção de área específica, de volume de microporos e de volume de mesoporos (calculadas em relação à sua respectiva zeólita mesoporosa ultraestabilizada), e os resultados de cristalinidade das zeólitas são apresentados no mesmo Apêndice, na Tabela AIV.9.

No teste de estabilidade hidrotérmica, não foi possível observar melhora da estabilidade dos microporos e dos mesoporos com a adição de terras raras como pode ser visto na Figura 4.18, nem mesmo quando se calcula os respectivos valores dos volumes desconsiderando a massa do lantânio. De uma maneira geral, os valores de retenção das zeólitas Y mesoporosas são similares aos das referências sem mesoporos após a desativação.

Como mencionado anteriormente, esta sequência de tratamentos aos quais as zeólitas foram submetidas não afetou a estrutura de maneira significativa, o que torna mais restrita a melhoria de estabilidade hidrotérmica desejada. Entretanto, o aumento esperado do valor de MiPV com o incremento do teor de terras raras após a etapa de desativação, que se nota no caso da referência quando se aumenta o teor de RE_2O_3 de 4 (USYRE4) para 12 %m/m (USYRE12), não ocorreu para as amostras mesoporosas. Esperar-se-ia que houvesse um aumento no volume de microporos com o aumento do teor de lantânio nas zeólitas mesoporosas MesoYNRE4C e MesoYNRE12C, fato que não foi observado. Da mesma forma, não se observou um aumento do valor de MePV com o aumento do teor de terras raras após a desativação.

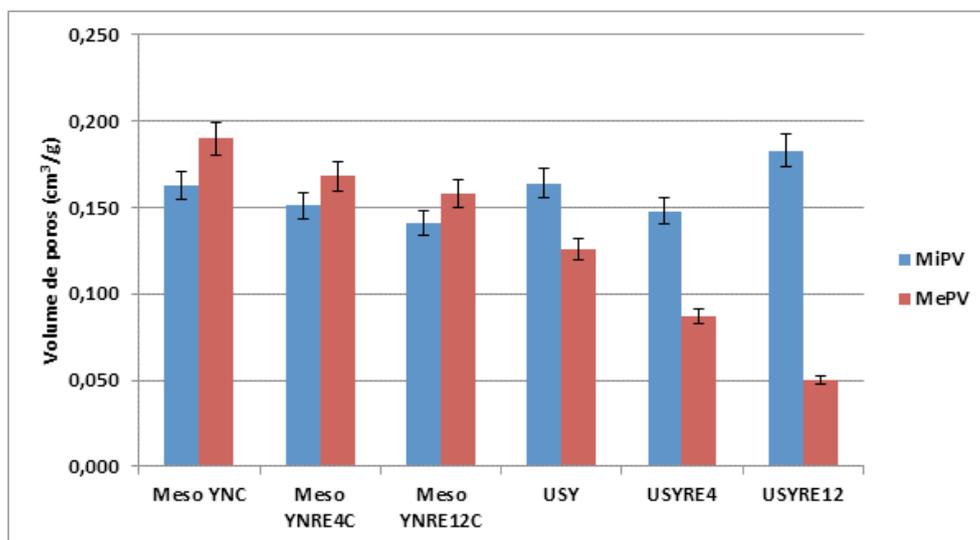


Figura 4.18: Volume de microporos (MiPV) e de mesoporos (MePV) após o teste de estabilidade hidrotérmica das zeólitas mesoporosas e das referências preparadas em planta piloto.

Uma possível explicação para esta diferença de não se observar um aumento do MiPV com o incremento do teor de RE_2O_3 nas amostras mesoporosas e se observar para as referências seria devido a troca iônica com terras raras na zeólita mesoporosa ter sido feita após a geração de mesoporos. A zeólita possuía EFAL quando a troca iônica foi realizada, diferentemente da referência, na qual a troca foi feita antes de qualquer calcinação, o que garante que todo o alumínio presente estava na rede. Possivelmente, a interação entre a terra rara e o alumínio se deu de forma distinta dependendo da localização do alumínio, resultando em comportamentos diferentes no que se refere ao volume de microporos após a desativação. Pode-se especular que o alumínio fora da rede dificultou o acesso do lantânio aos sítios ácidos ou ainda realizou ligação com o lantânio ao invés de o lantânio se ligar ao alumínio da rede. Uma importante consideração a ser feita é que a zeólita mesoporosa possuía menos alumínios na rede do que a NaY, logo os átomos de Al encontravam-se mais distantes uns dos outros e o lantânio, por ter uma carga positiva +3, precisa de três átomos de alumínio na rede próximos para estabilizar. No caso da zeólita mesoporosa, essa proximidade entre os alumínios da rede diferiu da referência, resultando em uma menor estabilização nas zeólitas mesoporosas.

Se forem comparadas a zeólita mesoporosa MesoYNRE4C com a referência USYRE4, observam-se valores de MiPV semelhantes e um maior valor de MePV da amostra MesoYNRE4C. Entretanto, o mesmo não se pode observar para as zeólitas

MesoYNRE12C e USYRE12. O MiPV da MesoYNRE12C foi inferior ao da USYRE12 e o motivo dessa diferença não está no fato de a zeólita MesoYNRE12C ter sido submetida ao tratamento para a criação dos mesoporos, mas sim pela diferença no teor de RE_2O_3 das amostras. A zeólita mesoporosa contém 9,1 % m/m de RE_2O_3 , enquanto a referência possui 14,3 % m/m. Logo, o que se observa é o efeito do teor de terras raras na estabilidade hidrotérmica dos microporos. Em relação ao MePV, a zeólita mesoporosa MesoYNRE12C apresentou um valor superior ao da referência USYRE12 como esperado.

4.2.4.2 Estabilização com fósforo

A adição de fósforo foi feita em uma zeólita Y em uma tentativa de se estabilizar a estrutura de maneira similar ao que é amplamente realizado na ZSM-5 [84]. Dois testes foram feitos: primeiro utilizou-se uma USY na qual o fósforo foi adicionado anteriormente à criação dos mesoporos; e no segundo, o fósforo foi adicionado posteriormente à criação dos mesoporos e ultraestabilização da zeólita mesoporosa.

4.2.4.2.1 USY

O fósforo, na forma de ácido fosfórico (45 g de H_3PO_4 100%/ kg de zeólita b.s.), foi adicionado à USY e o material obtido teve suas propriedades químicas e texturais analisadas sendo os resultados apresentados nas Tabelas 4.23 e 4.24, respectivamente. Os resultados de caracterização da USY utilizada como matéria-prima nesta etapa também estão apresentados nas Tabelas, para fins de comparação. A indicação de que as zeólitas foram submetidas ao tratamento com ácido fosfórico é feita pela adição de “P45” ao código, indicando o teor de ácido dosado, obedecendo à ordem da etapa do preparo na qual o fósforo foi adicionado.

A presença de óxido de fósforo V foi detectada pela análise de FRX, confirmando que o fósforo adicionado por este método foi incorporado à zeólita. Os valores dos volumes de microporos e de mesoporos sofreram redução após a adição do fósforo.

Tabela 4.23 – Composição química da USY e após a adição de fósforo medida por FRX.

Código	Al₂O₃ (%m/m)	SiO₂ (%m/m)	Na₂O (%m/m)	P₂O₅ (%m/m)	SAR
USY	23,0	71,9	4,9	-	5,3
USYP45	23,1	69,8	3,5	3,3	5,1

Tabela 4.24 – Resultados de análise textural da USY e após a adição de fósforo.

Código	BET	t-plot	BJH adsorção	
	SA (m²/g)	MiPV (cm³/g)	MePV (cm³/g)	DP (Å)
USY	671	0,287	0,042	56
USYP45	625	0,271	0,022	61

A análise da Tabela 4.24 revela que a adição de fósforo à USY reduziu parcialmente o valor de MiPV em 0,016 cm³/g em decorrência do ataque do ácido fosfórico à estrutura, apesar de a adição de fósforo ter sido realizada de forma lenta, mantendo o pH controlado em valores superiores a 3. Apesar de ter ocorrido a redução dos microporos, mesoporos não foram gerados nesta etapa.

O tratamento com o ácido cítrico foi realizado na zeólita USYP45, seguido pelo tratamento alcalino em presença de direcionador orgânico. Todas essas etapas seguiram a condição padrão de preparo (identificação ACP para a etapa ácida e BCP para a básica). Uma nova troca iônica com sulfato de amônio foi realizada para reduzir o teor de sódio (identificação N) e, por fim, foi feito o teste de estabilidade hidrotérmica nesta amostra (identificação D).

A Tabela 4.25 apresenta os resultados de FRX e ICP das zeólitas após cada etapa. O tratamento com ácido cítrico levou a uma remoção de alumínio e sódio, indicando que a presença do fósforo não inibiu a retirada de alumínio pelo ácido, apesar de o teor de fósforo na zeólita ter se mantido constante. Com o tratamento alcalino, entretanto, praticamente todo o fósforo foi removido juntamente com uma pequena quantidade de sódio e silício. A troca iônica com sulfato de amônio reduziu

ainda mais o teor de sódio e de alumínio, apesar da remoção deste último não ser esperada.

Os resultados de análise textural e de cristalinidade encontram-se na Tabela 4.26. O que se observou com a adição de fósforo previamente à criação dos mesoporos foi que, após a etapa ácida, a zeólita apresentou valores de MiPV inferiores aos valores obtidos nesta mesma etapa com as zeólitas USY descritas na Seção 4.2.1.1. Tal fato foi consequência da redução inicial do MiPV da USY pela adição do P.

Quando foi dosado o ácido fosfórico na zeólita Y, houve a formação de fosfato de alumínio (AlPO_4), que é insolúvel em meio ácido, mantendo, portanto, o teor de P_2O_5 em torno de 3 % (m/m) após a etapa ácida. Entretanto, após o tratamento alcalino, o teor de P_2O_5 na amostra foi reduzido para 0,5 % (m/m), porque o AlPO_4 dissolve-se em meio alcalino mediante uma reação com a base [85]. Como parte da solução de NH_4OH reagiu com o AlPO_4 , menor era a quantidade de NH_4OH disponível para o processo de dissolução/reorganização do Si na rede para a formação dos mesoporos. Consequentemente, a formação dos mesoporos foi dificultada resultando em valores de MePV inferiores aos obtidos anteriormente apresentados na Seção 4.2.1.1 relativos à criação dos mesoporos a partir da USY.

Em seguida, avaliou-se a estabilidade hidrotérmica dessa zeólita e constatou-se que o efeito obtido com a adição de fósforo na USY para criar os mesoporos foi o oposto ao esperado: a estabilidade hidrotérmica dos mesoporos foi inferior à das demais amostras, apresentando retenção de MePV menor do que nos outros casos. Em termos de retenção de MiPV, o valor obtido de 70 % foi satisfatório, porém o valor final do MiPV foi extremamente baixo face às sucessivas perdas de microporos ocorridas ao longo do processo em presença de fósforo, levando a uma mistura de material cristalino e amorfo. Por estes motivos, desconsiderou-se avaliar outros parâmetros na síntese da zeólita mesoporosa contendo fósforo. Como alternativa, foi avaliada a adição do fósforo posteriormente à criação dos mesoporos.

Tabela 4.25 – Composição química da zeólita estabilizada com fósforo após as etapas de criação de mesoporos e troca iônica com $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ e do filtrado medido por ICP.

Código	Precursor	FRX					ICP		
		Al ₂ O ₃ (%m/m)	SiO ₂ (%m/m)	Na ₂ O (%m/m)	P ₂ O ₅ (%m/m)	SAR	Al (mg/L)	Na (mg/L)	Si (mg/L)
USYP45_ACP	USYP45	18,0	76,7	1,6	3,0	7,3	3593	2199	74
USYP45_ACP_BCP	USYP45_ACP	17,7	80,5	0,8	0,5	7,7	4,9	64	50
USYP45_ACP_BCPN	USYP45_ACP_BCP	16,9	82,2	0,3	0,2	8,3	-	-	-

Tabela 4.26 – Resultados de análise textural e cristalográfica das zeólitas estabilizadas com fósforo após as etapas de criação de mesoporos e desativação.

Código	Precursor	BET	t-plot	BJH adsorção		Retenção			DRX
		SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	SA (%)	MiPV (%)	MePV (%)	% Y (%)
USYP45_ACP	USYP45	412	0,173	0,025	62	66	64	-	-
USYP45_ACP_BCP	USYP45_ACP	435	0,149	0,113	50	70	55	-	52
USYP45_ACP_BCP ND	USYP45_ACP _BCPN	269	0,105	0,097	121	62	70	86	50

4.2.4.2.2 NaY

Alternativamente, a adição de fósforo foi realizada na zeólita Y mesoporosa, sendo que o material de partida para a criação dos mesoporos foi uma NaY que, depois de ultraestabilizada, foi tratada com o ácido fosfórico. Neste caso, dois teores de ácido fosfórico foram testados: 25 e 45 g H₃PO₄ a 100% / kg de zeólita b.s. (o número que segue a letra P na identificação representa o teor de H₃PO₄ dosado). A zeólita mesoporosa utilizada foi a NaY_10%100L_100LBCPrep3NC cujas propriedades texturais encontram-se no Apêndice IV, Tabela AIV.7 e a caracterização química da sua precursora (NaY_10%100L_100LBCPrep3N), na Tabela AIV.8.

A composição química medida por FRX está apresentada na Tabela 4.27. Constata-se que o fósforo foi adicionado de acordo com o teor desejado para cada amostra e os outros elementos não foram afetados de maneira expressiva pelo processo.

Tabela 4.27 – Composição química das zeólitas mesoporosas após a adição de fósforo.

Código	Al₂O₃ (%m/m)	SiO₂ (%m/m)	Na₂O (%m/m)	P₂O₅ (%m/m)	SAR
NaY_10%100L_100LBCPrep3 NCP25	20,1	76,7	1,5	1,7	6,5
NaY_10%100L_100LBCPrep3 NCP45	19,9	75,0	1,4	3,4	6,4

A caracterização textural juntamente com as retenções calculadas em relação à USY original são mostradas no Apêndice IV, Tabela AIV.10. De forma contrária ao que se observou quando da adição de fósforo à USY, a adição deste elemento à NaY mesoporosa não conduziu à diminuição do valor de MePV. A Figura 4.19 mostra graficamente a evolução dos valores de MiPV e MePV para os dois teores de fósforo avaliados. Outra vantagem da adição de fósforo após a criação dos mesoporos foi a de que não houve perda desse elemento até à etapa de desativação (Tabela 4.28).

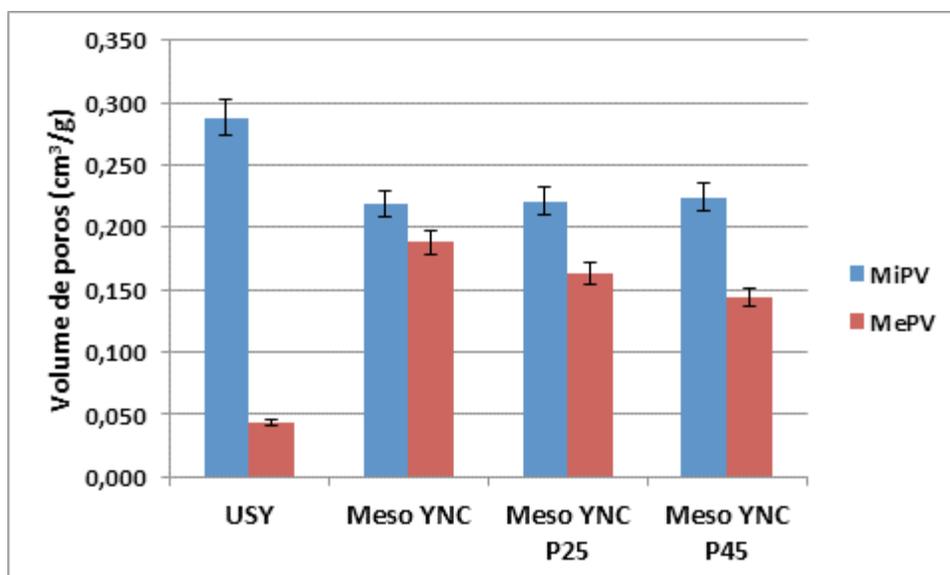


Figura 4.19: Volume de microporos (MiPV) e mesoporos (MePV) após a adição de fósforo à NaY mesoporosa ultraestabilizada (Meso USY).

Tabela 4.28 – Composição química das zeólitas mesoporosas com fósforo após a lavagem.

Código	Precursor	Al ₂ O ₃ (%m/m)	SiO ₂ (%m/m)	Na ₂ O (%m/m)	P ₂ O ₅ (%m/m)	SAR
NaY_10%100L_100LBCPrep3_NCP25N	NaY_10%100L_100LBCPrep3N CP25	20,8	76,3	0,5	2,4	6,2
NaY_10%100L_100LBCPrep3_NCP45N	NaY_10%100L_100LBCPrep3N CP45	20,6	74,8	0,5	3,9	6,2

As caracterizações texturais e a cristalinidade após a desativação estão presentes na Figura 4.20 e no Apêndice IV (Tabela AIV.11). Após a etapa de desativação observou-se que o valor de MePV sofreu uma redução, sendo a redução tão maior quanto mais elevado foi o teor de fósforo. Já em relação ao valor de MiPV, houve uma tendência de aumento com o incremento do teor de fósforo, porém, como as variações observadas

encontram-se dentro do erro experimental, não se pode afirmar que haja um benefício real em relação à zeólita mesoporosa (Meso USY). Quando a comparação é feita em relação à amostra sem mesoporos (USY), o ganho no valor de MePV foi menor quando se adicionou o fósforo e, em contrapartida, a redução dos microporos também diminuiu. Pode-se, portanto, concluir que o menor valor de MePV apresentado pelas amostras às quais foi incorporado fósforo após a etapa de desativação foi decorrente da maior preservação dos microporos, fator que inibiu o aumento dos mesoporos.

Assim, pode-se dizer que a adição de fósforo à zeólita NaY mesoporosa ultraestabilizada não melhorou de forma significativa a estabilidade hidrotérmica da zeólita Y com mesoporos formada após as diversas etapas de tratamento. Com efeito, a zeólita mesoporosa Y obtida na rota que fez uso de fósforo apresentou um comportamento similar ao caso da zeólita mesoporosa trocada com terras raras.

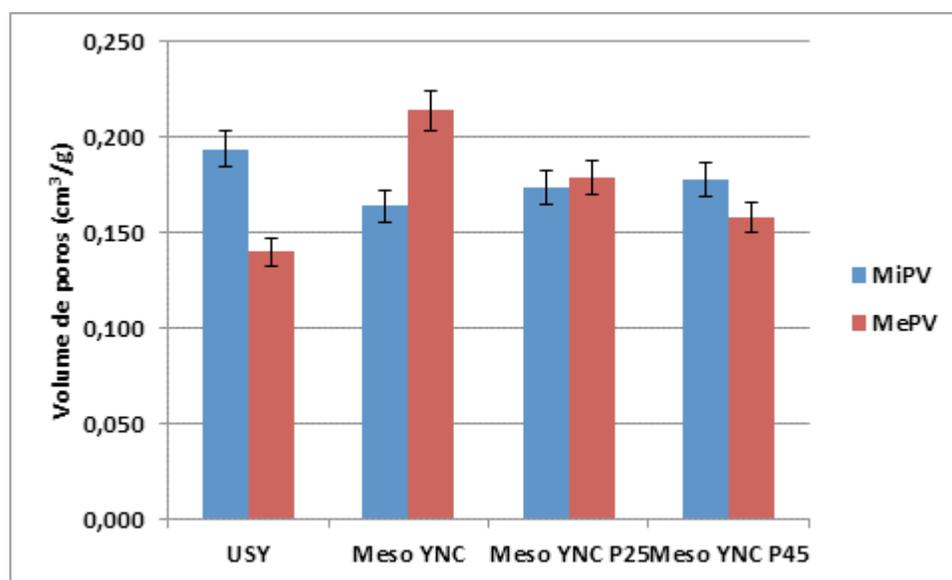


Figura 4.20: Volume de microporos (MiPV) e mesoporos (MePV) após o teste de estabilidade hidrotérmica para as zeólitas de referência (USY), mesoporosa ultraestabilizada obtida a partir da NaY (Meso YNC) e com fósforo nos teores de 25 e 45 g de H_3PO_4 100%/ kg de zeólita b.s. (Meso YNCP25 e Meso YNCP45, respectivamente).

De uma maneira geral, pode-se concluir que os pós-tratamentos com terras raras ou fósforo não melhoraram a estabilidade hidrotérmica das zeólitas mesoporosas finais. Como se vê na Figura 4.21, as retenções calculadas de área específica e de volume de

microporos mostram que as zeólitas mesoporosas apresentaram retenções na mesma ordem de grandeza da zeólita de referência sem mesoporos, USY, mesmo no caso da amostra Meso YNC que não teve nenhum tipo de pós-tratamento para estabilização depois da criação dos mesoporos. A retenção de volume de mesoporos superior a 100 % indica que a etapa de desativação, por ser uma calcinação a vapor severa, cria ainda mais mesoporos em função da destruição parcial dos microporos.

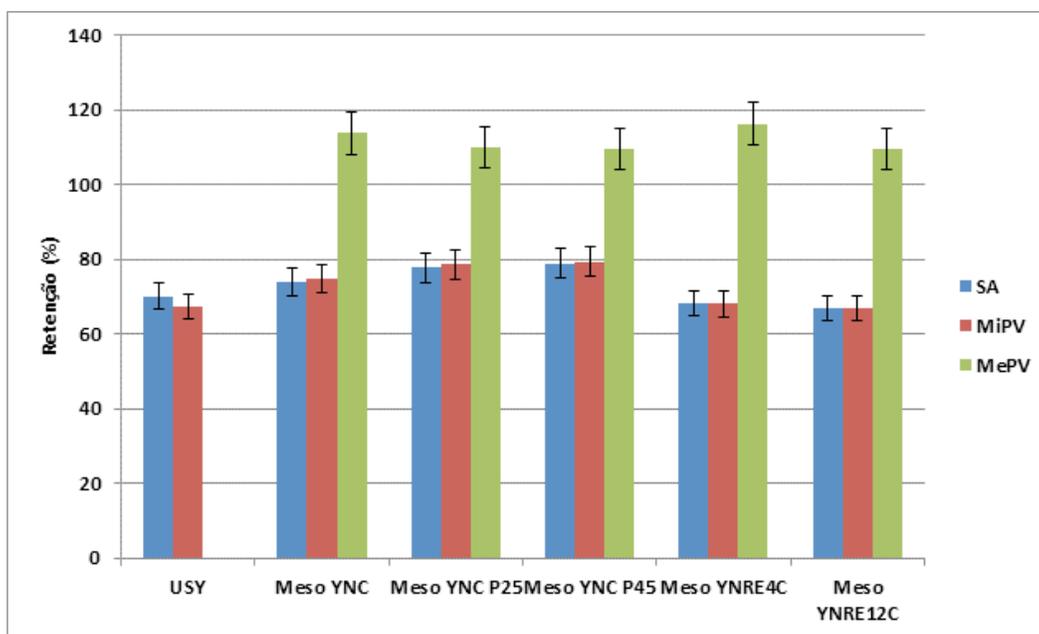


Figura 4.21: Retenção de área específica (SA) volume de microporos (MiPV) e de mesoporos (MePV) calculados após a desativação das zeólitas obtidas com as combinações testadas com terras raras e fósforo.

Como a adição de fósforo não apresentou nenhuma vantagem à troca iônica com terras raras na melhora da estabilidade hidrotérmica das zeólitas mesoporosas (resultados semelhantes foram observados em ambos os casos), estas zeólitas não foram utilizadas para preparar catalisadores de FCC e não foram avaliadas quanto ao seu desempenho catalítico.

Como conclusão geral dos pós-tratamentos visando melhorar a estabilidade hidrotérmica das zeólitas mesoporosas, pode-se dizer que benefícios sutis foram observados, porém as zeólitas mesoporosas obtidas com esta sequência de tratamentos já apresentaram estabilidade inicial satisfatória. O objetivo de se aumentar ainda mais a

estabilidade hidrotérmica para compensar parcialmente a perda de microporos ocorrida em virtude do processo de geração dos mesoporos não foi alcançado. Os efeitos catalíticos da presença de terras raras nas zeólitas mesoporosas foram testados e serão apresentados na Seção 4.6.2.1.

Em relação ao uso da NaY como matéria prima na criação de mesoporos pode-se dizer que:

- Em relação à USY, a utilização da NaY como material de partida para criar mesoporos levou a produção de uma zeólita contendo mesoporos que apresentou maiores valores de MiPV (maior preservação da rede) para níveis similares de mesoporos;
- Os parâmetros tempo e temperatura dos tratamentos estão de acordo com os resultados obtidos para a USY;
- Mais uma vez não se observou nenhum efeito de aumento de escala sobre os valores de MePV do material final;
- A estabilidade hidrotérmica dos microporos não foi afetada pela sequência de tratamentos ácido e alcalino em presença do direcionador orgânico;
- Mesoporos intracristalinos foram observados por MET, além da presença de estruturas do tipo MCM-41 na superfície das zeólitas Y mesoporosas;
- O aumento do SAR da NaY de partida de 5,5 para 6,0 não teve o efeito esperado de conduzir a uma melhoria da estabilidade hidrotérmica, pelo contrário, dificultou a formação dos mesoporos em virtude da menor quantidade de Al presente na rede. A utilização da USY6 não foi adequada para a criação dos mesoporos;
- A estabilidade hidrotérmica das zeólitas mesoporosas não foi incrementada com os pós-tratamentos com terras raras ou fósforo, já que a estabilidade hidrotérmica das amostras mesoporosas obtidas foi similar à da USY tradicional. Sendo assim, o aumento desejado de estabilidade para compensar a perda de microporos inerente ao processo de criação dos mesoporos não foi alcançado com estes pós-tratamentos.

4.3 Síntese de zeólita Y mesoporosa via sequência de tratamentos ácido, básico e ácido brando

A primeira etapa na criação de mesoporos em uma zeólita do tipo NH_4Y é o tratamento com o ácido EDTA. Este ácido foi considerado eficiente na literatura [13] para ser utilizado anteriormente ao tratamento alcalino com NaOH sem direcionador orgânico na criação dos mesoporos. Assim, o EDTA foi avaliado em substituição ao ácido cítrico. Neste caso, apenas a escala de produção da zeólita foi variada, mantendo-se constantes todos os outros parâmetros descritos na parte experimental desta tese. Três zeólitas foram produzidas nas escalas de 5, 20 e 100 L. O código para identificar a etapa ácida com EDTA é “A1”, que virá após a identificação do volume referente a escala utilizada (“xL”, onde $x = 5, 20$ ou 100). A composição química dos sólidos, incluindo a NH_4Y original, medida por FRX e do líquido resultante do processo medido por ICP após o tratamento com EDTA estão apresentadas na Tabela 4.29.

Tabela 4.29 – Composição química da zeólita de partida (NH_4Y) e das zeólitas obtidas após o primeiro tratamento ácido com EDTA e análise do filtrado medido por ICP.

Código	FRX				ICP		
	Al_2O_3 (%m/m)	SiO_2 (%m/m)	Na_2O (%m/m)	SAR	Al (mg/L)	Na (mg/L)	Si (mg/L)
NH_4Y	23,1	72,7	4,2	5,4	-	-	-
$\text{NH}_4\text{Y}5\text{L_A1}$	15,8	81,3	2,9	8,7	-	-	-
$\text{NH}_4\text{Y}20\text{L_A1}$	16,7	80,4	2,9	8,2	10150	2620	397
$\text{NH}_4\text{Y}100\text{L_A1}$	16,7	80,1	2,9	8,2	920	290	69

A etapa seguinte foi o tratamento alcalino. Neste caso, além da variação da escala, também foi testada a base NH_4OH em substituição ao NaOH, que é comumente reportada na literatura [13], apenas para a amostra preparada em 20 L, para efeito de comparação da eficiência da base no processo. É importante ressaltar que a etapa alcalina foi realizada em laboratório tomando-se uma alíquota da amostra preparada em

escala maior, à exceção da zeólita preparada na escala de 100 L, na qual todo o material foi produzido nesta escala para incorporação ao catalisador de FCC. Assim, os códigos de identificação nesta etapa referem-se à escala (lab ou 100L) e a base utilizada (NH₄ ou Na). A composição química dos sólidos medida por FRX e a composição do líquido efluente do processo medida por ICP estão apresentadas na Tabela 4.30.

Ao se utilizar a base NaOH (sem a adição de nenhum direcionador orgânico), notou-se, pelo ICP, uma remoção de Si da zeólita. Os resultados de FRX corroboraram essa observação, já que o valor do SAR global sofreu uma redução com esse tratamento. Além disso, o teor de sódio aumentou, indicando que houve uma troca iônica do sódio oriundo da base com o NH₄⁺ da zeólita.

Ao se utilizar a base NH₄OH, observou-se um comportamento completamente diferente. O teor de sódio na zeólita manteve-se constante e a remoção de Si foi menor. A diferença entre os valores de SAR da amostra NH₄Y20L_A1_labNH4 e da sua precursora, NH₄Y20L_A1, foi menor do que em todos os demais casos. Logo, pode-se concluir que, pelo fato de o NH₄OH ser uma base mais fraca do que o NaOH, o NH₄OH foi menos eficiente na remoção de silício da zeólita.

Por fim, um segundo tratamento ácido, desta vez utilizando um ácido mais fraco (Na₂H₂EDTA) do que o usado no primeiro tratamento, foi realizado. O objetivo deste segundo tratamento ácido é promover a remoção de material fora da rede, que ficou remanescente dos tratamentos anteriores, para desobstruir os poros das zeólitas. A identificação das amostras após o segundo tratamento ácido será "A2". As composições químicas das zeólitas e dos efluentes gerados nesta etapa são apresentadas na Tabela 4.31. Nesta etapa houve uma remoção de Na, Al e Si, sendo o sódio quantitativamente o mais removido, seguido pelo Al, levando a um aumento no SAR global de todas as zeólitas.

Tabela 4.30 – Composição química das zeólitas obtidas após o tratamento alcalino com NaOH ou NH₄OH medida por FRX e do filtrado medido por ICP.

Código	Precursor	FRX				ICP		
		Al ₂ O ₃ (%m/m)	SiO ₂ (%m/m)	Na ₂ O (%m/m)	SAR	Al (mg/L)	Na (mg/L)	Si (mg/L)
NH ₄ Y5L_A1_labNa	NH ₄ Y5L_A1	15,9	75,1	9,0	8,0	-	-	-
NH ₄ Y20L_A1_labNa	NH ₄ Y20L_A1	17,1	72,9	10,1	7,2	0,7	1007	1257
NH ₄ Y20L_A1_labNH4	NH ₄ Y20L_A1	17,4	79,6	3,0	7,8	0,2	43	167
NH ₄ Y100L_A1_100LNa	NH ₄ Y100L_A1	17,1	74,3	8,3	7,4	20	690	690

Tabela 4.31 – Composição química das zeólitas obtidas após o segundo tratamento ácido com Na₂H₂EDTA medido por FRX e do filtrado medido por ICP.

Código	Precursor	FRX				ICP		
		Al ₂ O ₃ (%m/m)	SiO ₂ (%m/m)	Na ₂ O (%m/m)	SAR	Al (mg/L)	Na (mg/L)	Si (mg/L)
NH ₄ Y5L_A1_labNa_A2	NH ₄ Y5L_A1_labNa	15,0	76,7	8,3	8,7	-	-	-
NH ₄ Y20L_A1_labNa_A2	NH ₄ Y20L_A1_labNa	16,2	74,6	9,2	7,8	662	5909	314
NH ₄ Y20L_A1_labNH4_A2	NH ₄ Y20L_A1_labNH4	15,5	79,2	5,4	8,7	509	3704	265
NH ₄ Y100L_A1_100LNa_A 2	NH ₄ Y100L_A1_100LNa	16,3	75,0	8,1	7,9	430	5560	270

Os resultados de análise textural, de retenção de área específica, de retenção do volume de microporos e da cristalinidade após cada etapa da criação dos mesoporos estão apresentadas no Apêndice IV, Tabela AIV.12. Também, as Figuras 4.22 e 4.23 apresentam os valores de MiPV e de MePV, respectivamente, para as zeólitas preparadas em diferentes escalas de síntese utilizando a base NaOH. Já na Figura 4.24 são apresentados os valores das áreas de mesoporos ao invés dos valores de MePV para permitir uma comparação com resultados da literatura.

Não se observam diferenças nos valores de MiPV para as zeólitas obtidas nas escalas de laboratório, 20 e 100 L em nenhuma das etapas do método. Claramente, vê-se que o ácido EDTA agiu de uma maneira bem distinta ao cítrico, pois a redução do valor de MiPV foi muito mais intensa com o EDTA, levando à formação de mesoporos já na etapa ácida (Figura 4.23) e a uma amorfização da rede (redução intensa da cristalinidade – Apêndice IV, Tabela AIV.12), fato não observado no tratamento com o ácido cítrico.

O ácido EDTA ($pK_{a1} = 0$ [86]) apresenta uma força superior ao do ácido cítrico ($pK_{a1} = 3,13$ [71]) e é amplamente utilizado como agente quelante. Quando o EDTA forma um quelato com um metal, a estabilidade do quelato formado é grande em função da sua estrutura cíclica. Além disso, a diferença na concentração dos ácidos utilizada no tratamento foi grande. O tratamento com o ácido cítrico foi realizado com uma concentração de 1×10^{-4} mol/L. Já com o EDTA, a concentração do ácido foi 0,11 mol/L. Essas diferenças de força e concentração dos ácidos explicam a intensa redução do MiPV observada com a utilização do EDTA, pois maior foi a remoção de Al efetuada pelo EDTA em comparação ao ácido cítrico. De fato, o SAR das zeólitas após o tratamento com o ácido EDTA aumentou de 5,35 para valores em torno de 8 (Tabela 4.29) indicando uma maior remoção de Al, enquanto que para o ácido cítrico, o SAR aumentou de 5,5 para 6,5 (Tabela 4.13).

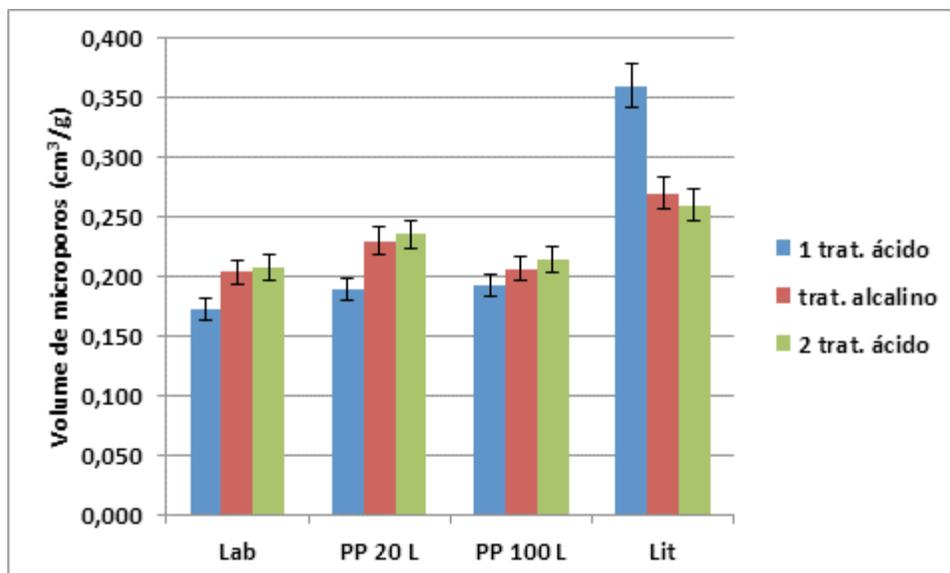


Figura 4.22: Valores de MiPV após cada etapa do tratamento para a criação de mesoporos nas escalas de laboratório (Lab), planta piloto em 20 L (PP 20L) e planta piloto em 100 L (PP 100L). Comparação com o valor apresentado na literatura nas mesmas condições de síntese [13] .

Os valores de MePV apresentados na Figura 4.23 tiveram diferenças em relação à escala de 20 L após o tratamento alcalino, e em todas as escalas após o segundo tratamento ácido. Porém, tais diferenças não foram refletidas nos valores de área de mesoporos apresentados na Figura 4.24, pois os diâmetros de poros apresentados no Apêndice IV, Tabela AIV.12, também variaram acompanhando o volume de mesoporos (maiores volumes de mesoporos, maiores diâmetros médio de poros). Assim, a área de mesoporos manteve-se inalterada. Pode-se dizer que este método de criação de mesoporos composto por dois tratamentos ácidos e um tratamento alcalino com NaOH apresentou diferenças quando do aumento de escala. Como as zeólitas mesoporosas obtidas por esta metodologia não apresentaram resultados satisfatórios, não foi realizado um esforço maior para o escalonamento de produção.

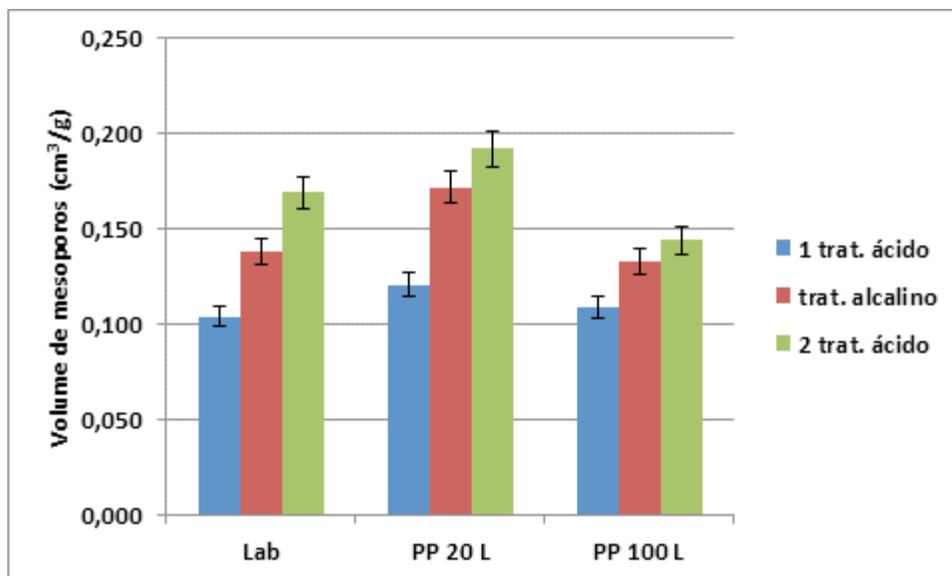


Figura 4.23: Valores de MePV após cada etapa do tratamento para a criação dos mesoporos nas escalas de laboratório (Lab), planta piloto em 20 L (PP 20L) e planta piloto em 100 L (PP 100L).

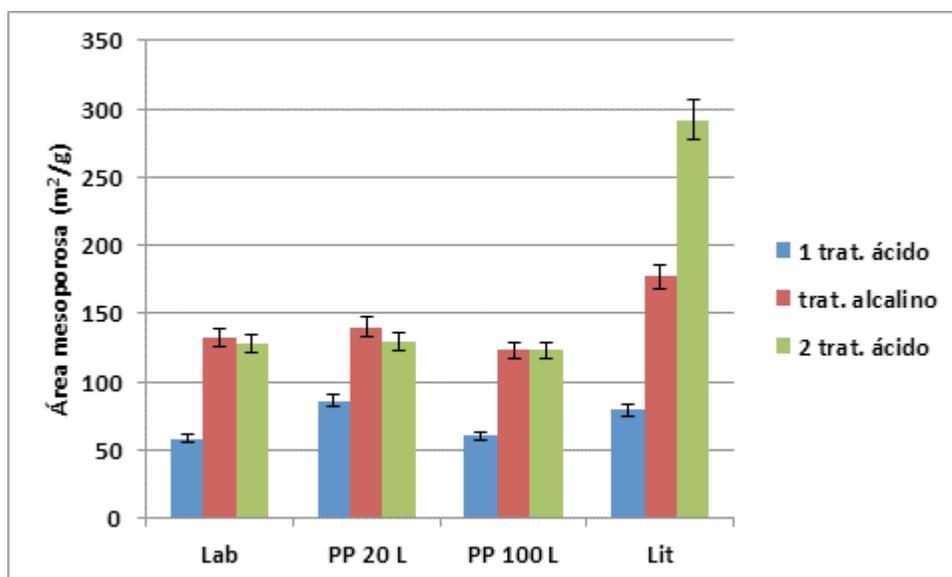


Figura 4.24: Área mesoporosa após cada etapa do tratamento para a criação dos mesoporos nas escalas de laboratório (Lab), planta piloto em 20 L (PP 20L) e planta piloto em 100 L (PP 100L) comparado ao valor apresentado na literatura [13] nas mesmas condições de síntese.

O tratamento alcalino feito com NaOH mostrou um comportamento bem distinto ao realizado no método anterior que fez uso de direcionador orgânico e NH_4OH por ser o NaOH uma base mais forte do que a NH_4OH e não haver nenhum direcionador orgânico nesta etapa. Os resultados obtidos por ICP para a concentração de Si no filtrado (Tabela 4.30) indicam que o maior valor de MePV obtido após o tratamento com NaOH ocorreu devido à formação de poros resultantes da remoção de Si da rede.

É interessante ressaltar que os valores de MiPV e de cristalinidade aumentaram com o tratamento alcalino (Apêndice IV, Tabela AIV.12), apesar do aumento do valor de MePV. Esse resultado indica que a lixiviação de Si ocorrida não foi intensa a tal ponto de conduzir a uma perda de ordenação da rede. As condições adotadas no tratamento alcalino permitiram que nem todo o Si removido pela ação do NaOH fosse para o filtrado, mas sim houvesse uma recristalização parcial da estrutura danificada pela extração do Si, levando a um aumento do volume de microporos e da cristalinidade. Tal recristalização só foi possível, pois a base utilizada foi o NaOH que tem importante papel durante a cristalização da NaY em função da presença dos cátions Na^+ . Quando a NH_4OH foi utilizada, não se observou tal recristalização.

Em escala piloto de 100 L, o aumento do valor de MiPV não foi observado quando do tratamento com NaOH, no entanto, a cristalinidade aumentou assim como das demais amostras, o que possibilita afirmar que também nesta escala ocorreu uma reorganização da rede cristalina com um aumento dos mesoporos.

Comparando-se com os resultados reportados na literatura [13], as amostras preparadas nesta tese foram sistematicamente mais destruídas no processo (menores valores de MiPV após cada etapa) e menos mesoporos foram criados considerando os menores valores de área de mesoporos obtidos após cada tratamento. Além disso, não se notou um aumento do valor da área de mesoporos após o segundo tratamento ácido conforme descrito na literatura [13]. De acordo com o que é proposto na literatura, durante a segunda etapa de tratamento com ácido deveria haver uma remoção do material extra rede depositado nos poros, o que levaria a um aumento do valor da área de mesoporos, porém esta remoção não foi refletiva no aumento de volume de microporos e de área externa em nenhuma das escalas desta tese.

Entretanto, a análise de RMN de alumínio realizada na amostra preparada em escala de 100 L (Tabela 4.32) mostrou que houve sim uma remoção do EFAL com o

segundo tratamento ácido, apesar de essa retirada de Al de fora da rede não ter sido traduzida em aumento do valor da área de mesoporos. Por RMN também se observou que o tratamento alcalino não alterou a rede da zeólita Y de forma significativa o que está de acordo com o que é reportado na literatura [54]. Apenas uma tendência de redução do EFAL e aumento do SAR_{RMN} de rede pode ser notada. A presença de EFAL na zeólita de partida, NH₄Y, não era esperada e não há uma explicação para tal resultado. Tanto que a análise da amostra de partida não foi coerente com as suas demais caracterizações (propriedades texturais e cristalinidade – Apêndice IV, Tabela AIV.12). Com isso, torna-se difícil determinar o que ocorreu durante o primeiro tratamento ácido.

Tabela 4.32 – Composição química da rede da zeólita de partida (NH₄Y) e após cada etapa do tratamento para a criação dos mesoporos.

Código	Precursor	SAR _{RMN}	Al Oct (%)	Al Tet (%)
NH ₄ Y	-	10	14	26
NH ₄ Y100L_A1	NH ₄ Y	8	8	92
NH ₄ Y100L_A1_100LNa	NH ₄ Y100L_A1	9	7	93
NH ₄ Y100L_A1_100LNa_A2	NH ₄ Y100L_A1_100LNa	8	0	95

Oct – Octaédrico; Tet – Tetraédrico.

4.3.1 Teste da estabilidade hidrotérmica das zeólitas mesoporosas obtidas por tratamento sequencial ácido-base-ácido brando

A estabilidade hidrotérmica do material obtido por tratamento sequencial ácido-base-ácido fraco foi avaliada para algumas das amostras. As zeólitas mesoporosas foram primeiramente ultraestabilizadas, tiveram o teor de sódio reduzido para, finalmente, serem desativadas. Numa primeira etapa realizou-se uma troca iônica com (NH₄)₂SO₄, identificado pelo “N” na sigla, sendo os resultados de caracterização química apresentados na Tabela 4.33. O sódio foi removido por troca iônica com o cátion NH₄⁺. Para a amostra NH₄Y20L_A1_labNa_A2_N, houve uma ligeira redução do SAR global,

enquanto para as outras zeólitas, o SAR global aumentou. Tal observação pode ser atribuída a uma remoção de material extra rede ainda remanescente na zeólita, apesar de o segundo tratamento ácido ter removido material amorfo das amostras. Dependendo do caso, o material removido com a lavagem era rico em Si (redução do SAR) ou Al (aumento do SAR).

Tabela 4.33 – Composição química das zeólitas mesoporosas obtidas a partir da NH₄Y após a troca iônica com (NH₄)₂SO₄ medida por FRX.

Código	Precursor	Al₂O₃ (%m/m)	SiO₂ (%m/m)	Na₂O (%m/m)	SAR
NH ₄ Y20L_A1_lab Na_A2_N	NH ₄ Y20L_A1_lab Na_A2	17,9	79,6	2,5	7,5
NH ₄ Y20L_A1_lab NH4_A2_N	NH ₄ Y20L_A1_lab NH4_A2	15,9	82,0	2,1	8,7
NH ₄ Y100L_A1_10 0LNa_A2_N	NH ₄ Y100L_A1_1 00LNa_A2	16,7	80,7	2,3	8,2

Em seguida, uma calcinação a vapor branda para ultraestabilizar as zeólitas foi feita (sigla “C”) e os resultados das propriedades texturais e cristalográficas são apresentados na Tabela 4.34. Nota-se uma redução da cristalinidade com o tratamento térmico, sendo mais severa na amostra feita em escala piloto, em função da maior severidade do tratamento nesta escala. O forno da escala piloto é rotatório, com fluxo de vapor que permeia a zeólita, enquanto que em laboratório a calcinação é feita em leito fixo, com fluxo de vapor tangencial.

Houve um aumento do volume de mesoporos para todas as zeólitas, mesmo a obtida por tratamento alcalino com hidróxido de amônio, acompanhado de uma redução do volume de microporos, efeito inerente ao processo de calcinação a vapor branda.

Tabela 4.34 – Análise textural e cristalográfica das zeólitas submetidas ao tratamento ácido-base-ácido fraco após a calcinação a vapor branda.

Código	Precursor	BET	t-plot	BJH adsorção		Retenção			DRX
		SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	SA (%)	MiPV (%)	MePV (%)	% Y (%)
NH ₄ Y20L_A1_labN a_A2_NC	NH ₄ Y20L_A1_labN a_A2_N	483	0,169	0,240	100	66	52	125	72
NH ₄ Y20L_A1_labN H4_A2_NC	NH ₄ Y20L_A1_labN H4_A2_N	422	0,136	0,191	72	58	42	127	58
NH ₄ Y100L_A1_100 LNa_A2_NC	NH ₄ Y100L_A1_100 LNa_A2_N	452	0,149	0,204	77	62	46	142	57

Portanto, este tratamento levou a volumes de mesoporos bem superiores ao da USY de referência (0,042 cm³/g), atendendo ao objetivo do processo. No entanto, o volume de microporos foi intensamente reduzido com os tratamentos realizados, resultando em valores muito abaixo do apresentado pela USY, que era 0,287 cm³/g.

Uma troca iônica com sulfato de amônio (sigla “N”) foi realizada para a redução do teor de sódio a fim de permitir a avaliação da estabilidade hidrotérmica das zeólitas após a desativação. A composição química após a troca iônica está apresentada na Tabela 4.35 onde se observa que o Na₂O foi efetivamente reduzido para valores inferiores a 1 % m/m e que não houve remoção dos outros elementos químicos.

Tabela 4.35 – Composição química das zeólitas ultraestabilizadas obtidas após tratamento ácido-base-ácido fraco após a lavagem medida por FRX.

Código	Precursor	Al₂O₃ (%m/m)	SiO₂ (%m/m)	Na₂O (%m/m)	SAR
NH ₄ Y20L_A1_lab Na_A2_NCN	NH ₄ Y20L_A1_lab Na_A2_NC	18,4	80,9	0,7	7,5
NH ₄ Y20L_A1_lab NH4_A2_NCN	NH ₄ Y20L_A1_lab NH4_A2_NC	16,3	83,0	0,7	8,7
NH ₄ Y100L_A1_10 0LNa_A2_NCN	NH ₄ Y100L_A1_1 00LNa_A2_NC	16,7	82,0	0,9	8,3

A última etapa foi a desativação (“D”), na qual a estabilidade hidrotérmica foi avaliada por análise dos resultados de caracterização textural e cristalográfica e que são apresentadas na Tabela 4.36. Os valores de retenção de SA, de MiPV e de MePV foram calculados em relação às suas precursoras e não em relação à matéria-prima. Apesar da grande perda de cristalinidade ocorrida nas zeólitas quando os mesoporos foram criados por este método, a queda no volume de microporos foi proporcionalmente igual ao observado para a referência USYD, em torno de 60 % de retenção do valor de MiPV. Portanto, este método não afetou a estabilidade hidrotérmica dos microporos da zeólita Y.

Por outro lado, os mesoporos não apresentaram uma estabilidade adequada, já que o valor do seu volume foi reduzido em todas as amostras após a desativação. Além disso, a cristalinidade das zeólitas após este tratamento hidrotérmico severo foi muito baixa, em torno de 45 %, ou seja, a maior parte do material encontra-se na forma amorfa. A retenção dos mesoporos foi inferior à observada na rota ácido-base com direcionador orgânico, ou seja, que os mesoporos foram parcialmente destruídos. Logo, os mesoporos gerados pela sequência de tratamento ácido-base-ácido brando apresentaram menor estabilidade hidrotérmica, apesar de a estabilidade dos microporos não ter sido alterada. Vale ressaltar que os materiais aqui preparados apresentaram uma maior retenção de volume de microporos (MiPV) do que o relatado na literatura (51%) e um maior MiPV da amostra desativada ($0,083 \text{ cm}^3/\text{g}$ na literatura) mesmo tendo sido a desativação da literatura realizada a $750 \text{ }^\circ\text{C}$ muito mais branda do que foi aqui empregada [54]. No trabalho de Corma e colaboradores [54], a solução para melhorar a estabilidade hidrotérmica da zeólita mesoporosa foi realizar uma troca iônica com terras raras, a qual aumentou a retenção do volume de microporos.

Se a melhor condição da sequência de tratamento ácido-básico em presença de direcionador orgânico obtida quando se utilizou uma NaY como material de partida e as condições padrão forem consideradas, a rota que faz uso de dois tratamentos ácidos conduz a uma maior diminuição dos valores de MiPV após as etapas de ultraestabilização e de desativação.

Já o comportamento dos mesoporos é diferente, pois na rota que faz uso de dois tratamentos ácidos obteve-se maiores valores de MePV após a etapa de ultraestabilização. Entretanto, a estabilidade hidrotérmica dos mesoporos gerados nesta rota foi baixa (Tabela 4.36) uma vez que se obteve valores menores de MePV após a etapa de desativação em comparação à amostra obtida na sequência de tratamento ácido e alcalino com direcionador orgânico (Figura 4.25). Esta comparação foi feita com todas as zeólitas preparadas na mesma escala de 100 L.

Sendo assim, dentre os métodos de criação de mesoporos avaliados nesta tese, o que utiliza o direcionador orgânico é o mais recomendável, mesmo não atendendo a todos os objetivos desejados.

Tabela 4.36 – Análise textural e cristalográfica das zeólitas obtidas por tratamento sequencial ácido-base-ácido fraco após a desativação.

Código	Precursor	BET	t-plot	BJH adsorção		Retenção			DRX
		SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	SA (%)	MiPV (%)	MePV (%)	% Y (%)
NH ₄ Y20L_A1_labNa _A2_NCND-	NH ₄ Y20L_A1_labNa _A2_NCN-	286	0,106	0,148	140	59	63	62	48
NH ₄ Y20L_A1_labNH 4_A2_NCND	NH ₄ Y20L_A1_labNH 4_A2_NCN	250	0,090	0,149	137	59	66	78	43
NH ₄ Y100L_A1_100L Na_A2_NCND	NH ₄ Y100L_A1_100L Na_A2_NCN	270	0,099	0,154	135	60	66	75	49

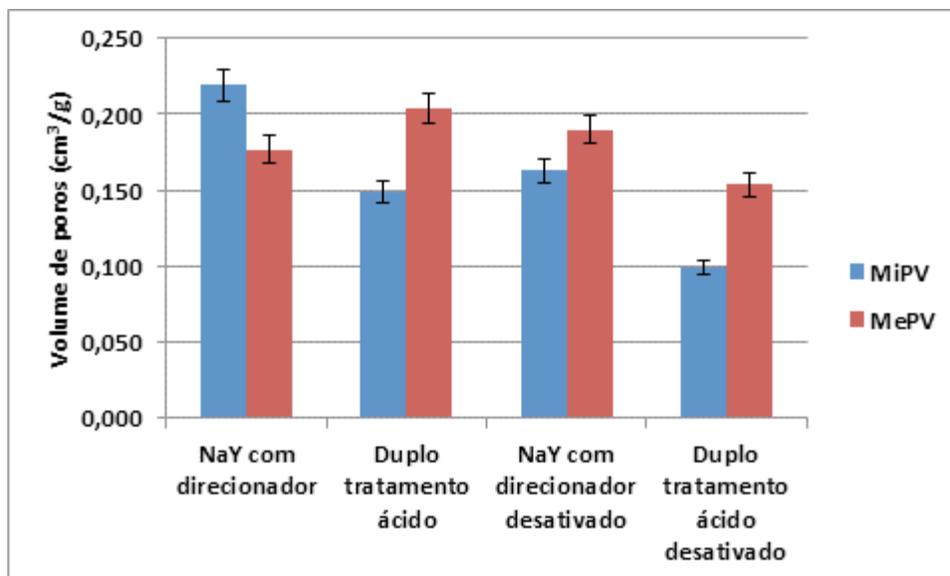


Figura 4.25: Comparação dos volumes de microporos (MiPV) e mesoporos (MePV) após a ultraestabilização e a desativação das zeólitas cujos mesoporos foram gerados por: partindo da NaY e fazendo a sequência de tratamentos ácido e alcalino com direcionador orgânico (NaY com direcionador); e a sequência do tratamento ácido, básico e segundo tratamento ácido (Duplo tratamento ácido). Todas as zeólitas foram feitas em escala de 100 L.

4.3.2 Comparação das bases NaOH e NH₄OH na etapa básica

A base NH₄OH foi testada em substituição ao NaOH na etapa alcalina deste processo como uma tentativa de se avaliar a efetividade do NH₄OH quando não se adiciona nenhum direcionador de mesoporos ao meio reacional, já que esta foi a base usada no tratamento que fez uso do direcionador orgânico. Em ambos os casos, a zeólita NH₄Y20L_A1 foi utilizada no tratamento alcalino. As Figuras 4.26 a 4.28 mostram os valores de MiPV, MePV e cristalinidade, respectivamente, desde a etapa alcalina até à desativação das zeólitas mesoporosas.

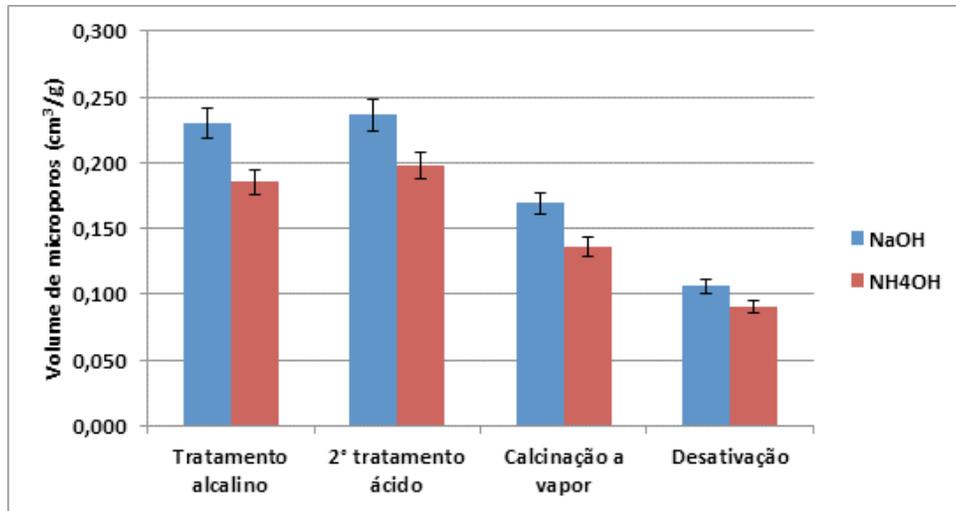


Figura 4.26: Volume de microporos das zeólitas obtidas utilizando a base NaOH e a base NH_4OH durante o tratamento alcalino e nas etapas subsequentes.

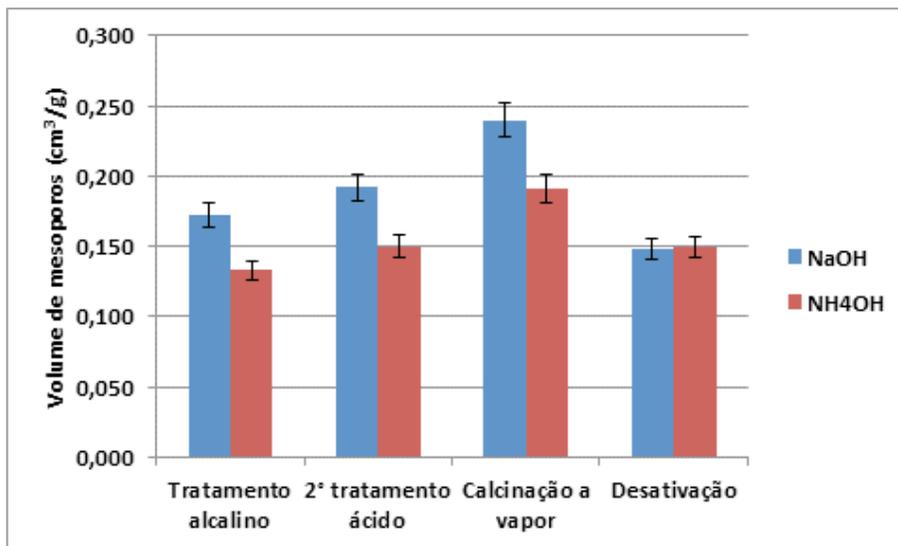


Figura 4.27: Volume de mesoporos das zeólitas obtidas utilizando a base NaOH e a base NH_4OH durante o tratamento alcalino e nas etapas subsequentes.

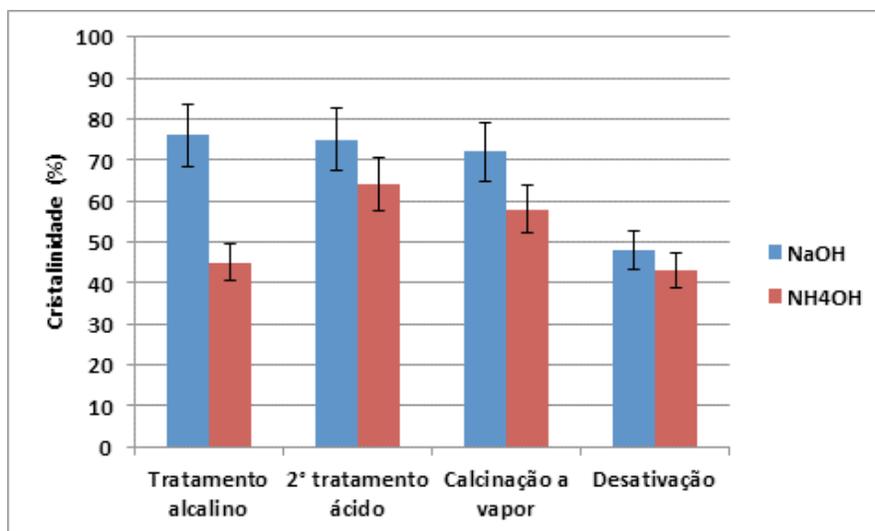


Figura 4.28: Cristalinidade das zeólitas obtidas utilizando a base NaOH e a base NH₄OH durante o tratamento alcalino e nas etapas subsequentes.

O uso da base NH₄OH não foi adequado para a criação do mesoporos uma vez que os valores de MePV obtidos foram, em todas as etapas, inferiores aos obtidos quando o NaOH foi utilizado. Apenas após a etapa de desativação é que os valores de MePV se igualaram.

Outro fator negativo do uso da base NH₄OH (amostra NH₄Y20L_A1_labNH4) está relacionado aos menores valores de MiPV e cristalinidade apresentados após cada etapa de geração dos mesoporos e de ultraestabilização quando comparados aos obtidos para a mostra que fez uso do NaOH (amostra NH₄Y20L_A1_labNa). Apesar de a análise de ICP do filtrado da etapa alcalina (Tabela 4.30) ter indicado uma maior remoção de Si da amostra tratada com NaOH, coerente com o fato de o hidróxido de sódio ser uma base mais forte, foi a zeólita submetida ao NH₄OH que apresentou uma maior danificação da rede, com menor volume de microporos e menor cristalinidade (Figuras 4.26 e 4.28 e Tabela AIV.12, no Apêndice IV), sem ter gerado mais mesoporos em contrapartida.

Pode-se supor que a estrutura cristalina da zeólita tenha sido mais danificada quando hidróxido de amônio foi utilizado, já que durante o tratamento alcalino com essa base, além da lixiviação do Si da rede, pode ter ocorrido uma troca iônica entre o íon sódio da zeólita e o íon amônio da base. Considerando-se que neste procedimento alcalino não há a presença de um direcionador orgânico para preservar a rede zeolítica e

criar os mesoporos, a remoção do sódio diminuiu a estabilidade da estrutura da rede, levando a um maior decréscimo do volume de microporos e da cristalinidade do que o observado com o uso do NaOH. Cabe ressaltar que o NaOH é um dos reagentes utilizados na síntese da zeólita Y e desempenha um papel importante na taxa de cristalização e na condução da formação da estrutura desejada. Assim, sem a presença do direcionador orgânico, sem o NaOH no meio reacional e com menor teor de sódio compensando a carga negativa da zeólita, a sua estrutura ficou mais fragilizada e suscetível à quebra parcial com a remoção do Si e, conseqüentemente, há uma diminuição maior dos valores de MiPV e cristalinidade, do que quando se usa o NaOH.

Após o segundo tratamento ácido houve um aumento da cristalinidade da zeólita NH₄Y20L_A1_labNH₄_A2 que está associado à remoção de material amorfo depositado nos canais da zeólita durante o tratamento com o NH₄OH.

De uma maneira geral, pode-se dizer sobre a seqüência de tratamentos ácido, alcalino e ácido brando:

- O uso do ácido EDTA levou a uma perda da cristalinidade da zeólita, amorfizando a rede e levando à formação de mesoporos já no primeiro tratamento;
- A substituição da base NaOH pela NH₄OH não foi eficiente para a criação dos mesoporos, pois com o uso do hidróxido de amônio não foi observada uma parcial recristalização da zeólita como ocorrida no caso do NaOH;
- Comparando-se com a seqüência de tratamentos ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico, houve uma maior redução do volume de microporos e uma menor estabilidade hidrotérmica do volume de mesoporos quando se seguiu a seqüência de tratamentos ácido, alcalino e ácido brando para a geração dos mesoporos.

4.4 Medida da acidez de Brønsted por TPD de n-propilamina

O TPD de n-propilamina foi utilizado para se determinar e comparar a acidez de Brønsted de algumas das zeólitas mesoporosas. As amostras que foram estudadas foram aquelas selecionadas para serem incorporadas em catalisadores sem terras raras, além de uma amostra representativa de cada etapa do processo de criação dos mesoporos

segundo as duas rotas testadas. A Tabela 4.37 apresenta não apenas os valores de dessorção do propeno como também a repetição dos resultados já apresentados de teor de Na₂O (medido por FRX) e Al tetraédrico e octaédrico (medido por RMN) que são fatores importantes para se compreender o comportamento da acidez das zeólitas.

As zeólitas NaY apresentaram uma acidez na faixa de 200 μmol/g de propeno que não significa que a NaY possua acidez de fato, pois todos os sítios ácidos deste tipo de material estão neutralizados pelo Na⁺. Esses baixos valores de propeno medidos são consequência da análise de TPD de n-propilamina, uma vez que este TPD envolve a ocorrência da reação de craqueamento da n-propilamina, transformando-se em propeno e amônia. Portanto, este valor na faixa de 200 μmol/g de propeno estaria relacionado ao craqueamento térmico e não pode ser considerado como uma acidez real da NaY.

No processo de criação dos mesoporos via a sequência de tratamentos ácido e básico em presença de direcionador orgânico, o que se notou foi que, independentemente do tipo de zeólita utilizada (NaY ou USY) ou do SAR inicial da amostra, o tratamento ácido conduziu a um aumento da acidez da zeólita. Apesar de o tratamento ácido ser responsável por uma desaluminização parcial da rede, a qual deveria levar a uma redução da acidez, o oposto foi observado em função de a redução do teor de sódio na zeólita nesta etapa ter se sobressaído. O sódio neutraliza os sítios ácidos da zeólita e o tratamento ácido não apenas removeu o Al da rede, mas também foi o responsável pela ocorrência de uma troca iônica Na⁺ → H⁺. A única exceção foi a amostra NaY_30%5L que apresentou uma acidez similar à NaY. Tal análise foi repetida e o resultado confirmado e não há uma explicação para tal diferença.

Tabela 4.37 – Medidas de acidez, teor de Na₂O e tipos de Al da rede para algumas das zeólitas sintetizadas e representativas das diversas metodologias de criação de mesoporos avaliadas.

Código	TPD	FRX	RMN	
	Propeno ($\mu\text{mol/g}$)	Na ₂ O (%m/m)	Al Tet (%)	Al Oct (%)
Amostras obtidas pela sequência de tratamentos ácido e básico em presença de direcionador orgânico				
SAR inicial 5,5				
NaY	212	13,1	100	0
NaY_30%5L	294	11,0	91	9
NaY_30%5L_5LBCP	1653	7,1	72	8
NaY_30%5L_5LBCP_NC	2505	1,6	26	33
NaY_10%100L_100LBCPrep4_NCN	3670	0,3	32	27
USY	1845	4,9	29	18
USY_30%	2313	1,9	53	13
USY_30%_BCP	1442	1,5	28	26
USY_100LACP_100LBCP_N	3959	0,2	22*	25*
SAR inicial 6,0				
NaY6	208	11,8	96	4
NaY6_ACP	1421	9,0	95	5
NaY6_ACP_BCP	791	6,9	55	11
NaY6_ACP_BCP_NC	1450	1,5	21	29

Tabela 4.37 – Continuação

Código	TPD	FRX	RMN	
	Propeno ($\mu\text{mol/g}$)	Na ₂ O (%m/m)	Al Tet (%)	Al Oct (%)
USY6	2070	4,9	27	21
USY6_ACP	2499	1,7	39	17
USY6_ACP_BCP	2247	2,1	23	30
Sequência de tratamentos ácido, básico e ácido fraco				
NH ₄ Y	2292	4,2	26	14
NH ₄ Y100L_A1	6187	2,9	92	8
NH ₄ Y100L_A1_100LNa	300	8,3	93	7
NH ₄ Y100L_A1_100LNa_A2	313	8,1	95	0
NH ₄ Y100L_A1_100LNa_A2_NCN	3591	0,9	47	14

Oct – Octaédrico; Tet – Tetraédrico.

* Valores da precursora (USY_100LACP_100LBCP)

Na etapa seguinte, o tratamento alcalino seguido por calcinação para a remoção do direcionador orgânico, observou-se uma redução da acidez. Esse resultado pode ser atribuído à calcinação para a remoção do direcionador, pois pela análise de RMN constatou-se que houve um aumento do alumínio octaédrico (EFAL) indicando que ocorreu a desaluminização da rede. Como o TPD de n-propilamina mede a acidez de Brønsted, a remoção do Al da rede levou a uma redução da acidez.

Quando a zeólita NaY foi utilizada como material de partida na geração de mesoporos, a última etapa foi a de ultraestabilização da zeólita mesoporosa e que consistiu em uma troca iônica com sulfato de amônio seguida pela calcinação com vapor. Notou-se um aumento da acidez, apesar de também o teor de Al octaédrico ter

aumentado com a calcinação, porque o que prevaleceu nesta etapa foi a remoção significativa do teor de sódio com a troca iônica realizada previamente à calcinação, o que levou ao aumento da acidez de Brønsted.

Considerando a criação de mesoporos empregando-se a sequência de tratamento ácido, básico e ácido brando, o primeiro tratamento ácido realizado com H_4EDTA levou a um aumento da acidez em relação à amostra de partida NH_4Y em função da remoção do sódio pela troca iônica ocorrida neste processo ter sido mais significativa do que a remoção de alumínio. O alumínio tetraédrico aumentou significativamente após esta etapa por causa da hidratação ocorrida nos alumínios distorcidos da rede, permitindo, com isso, que fossem observados os reais teores de Al tetraédricos.

Após o tratamento com NaOH, houve uma redução expressiva da acidez, apesar de o teor de Al tetraédrico não ter se alterado. Mais uma vez, a explicação é o grande aumento no teor de Na trocado na zeólita em função da base utilizada ter sido o hidróxido de sódio.

O segundo tratamento ácido alcançou o seu objetivo de remover todo o Al presente fora da rede (o teor de Al octaédrico da amostra $NH_4Y100L_A1_100LNa_A2$ foi nulo). Porém, como este tratamento foi realizado com o Na_2H_2EDTA , o teor de sódio não se alterou, pois não houve troca iônica e, como o ácido em questão é fraco, não houve remoção do Al da rede, logo a acidez de Brønsted se manteve constante em relação à etapa anterior.

Por fim, quando foi realizada a ultraestabilização da zeólita mesoporosa empregando a sequência troca iônica com sulfato de amônio, calcinação a vapor e lavagem final, o que se observou foi um aumento da acidez em decorrência da redução do teor de sódio que foi mais significativo do que a redução dos alumínios tetraédricos ocorrida durante a calcinação a vapor.

Para as amostras que tiveram sua acidez medida após a lavagem (procedimento realizado para a realização do teste de estabilidade hidrotérmica) - $NaY_10\%100L_100LBCPrep4_NCN$, $USY_100LACP_100LBCP_N$ e $NH_4Y100L_A1_100LNa_A2_NCN$ – observam-se valores ainda maiores de acidez, em decorrência da redução ainda maior do teor de Na_2O . Tais medidas foram realizadas, pois tratam-se das zeólitas utilizadas na fabricação de catalisadores de FCC.

Fazendo uma análise da acidez das zeólitas usadas na incorporação dos catalisadores que foram avaliados para se comparar o efeito da rota de preparo sobre o desempenho catalítico, pode-se notar a seguinte ordem de acidez decrescente: USY_100LACP_100LBCP_N > NaY_10%100L_100LBCPrep4_NCN > NH₄Y100L_A1_100LNa_A2_NCN, sequência essa que está mais relacionada ao inverso do teor de Na₂O do que ao teor de Al tetraédrico. Esperar-se-ia que a conversão da carga nos catalisadores seguisse esta mesma ordem decrescente, no entanto, os catalisadores Cat_MesoUSYD e Cat_MesoNaYD apresentaram conversões semelhantes como será apresentado na Figura 4.46. Como a medida de acidez foi feita nas zeólitas virgens e não desativadas, acredita-se que a desativação tenha reduzido a acidez da zeólita USY_100LACP_100LBCP_N mais do que a da NaY_10%100L_100LBCPrep4_NCN levando a uma equiparação entre as amostras. Tal suposição pode ser considerada mais uma vantagem de se utilizar a NaY ao invés da USY como matéria prima para criar os mesoporos.

4.5 Preparo dos catalisadores

As zeólitas mesoporosas escolhidas para serem incorporadas aos catalisadores de FCC foram as representativas de cada método de criação de mesoporos testado, usando a condição padrão, além da zeólita mesoporosa trocada com 4 % (m/m) de RE₂O₃. Ou seja, da sequência de tratamentos ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico, selecionou-se tanto a zeólita mesoporosa obtida a partir da NaY quanto da USY. Também a zeólita com terras raras foi obtida pela troca iônica em uma zeólita mesoporosa oriunda desta sequência usando uma NaY. E da sequência de tratamentos ácido, básico e ácido fraco, a zeólita obtida a partir da NH₄Y seguindo a condição padrão foi selecionada.

A escolha das zeólitas mesoporosas foi primeiramente baseada na caracterização textural, onde a zeólita obtida a partir da NaY pela sequência de tratamento ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico apresentou a maior preservação do volume de microporos e elevado valor de volume de mesoporos quando obtida segundo a condição padrão.

Já a zeólita mesoporosa com terras raras foi selecionada para avaliar a influência

das terras raras na melhoria do desempenho catalítico quando se utiliza uma zeólita com mesoporos.

Ainda foram selecionadas as zeólitas obtidas a partir da USY seguindo a sequência de tratamentos ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico e a partir da sequência de tratamentos ácido, básico e ácido fraco, mesmo sem que estas zeólitas possuíssem altos valores de MiPV, para comparar se as propriedades avaliadas na zeólita pura podem ser utilizadas como parâmetro de seleção de amostras, dispensando a necessidade da avaliação catalítica. Vale ressaltar que, nas zeólitas de referência, nem sempre o teste de estabilidade hidrotérmica é suficiente para ser usado como fator de qualidade da zeólita, sendo necessário, na maioria das vezes, preparar o catalisador para se ter uma avaliação real da qualidade da zeólita.

Foram preparados dois conjuntos de catalisadores com o objetivo de avaliar o efeito da presença dos mesoporos nas diversas zeólitas Y sobre o rendimento a gasolina e LCO, que são os produtos de interesse, a conversão de fundos e a produção de coque. Todos os preparos de catalisadores foram realizados em batelada em escala de planta piloto.

No primeiro conjunto, catalisador contendo zeólita mesoporosa estabilizada com terras raras foi preparado e comparado com os preparados empregando-se uma zeólita tradicional (também contendo terras raras) com teores de zeólitas a iso-massa e iso-volume de microporos.

Já no segundo conjunto comparou-se os diferentes métodos testados no preparo dos mesoporos com catalisadores de referência. Cada conjunto será descrito em detalhes e seus resultados apresentados nas seções que se seguem.

4.5.1 Catalisadores preparados com zeólitas trocadas com terras raras

Três catalisadores foram preparados utilizando zeólitas com 4 % m/m de RE_2O_3 . Em um dos catalisadores, utilizou-se a zeólita mesoporosa NaY_10%100L_100LBCPrep1NRE4CN, e os outros dois utilizaram uma zeólita padrão, sem mesoporos contendo o mesmo teor nominal de terras raras, apenas mudando a formulação. As outras matérias-primas utilizadas foram as mesmas em todos os

catalisadores deste conjunto.

Um dos catalisadores de referência foi preparado utilizando a zeólita padrão com terras raras na mesma quantidade em massa da zeólita mesoporosa, ou a “iso-massa” (com 30 % m/m de zeólita). Já no outro, a dosagem de zeólita padrão com terras raras foi tal para permitir que o volume de microporos do catalisador de referência fosse igual ao do catalisador com a zeólita mesoporosa, ou a “iso-MiPV”. Neste caso, a zeólita com mesoporos foi dosada na quantidade de 30 % m/m e a de referência, com 24 % m/m. Para compensar a menor dosagem de zeólita (menos fase ativa), foi adicionada uma quantidade extra de matriz ativa na composição.

A zeólita mesoporosa de teor nominal de 12 % m/m de RE_2O_3 preparada em planta piloto NaY_10%100L_100LBCPrep2NRE12CN não foi utilizada no preparo de catalisador de FCC em função do baixo teor real de terras raras alcançado (apenas 9,1 % m/m de RE_2O_3). Como a zeólita de referência continha 14,3 % m/m de RE_2O_3 , não seria possível avaliar o efeito da presença de mesoporos, pois o efeito da diferença do teor de terras raras se sobreporia.

Os catalisadores foram caracterizados quanto às suas propriedades texturais e tamanho de célula unitária (TCU) e estão apresentados na Tabela 4.38. Notou-se que o catalisador de referência Cat_isoMiPVRE4Y apresentou um volume de microporos (MiPV) superior ao desejado, não atendendo ao objetivo de ter o mesmo valor de MiPV do Cat_MesoRE4Y. Desse conjunto, o Cat_MesoRE4Y teve o maior valor de área externa (MSA), o menor valor de MiPV e o menor TCU em função do processo de desaluminização que a zeólita sofreu para criar os mesoporos.

O catalisador de referência Cat_isoMiPVRE4Y apresentou valores de área específica e de volume de microporos menores do que os do Cat_isomassaRE4Y devido ao menor teor de zeólita dosado na sua composição.

Tabela 4.38 – Resultados de análise textural e de tamanho de célula unitária dos catalisadores preparados com terras raras.

Catalisador	Zeólita	SA (m²/g)	MiPV (cm³/g)	MSA (m²/g)	TCU (nm)
Cat_MesoRE4Y	NaY_10%100L_100L BCPrep1NRE4CN	288	0,055	169	2,450
Cat_isomassaRE4Y	REUSY4	313	0,076	151	2,463
Cat_isoMiPVRE4Y	REUSY4	287	0,061	158	2,463

Os resultados de composição química deste conjunto de catalisadores são apresentados na Tabela 4.39. Os catalisadores que tiveram a mesma quantidade em massa de zeólita dosada (Cat_MesoRE4Y e Cat_isomassaRE4Y) apresentaram composições químicas similares, enquanto que o catalisador Cat_isoMiPVRE4Y apresentou um menor teor de terras raras em função da redução da massa de zeólita adicionada a este catalisador.

Tabela 4.39 – Composição química dos catalisadores com terras raras medida por FRX.

Catalisador	Zeólita	SiO₂ (% m/m)	Al₂O₃ (% m/m)	RE₂O₃ (% m/m)	P₂O₅ (% m/m)	Na₂O (% m/m)	Fe₂O₃ (% m/m)	TiO₂ (% m/m)
Cat_MesoRE4Y	NaY_10%100L_100L BCPrep1NRE4CN	41,9	54,8	1,4	0,4	0,4	0,6	0,3
Cat_isomassaRE4Y	REUSY4	38,8	58,4	1,3	0,1	0,5	0,6	0,3
Cat_isoMiPVRE4Y	REUSY4	35,8	61,5	1,0	0,1	0,5	0,6	0,4

4.5.1.1 Desativação dos catalisadores

Os catalisadores contendo zeólitas com terras raras foram desativados para posterior avaliação catalítica. As caracterizações texturais e as respectivas retenções calculadas em relação ao catalisador virgem são apresentadas na Tabela 4.40.

Com a desativação, não foi mais possível notar uma maior área externa (MSA) para o catalisador com a zeólita mesoporosa (Cat_MesoRE4YD), cuja retenção de MSA foi inferior à dos demais.

Em relação ao volume de microporos (MiPV), os catalisadores Cat_MesoRE4YD e Cat_isoMiPVRE4YD apresentaram os mesmos valores conforme esperado, e o Cat_isomassaRE4YD foi o que apresentou o maior valor de MiPV mantendo esta característica após a desativação. Além disso, as retenções de MiPV e SA foram similares entre os catalisadores, indicando estabilidades hidrotérmicas similares.

Tabela 4.40 – Resultados de análise textural dos catalisadores preparados com zeólitas contendo terras raras após a desativação.

Catalisador	Zeólita	SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MSA (m ² /g)	Retenção		
					SA (%)	MiPV (%)	MSA (%)
Cat_MesoRE4YD	NaY_10%100L_100L BCPrep1NRE4CN	170	0,026	112	59	47	66
Cat_isomassaRE4YD	REUSY4	183	0,035	109	58	46	72
Cat_isoMiPVRE4YD	REUSY4	171	0,026	114	60	43	72

4.5.2 Catalisadores preparados com zeólitas mesoporosas obtidas por diferentes métodos de pós-tratamentos

No terceiro conjunto de catalisadores, foram preparados cinco catalisadores de FCC com as seguintes zeólitas:

- NaY_10%100L_100LBCPrep4_NCN: zeólita mesoporosa obtida a partir da NaY pela sequência de tratamentos ácido e básico em presença de direcionador orgânico (Seção 4.2.2.2);
- USY_100LACP_100LBCP_N: zeólita mesoporosa obtida a partir da USY pela sequência de tratamentos ácido e básico em presença de direcionador orgânico (Seção 4.2.1.2);
- NH₄Y100L_A1_100LNa_A2_NCN: zeólita mesoporosa obtida a partir da NH₄Y via sequência de tratamento ácido, alcalino e ácido fraco (Seção 4.3);
- USYN: zeólita de referência sem mesoporos.

Em todos os catalisadores preparados com as diferentes zeólitas mesoporosas, usou-se 30 % m/m de zeólita. Dois catalisadores foram feitos com a zeólita de referência USYN, sendo um com 30 % m/m de zeólita, ou seja, a “iso-massa” e o outro com 23 % m/m. Este último recebeu uma menor quantidade de zeólita para que seu volume de microporos fosse idêntico ao do catalisador preparado com a amostra NaY_10%100L_100LBCPrep4_NCN (“iso-MiPV”) e, neste caso, mais matriz foi utilizada em substituição à zeólita.

A Tabela 4.41 apresenta os valores das propriedades texturais e do tamanho de célula unitária (TCU) dos catalisadores. Em relação aos catalisadores preparados com as zeólitas mesoporosas, o catalisador Cat_MesoNaY, preparado com a zeólita NaY_10%100L_100LBCPrep4_NCN, foi o que apresentou o maior volume de microporos (MiPV), de acordo com o observado na zeólita pura. Porém, a maior área externa (MSA) foi obtida para o catalisador que utilizou a zeólita USY_100LACP_100LBCP_N, apesar de a zeólita NaY_10%100L_100LBCPrep4_NC ter um maior volume de mesoporos (MePV) do que a USY_100LACP_100LBCP, o que acabou não se traduzindo em maior área externa (MSA) após a incorporação no catalisador. Ressalta-se que a área externa medida no catalisador é composta pelas áreas externas da zeólita e da matriz alumina, por isso não há uma correlação direta entre os valores de MSA do catalisador e do MePV

da zeólita. Diferentemente é o volume de microporos (MiPV), cujo valor medido no catalisador é diretamente proporcional à quantidade de zeólita dosada na formulação e o valor do MiPV da zeólita pura.

Tabela 4.41 – Análise textural e tamanho de célula unitária dos catalisadores de referência e dos preparados com zeólitas mesoporosas obtidas pelas sequências de tratamentos ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico e ácido, básico e ácido fraco.

Catalisador	Zeólita	SA (m²/g)	MiPV (cm³/g)	MSA (m²/g)	TCU (nm)
Cat_MesoNaY	NaY_10%100L_100LBC Prep4_NCN	286	0,053	171	2,439
Cat_MesoUSY	USY_100LACP_100LBC P_N	296	0,048	192	2,441
Cat_MesoNH ₄ Y	NH ₄ Y100I_A1_100LNa_ A2_NCN	259	0,038	177	2,443
Cat_Reflsomassa	USYN	326	0,076	164	2,458
Cat_ReflsoMiPV	USYN	296	0,059	169	2,458

Já o catalisador Cat_MesoNH₄Y foi o que apresentou o menor valor de MiPV para valores similares de MSA, coerente com a zeólita pura. Este menor valor de MiPV foi decorrente do processo de criação dos mesoporos utilizado na zeólita NH₄Y100I_A1_100LNa_A2_NCN (sequência de tratamento ácido, básico e ácido fraco).

Em termos de desaluminização, as três zeólitas tiveram níveis similares, uma vez que os valores de tamanho de célula unitária medidos nos catalisadores são equivalentes, considerando-se o erro experimental da análise ($\pm 0,002$ nm).

O catalisador preparado com a zeólita de referência Cat_Reflsomassa apresentou o maior valor de MiPV e o menor de MSA do conjunto. Já o catalisador Cat_ReflsoMiPV

apresentou o valor do volume de microporos superior ao do Cat_MesoNaY quando, na realidade, foi planejado para ser igual. Além disso, a área externa deste último catalisador, que deveria ser maior do que a do Cat_ReflsoMiPV, permaneceu igual, não mostrando vantagem em termos de propriedades texturais a presença da zeólita mesoporosa no catalisador virgem.

A Tabela 4.42 apresenta os resultados de composição química medida por FRX dos catalisadores que apresentaram teores reais semelhantes aos teóricos. Apenas o catalisador Cat_ReflsoMiPV apresentou uma composição diferente dos demais, já esperada, pois a formulação preparada neste caso continha menos zeólita e mais alumina.

Tabela 4.42 – Composição química dos catalisadores de referência e dos preparados com zeólitas mesoporosas obtidas pelas seqüências de tratamentos ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico e ácido, básico e ácido fraco.

Catalisador	Zeólita	SiO₂ (% m/m)	Al₂O₃ (% m/m)	RE₂O₃ (% m/m)	P₂O₅ (% m/m)	Na₂O (% m/m)	Fe₂O₃ (% m/m)	TiO₂ (% m/m)
Cat_MesoNaY	NaY_10%100L_100 LBCPrep4_NCN	42,6	55,7	0,0	0,1	0,5	0,6	0,4
Cat_MesoUSY	USY_100LACP_100 LBCP_N	41,9	56,4	0,3	0,1	0,4	0,6	0,3
Cat_MesoNH ₄ Y	NH ₄ Y100L_A1_100L Na_A2_NCN	41,9	56,2	0,2	0,1	0,6	0,6	0,3
Cat_Reflsomassa	USYN	40,0	58,3	0,1	0,1	0,6	0,5	0,3
Cat_ReflsoMiPV	USYN	37,3	60,9	0,1	0,1	0,5	0,6	0,4

4.5.2.1 Desativação dos catalisadores

Os catalisadores foram calcinados a vapor em condições severas para posteriormente serem avaliados em ACE. Os resultados das caracterizações texturais foram obtidas da fisissorção de N₂ e são apresentadas na Tabela 4.43, juntamente com os valores calculados, em relação ao catalisador virgem, das retenções de cada propriedade.

Após a etapa de desativação observou-se um perfil dos catalisadores em relação às propriedades texturais semelhante ao dos catalisadores virgens, ou seja, os valores das propriedades texturais diminuíram em todos os catalisadores, mantendo a mesma ordem se fosse feita uma classificação entre eles. Vale ressaltar que o catalisador desativado Cat_MesoNaYD apresentou a menor área externa do conjunto em função de ter a menor retenção de MSA, resultado que não era esperado considerando as retenções das zeólitas mesoporosas puras geradas a partir da NaY.

O catalisador Cat_ReflsoMiPVD apresentou um valor maior de volume de microporos do que o Cat_MesoNaYD, mesmo após a desativação, o que não atendeu ao objetivo de se ter dois catalisadores com o mesmo valor de volume de microporos, diferenciando-se apenas pela área externa, para que o teste catalítico pudesse averiguar o efeito dos mesoporos na zeólita sobre o desempenho do catalisador.

Tabela 4.43 – Análise textural dos catalisadores de referência e dos feitos com zeólitas mesoporosas obtidas pelas sequências de tratamentos ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico e ácido, básico e ácido fraco após a desativação.

Catalisador	Zeólita	SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MSA (m ² /g)	Retenção		
					SA (%)	MiPV (%)	MSA (%)
Cat_MesoNaYD	NaY_10%100L_100LBCPre p4_NCN	137	0,021	93	48	40	54
Cat_MesoUSYD	USY_100LACP_100LBCP_ N	155	0,020	112	52	42	58
Cat_MesoNH ₄ YD	NH ₄ Y100L_A1_100LNa_A2 _NCN	140	0,016	106	54	43	60
Cat_ReflsomassaD	USYN	171	0,056	110	52	73	67
Cat_ReflsoMiPVD	USYN	171	0,029	111	58	49	66

4.6 Avaliação catalítica

Os catalisadores de FCC e algumas zeólitas mesoporosas selecionadas foram avaliadas quanto ao seu desempenho catalítico nas reações de craqueamento. As zeólitas foram testadas em leito fixo (unidade MAT) e os catalisadores em leito fluido (unidade ACE) como descritos nesta Seção.

4.6.1 Avaliação em leito fixo (MAT)

4.6.1.1 Misturas físicas do catalisador de equilíbrio (Ecat) com zeólitas virgens

O desempenho catalítico das zeólitas mesoporosas virgens misturadas fisicamente com um catalisador de equilíbrio (Ecat) foi avaliado. Misturou-se 10 % m/m de zeólita com o Ecat. O Ecat puro foi testado no mesmo conjunto como uma das referências. A outra referência é a mistura física do Ecat com a zeólita sem mesoporos (USYN). Os gráficos da conversão em função da razão catalisador/óleo (CTO), do coque, gasolina, óleo leve de craqueamento (LCO) e fundos em função da conversão das zeólitas virgens estão apresentados nas Figuras 4.29 a 4.33, respectivamente. As Tabelas de rendimentos a CTO constante, a conversão constante e a coque constante são apresentadas no Apêndice VIII. Nestas Tabelas são apresentadas as seletividades a gás combustível, GLP e propeno.

Comparando-se as zeólitas mesoporosas virgens misturadas ao catalisador de equilíbrio (Ecat) com as referências, que são o Ecat puro e a mistura da zeólita de referência virgem USYN com o Ecat, pode-se dizer que:

- O Ecat puro apresentou um desempenho catalítico inferior a qualquer outro sistema testado pelo fato de ter um menor teor da fase ativa do catalisador de FCC, a zeólita;
- As zeólitas mesoporosas virgens misturadas ao Ecat tiveram uma conversão maior ou igual à zeólita de referência misturada ao Ecat a CTO constante;
- Em termos de seletividade a conversão constante observou-se, para as zeólitas mesoporosas, uma menor ou igual seletividade a coque, gasolina e LCO e uma maior ou igual seletividade a fundos, gás combustível, GLP e propeno.

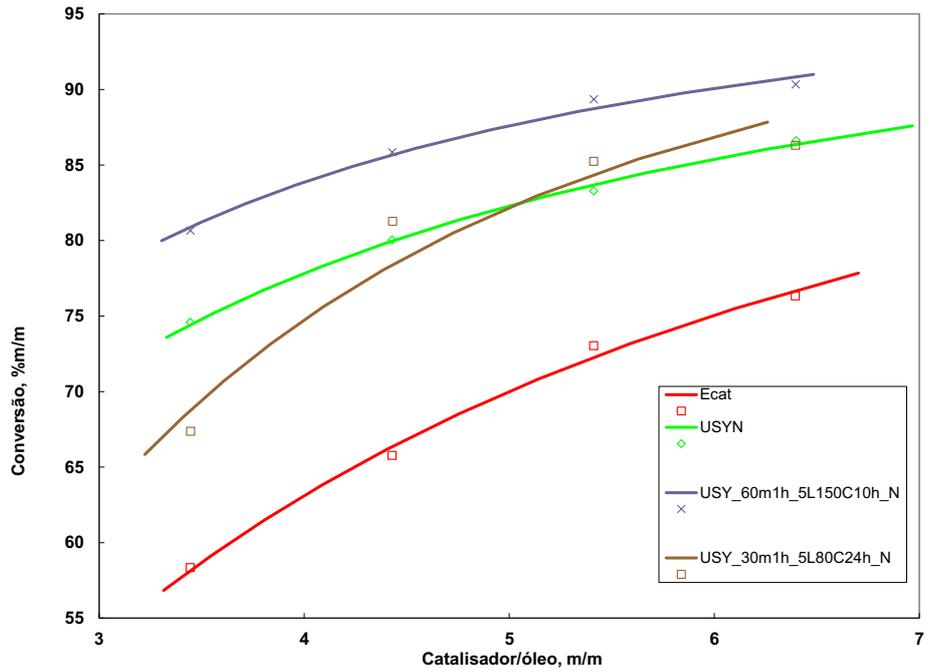


Figura 4.29: Conversão em função da CTO para as zeólitas virgens.

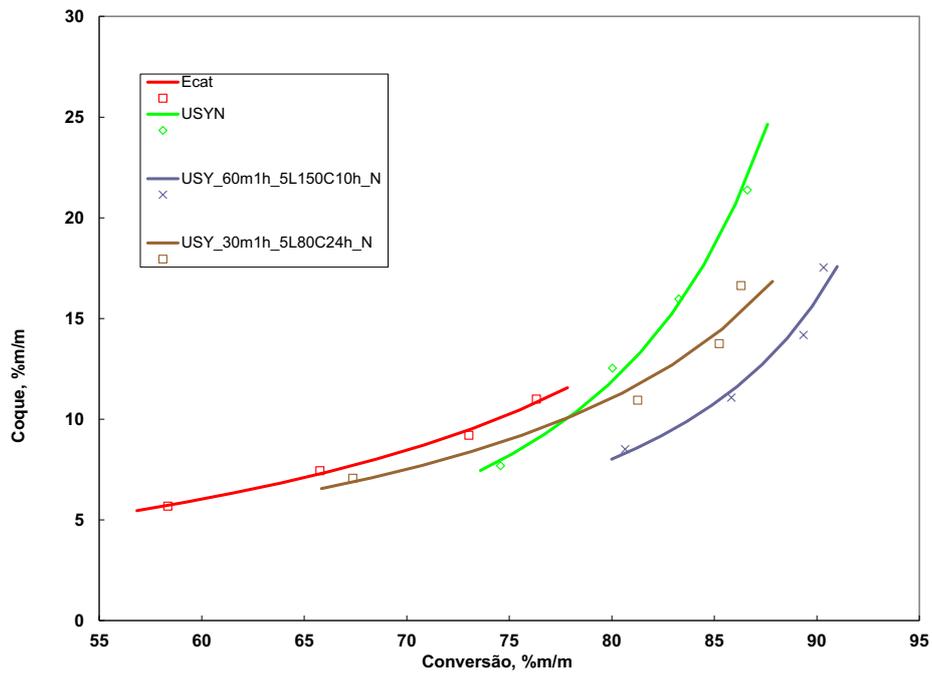


Figura 4.30: Coque em função da conversão para as zeólitas virgens.

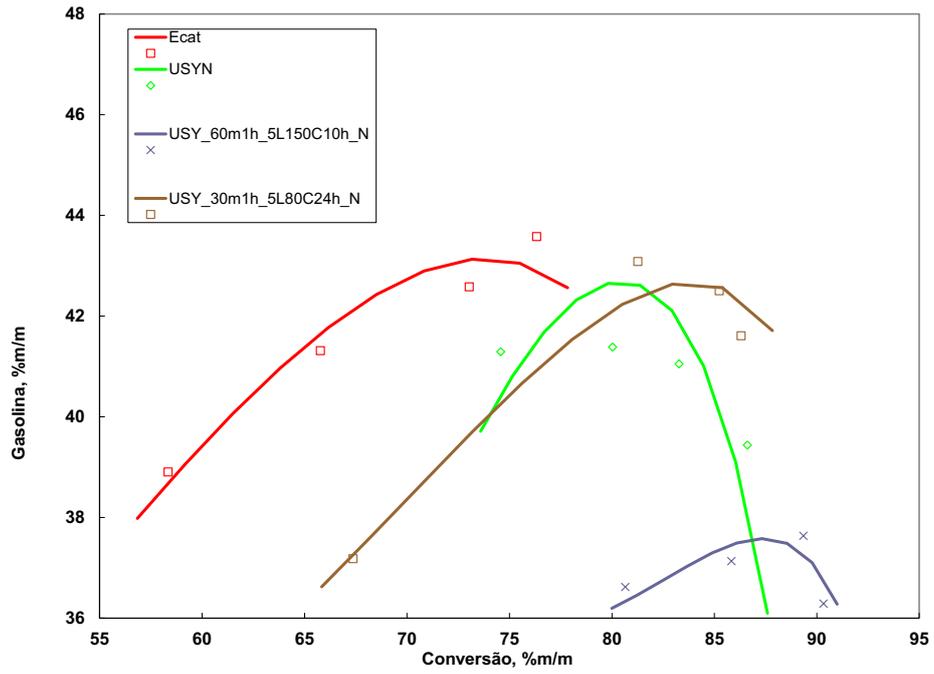


Figura 4.31: Gasolina em função da conversão para as zeólitas virgens.

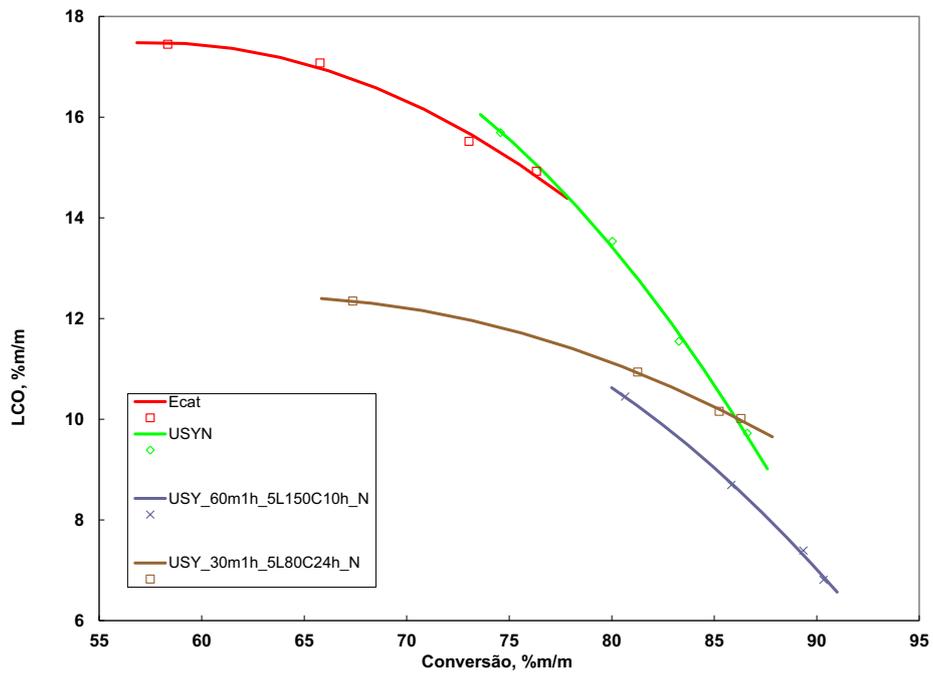


Figura 4.32: LCO em função da conversão para as zeólitas virgens.

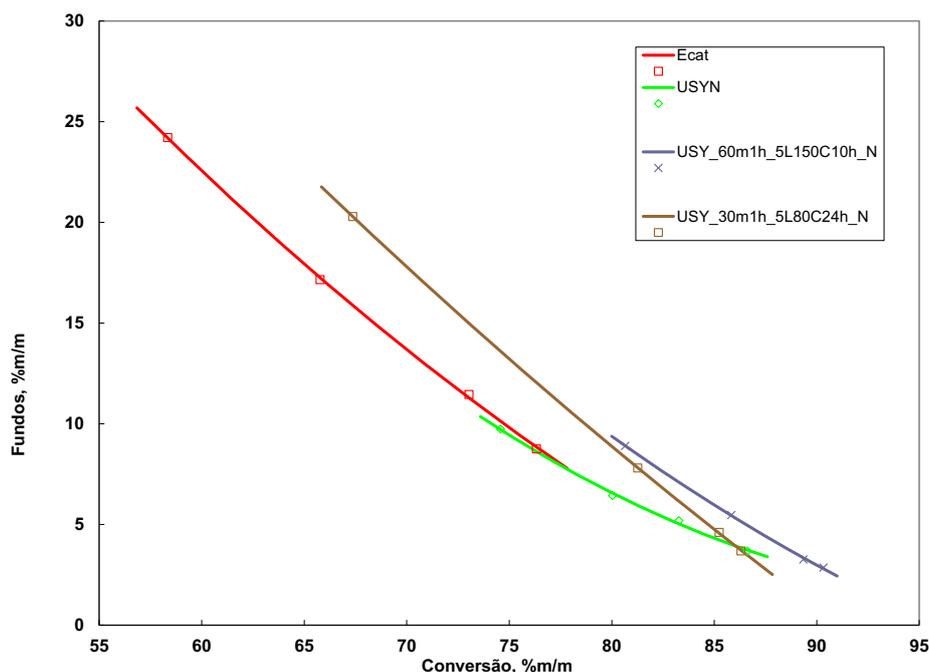


Figura 4.33: Fundos em função da conversão para as zeólitas virgens.

Os mesoporos criados foram capazes de aumentar a conversão da carga empregada na avaliação catalítica, mesmo tendo as zeólitas mesoporosas sintetizadas apresentado um valor menor de MiPV. O menor valor de MiPV indica, indiretamente, um menor número de sítios ácidos presentes na zeólitas mesoporosas. Entretanto, o aumento da conversão não foi em função do aumento dos produtos desejados, gasolina e LCO, mas sim pelo aumento da produção de gás combustível e GLP e a redução do coque. O ponto positivo foi o aumento observado na formação de propeno para uma das zeólitas (USY_60m1h_5L150C10h_N), já que esse composto possui um elevado valor agregado devido à sua elevada demanda pela indústria petroquímica. Outro fato observado foi que a zeólita USY_60m1h_5L150C10h_N apresentou uma maior conversão e menor produção de coque do que a USY_30m1h_5L80C24h_N, pois os volumes de mesoporos dessas zeólitas diferiram entre si. A amostra USY_60m1h_5L150C10h_N apresentou um MePV de 0,215 cm³/g, enquanto a zeólita USY_30m1h_5L80C24h_N, 0,175 cm³/g. Apesar do menor volume de microporos obtido pela zeólita USY_60m1h_5L150C10h_N (0,177 cm³/g), a diferença no MePV foi suficiente para observarmos benefícios em relação à zeólita de referência USYN e a USY_30m1h_5L80C24h_N (esta apresentou um MiPV de 0,187 cm³/g), justificando a maior conversão e menor coque.

Cabe ressaltar que o perfil de distribuição dos produtos obtido quando uma zeólita virgem é empregada é completamente distinto do obtido quando a mesma zeólita desativada é avaliada. O último caso retrata melhor a distribuição de produtos observada na unidade industrial de FCC. Porém, o teste com a zeólita virgem foi realizado para se estimar o potencial da aplicação dos mesoporos na zeólita Y. O que se notou foi que este potencial existe, pois foi obtida uma redução do coque neste caso, levando a um aumento da conversão, apesar de não ter havido incrementos com relação à formação de gasolina e de LCO. É importante ressaltar que o benefício do aumento da conversão foi observado mesmo com um menor número de sítios ácidos na zeólita, então, sendo possível melhorar esta questão, espera-se que se alcance os benefícios desejados com a criação dos mesoporos.

4.6.1.2 Misturas físicas do catalisador de equilíbrio (Ecat) com zeólitas desativadas

Previamente à realização da mistura física, todas as zeólitas utilizadas no teste catalítico descrito na Seção 4.6.1.1 foram desativadas em leito fixo da mesma maneira que descrita nos testes de avaliação da estabilidade hidrotérmica da zeólita pura. As proporções mássicas das misturas de zeólita desativada e catalisador de equilíbrio foram as mesmas. As Figuras 4.34 a 4.38 mostram a conversão em função da CTO, as seletividades do coque, gasolina, LCO e fundos em função da conversão, respectivamente. As Tabelas de rendimentos a CTO constante, a conversão constante e a coque constante estão mostradas no Apêndice VIII. Nestas Tabelas são apresentadas as seletividades a gás combustível, GLP e propeno.

Quando as zeólitas foram desativadas previamente à realização da mistura física com o Ecat e foram avaliadas cataliticamente, um comportamento diferente foi observado de quando as zeólitas virgens foram utilizadas, como descrito a seguir:

- O Ecat teve uma menor conversão do que as demais amostras, entretanto, as seletividades a conversão constante a gasolina, LCO e fundos foram iguais as dos sistemas com as zeólitas mesoporosas desativadas. Apenas a seletividade a coque foi maior para o Ecat;
- Para as zeólitas mesoporosas desativadas, quando comparadas à zeólita de referência desativada (USYND), notou-se que as seletividades a gasolina, fundos e gás combustível ficaram iguais a conversão constante. A seletividade a coque foi maior e a LCO foi menor ou igual. Já as seletividades a GLP e

propeno a conversão constante e a conversão a CTO constante foram menores do que a da zeólita de referência desativada.

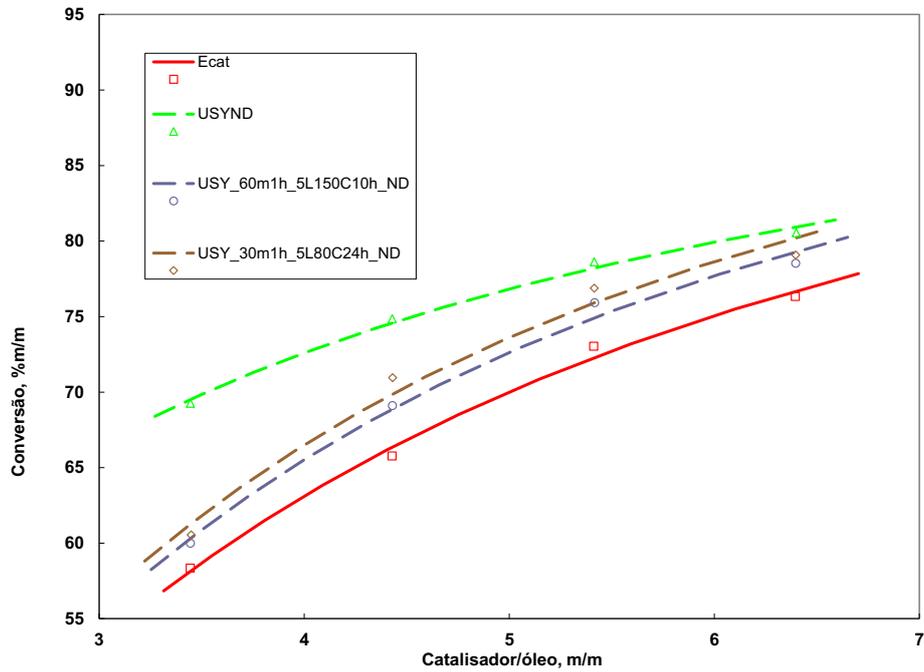


Figura 4.34: Conversão em função da CTO para as zeólitas desativadas.

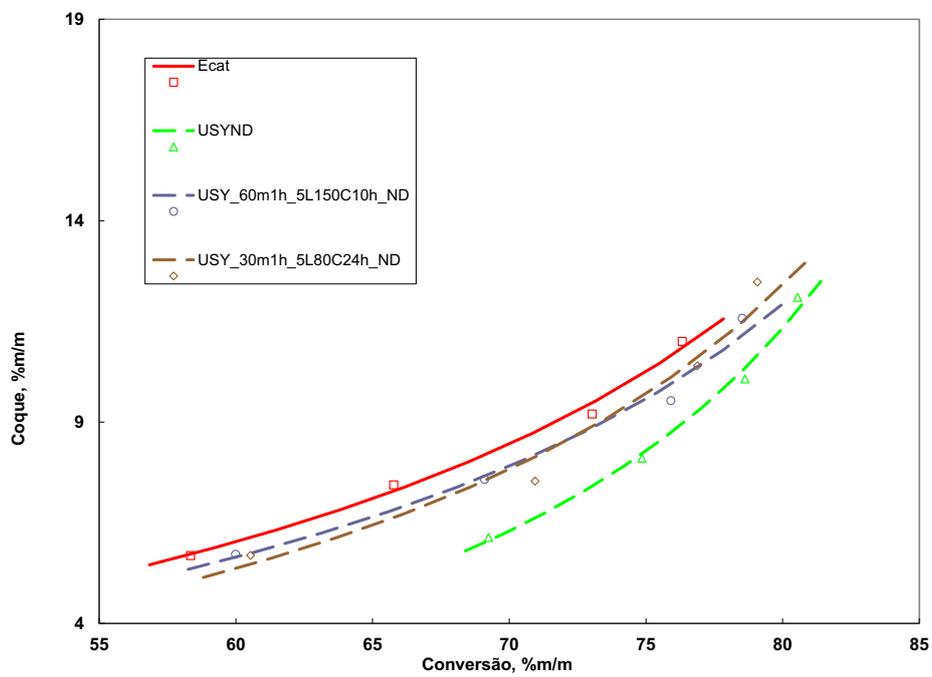


Figura 4.35: Coque em função da conversão para as zeólitas desativadas.

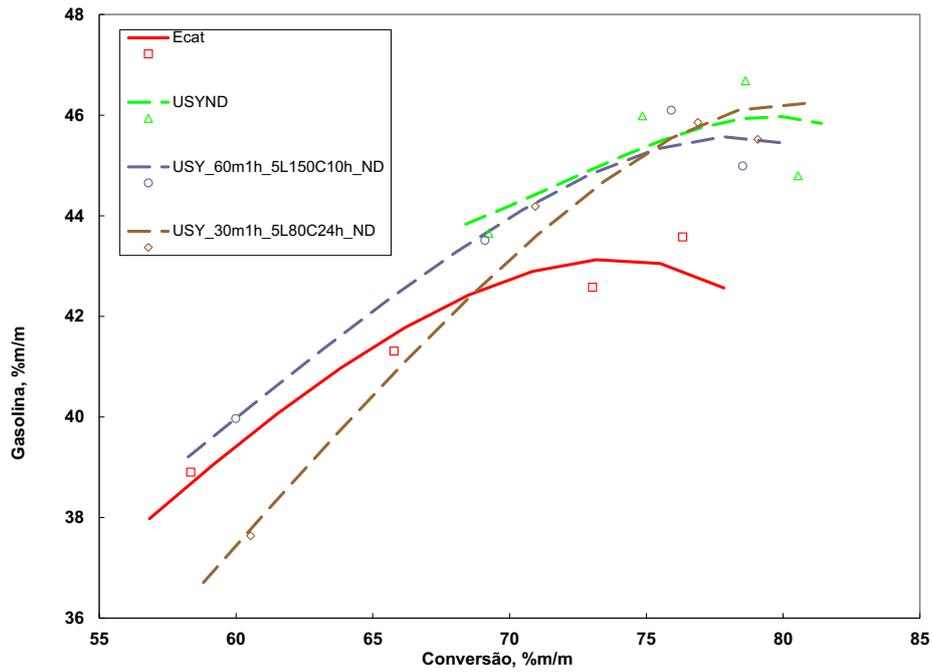


Figura 4.36: Gasolina em função da conversão para as zeólitas desativadas.

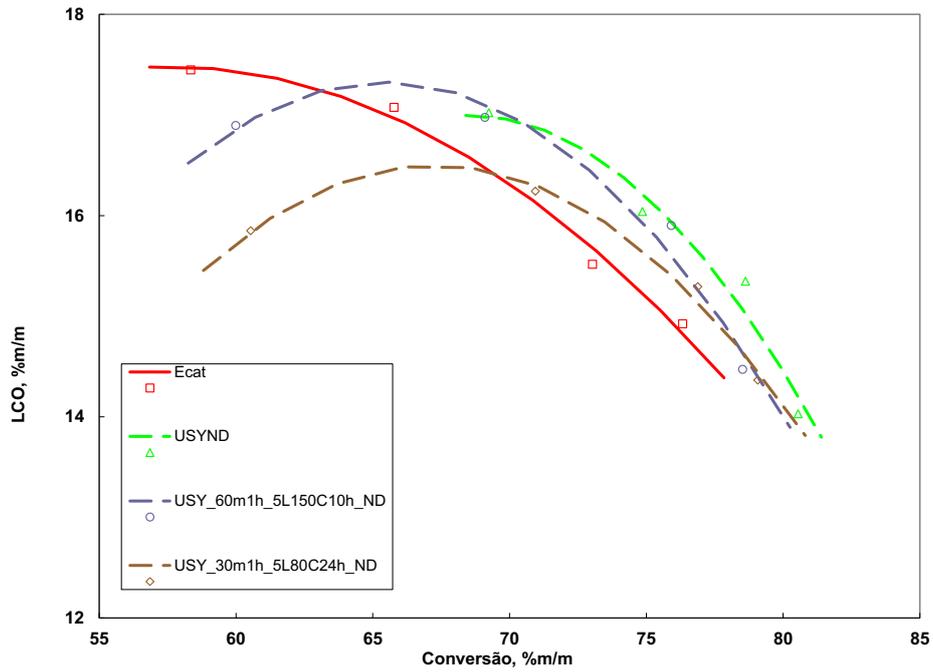


Figura 4.37: LCO em função da conversão para as zeólitas desativadas.

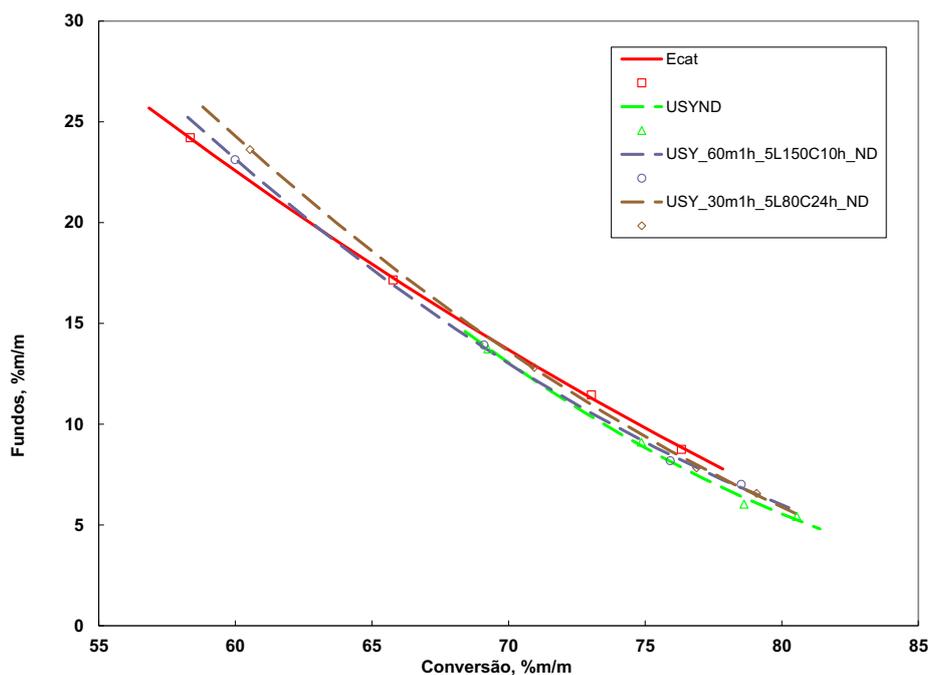


Figura 4.38: Fundos em função da conversão para as zeólitas desativadas.

Quando as zeólitas mesoporosas desativadas foram empregadas na avaliação em leito fixo observou-se, em relação à zeólita de referência, uma redução na conversão e as zeólitas mesoporosas foram similares entre si, pois, após a desativação, as propriedades texturais das amostras foram semelhantes. O comportamento apresentado pelas zeólitas mesoporosas pode ser entendido devido à redução da atividade catalítica após a etapa de desativação, já que este procedimento conduziu à destruição parcial dos microporos (as retenções dos volumes de microporos dessas zeólitas mesoporosas foram em torno de 70 % - Tabela 4.6), reduzindo ainda mais os sítios ácidos. Outro fato que pode explicar a menor conversão das zeólitas mesoporosas é a presença da MCM-41 na superfície da zeólita Y constatada por MET mesmo após a desativação da amostra. A zeólita MCM-41 por ser um material mesoporoso rico em Si possui uma menor atividade no craqueamento catalítico do que a zeólita Y [87]. Assim, a presença de MCM-41 na superfície também contribuiu para a redução da conversão. Possivelmente parte do aumento do volume de mesoporos obtido com a sequência de tratamentos ácido e alcalino está associado à presença da MCM-41 na superfície e não somente à presença dos mesoporos intracristalinos. Logo, com a menor atividade do sistema hierárquico, os benefícios esperados de aumento da acessibilidade devido à criação dos mesoporos não puderam ser observados. O impacto negativo da redução dos microporos durante o

processo de geração dos mesoporos somado à perda de microporos decorrente da etapa de desativação foi superior ao potencial benefício apresentado pelos mesoporos criados nas respectivas zeólitas virgens.

Sendo assim, para a carga utilizada no teste em leito fixo e para a mistura física da zeólita com Ecat não foi possível notar melhora no sistema catalítico com a criação dos mesoporos na zeólita Y. Assim como no caso das zeólitas virgens, o LCO foi inferior à referência com zeólita. Já a gasolina apresentou uma seletividade semelhante à referência com o uso da zeólita desativada. Porém, neste caso, a conversão foi menor com um maior coque.

Etim et al. [51] também observaram uma queda da conversão ao realizar a avaliação catalítica em leito fixo (MAT), porém, diferentemente do que foi obtido nesta tese, observaram incrementos nas seletividades a gasolina e LCO e redução do coque. Os autores relacionaram os resultados por ele obtidos ao efeito do diâmetro de poros, uma vez que a acidez das zeólitas mesoporosas foi similares à de referência. Entretanto, nas amostras aqui avaliadas, a referência USYND apresentou um diâmetro de poros superior ao das zeólitas mesoporosas (127 Å versus 106 e 109 Å) e um menor volume de mesoporos.

4.6.2 Avaliação em leito fluido (ACE)

4.6.2.1 Avaliação dos catalisadores contendo as zeólitas com 4 % m/m de RE₂O₃

O catalisador preparado com a zeólita mesoporosa contendo terras raras foi avaliado em ACE e comparado com os catalisadores de referência, também feitos com uma zeólita de referência que possuía o mesmo teor de terras raras (4 % m/m de RE₂O₃), para se verificar a efetividade dos mesoporos no craqueamento catalítico. As curvas da conversão em função da razão catalisador/óleo (CTO) e das seletividades a coque, gasolina, LCO e fundos em função da conversão são apresentadas nas Figuras 4.39 a 4.43. No Apêndice IX, são apresentadas as Tabelas oriundas da avaliação catalítica com as seletividades expressas em função da conversão, CTO e coque constantes. Nestas Tabelas são apresentadas as seletividades a gás combustível, GLP e propeno.

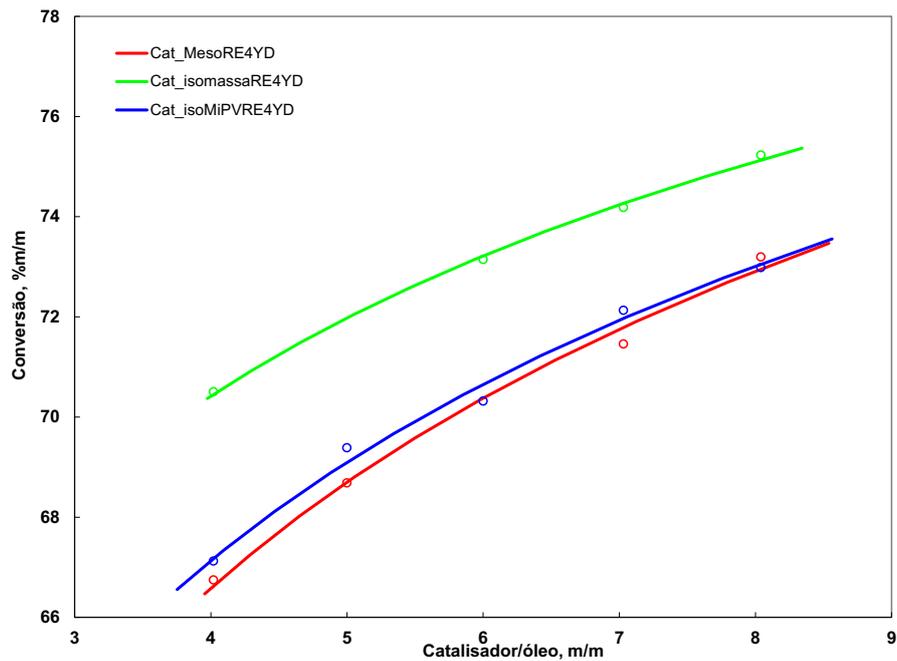


Figura 4.39: Conversão em função da CTO para os catalisadores desativados preparados com o teor de 4 % m/m de RE_2O_3 nas zeólitas.

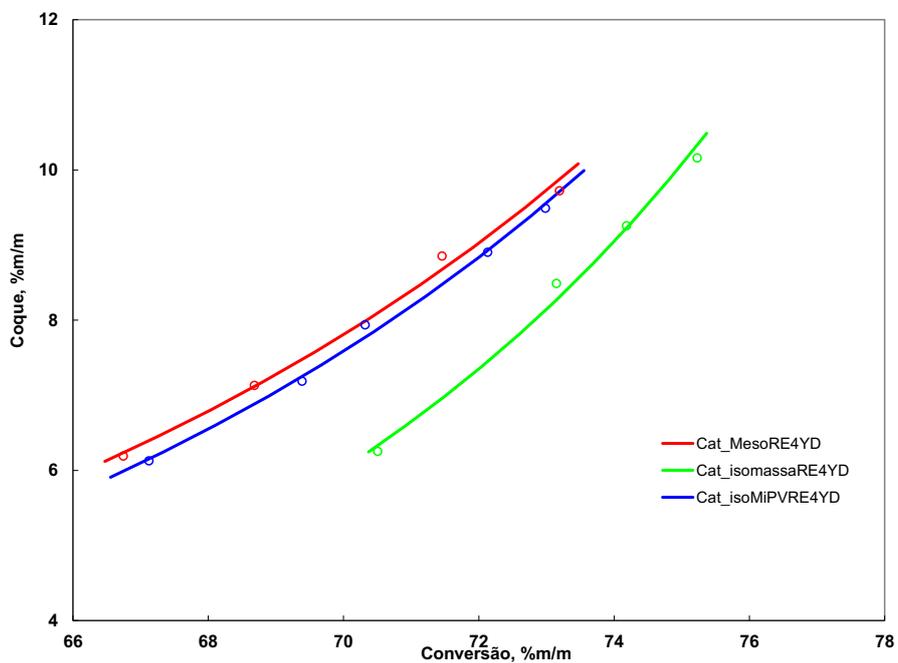


Figura 4.40: Coque em função da conversão para os catalisadores desativados preparados com o teor de 4 % m/m de RE_2O_3 nas zeólitas.

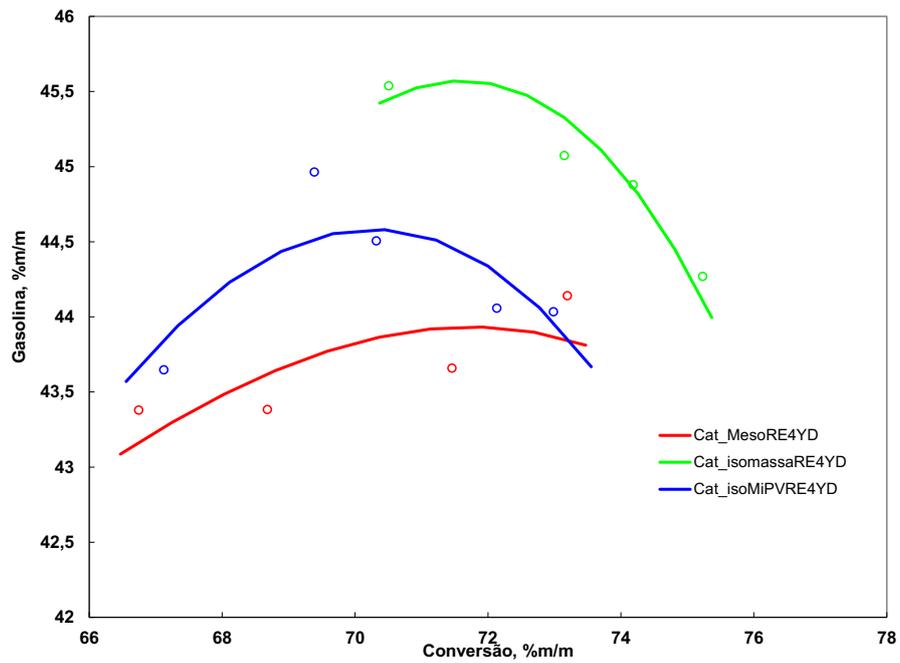


Figura 4.41: Gasolina em função da conversão para os catalisadores desativados preparados com o teor de 4 % m/m de RE_2O_3 nas zeólitas.

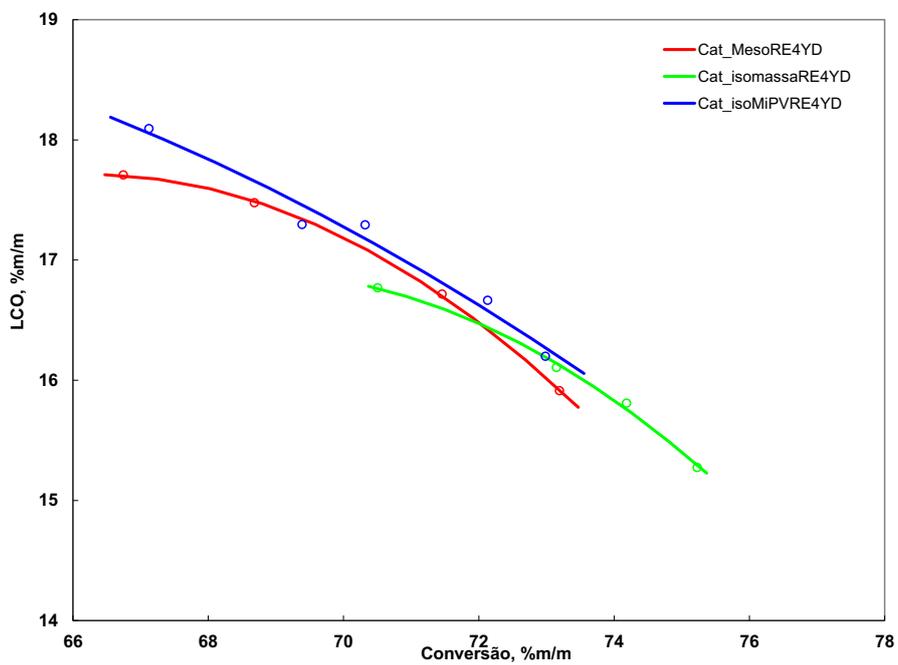


Figura 4.42: LCO em função da conversão para os catalisadores desativados preparados com o teor de 4 % m/m de RE_2O_3 nas zeólitas.

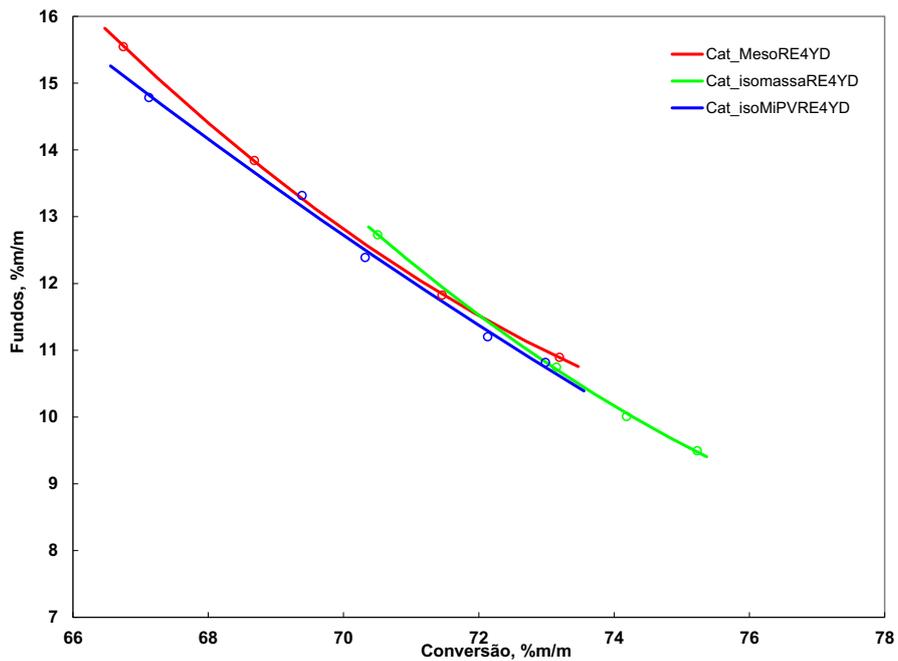


Figura 4.43: Fundos em função da conversão para os catalisadores desativados preparados com o teor de 4 % m/m de RE_2O_3 nas zeólitas.

Os principais produtos do craqueamento catalítico (gasolina e LCO) foram analisados por cromatografia em fase gasosa a fim de se aferir o número de octanagem (MON) e o índice de cetano (IC) como parâmetros de qualidade da nafta craqueada (produto que entra no pool de gasolina) e LCO (utilizado para compor o pool de diesel), respectivamente. A curva de MON em função da conversão está apresentada na Figura 4.44 e a do índice de cetano, na Figura 4.45.

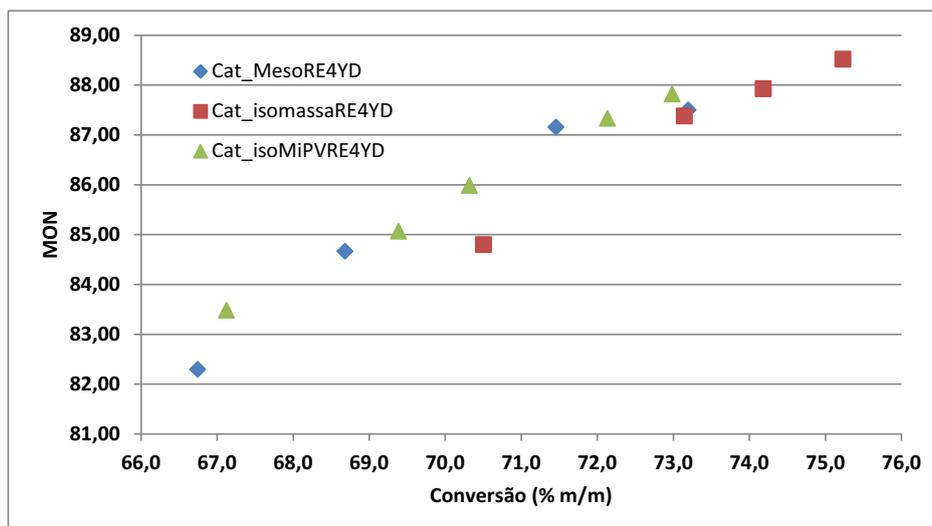


Figura 4.44: MON da nafta craqueada em função da conversão para os catalisadores desativados preparados com zeólitas contendo 4 % m/m de RE₂O₃.

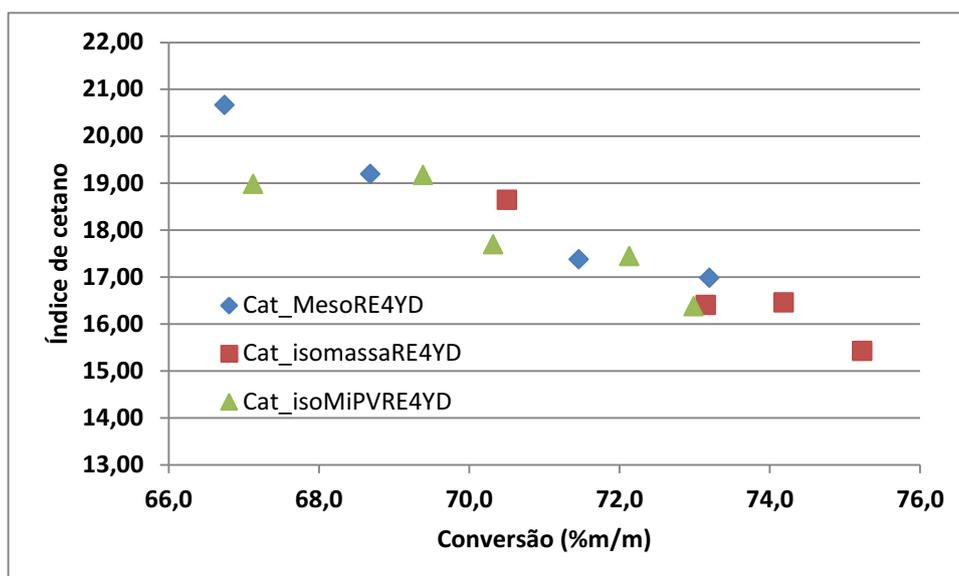


Figura 4.45: Índice de cetano do LCO em função da conversão para os catalisadores desativados preparados com zeólitas contendo 4 % m/m de RE₂O₃.

Comparando-se o par Cat_MesoRE4Y (catalisador com a zeólita mesoporosa) com o Cat_isomassaRE4Y (catalisador com a mesma formulação), observou-se o seguinte perfil de desempenho do Cat_MesoRE4Y em relação à referência:

- A conversão para a razão catalisador/óleo constante foi inferior à do catalisador de referência (catalisador de mesma formulação apenas diferenciado pela zeólita incorporada a qual não continha os mesoporos);

- A seletividade a coque à conversão constante aumentou;
- As seletividades a gasolina e gás combustível diminuíram, mantendo a conversão constante;
- As conversões a LCO, fundos e GLP mantiveram-se iguais à conversão constante;
- O propeno aumentou em relação à referência quando se comparou a conversão constante.

Quando se comparam os catalisadores de mesma formulação, ou seja, mesmo teor de zeólita, um desempenho inferior foi observado para o catalisador contendo a zeólita com mesoporos na sua formulação. Mesmo adicionando terras raras à zeólita, não foi possível compensar a perda de microporos que ocorreu durante as etapas de criação dos mesoporos. O menor volume de microporos na zeólita mesoporosa e a presença da MCM-41 na superfície da zeólita mesoporosa foram os responsáveis pela perda de atividade, maior formação de coque e menor seletividade a gasolina sendo este um comportamento oposto ao reportado na literatura [14].

Como um resultado semelhante de perda de atividade também foi observado anteriormente na avaliação da mistura física da zeólita mesoporosa desativada com o Ecat, não se pode atribuir tal efeito somente ao procedimento de incorporação da zeólita ao catalisador. Vale ressaltar que, no estudo conduzido por García-Martínez et al. [14], os autores não deixam claro se o teor da zeólita mesoporosa e da referência incorporadas aos catalisadores foi o mesmo. Além disso, uma importante diferença entre estes dois estudos foi a carga utilizada na ACE, já que García-Martínez et al. usaram um gásóleo de vácuo mais leve (24,7 API) do que a carga empregada neste trabalho. Entretanto, como a proposta de criar os mesoporos na zeólita Y visa aumentar a conversão e melhorar a distribuição dos produtos a partir de cargas mais pesadas, desejou-se estudar o efeito dos mesoporos em cargas comumente utilizadas nas refinarias brasileiras, que têm como característica serem pesadas.

Na Figura 4.44, notou-se que houve um aumento no MON com a utilização da zeólita com mesoporos, diferentemente do que foi observado para o IC (Figura 4.45), que se manteve igual para todos os catalisadores do conjunto, independentemente do tipo de zeólita e da formulação. Tal resultado indica que a presença dos mesoporos na zeólita aumentou o teor de aromáticos na faixa da nafta craqueada e não alterou a distribuição dos produtos na faixa do LCO. O aumento do MON pode estar associado à ocorrência em menor escala de reações secundárias de transferência de hidrogênio dentro dos poros da zeólita mesoporosa. Ao mesmo tempo, as moléculas aromáticas formadas no craqueamento tiveram maior facilidade de saída dos poros maiores,

ajudando ao aumento do MON. Logo, de alguma forma os mesoporos desempenharam sua função, mas o efeito da queda pronunciada dos microporos sobre a conversão e a menor atividade que a MCM-41 possui no craqueamento catalítico foram muito superiores aos poucos benefícios observados.

Fazendo a análise para o par Cat_MesoRE4Y e Cat_isoMiPVRE4Y, ou seja, ambos com o mesmo volume de microporos após a desativação (Tabela 4.40), outras observações foram notadas a respeito do perfil de desempenho catalítico, como se seguem:

- Ambos catalisadores tiveram a mesma conversão a CTO constante e seletividades a coque, gasolina, LCO, fundos e gás combustível similares, à conversão constante;
- Apenas as seletividades a GLP e propeno foram ligeiramente diferentes, sendo ligeiramente superiores para o Cat_MesoRE4Y;
- Tanto o MON quanto o IC foram iguais para este par de catalisadores.

Em presença de 4 % m/m de RE₂O₃ na zeólita e do mesmo volume de microporos dos catalisadores (indicando número de sítios ácidos similares), o único benefício da presença dos mesoporos na zeólita Y que pôde ser notado foi uma maior seletividade a propeno, mas, mesmo assim, tal incremento foi pequeno. O aumento do propeno indica menos reações de transferência de hidrogênio nos poros da zeólita Y para as olefinas leves. Em relação às outras seletividades, a presença dos mesoporos na zeólita Y não apresentou vantagens em relação ao aumento do teor da matriz alumina no catalisador, que também é uma matriz ativa no catalisador de FCC, porém não seletiva.

Novamente, a literatura reportou um resultado oposto ao aqui observado [1, 50]. Entretanto, uma comparação direta não pode ser feita, pois não está claro nas referências bibliográficas qual foi o teor de terras raras utilizado e nem se em todos os catalisadores continham a mesma quantidade de zeólita. Além disso, a carga usada na ACE era mais leve do que a testada nesta tese (API 24,7 versus API 17,3).

4.6.2.2 Avaliação catalítica dos catalisadores contendo zeólita Y mesoporosas obtidas por diferentes métodos

Foi avaliada a atividade catalítica dos catalisadores compostos pelas principais zeólitas mesoporosas preparadas ao longo desta tese. Ou seja, das zeólitas

mesoporosas obtidas, foram selecionadas as preparadas pela rota de tratamento ácido/básico com direcionador orgânico seguindo a condição padrão, partindo da NaY, que possuía o maior volume de microporos, e da USY, para avaliar o efeito da ordem da criação dos mesoporos e da ultraestabilização, e pela rota de tratamento ácido, básico e ácido brando seguindo a condição padrão, para comparar com a sequência que utiliza direcionador orgânico. Também foram avaliados dois catalisadores de referência. A conversão em função da razão catalisador/óleo (CTO) está apresentada na Figura 4.46 e os valores de seletividade a coque, gasolina, LCO e fundos em função da conversão nas Figuras 4.47 a 4.50, respectivamente. As Tabelas das demais seletividades medidas a iso-conversão, iso-coque e iso-CTO podem ser consultadas no Apêndice X. Nestas Tabelas são apresentadas as seletividades a gás combustível, GLP e propeno. A qualidade dos produtos líquidos também foi analisada, sendo a da gasolina avaliada pela octanagem (MON) e apresentada na Figura 4.51 e a do LCO pelo índice de cetano (IC), na Figura 4.52.

De uma maneira geral, nenhum dos catalisadores contendo zeólita mesoporosa apresentou um desempenho catalítico igual ou superior ao dos catalisadores de referência. Mais uma vez, não foi possível comprovar de maneira absoluta o benefício da maior acessibilidade aos sítios ativos da zeólita. Considerando-se apenas os catalisadores com zeólitas mesoporosas, a criação dos mesoporos pela sequência de tratamentos ácido e básico em presença de direcionador a partir da NaY foi o que mostrou o melhor desempenho catalítico, conforme era esperado pelas propriedades texturais da zeólita pura. As principais observações relacionadas à atividade e seletividades a conversão constante desse conjunto de catalisadores são, como segue:

- A conversão a CTO constante apresentou a seguinte ordem: $\text{Cat_Reflso massaD} = \text{Cat_Reflso MiPVD} > \text{Cat_MesoNaYD} = \text{Cat_MesoUSYD} > \text{Cat_MesoNH}_4\text{YD}$. Esse padrão de atividade apresenta uma correlação direta com o volume de microporos (MiPV) dos catalisadores desativados. Destaca-se que, apesar de o catalisador Cat_Reflso MiPVD ter um valor de MiPV menor do que o do Cat_Reflso massaD , o primeiro possui em sua formulação um maior teor da matriz alumina para justamente compensar a queda da atividade com a menor dosagem de zeólita. Tal objetivo foi prontamente atendido com a formulação usada;
- As seletividades a coque e a gás combustível seguiram a ordem: $\text{Cat_Reflso massaD} = \text{Cat_Reflso MiPVD} < \text{Cat_MesoNaYD} < \text{Cat_MesoUSYD} = \text{Cat_MesoNH}_4\text{YD}$. A presença dos mesoporos nas zeólitas não reduziu o

coque produzido, nem mesmo quando se compara a referência Cat_ReflsoMiPVD que possuía mais alumina na matriz ativa;

- A seletividade a gasolina ficou na ordem: $Cat_ReflsomassaD = Cat_ReflsoMiPVD > Cat_MesoNaYD \geq Cat_MesoNH_4YD > Cat_MesoUSYD$. Em relação aos catalisadores com zeólitas mesoporosas, o catalisador Cat_MesoNH₄YD, contendo a zeólita obtida pela sequência de tratamentos ácido, alcalino e ácido fraco, apesar de possuir um menor volume de microporos (Tabela 4.43) do que o Cat_MesoUSYD, foi mais seletivo a gasolina. Como a área mesoporosa de ambos catalisadores foi igual considerando-se o erro experimental da análise textural, não se pode afirmar que a acessibilidade dos catalisadores era distinta. Pode-se especular que o segundo tratamento ácido para a remoção de material amorfo dos poros da zeólita facilitou a saída dos produtos na faixa da gasolina, tornando possível uma maior selevitidade neste caso;
- A seletividade a LCO teve o seguinte resultado: $Cat_ReflsomassaD = Cat_ReflsoMiPVD > Cat_MesoNaYD = Cat_MesoNH_4YD = Cat_MesoUSYD$. O objetivo de aumentar o volume de mesoporos na zeólita Y para gerar mais LCO não foi alcançado em nenhum dos métodos utilizados para a formação dos mesoporos;
- A seletividade a fundos obedeceu à ordem: $Cat_ReflsomassaD = Cat_ReflsoMiPVD < Cat_MesoNaYD = Cat_MesoUSYD = Cat_MesoNH_4YD$. Logo não foram notados benefícios com a presença de mesoporos nas zeólitas para a conversão de fundos independente da técnica utilizada para gerar o material mesoporoso;
- A seletividade a GLP foi $Cat_ReflsomassaD = Cat_ReflsoMiPVD = Cat_MesoNaYD = Cat_MesoNH_4Y < Cat_MesoUSYD$ e ao propeno, $Cat_ReflsomassaD = Cat_ReflsoMiPVD < Cat_MesoNaYD = Cat_MesoNH_4YD < Cat_MesoUSYD$. Para o propeno, observa-se um benefício da presença dos mesoporos nas zeólitas incorporadas aos catalisadores, uma vez que a seletividade foi maior do que os catalisadores de referência;
- Para todos os catalisadores, independente de conter zeólita mesoporosa ou não, o MON foi similar entre si, não sendo possível identificar uma redução das reações secundárias na faixa da gasolina;
- Em termos de qualidade do LCO, avaliada pelo índice de cetano (IC), pode-se notar que, independente do método de preparo utilizado na criação dos mesoporos, o IC dos catalisadores contendo as zeólitas mesoporosas também

foi igual aos catalisadores de referência.

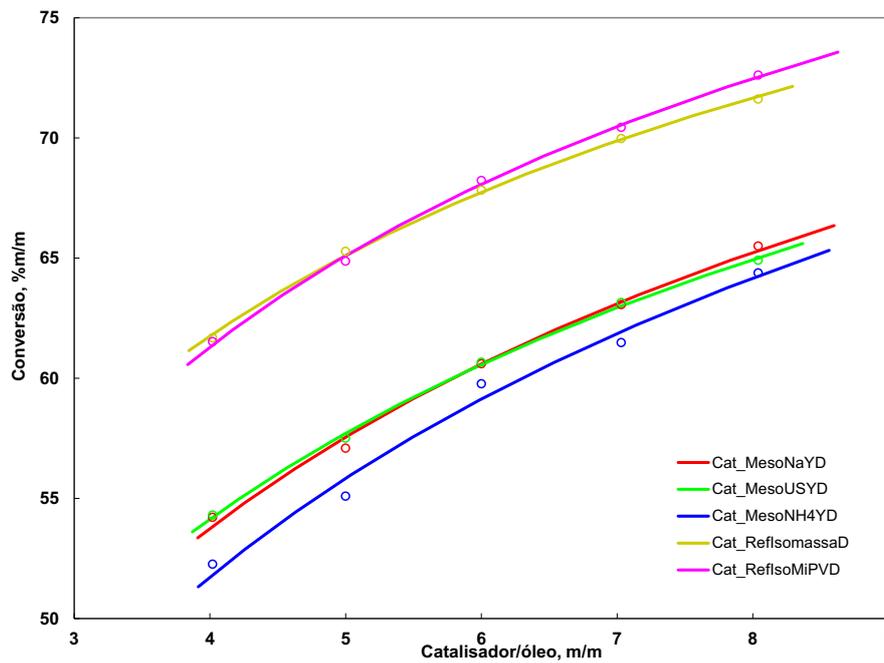


Figura 4.46: Conversão em função da CTO dos catalisadores compostos por zeólitas mesoporosas preparadas por diferentes rotas.

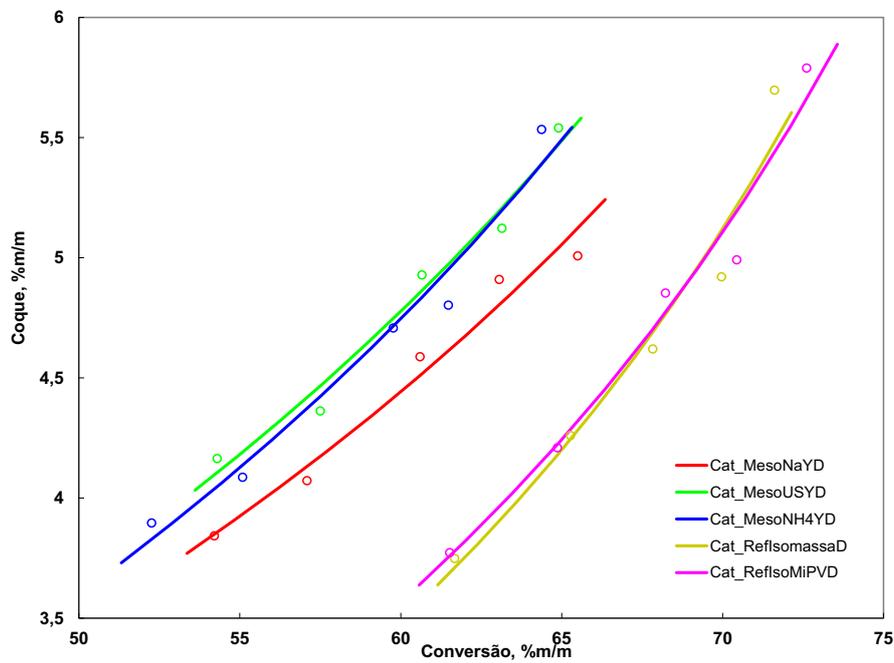


Figura 4.47: Coque em função da conversão dos catalisadores compostos por zeólitas mesoporosas preparadas por diferentes rotas.

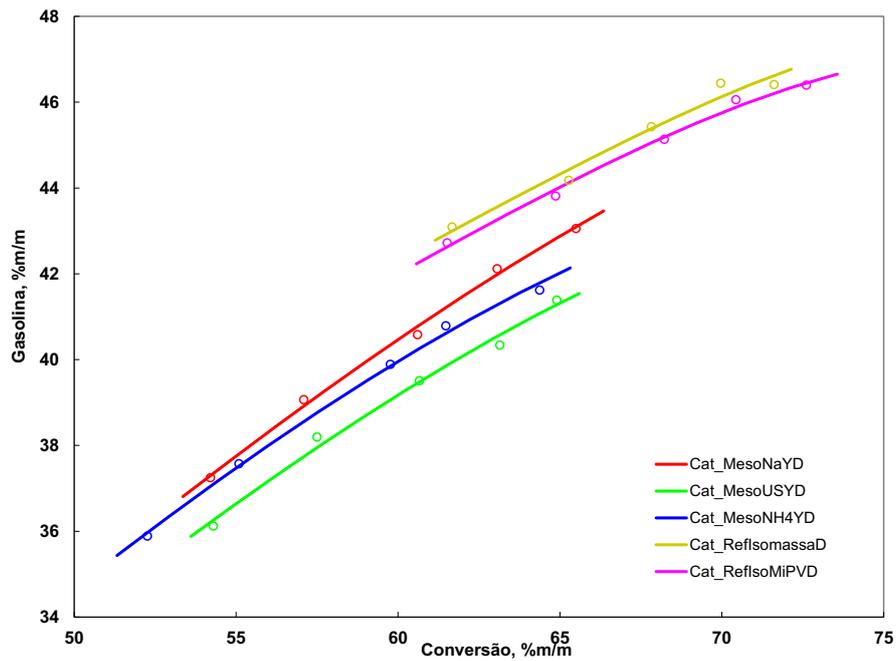


Figura 4.48: Gasolina em função da conversão dos catalisadores compostos por zeólitas mesoporosas preparadas por diferentes rotas.

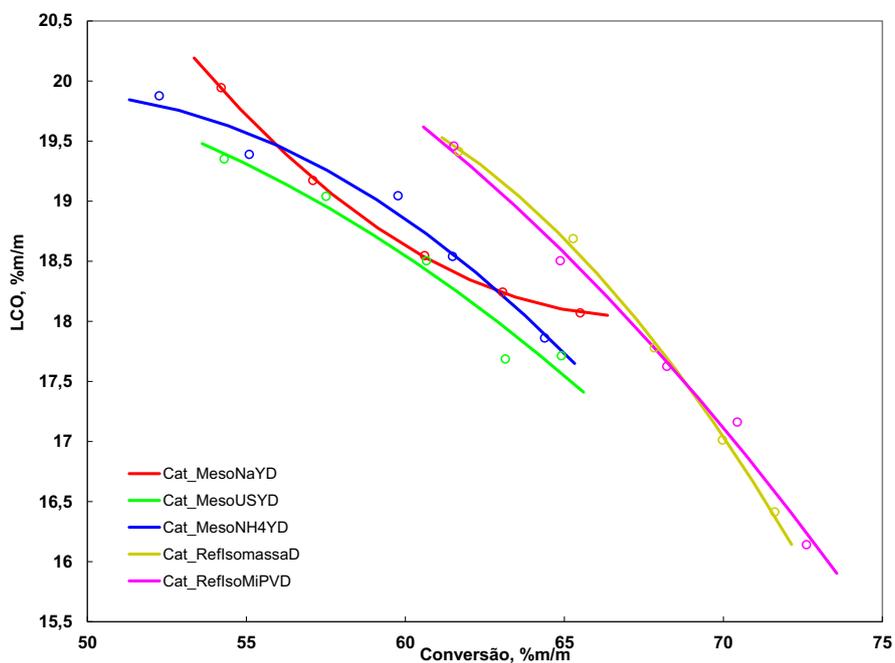


Figura 4.49: LCO em função da conversão dos catalisadores compostos por zeólitas mesoporosas preparadas por diferentes rotas.

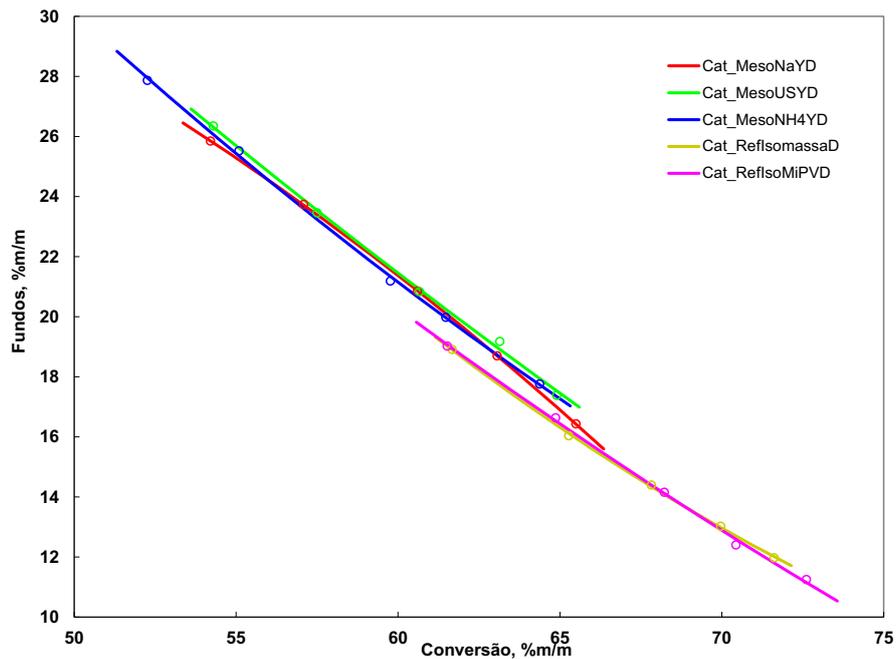


Figura 4.50: Fundos em função da conversão dos catalisadores compostos por zeólitas mesoporosas preparadas por diferentes rotas.

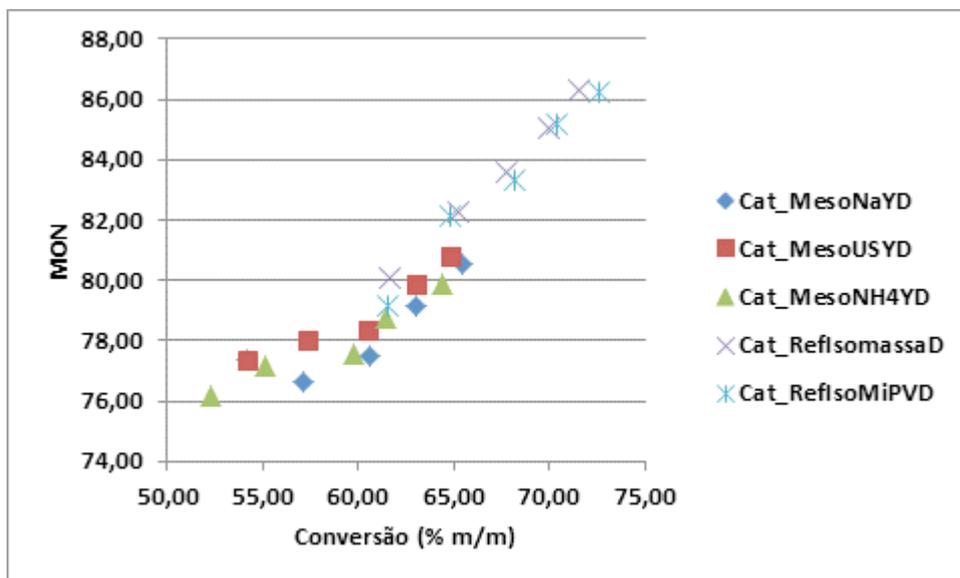


Figura 4.51: MON da nafta craqueada em função da conversão para os catalisadores desativados feitos com zeólitas mesoporosas obtidas por diferentes métodos de preparo.

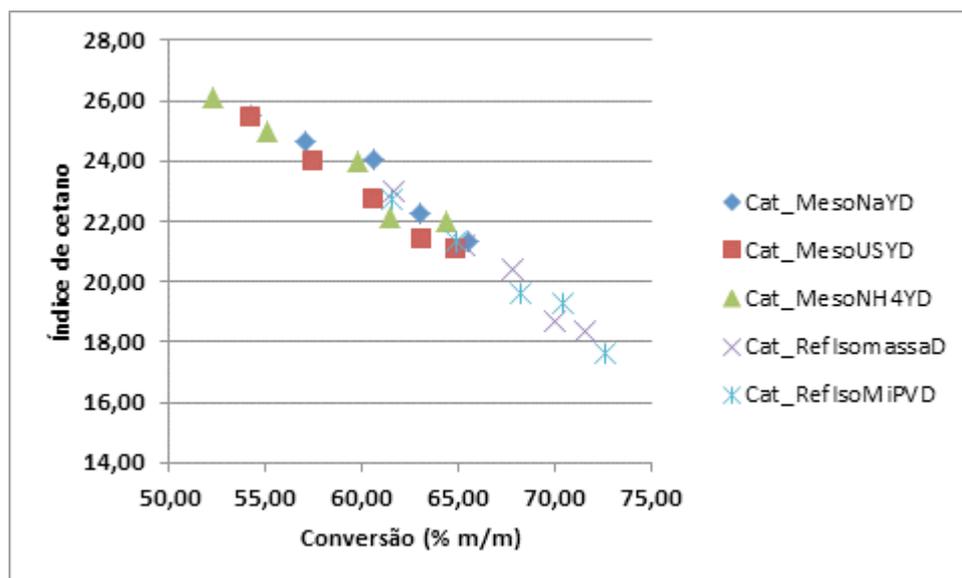


Figura 4.52: Índice de cetano do LCO em função da conversão para os catalisadores desativados feitos com zeólitas mesoporosas obtidas por diferentes métodos de preparo.

Neste conjunto, duas referências foram feitas: uma com a mesma formulação dos demais catalisadores e, a outra, de maneira a se ter um volume de microporos do catalisador de referência igual ao catalisador preparado a partir da NaY utilizando a rota dos tratamentos ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico. Tal catalisador foi selecionado, pois havia a expectativa de que apresentasse melhor desempenho catalítico em relação aos demais contendo zeólitas mesoporosas em função do seu maior volume de microporos para um volume de mesoporos igual ou superior ao das demais zeólitas. Porém, após a desativação dos catalisadores, Tabela 4.43, os volumes de microporos dos catalisadores Cat_MesoNaYD e Cat_RefIsoMiPVD não foram iguais, sendo o volume do Cat_MesoNaYD menor do que o da referência. Logo, não se pode considerar que esses dois catalisadores possuíssem o mesmo número de sítios ácidos.

Indiscutivelmente, o grande problema para se avaliar o efeito da presença dos mesoporos na zeólita Y com a carga real utilizada nesta tese foi a perda de microporos ocorrida durante os pós-tratamentos da criação dos mesoporos. Nenhuma rota testada foi capaz de gerar os mesoporos sem que os sítios ativos não fossem danificados a ponto de comprometer o desempenho catalítico. Assim, com a menor atividade das zeólitas em função da desaluminização da rede, os mesoporos não apresentaram os benefícios esperados pelo aumento da acessibilidade e não foram capazes de superar

o desempenho dos catalisadores de referência. Tal observação da redução significativa dos sítios ácidos da zeólita pela desaluminização com os pós-tratamentos para criar os mesoporos não foi relatada na literatura de uma maneira geral [1, 14, 50, 54].

A literatura reporta que a zeólita contendo mesoporos obtida pela rota dos tratamentos ácido, alcalino e ácido fraco apresenta um desempenho catalítico superior ao de uma zeólita comercial de referência [54], ambas apresentando a mesma conversão e seletividade a gasolina após a etapa de desativação, porém com uma maior seletividade a diesel com melhor qualidade, menor produção de gases (com maior olefinicidade no GLP) e maior conversão de fundos. Resultados semelhantes não foram obtidos nesta tese e importantes considerações devem ser feitas para se explicar esta diferença: na literatura [54] usou-se uma carga mais leve, o teste foi feito em leito fixo a 510 °C utilizando mistura da zeólita pura com SiO₂ e não zeólitas incorporadas em catalisadores de FCC, as razões catalisador/óleo foram muito baixas (variando de 0,25 a 0,83) e, finalmente, terras raras estavam presentes nas zeólitas mesoporosas.

A adição de um maior teor de alumina ao catalisador de referência, que foi preparado de modo a ter o mesmo volume de microporos que o catalisador preparado com a zeólita mesoporosa, conduziu a um melhor desempenho do que o preparado com a zeólita mesoporosa. O motivo deste resultado foi a diferença no volume de microporos entre os catalisadores mesmo após a etapa de desativação. Isso pode ser um indício de que há uma certa fragilidade da rede após os pós-tratamentos de criação de mesoporos que não foram bem avaliados com o cálculo das retenções nas zeólitas puras. Também, a alumina, mesmo que não seletiva, mostrou-se superior à presença dos mesoporos na zeólita Y na formulação testada com a carga utilizada.

A questão do volume de microporos (MiPV) remanescente na zeólita foi tão significativo que o catalisador preparado com a zeólita produzida a partir da NaY seguindo a sequência de tratamento ácido e alcalino na presença de direcionador orgânico foi a que apresentou o melhor desempenho e justamente era o material de maior MiPV (Tabela 4.43).

Entretanto, o MiPV não foi o único fator importante para o desempenho catalítico, visto que o catalisador Cat_MesoNH₄YD, de menor MiPV do conjunto, superou o Cat_MesoUSYD em seletividade a gasolina, apesar da menor conversão. Tal observação indicou que também é importante a garantia da ausência de material depositado nos poros que porventura possam permanecer após os tratamentos da

geração dos mesoporos. Neste caso, não se observou nenhuma melhora da qualidade da gasolina (MON) quando a zeólita mesoporosa não possuía terras raras. Independente do método empregado para a criação dos mesoporos, não se constatou a redução das reações secundárias tanto na faixa da nafta craqueada, quanto no LCO, pois o índice de cetano (IC) também manteve-se na mesma curva para todos os catalisadores, incluindo os de referência.

De qualquer forma, não se pode afirmar que não exista nenhum benefício dos mesoporos, pois quando se testaram as zeólitas virgens foi possível constatar melhorias no desempenho catalítico. Entretanto, seriam necessários mais testes para otimizar a formulação do catalisador para que fosse viável obter tais benefícios no catalisador desativado feito com a zeólita Y mesoporosa.

Resumidamente, pode-se dizer que em todos os testes catalíticos realizados não foi possível reproduzir os benefícios destacados na literatura [14, 51, 54]. A diferença entre as cargas utilizadas nesta tese e as dos estudos da literatura foi um fator importante para a não observação de melhora nas seletividades dos produtos líquidos. Também como não se conhece a composição química dos catalisadores apresentados na literatura, a comparação direta não foi possível. Porém, uma melhora na seletividade a propeno foi sistematicamente observada com a criação dos mesoporos nas diferentes rotas.

Muitas são as hipóteses que podem ser levantadas como causas para o não aumento das seletividades aos produtos de interesse, tais como: formulação do catalisador, entupimento dos mesoporos durante a incorporação da zeólita ao catalisador, redução da acidez das zeólitas durante o tratamento para criar os mesoporos, dentre outros. Logo, esta tese não exauriu todas as possibilidades para se criar os mesoporos com o menor impacto possível na atividade da zeólita visando um melhor desempenho catalítico no FCC. O mecanismo de criação dos mesoporos foi melhor entendido, assim como os principais problemas inerentes ao procedimento do pós-tratamento, possibilitando a continuação deste trabalho para sanar o principal empecilho que foi a redução significativa da atividade das zeólitas mesoporosas.

5 CONCLUSÕES

- A sequência de tratamentos ácido-alcálico em presença de direcionador orgânico foi a rota que criou mais mesoporos com menor destruição dos microporos quando se utilizou a NaY como zeólita de partida;
- Os defeitos presentes na rede desempenham papel fundamental na reorganização da mesma durante a etapa alcalina na presença do direcionador orgânico visando a criação dos mesoporos. Os defeitos podem ser gerados tanto pelo tratamento ácido quanto pela calcinação em presença de vapor, sendo o tratamento ácido mais eficiente para a formação dos mesoporos na etapa subsequente;
- Os pós-tratamentos realizados para formar os mesoporos não prejudicaram a estabilidade hidrotérmica das zeólitas em termos de retenção de volume de microporos. Os mesoporos criados pela sequência de tratamentos ácido e alcalino em presença do direcionador orgânico praticamente não foram destruídos com a desativação;
- O aumento do SAR da zeólita precursora, de 5,5 para 6,0, a troca iônica com terras raras após a criação dos mesoporos e a adição de fósforo nas zeólitas mesoporosas não foram eficientes na melhoria da estabilidade hidrotérmica das zeólitas mesoporosas;
- O aumento do SAR de 5,5 para 6,0 dificultou a formação dos mesoporos;
- A sequência de tratamentos ácido-básico-ácido brando destruiu mais os microporos do que a sequência que fez uso do direcionador orgânico;
- O desempenho dos catalisadores contendo as zeólitas mesoporosas foi inferior ao dos catalisadores de FCC de referência, pois a redução dos microporos ao longo do processo de criação dos mesoporos reduziu significativamente os sítios ativos das zeólitas mesoporosas, não sendo possível observar benefícios de atividade e/ou seletividade a gasolina/LCO com a maior acessibilidade nas zeólitas Y. Entretanto, foi observado um aumento na seletividade a propeno com a presença dos mesoporos na zeólita Y.

Até o momento em que esta Tese foi escrita, um artigo foi submetido a revista “Microporous and Mesoporous Materials”, um trabalho foi apresentado no 18th International Zeolite Conference e o outro trabalho, no 18° Congresso Brasileiro de Catálise.

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Avaliar mais extensivamente a etapa de desaluminização, seja testando outros tipos de ácido ou outras condições de temperatura e tempo na calcinação em presença de vapor;
- Na sequência de tratamentos ácido e alcalino em presença do direcionador orgânico, substituir a calcinação para a remoção do direcionador por uma extração por solvente e avaliar a possibilidade de reutilizar o direcionador orgânico em sínteses posteriores;
- Testar a sequência de tratamentos ácido-básico-ácido brando utilizando no primeiro tratamento um ácido alternativo ao EDTA, o ácido cítrico, por exemplo, de maneira a se destruir menos os microporos e, assim, ser possível comparar com a sequência de tratamentos que utiliza o direcionador orgânico;
- Avaliar cataliticamente as zeólitas mesoporosas em sistemas com metais contaminantes, Ni e V, para verificar se a presença dos mesoporos melhora a resistência dos catalisadores de FCC a esses contaminantes;
- Testar uma carga mais leve (similar a apresentada na literatura) para verificar se este efeito é significativo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GARCÍA-MARTINEZ, J., LI, K., KRISHNAIAH, G. "A mesostructured Y zeolite as a superior FCC catalyst – from lab to refinery", **ChemComm**, v. 48, pp. 11841-11843, 2012.
- [2] PÉREZ-RAMÍREZ, J., CHRISTENSEN, C. H., EGEBLAD, K., CHRISTENSEN, C. H., GROEN, J. C. "Hierarchical zeolites: enhanced utilization of microporous crystals in catalysis by advances in materials design", **Chemical Society Reviews**, v. 37, pp. 2530-2542, 2008.
- [3] TAO, Y., KANO, H., ABRAMS, L., KANEKO, K. "Mesopore-modified zeolites: preparation, characterization, and applications", **Chemical Reviews**, v. 106, n. 3, pp. 896-910, 2006.
- [4] van DONK, S., JANSSEN, A. H., BITTER, J. H., de JONG, K. P. "Generation, characterization and impact of mesopores in zeolite catalysts", **Catalysis Reviews**, v. 45, n. 2, pp. 297-319, 2003.
- [5] VERBOEKEND D. e PÉREZ-RAMÍREZ, J. "Design of hierarchical zeolite catalysts by desilication", **Catalysis Science & Technology**, v. 1, pp. 879-890, 2011.
- [6] CHAL, R., GÉRARDIN, C., BULUT, M., van Donk, S. "Overview and industrial assessment of synthesis strategies towards zeolites with mesopores", **ChemCatChem**, v. 3, pp. 67-81, 2011.
- [7] MENG, X., NAWAZ, F., XIAO, F. S. "Templating route for synthesizing mesoporous zeolites with improved catalytic properties", **Nano Today**, v. 4, pp. 292-301, 2009.
- [8] ZHU, J., MENG, X., XIAO, F. "Mesoporous zeolites as efficient catalysts for oil refining and natural gas conversion", **Frontiers of Chemical Science and Engineering**, v. 7, n. 2, pp. 233-248, 2013.
- [9] LI, K., VALLA, J., GARCIA-MARTINEZ, J. "Realizing the commercial potential of hierarchical zeolites: New opportunities in catalytic cracking", **Chemcatchem Reviews**, v. 6, pp. 46-66, 2014.
- [10] SILAGHI, M.-C., CHIZALLET, C., RAYBAUD, P. "Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 191, pp. 82-96, 2014.
- [11] ZHANG, K. e OOSTRAAT, M. L. "Innovations in hierarchical zeolites synthesis", **Catalysis Today**, v. 264, pp. 3-15, 2015.
- [12] PRASOMSRI, T., JIAO, W., WENG, S. Z., GARCÍA-MARTÍNEZ, J. "Mesostructured zeolites: bridging the gap between zeolites and MCM-41", **Chemical Communications**, v. 51, pp. 8900 – 8911, 2015.
- [13] VERBOEKEND, D., VILÉ, G., PÉREZ-RAMIREZ, J. "Hierarchical Y and USY zeolites designed by post-synthetic strategies", **Advanced Functional Materials**, v. 22, pp. 916-928, 2012.

- [14] GARCÍA-MARTINEZ, J., JOHNSON, M., VALLA, J., LI, K., YING, J. Y. "Mesoporous zeolite Y – high hydrothermal stability and superior FCC catalytic performance", **Catalysis Science & Technology**, v. 2, pp. 987-994, 2012.
- [15] KORTUNOV, P., VASENKOV, S., KÄRGER, J., VALIULLIN, R., GOTTSCHALK, P., FÉ ELÍA, M., PEREZ, M., STÖCKER, M., DRESCHER, B., McELHINEY, G., BERGER, C., GLÄSER, R., WEITKAMP, J. "The role of mesopores in intracrystalline transport in USY zeolite: PFG NMR diffusion study on various length scales", **Journal of American Chemistry Society**, v. 127, pp. 13055-13059, 2005.
- [16] GIUDICI, R., KOUWENHOVEN, H. W., PRINS, R. "Comparison of nitric and oxalic acid in the dealumination of mordenite", **Applied Catalysis A: General**, v. 203, pp. 101-110, 2000.
- [17] LEE, E. F. T. e REES, L. V. C. "Dealumination of sodium Y zeolite with hydrochloric acid", **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1** v. 83, pp. 1531-1537, 1987.
- [18] GROEN, J. C., JANSEN, J. C., MOULIJN, J. A., PÉREZ-RAMÍREZ, J. "Optimal aluminum-assisted mesoporosity development in MFI zeolites by desilication", **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, pp. 13062-13065, 2004.
- [19] GROEN, J. C., ABELLÓ, S., VILLAESCUSA, L., PÉREZ-RAMÍREZ, J. "Mesoporous beta zeolite obtained by desilication", **Microporous Mesoporous Material**, v. 114, pp. 93-102, 2008.
- [20] SVELLE, S., SOMMER, L., BARBERA, K., VENNESTRØM, P. N. R., OLSBYE, U., LILLERUD, K. P., BORDIGA, S., PAN, Y.-H., BEATO, P. "How defects and crystal morphology control the effects of desilication", **Catalysis Today**, v. 168, pp. 38-47, 2011.
- [21] YING, J. Y. AND GARCIA-MARTINEZ, J. "Mesoporous zeolitic materials and methods of making and using the same", **US20050239634**, 2005.
- [22] SPERONELLO, B., GARCIA-MARTINEZ, J., HANSEN, A., HU, R., **Refinery Operations**, v. 2, pp. 1-6, 2011.
- [23] IVANOVA, I. I., KUZNETSOV, A. S., YUSCHENKO, V. V., KNYAZEVA, E. E. "Design of composite micro/mesoporous molecular sieves catalysts", **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, pp. 1647-1657, 2004.
- [24] GOTO, Y., FUKUSHIMA, Y., RATU, P., IMADA, Y., KUBOTA, Y., SUGI, Y., OGURA, M., MATSUKATA, M. "Mesoporous material from zeolite", **Journal of Porous Materials**, v. 9, pp. 43-48, 2002.
- [25] PACHECO-MALAGÓN, G., PÉREZ-ROMO, P., SÁNCHEZ-FLORES, N. A., GUZMÁN-CASTILLO, M. L., LÓPEZ-FRANCO, C., SANIGER, J. M., HERNÁNDEZ-BELTRÁN, F., FRIPIAT, J. J. "Crystallization of zeolites from organo-silicic colloids", **Inorganic Chemistry**, v. 45, pp. 3408-3414, 2006.
- [26] GUZMÁN-CASTILLO, M. L., ARMENDÁRIZ-HERRERA H., PÉREZ-ROMO, P., HERNÁNDEZ-BELTRÁN, F., IBARRA, S., VALENTE, J. S., FRIPIAT, J. J. "Y zeolite depolymerization-recrystallization: simultaneous formation of hierarchical porosity and Na dislodging", **Microporous Mesoporous Material**, v. 143, pp. 375-382, 2011.
- [27] LI, X., PRINS, R., van BOKHOVEN, J. A. "Synthesis and characterization of mesoporous mordenite", **Journal of Catalysis**, v. 262, pp. 257-265, 2009.

- [28] van LAAK, A. N. C., SAGALA, S. L., ZEČEVIĆ, J., FRIEDRICH, H., de JONGH, P. E., de JONG, K. P. "Mesoporous mordenite obtained by sequential acid and alkaline treatments – catalysts for cumene production with enhanced accessibility", **Journal of Catalysis**, v. 276, pp. 170-180, 2010.
- [29] de JONG, K. P., ZEČEVIĆ, J., FRIEDRICH, H., de JONGH, P. E., BULUT, M., van DONK, S., KENMOGNE, R., FINIELS, A., HULEA, V., FAJULA, F. "Zeolite Y crystals with trimodal porosity ideal hydrocracking catalysts", **Angewandte Chemie**, v. 122, pp. 10272 – 10276, 2010, **Angewandte Chemie International Edition**, v. 49, pp. 10074-10078, 2010.
- [30] van DONK, S., LACROIX, M., KENMOGNE-GATCHUISSI, R., FAJULA, F., BULUT, M., DATH, J.-P., de JONG, P., de JONGH, P. E., ZEČEVIĆ, J., van LAAK, A. N. C. "Modified Y-type zeolites having a trimodal intracrystalline structure, method for making same, and use thereof", **US 2015/0328625 A1**, 2015.
- [31] JIAO, W. Q., FU, W. H., LIANG, X. M., WANG, Y. M., HE, M.-Y. "Preparation of hierarchically structured Y zeolite with low Si/Al ratio and its applications in acetalization reactions", **Royal Society of Chemistry Advances**, v. 4, pp. 58596-58607, 2014.
- [32] FERNANDEZ, C., STAN, I., GILSON, J.-P., THOMAS, K., VICENTE, A., BONILLA, A., PÉREZ-RAMÍREZ, J. "Hierarchical ZSM-5 zeolites in shape selectivity xylene isomerization: role of mesoporosity and acid site speciation", **Chemistry – an European Journal**, v. 16, pp. 6224-6233, 2010.
- [33] VERBOEKEND, D., CHABANEIX, A. M., THOMAS, K., GILSON, J.-P., PÉREZ-RAMÍREZ, J. "Mesoporous ZSM-22 zeolite obtained by desilication: peculiarities associated with crystal morphology and aluminium distribution", **CrystEngComm**, v. 13, pp. 3408-3416, 2011.
- [34] VERBOEKEND, D., CAICEDO-REALPE, R., BONILLA, A., SANTIAGO, M., PÉREZ-RAMÍREZ, J. "Properties and functions of hierarchical ferrierite zeolites obtained by sequential post-synthesis treatments", **Chemistry of Materials**, v. 22, pp. 4679-4689, 2010.
- [35] VERBOEKEND, D., MITCHELL, S., MILINA, M., GROEN, J. C., PÉREZ-RAMÍREZ, J. "Full compositional flexibility in the preparation of mesoporous MFI zeolites by desilication", **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, pp. 14193-14203, 2011.
- [36] TAO, Y., KANO, H., HANZAWA, Y., KANEKO, K. "Template synthesis and characterization of mesoporous zeolites", **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 241, pp. 75-80, 2004.
- [37] TAO, Y., KANO, H., KANEKO, K. "Uniform mesopore-donated zeolite Y using carbon aerogel templating", **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, pp. 10974-10976, 2003.
- [38] TAN, Q., BAO, X., SONG, T., FAN, Y., SHI, G., SHEN, B., LIU, C., GAO, X. "Synthesis, characterization, and catalytic properties of hydrothermally stable macro-meso-micro-porous composite materials synthesized via in situ assembly of preformed zeolite Y nanoclusters on kaolin", **Journal of Catalysis**, v. 251, pp. 69-79, 2007.
- [39] KLOETSTRA, K. R., ZANDBERGEN, H. W., JANSEN, J. C., van BEKKUM, H. "Overgrowth of mesoporous MCM-41 on faujasite", **Microporous Materials**, v. 6, pp. 287-293, 1996.

- [40] CHAL, R., CACCIAGUERRA, T., van DONK, S., GÉRARDIN, C. "Pseudomorphic synthesis of mesoporous zeolite Y crystals", **Chemical Communications**, v. 46, pp. 7840-7842, 2010.
- [41] MAŃKO, M., CHAL, R., TRENS, P., MINOUX, D., GÉRARDIN, C., MAKOWSKI, W. "Porosity of micro-mesoporous zeolites prepared via pseudomorphic transformation of zeolite Y crystals: A combined isothermal sorption and thermodesorption investigation", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 170, pp. 243-250, 2013.
- [42] GU, F. N., WEI, F., YANG, J. Y., LIN, N., LIN, W. G., WANG, Y., ZHU, J. H. "New strategy to synthesis of hierarchical mesoporous zeolites", **Chemistry of Materials**, v. 22, pp. 2442-2450, 2010.
- [43] FU, W., ZHANG, L., TANG, T., KE, Q., WANG, S., HU, J., FANG, G., LI, J., XIAO, F.-S. "Extraordinarily high activity in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Pd supported on mesoporous zeolite Y", **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, pp. 15346-15349, 2011.
- [44] TEMPELMAN, C. H. L., ZHU, X., GUDUN, K., MEZARI, B. SHEN, B., HENSEN, E. J. M. "Texture, acidity and fluid catalytic cracking performance of hierarchical faujasite zeolite prepared by an amphiphilic organosilane", **Fuel Processing Technology**, v. 139, pp. 248 – 258, 2015.
- [45] ZHAO, J., WANG, G., QIN, L., LI, H., CHEN, Y., LIU, B. "Synthesis and catalytic cracking performance of mesoporous zeolite Y", **Catalysis Communication**, v. 73, pp. 98-102, 2016.
- [46] ZHAO, J., YIN, Y., LI, Y., CHEN, W., LIU, B. "Synthesis and characterization of mesoporous zeolite Y by using block copolymers as templates", **Chemical Engineering Journal**, v. 284, pp. 405-411, 2016.
- [47] GARCIA-MARTINEZ, J., JOHNSON, M. M., VALLA, I. "Introduction of mesoporosity in low Si/Al zeolites", **US 2010/0196263 A1**, 2010.
- [48] JIAO, W. Q., DING, J., SHI, Z. B., LIANG, X. M., WANG, Y. M., ZHANG, Y. H., TANG, Y., HE, M.-Y. "Preparation of Y zeolite composites with adjustable, highly dispersed intra-crystal mesoporosity: Effect of latic acid treatment in CTAB-assisted two-step approach", **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 228, pp. 237-247, 2016.
- [49] SPERONELLO, B., GARCIA-MARTINEZ, J., HANSEN, A., HU, R. "Jointly developed FCC catalysts with novel mesoporous zeolite deliver higher yields and economic value to refiners", **National Petrochemical & Refiners Association**, 2011, AM-11-02.
- [50] KRISHNAIAH, G., SPERONELLO, B., HANSEN, A., DUNCAN, H. Molecular highway technology for FCC catalysts in a commercial refinery, **American Fuel & Petrochemical Manufacturers**, AM-12-25, San Diego, California, EUA, Março 2012.
- [51] ETIM, U. J., XU, B., ZHANG, Z., ZHONG, Z., BAI, P., QIAO, K., YAN, Z. "Improved catalytic cracking performance of USY in the presence of metal contaminants by post-synthesis modification", **Fuel**, v. 178, pp. 243-252, 2016.
- [52] IVANOVA, I. I. e KNYAZEVA, E. E. "Micro-mesoporous materials obtained by zeolite recrystallization: synthesis, characterization and catalytic applications", **Chemical Society Reviews**, v. 42, pp. 3671-3688, 2013.

- [53] VERBOEKEND, D., VILÉ, G., PÉREZ-RAMÍREZ, J. "Mesopore formation in USY and Beta zeolites by base leaching: selection criteria and optimization of pore-directing agents", **Crystal Growth & Design**, v. 12, pp. 3123-3132, 2012.
- [54] MARTÍNEZ, C., VERBOEKEND, D., PÉREZ-RAMÍREZ, J., CORMA, A. "Stabilized hierarchical USY zeolite catalysts for simultaneous increase in diesel and LPG olefinicity during catalytic cracking", **Catalysis Science & Technology**, v. 3, pp. 972-981, 2013.
- [55] VERBOEKEND, D., KELLER, T. C., MITCHELL, S., PÉREZ-RAMÍREZ, J. "Hierarchical FAU- and LTA-type zeolites by post-synthetic design: a new generation of highly efficient base catalysts", **Advanced Functional Materials**, v. 23, pp. 1923-1934, 2013.
- [56] QIN, Z., SHEN, B., GAO, X., LIN, F., WANG, B., XU, C. "Mesoporous Y zeolite with homogeneous aluminum distribution obtained by sequential desilication-dealumination and its performance in the catalytic cracking of cumene and 1,3,5-triisopropylbenzene", **Journal of Catalysis**, v. 278, pp. 266-275, 2011.
- [57] QIN, Z., SHEN, B., YU, Z., DENG, F., ZHAO, L., ZHOU, S., YUAN, D., GAO, X., WANG, B., ZHAO, H., LIU, H. "A defect-based strategy for the preparation of mesoporous zeolite Y for high-performance catalytic cracking", **Journal of Catalysis**, v. 298, pp. 102-111, 2013.
- [58] XING, C., YANG, G., WU, M., YANG, R., TAN, L., ZHU, P., WEI, Q., LI, J., MAO, J., YONEYAMA, Y., TSUBAKI, N. "Hierarchical zeolite Y supported cobalt bifunctional catalyst for facilely tuning the product distribution of Fischer-Tropsch synthesis", **Fuel**, v. 148, pp. 48 – 57, 2015.
- [59] GARCÍA, J. R., FALCO, M., SEDRAN, U. "Impact of the desilication treatment of Y zeolite on the catalytic cracking of bulky hydrocarbon molecules", **Topics in Catalysis**, v. 59, pp. 268-277, 2015.
- [60] CORMA, A. "From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis". **Chemical Reviews**, v. 97, pp. 2373-2420, 1997.
- [61] CORMA, A. "Application of zeolites in fluid catalytic cracking and related processes", **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 49, pp. 49-67, 1989.
- [62] CORMA, A., FORNES, V., PERGHER, S. B., MAESEN, T. L. M., BUGLASS, J. G. "Delaminated zeolite precursors as selective acid catalysts", **Nature**, v. 396, pp. 353-356, 1998.
- [63] MEIMA, G. R. "Advances in cumene production", **Cattech**, v. 2, pp. 5-12, 1998.
- [64] CHRISTENSEN, C. H., JOHANNSEN, K., SCHMIDT, I., CHRISTENSEN, C. H. "Catalytic benzene alkylation over mesoporous zeolite single crystals: improving activity and selectivity with a new family of porous materials", **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, pp. 13370-13371, 2003.
- [65] KUSTOVA, M. Y., HASSELRIIS, P., CHRISTENSEN, C. H. "Mesoporous MEL – type zeolite single crystal catalysts", **Catalysis Letters**, v. 96, pp. 205-211, 2004.
- [66] CHRISTENSEN, C. H., SCHMIDT, I., CHRISTENSEN, C. H. "Improved performance of mesoporous zeolite single crystals in catalytic cracking and isomerization of n-hexadecane" **Catalysis Communication**, v. 5, pp. 543, 2004.

- [67] OGURA, M., SHINOMIYA, S., TATENO, J., NARA, Y., NOMURA, M., KIKUCHI, E., MATSUKATA, M. "Alkali-treatment technique – new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites", **Applied Catalysis A: General**, v. 219, pp. 33-43, 2001.
- [68] LI, T., CHENG, J., HUANG, R., ZHOU, J., CEN, K. "Conversion of waste cooking oil to jet biofuel with nickel-based mesoporous zeolite Y catalyst", **Bioresource Technology**, v. 197, pp. 289-294, 2015.
- [69] SCHMIDT, I., KROGH, A., WIENBERG, K., CARLSSON, A., BRORSON, M., JACOBSEN, C. J. H. "Catalytic epoxidation of alkenes with hydrogen peroxide over first mesoporous titanium-containing zeolite", **Chemical Communications**, pp. 2157-2158, 2000.
- [70] CHIANG, R. L. e SCHERZER, J. "Production of fluid catalytic cracking catalysts", **US 4476239**, 1984.
- [71] BRUCKENSTEIN, S. & KOLTHOFF, I. M. "**Acid-Base Strength and Proteolysis Curves in Water**". Em Treatise on Analytical Chemistry. Part I Volume 1, pp 421-474. Edited by I. M. Kolthoff and P. J. Elving. Interscience Encyclopedia, Inc. New York, 1959.
- [72] CHEN, Z. C. & LIAO, H. "Organic acid anions: an effective defensive weapon for plants against aluminum toxicity and phosphorous deficiency in acidic soils", **Journal of Genetics and Genomics**, doi: 10.1016/j.jgg.2016.11.003, 2016.
- [73] VALENTINUZZI, F., CESCO, S., TOMASI, N., MIMMO, T. "Effect of aluminium exposure on the release of organic acids and genistein from the roots of *Lupinus albus* L. plants", **Rhizosphere**, v. 1, pp. 29 - 32, 2016.
- [74] FRITZ, P. O., LUNSFORD, J. H. "The effect of sodium poisoning on dealuminated Y-type zeolites", **Journal of Catalysis**, v. 118, p. 85-98, 1989.
- [75] XU, M., LIU, X., MADON, R. J. "Pathways for Y zeolite destruction: the role of sodium and vanadium", **Journal of Catalysis**, v. 207, p. 237-246, 2002.
- [76] YOSHIDA, A. & ADASHI, Y. "Partial destruction of USY and its effect on the hydrothermal stability", **Zeolites**, v. 9, pp. 111-114, 1989.
- [77] McDANIEL, C. V. & MAHER, P. K. "Stabilized zeolites", **US 3,449,070**, 1969.
- [78] ABELLÓ, S., BONILLA, A., PÉREZ-RAMÍRES, J. "Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching", **Applied Catalysis A: General**, v. 364, pp. 191-198, 2009.
- [79] FERNANDEZ, C., STAN I., GILSON J.-P., THOMAS K., VICENTE A., BONILLA A., PÉREZ-RAMÍRES J. "Hierarchical ZSM-5 zeolites in shape-selective xylene isomerization: role of mesoporosity and acid site speciation", **Chemistry European Journal**, v.16, pp. 6224-6233, 2010.
- [80] TRIANTAFILLIDIS, C. S., VLESSIDIS A. G., NALBANDIAN L., EVMIRIDIS, N. P. "Effect of the degree and type of the dealumination method on the structural, compositional and acidic characteristics of H-ZSM-5 zeolites", **Microporous Mesoporous Materials**, v. 47, pp. 369-388, 2001.

- [81] XU, B., BORDIGA, S., PRINS, R., van BOKHOVEN, J. A. "Effect of framework Si/Al ratio and extra-framework aluminum on the catalytic activity of Y zeolite", **Applied Catalysis A General**, v. 333, pp. 245-253, 2007.
- [82] OGURA, M., KIKUCHI, E., MATSUKATA, M. "MFI zeolite with uniform mesopores created by alkali treatment", **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 135, pp. 216, 2001.
- [83] SAUVION, G. N. e DUCROS, P. "Catalysis: a growing market for rare earths", **Journal of Less-Common Metals**, v. 111, pp. 23 – 35, 1985.
- [84] CORMA, A., MENGUAL, J., MIGUEL, P. J. "Stabilization of ZSM-5 zeolite catalysts for steam catalytic cracking of naphtha for production of propene and ethene", **Applied Catalysis A: General**, v. 421-422, pp. 121 - 134, 2012.
- [85] PETZET, S., PEPLINSKI, B., CORNEL, P. "On wet chemical phosphorous recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both", **Water Research**, v. 46, pp. 3769 - 3780, 2012.
- [86] HARRIS, D.C. "**Quantitative Chemical Analysis**", 7th ed., W. H. Freeman and Company, New York, 2007.
- [87] TRIANTAFYLLIDIS, K. S., LAPPAS, A. A., VASALOS, I. A., LIU, Y., PINNAVAIA, T. J. "Gas-oil cracking activity and product selectivity of the hydrothermally-stable mesoporous aluminosilicates (MSU-S) assembled from zeolites seeds", **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 154, pp. 2853 – 2860, 2004.

APÊNDICE I

Para as zeólitas de referência, os códigos dos tratamentos são:

A – para a lavagem com ácido sulfúrico;

N – para a troca iônica com sulfato de amônio;

C – para a calcinação a vapor branda;

D – para a calcinação a vapor severa (“desativação”).

Os códigos N, C e D também foram utilizados na ultraestabilização das zeólitas mesoporosas (N e C) e no teste de estabilidade hidrotérmica das zeólitas mesoporosas (D).

Para as zeólitas mesoporosas, os códigos dos tratamentos são:

AC - Ácido cítrico;

AT - Ácido Tartárico;

AO - Ácido Oxálico;

30m - trinta minutos;

60m - sessenta minutos;

25C - 25 °C (temperatura ambiente);

80C - 80 °C;

150C - 150 °C;

1h - uma hora;

10h - dez horas;

24h – vinte e quatro horas;

lab - síntese realizada em laboratório;

5L - síntese realizada na escala de 5 L;

20L - síntese realizada na escala de 20 L;

100L - síntese realizada na escala de 100 L;

ACP - condição padrão do tratamento ácido segundo o método da sequência de tratamento ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico;

BCP - condição padrão do tratamento básico segundo o método da sequência de tratamento ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico;

30% - concentração de sólidos de 30 %;

10% - concentração de sólidos de 10 %;

repx - repetição da mesma síntese, onde x representa o número da repetição;

NaY1 e NaY2 - São NaY de SAR 5,5 cuja a numeração que a acompanha é para indicar que não se trata da mesma zeólita;

NaY6 - NaY com SAR igual a 6;

USY6 - USY produzida a partir da ultraestabilização da zeólita NaY6;

RE4 - 4 % m/m de RE₂O₃;

RE12 - 12 % m/m de RE₂O₃;

P25 - adição de fósforo na quantidade de 25 g de H₃PO₄ 100%/ kg de zeólita b.s.;

P45 - adição de fósforo na quantidade de 45 g de H₃PO₄ 100%/ kg de zeólita b.s.;

A1 - tratamento ácido com H₄EDTA (primeira etapa da sequência de tratamento ácido, básico e ácido brando);

A2 - tratamento ácido com Na₂H₂EDTA (terceira etapa da sequência de tratamento ácido, básico e ácido brando);

Na - representação do uso de NaOH no tratamento alcalino (segunda etapa da sequência de tratamento ácido, básico e ácido brando);

NH4 - representação do uso de NH₄OH no tratamento alcalino (segunda etapa da sequência de tratamento ácido, básico e ácido brando);

Cat_MesoRE4Y - catalisador contendo 30 % m/m da zeólita mesoporosa com 4 % m/m de RE₂O₃ (NaY_10%100L_100LBCPrep1NRE4CN);

Cat_isomassaRE4Y - catalisador de referência contendo 30 % m/m de uma zeólita de referência com 4 % m/m de RE₂O₃ (REUSY4);

Cat_isoMiPVRE4Y - catalisador de referência contendo 24 % m/m de uma zeólita de referência com 4 % m/m de RE₂O₃ (REUSY4) de maneira a ter o mesmo volume de microporos (MiPV) do Cat_MesoRE4Y;

Cat_MesoNaY - catalisador contendo 30 % m/m da zeólita mesoporosa NaY_10%100L_100LBCPrep4_NCN obtida pela sequência de tratamento ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico obtida a partir da NaY;

Cat_MesoUSY - catalisador contendo 30 % m/m da zeólita mesoporosa USY_100LACP_100LBCP_N obtida pela sequência de tratamento ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico obtida a partir da USY;

Cat_MesoNH4Y - catalisador contendo 30 % m/m da zeólita mesoporosa NH₄Y100I_A1_100LNa_A2_NCN obtida pela sequência de tratamento ácido, básico e ácido brando;

Cat_Reflsomassa - catalisador de referência contendo 30 % m/m da zeólita de referência USYN;

Cat_ReflsoMiPV - catalisador de referência contendo 23 % m/m da zeólita de referência USYN de maneira a ter o mesmo volume de microporos (MiPV) do Cat_MesoNaY.

APÊNDICE II

Erros experimentais das análises realizadas nesta tese:

1) Análise textural: 5 % nos valores de área específica, volume de microporos e mesoporos. Os cálculos de retenções também refletem os 5 % do erro experimental.

2) Cristalografia: Tamanho de célula unitária: 0,002 nm, Cristalinidade: 10 % do valor da cristalinidade (cuja medida também é feita em %).

3) Fluorescência de raios-X: Al_2O_3 – 0,3 % m/m; SiO_2 – 0,2 % m/m; Na_2O – 0,1 % m/m; RE_2O_3 – 0,4 % m/m; P_2O_5 – 0,2 % m/m; Fe_2O_3 – 0,1 % m/m; TiO_2 < 0,1 % m/m; SAR – 0,1.

4) Espectroscopia de emissão óptica com plasma de argônio indutivamente acoplado (ICP): calculado de acordo com a tabela abaixo, onde C representa a concentração medida do elemento químico

Elemento	Faixa concentração ($\mu\text{g/L}$)	Cálculo do desvio padrão
Al	69 – 4792	$X = 0,9273 \cdot C + 3,6$
Si	189 – 9434	$X = 0,5742 \cdot C - 35,6$
Na	35 – 47170	$X = 0,9581 \cdot C + 39,6$

5) Ressonância magnética nuclear: 10 % dos valores de SAR medidos pelo RMN de ^{29}Si e 10 % dos valores referentes ao tipo de Al (octaédrico, tetraédrico e intermediários) medidos por RMN de ^{27}Al .

6) Medida da acidez de Brønsted por dessorção a temperatura programada de n-propilamina: 12 % na medida do propeno.

7) Avaliação catalítica: Os erros experimentais estão apresentados na tabela abaixo em percentual:

	Erro experimental (%)
Conversão	0,5
Coque	0,2
Gás combustível	0,1
GLP	0,5
Propeno	0,1
Gasolina	0,3
LCO	0,7
Fundos	0,3

8) Número de octano motor (MON): 1,5.

9) Índice de cetano (IC): Tal erro experimental não foi medido.

APÊNDICE III

Caracterização da NaY utilizada como padrão no cálculo da cristalinidade:

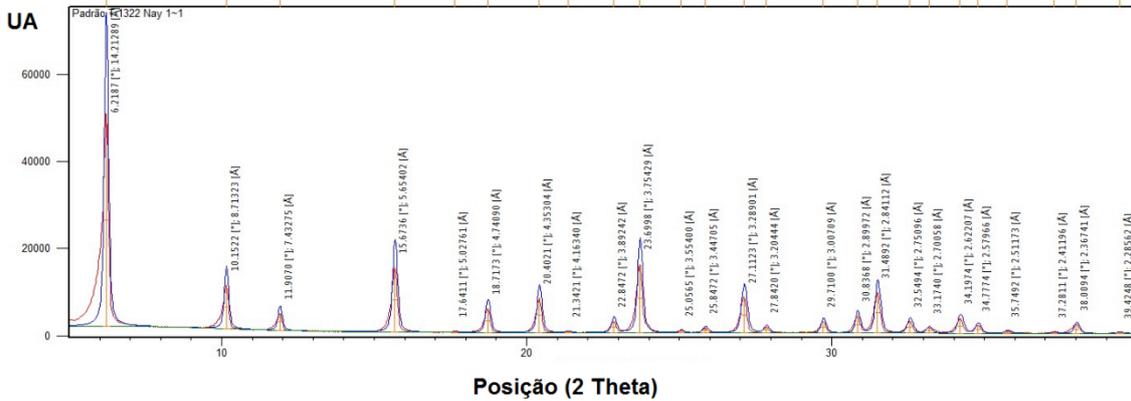


Figura AIII.1: Difratoograma de Raios-X da NaY utilizada como padrão no cálculo das cristalinidades.

Tabela AIII.1 – Caracterização química medida por FRX da NaY utilizada como padrão no cálculo das cristalinidades

Composição	Concentração (% m/m)
SiO ₂	66,3
Na ₂ O	13,1
Al ₂ O ₃	20,6
SAR	5,5

APÊNDICE IV

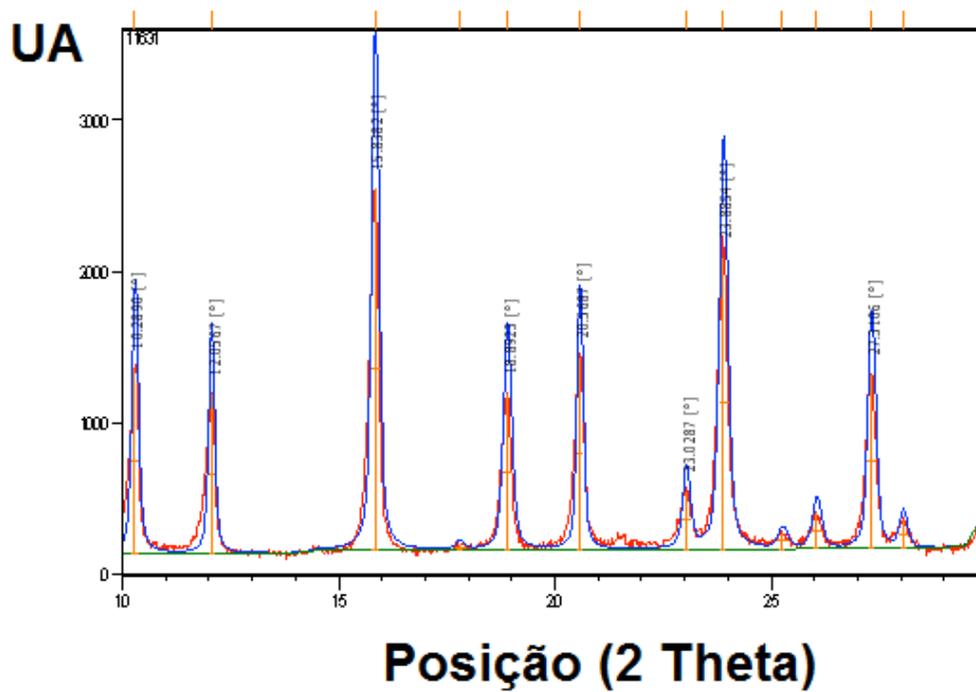


Figura AIV.1: Difratoograma de Raios-X da amostra após o tratamento ácido (USY_5LACP).

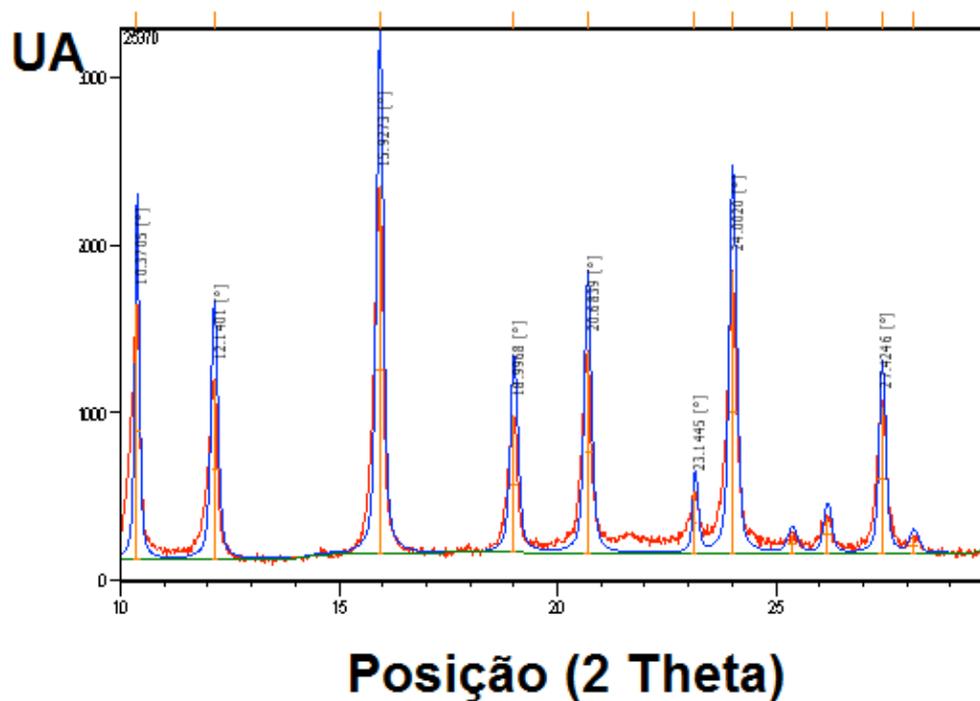


Figura AIV.2: Difratoograma de Raios-X da amostra após o tratamento alcalino em presença do direcionador orgânico (USY_5LACP_5LBCP).

Tabela AIV.1 – Resultados de análise textural das zeólitas obtidas a partir da USY após a sequência de tratamentos ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico em escala piloto.

Código	Precursor	BET	t-plot	BJH adsorção		Retenção	
		SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	SA (%)	MiPV (%)
USY	-	671	0,287	0,042	56	-	-
USY_5LACP	USY	652	0,268	0,045	62	97	93
USY_100LACP	USY	717	0,271	0,067	47	107	94
USY_5LACP_5LBCP	USY_5LACP	593	0,187	0,175	46	88	65
USY_100LACP_100LBCP	USY_100LACP	624	0,199	0,166	44	93	69

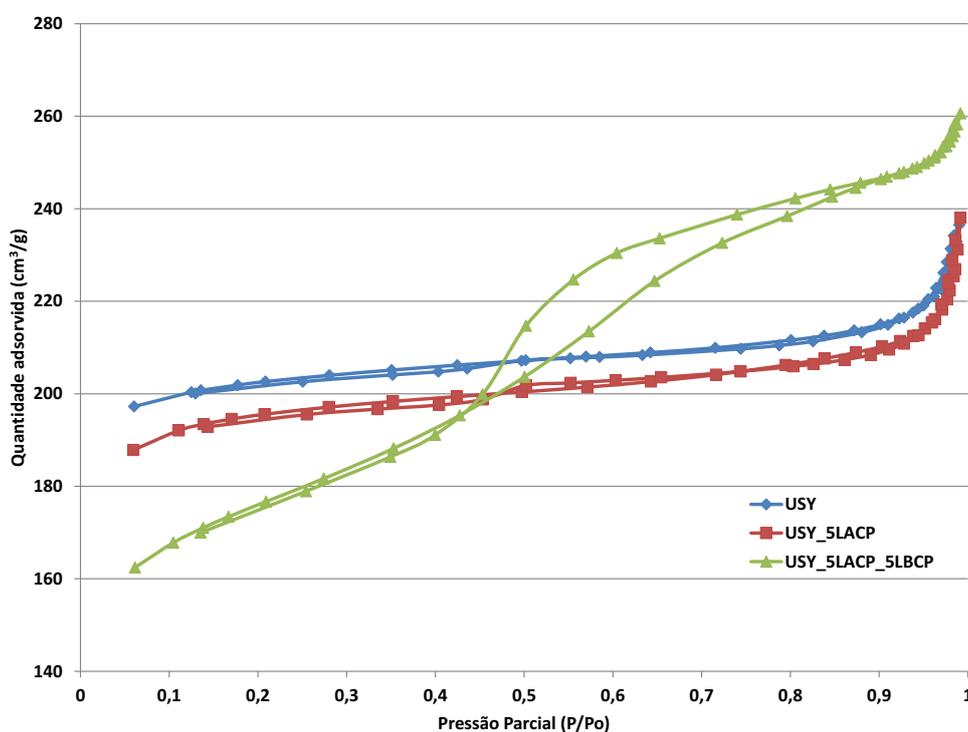


Figura AIV.3: Isotermas de fisissorção de N₂ da USY e das amostras após o tratamento ácido (USY_5LACP) e o tratamento alcalino em presença de direcionador orgânico (USY_5LACP_5LBCP).

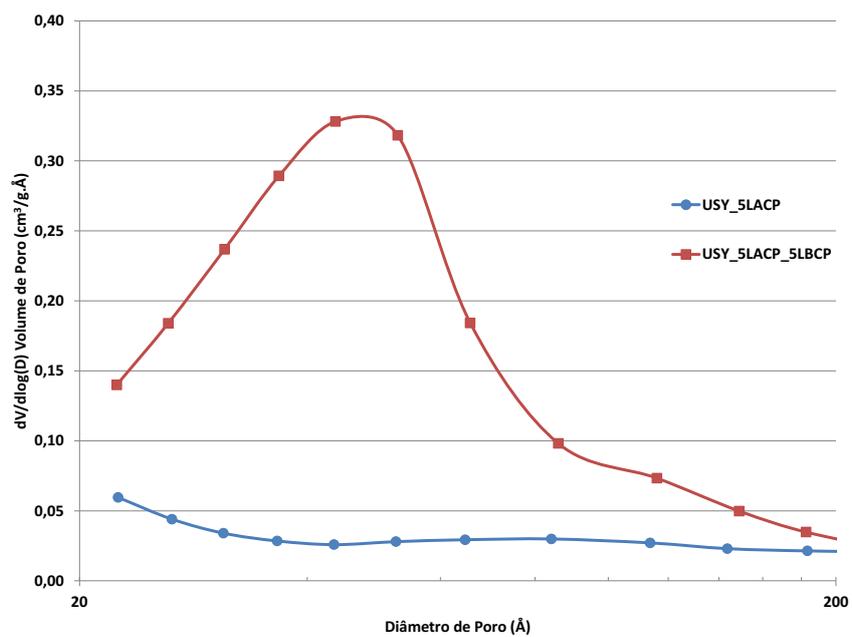


Figura AIV.4: Distribuição de diâmetro de poros das amostras após o tratamento ácido (USY_5LACP) e o tratamento alcalino em presença de direcionador orgânico (USY_5LACP_5LBCP).

Tabela AIV.2 – Composição química medida por FRX das zeólitas obtidas a partir da NaY após a sequência de tratamentos ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico, ultraestabilização e troca iônica com sulfato de amônio em escala piloto e concentração de Al, Na e Si no filtrado.

Código	Precursor	FRX				ICP		
		Al ₂ O ₃ (%m/m)	SiO ₂ (%m/m)	Na ₂ O (%m/m)	SAR	Al (mg/L)	Na (mg/L)	Si (mg/L)
NaY1	-	20,3	65,6	13,1	5,5	-	-	-
NaY_30%5L	NaY1	18,4	70,6	11,0	6,5	6530	12570	481
NaY_30%5L_5LBCP	NaY_30%5L	20,0	73,1	7,1	6,3	2,4	360	152
NaY_30%5L_5LBCP_N	NaY_30%5L_5LBCP	20,7	77,7	1,6	6,4	-	-	-
NaY_30%5L_5LBCP_NC N	NaY_30%5L_5LBCP_NC	20,8	79,0	0,3	6,5	-	-	-
NaY2	-	20,3	67,2	12,5	5,6	-	-	-
NaY_10%100Lrep3	NaY2	18,4	71,8	9,8	6,6	2580	3390	337
NaY_10%100L_100LBCP rep4	NaY_10%100Lrep3	19,5	74,7	5,6	6,5	0,2	272	196

Tabela AIV.2 – Continuação

NaY_10%100L_100LBCP rep4_N	NaY_10%100L_1 00LBCPrep4	22,2	75,5	1,8	5,8	-	-	-
NaY_10%100L_100LBCP rep4_NCN	NaY_10%100L_1 00LBCPrep4_NCN	21,5	77,9	0,3	6,2	-	-	-

Tabela AIV.3 – Resultados de análise textural e cristalográfica das zeólitas obtidas a partir da NaY após a sequência de tratamentos ácido e alcalino em presença de direcionador orgânico, ultraestabilização e desativação em escala piloto.

Código	Precursor	BET	t-plot	BJH adsorção		DRX	Retenção		MePV (%)
		SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	% Y (%)	SA (%)	MiPV (%)	
NaY1	-	721	0,320	0,019	-	124	-	-	-
NaY_30%5L	NaY1	742	0,308	0,029	-	106	103	96	-
NaY_30%5L_5LBCP	NaY_30%5L	789	0,270	0,128	41	84	109	84	-
NaY_30%5L_5LBCP_N C	NaY_30%5L_5LBCP _N	684	0,235	0,170	50	93	95	73	133
NaY_30%5L_5LBCP_N CND	NaY_30%5L_5LBCP _NCN	411	0,147	0,214	106	93	60	63	126
NaY2	-	726	0,323	0,016	-	126	-	-	-
NaY_10%100Lrep3	NaY2	744	0,316	0,027	-	93	102	98	-

Tabela AIV.3 – Continuação

NaY_10%100L_100LBC Prep4	NaY_10%100Lrep3	698	0,257	0,151	56	94	96	80	-
NaY_10%100L_100LBC Prep4_NC	NaY_10%100L_100 LBCPrep4_N	568	0,219	0,177	91	89	78	68	117
NaY_10%100L_100LBC Prep4_NCND	NaY_10%100L_100 LBCPrep4_NCN	426	0,163	0,190	136	79	75	74	107

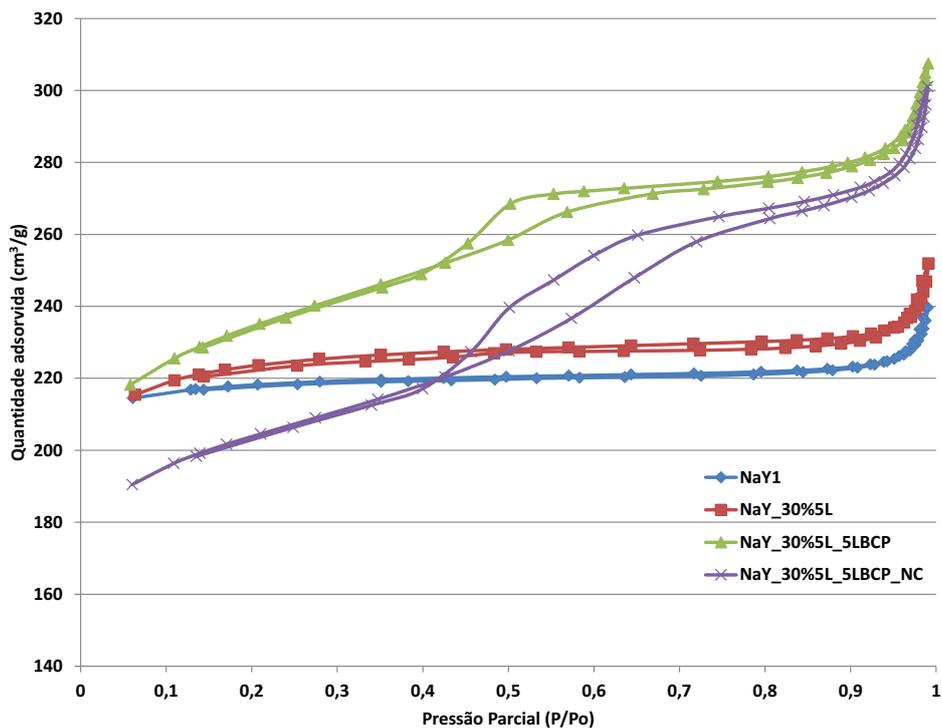


Figura AIV.5: Isotermas de fisissorção de N₂ da NaY e das amostras após o tratamento ácido (NaY_30m), o tratamento alcalino em presença de direcionador orgânico (NaY_30m_80C24h) e a ultraestabilização (NaY_30m_80C24h_NC).

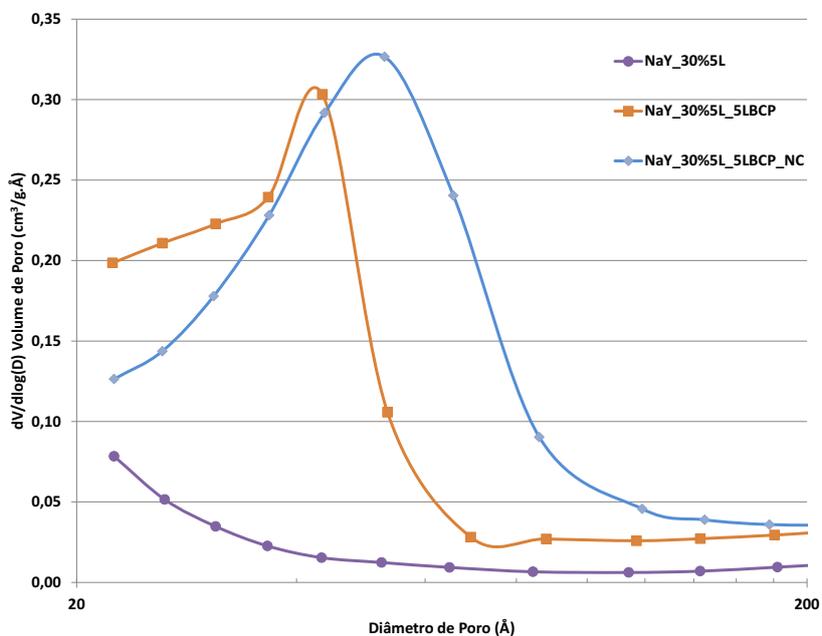


Figura AIV.6: Distribuição de diâmetro de poros das amostras após o tratamento ácido (NaY_30m), o tratamento alcalino em presença de direcionador orgânico (NaY_30m_80C24h) e a ultraestabilização (NaY_30m_80C24h_NC).

Tabela AIV.4 – Composição química da zeólita de partida (NaY e USY de SAR 6,0) e após as etapas de criação dos mesoporos e ultraestabilização; análise da concentração de Al, Na e Si no filtrado.

Código	FRX				ICP		
	Al ₂ O ₃ (%m/m)	SiO ₂ (%m/m)	Na ₂ O (%m/m)	SAR	Al (mg/L)	Na (mg/L)	Si (mg/L)
NaY6	19,1	69,1	11,8	6,1	-	-	-
NaY6_ACP	17,8	73,1	9,0	7,0	1160	2430	78
NaY6_ACP_BCP	19,2	73,9	6,9	6,5	0,1	273	208
NaY6_ACP_BCP_N	20,2	78,4	1,5	6,6	-	-	-
NaY6_ACP_BCP_N CN	20,6	79,2	0,2	6,5	-	-	-
USY6	20,8	74,3	4,9	6,1	-	-	-
USY6_ACP	16,5	81,8	1,7	8,4	3210	1980	207
USY6_ACP_BCP	16,8	81,1	2,1	8,2	5	22	12
USY6_ACP_BCP_N	17,0	82,9	0,1	8,3	-	-	-
USY6_N	21,5	78,0	0,5	6,2	-	-	-

Tabela AIV.5 – Composição química da rede medida por RMN de Si ²⁹ e Al²⁷ da zeólita de partida (NaY e USY de SAR 6,0) e após as etapas de criação dos mesoporos e ultraestabilização.

Código	SAR_{RMN}	Al Tet (%)	Al Oct (%)
NaY6	6,2	96	4
NaY6_ACP	6,2	95	5
NaY6_ACP_BCP	8	55	11
NaY6_ACP_BCP_NC	25	21	29
USY6	12	27	21
USY6_ACP	12	39	17
USY6_ACP_BCP	20	23	30

Oct – Octaédrico; Tet – Tetraédrico.

Tabela AIV.6 – Resultados de análise textural e cristalográfica da zeólita de partida (NaY de SAR 6,0), após as etapas de criação dos mesoporos, ultraestabilização e desativação.

Código	Precursor	BET	t-plot	BJH adsorção		Retenção			DRX
		SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	SA (%)	MiPV (%)	MePV (%)	% Y (%)
NaY6	-	741	0,327	0,033	-	-	-	-	119
NaY6_ACP	NaY6	700	0,302	0,035	-	94	92	-	98
NaY6_ACP_BCP	NaY6_ACP	672	0,268	0,113	66	91	82	-	108
NaY6_ACP_BCP_NC	NaY6_ACP_BC P_N	610	0,247	0,144	93	82	76	127	105
NaY6_ACP_BCP_NCND	NaY6_ACP_BC P_NCN	504	0,206	0,149	142	83	83	103	105
USY6	-	625	0,269	0,051	-	-	-	-	117
USY6_ACP	USY6	696	0,283	0,074	-	111	105	-	114

Tabela AIV.6 – Continuação

USY6_ACP_BCP	USY6_ACP	636	0,262	0,083	72	102	97	-	137
USY6_ACP_BCP _ND	USY6_ACP_BC P_N	516	0,217	0,083	116	81	83	100	107
USY6_ND	USY6_N	482	0,201	0,089	118	77	75	-	99

Tabela AIV.7 – Resultados de análise textural das zeólitas mesoporosas após as etapas de troca iônica com terras raras e após a calcinação branda a vapor preparadas em escala piloto. Cristalinidade das amostras após a calcinação branda a vapor.

Código	Precursor	BET	t-plot	BJH adsorção		Retenção			DRX
		SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	SA (%)	MiPV (%)	MePV (%)	% Y (%)
NaYNC	NaYN	676	0,288	0,043	54	95	90	-	127
NaY_10%100L_100LBCPrep3NC	NaY_10%100L_100LBCPrep3N	592	0,219	0,188	75	90	89	125	98
NaY_10%100L_100LBCPrep1NRE4C	NaY_10%100L_100LBCPrep1NRE4	561	0,217	0,184	97	85	87	109	101
NaY_10%100L_100LBCPrep2NRE12C	NaY_10%100L_100LBCPrep2NRE12	557	0,215	0,175	95	83	88	109	103

Tabela AIV.8 – Composição química das zeólitas com terras raras preparadas em escala piloto após a lavagem medida por FRX.

Código	Precursor	Al₂O₃ (%m/m)	SiO₂ (%m/m)	Na₂O (%m/m)	RE₂O₃ (%m/m)	SAR
NaYNCL	NaYNC	23,3	75,7	0,9	-	5,5
NaY_10%100L_ 100LBCPrep3N CN	NaY_10%100L_ 100LBCPrep3N C	21,0	78,3	0,6	-	6,3
NaY_10%100L_ 100LBCPrep1N RE4CL	NaY_10%100L_ 100LBCPrep1N RE4C	20,8	73,5	0,3	5,4	6,0
NaY_10%100L_ 100LBCPrep2N RE12CL	NaY_10%100L_ 100LBCPrep2N RE12C	20,4	70,3	0,2	9,1	5,9

Tabela AIV.9 – Análise textural e cristalográfica das zeólitas com terras raras preparadas em escala piloto após a desativação.

Código	Precursor	BET	t-plot	BJH adsorção		Retenção			DRX
		SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	SA (%)	MiPV (%)	MePV (%)	% Y (%)
NaYNCLD	NaYNCL	474	0,194	0,140	144	70	67	-	89
NaY_10%100L_1 00LBCPrep3NCN D	NaY_10%100L_ 100LBCPrep3N CN	437	0,164	0,214	133	74	75	114	81
NaY_10%100L_1 00LBCPrep1NRE 4CND	NaY_10%100L_ 100LBCPrep1N RE4CN	388	0,151	0,168	145	69	70	91	-
NaY_10%100L_1 00LBCPrep2NRE 12CND	NaY_10%100L_ 100LBCPrep2N RE12CN	364	0,141	0,158	143	65	66	90	-

Tabela AIV.10 – Análise textural das zeólitas mesoporosas após a adição de fósforo.

Código	BET	t-plot	BJH adsorção		Retenção		
	SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	SA (%)	MiPV (%)	MePV (%)
NaY_10%100L _100LBCPrep3 NCP25	569	0,221	0,163	93	86	90	108
NaY_10%100L _100LBCPrep3 NCP45	564	0,224	0,144	93	85	91	95

Tabela AIV.11 - Análise textural e cristalográfica das zeólitas mesoporosas com fósforo após a desativação.

Código	Precursor	BET	t-plot	BJH adsorção		Retenção			DRX
		SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	SA (%)	MiPV (%)	MePV (%)	% Y (%)
NaY_10%100L_1 00LBCPrep3NCP 25ND	NaY_10%100L_1 00LBCPrep3NCP 25N	443	0,174	0,179	141	78	79	110	87
NaY_10%100L_1 00LBCPrep3NCP 45ND	NaY_10%100L_1 00LBCPrep3NCP 45N	445	0,178	0,158	146	79	79	110	87

Tabela AIV.12 – Resultados de análise textural e cristalográfica da zeólita de partida (NH₄Y) e das zeólitas obtidas após cada etapa da sequência de tratamentos ácido, alcalino e ácido brando.

Código	Precursor	BET	t-plot	BJH adsorção		Retenção			DRX
		SA (m ² /g)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	DP (Å)	SA (%)	MiPV (%)	MePV (%)	% Y (%)
NH ₄ Y	-	732	0,324	0,025	-	-	-	-	107
NH ₄ Y5L_A1	NH ₄ Y	577	0,173	0,104	37	79	53	-	61
NH ₄ Y20L_A1	NH ₄ Y	623	0,190	0,121	39	85	59	-	61
NH ₄ Y100L_A1	NH ₄ Y	631	0,193	0,109	37	86	60	-	59
NH ₄ Y5L_A1_labNa	NH ₄ Y5L_A1	600	0,204	0,138	51	82	63	-	73
NH ₄ Y20L_A1_labNa	NH ₄ Y20L_A1	649	0,230	0,172	62	89	71	-	76
NH ₄ Y20L_A1_labNa_H4	NH ₄ Y20L_A1	592	0,185	0,133	43	81	57	-	45
NH ₄ Y100L_A1_10OLNa	NH ₄ Y100L_A1	607	0,207	0,133	50	83	64	-	87

Tabela AIV.12 – Continuação

NH ₄ Y5L_A1_labNa_A2	NH ₄ Y5L_A1_labNa	593	0,208	0,169	65	81	64	122	70
NH ₄ Y20L_A1_labNa_A2	NH ₄ Y20L_A1_labNa	652	0,236	0,192	74	89	73	112	75
NH ₄ Y20L_A1_labNa_H4_A2	NH ₄ Y20L_A1_labNH4	596	0,198	0,150	52	81	61	113	64
NH ₄ Y100L_A1_100LNa_A2	NH ₄ Y100L_A1_100LNa	619	0,215	0,144	55	85	66	108	82

APÊNDICE V

Espectros de RMN de ^{27}Al MAS de amostras selecionadas:

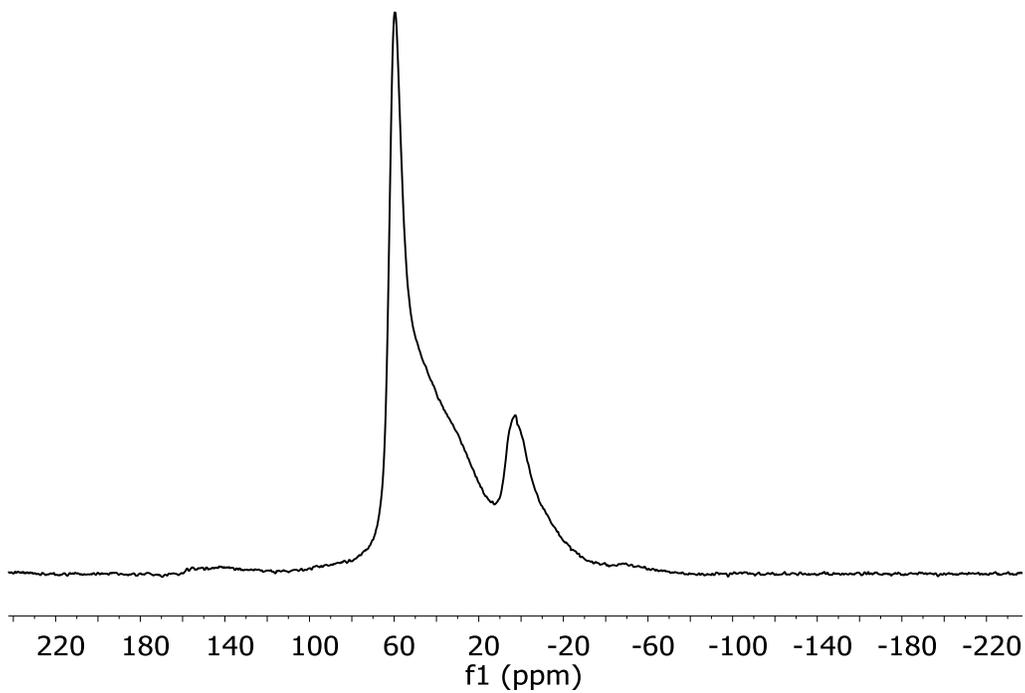


Figura AV.1: Espectro de RMN de ^{27}Al MAS da zeólita USY.

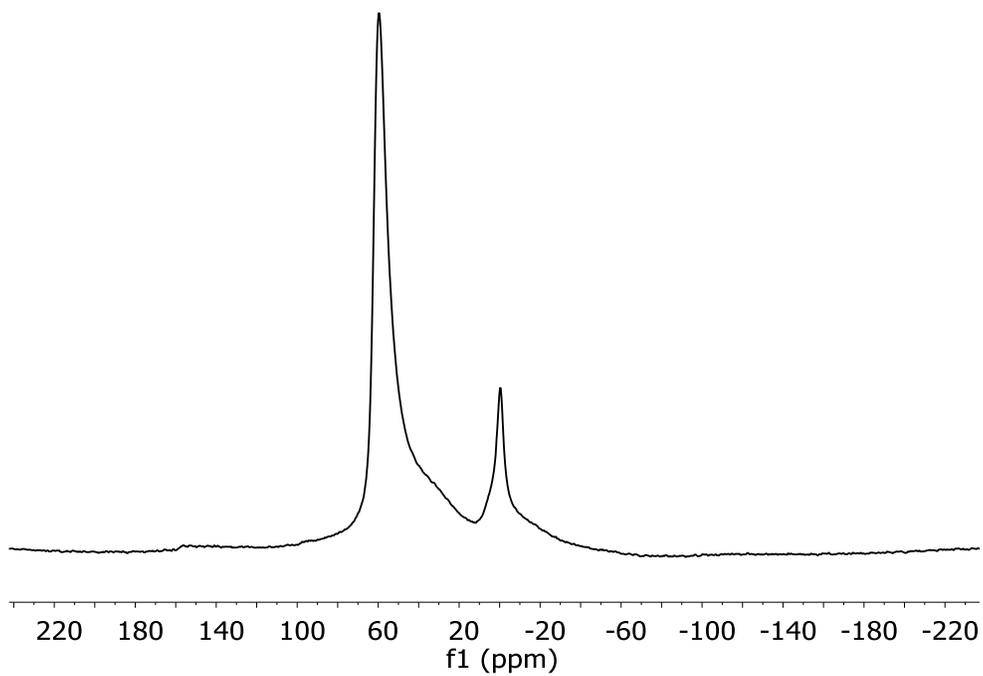


Figura AV.2: Espectro de RMN de ^{27}Al MAS da zeólita USY_100LACP.

APÊNDICE VI

Espectros de RMN ^{29}Si CP/MAS de amostras selecionadas:

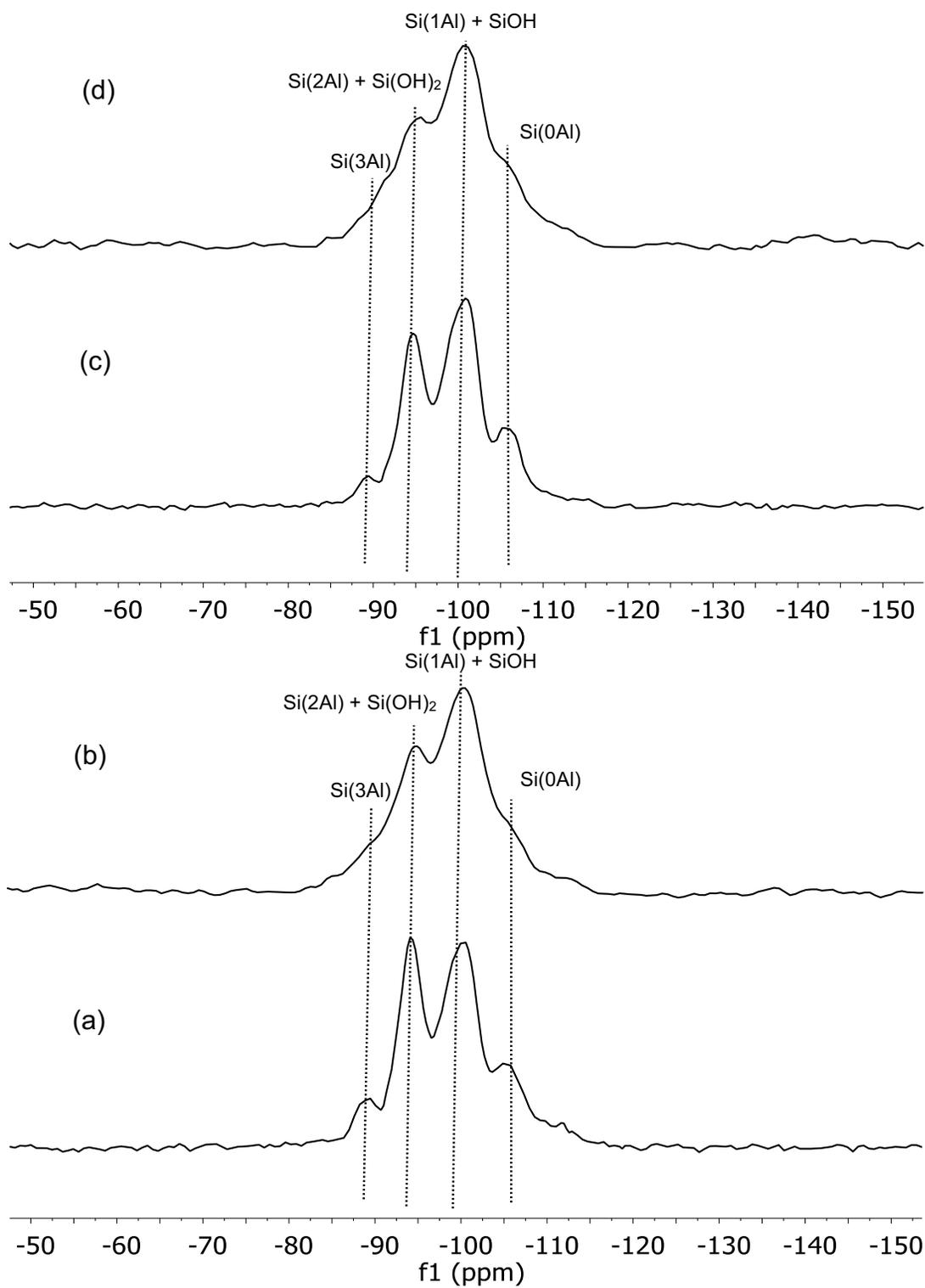


Figure AVI.1: (a) Espectro de RMN de ^{29}Si MAS da zeólita NaY_30%5L; (b) Espectro de RMN de ^{29}Si CP/MAS da zeólita NaY_30%5L; (c) Espectro de RMN de ^{29}Si MAS da zeólita NaY6_ACP e (d) Espectro de RMN de ^{29}Si CP/MAS da zeólita NaY6_ACP.

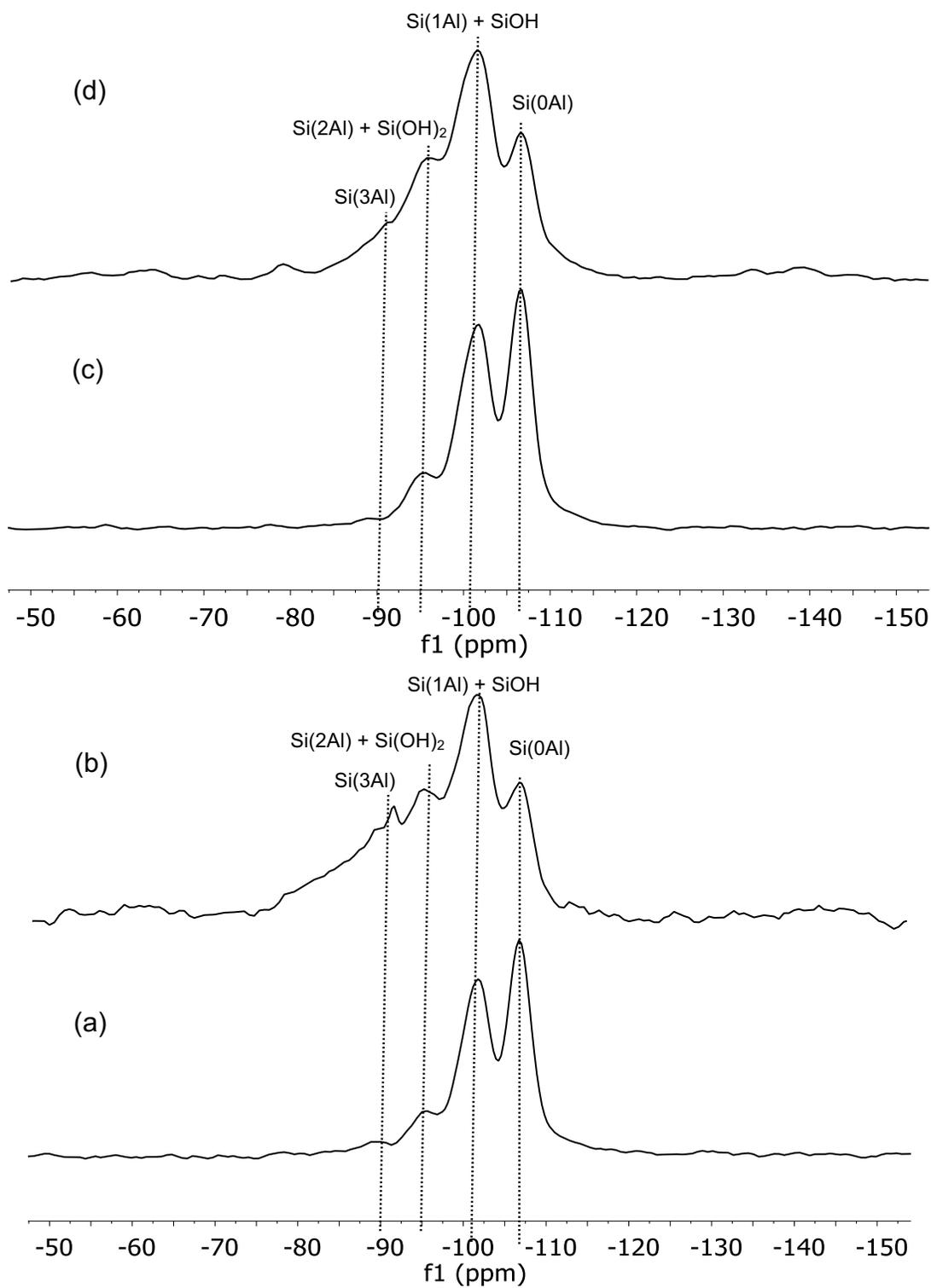


Figure AVI.2: (a) Espectro de RMN de ^{29}Si MAS da zeólita USY6; (b) Espectro de RMN de ^{29}Si CP/MAS da zeólita USY6; (c) Espectro de RMN de ^{29}Si MAS da zeólita USY6_ACP e (d) Espectro de RMN de ^{29}Si CP/MAS da zeólita USY6_ACP.

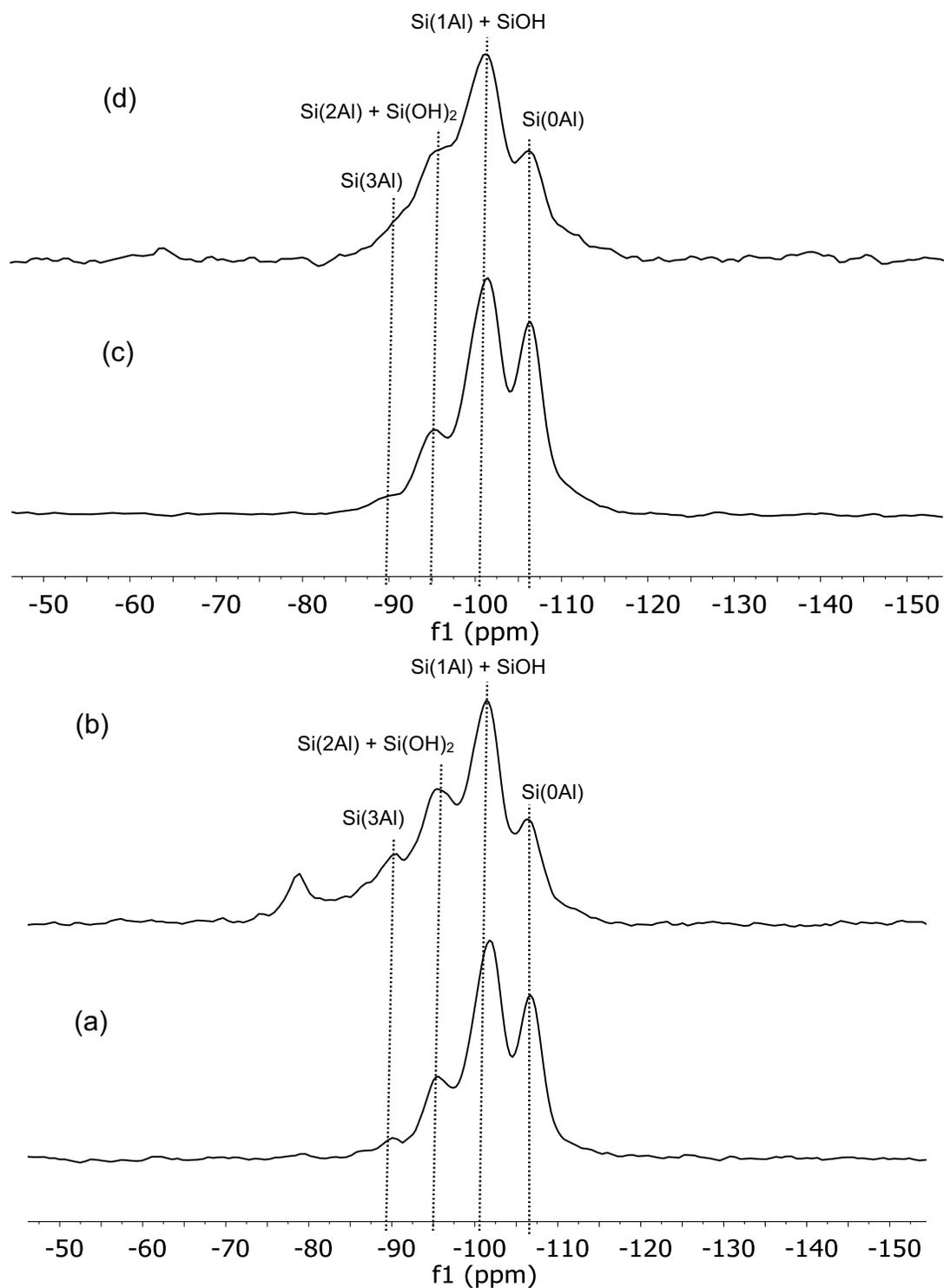


Figure AVI.3: (a) Espectro de RMN de ^{29}Si MAS da zeólita USY; (b) Espectro de RMN de ^{29}Si CP/MAS da zeólita USY; (c) Espectro de RMN de ^{29}Si MAS da zeólita USY_30%30m e (d) Espectro de RMN de ^{29}Si CP/MAS da zeólita USY_30%30m.

Cálculo do “Defect Index” ou DI das amostras selecionadas:

Embora o RMN de ^{29}Si CP/MAS seja tido como não quantitativo, se for considerado que o sistema zeolítico é o mesmo, assim como as condições experimentais para a aquisição dos espectros, uma tentativa de quantificação dos defeitos na rede foi apresentada na literatura [1] e chamada de “Defect Index”. Tal fator é assim calculado:

$$\text{DI} = [(Q_3 + Q_2) / (Q_2 + Q_3 + Q_4)] * 100 \quad (\text{AVI.1})$$

Onde, o sinal Q_2 corresponde a $\text{Si}(2\text{Al}) + \text{Si}(\text{OH})_2$, o sinal Q_3 , a $\text{Si}(1\text{Al}) + \text{SiOH}$ e o sinal Q_4 é $\text{Si}(0\text{Al})$. Todos os sinais foram obtidos da deconvolução do espectro de RMN de ^{29}Si CP/MAS.

Tabela AVI.1 - Cálculo do “Defect Index” (DI)

Código	Cálculo	DI (%)
NaY_30%5L	$[(32225,57 + 75285,70) / (32225,57 + 75285,70 + 3716,12)] * 100$	97
NaY6_ACP	$[(81881,69 + 30743,10)] / (81881,69 + 30743,10 + 8364,60)] * 100$	93
USY6	$[(23362,43 + 62298,27) / (23362,43 + 62298,27 + 15692,29)] * 100$	85
USY6_ACP	$[(32633,72 + 69287,82) / (32633,72 + 69287,82 + 15144,77)] * 100$	86

[1] dos SANTOS, L. R. M., da SILVA, M. A. P., de MENEZES, S. C., CHINELATTO-JÚNIOR, L. S., LAM, Y. L. “Creation of mesopores and structural reorganization in Beta zeolite during alkaline treatment”, **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 226, pp. 260-266, 2016.

APÊNDICE VII

Cálculo dos volumes de microporos e de mesoporos desconsiderando a massa de terras raras presente nas zeólitas mesoporosas preparadas em planta piloto.

Tabela AVII.I - Cálculo dos valores de MiPV e de MePV desconsiderando o teor de terras raras.

Código	Medido			Calculado	
	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)	RE ₂ O ₃ (% m/m)	MiPV (cm ³ /g)	MePV (cm ³ /g)
NaY_10%100L_100LBCPr ep3NC	0,219	0,188	0	0,219	0,188
NaY_10%100L_100LBCPr ep1NRE4C	0,217	0,184	6,0	0,231	0,196
NaY_10%100L_100LBCPr ep2NRE12C	0,215	0,175	10,7	0,241	0,196

APÊNDICE VIII

As tabelas a iso-conversão, iso-CTO e iso-coque estão apresentadas neste anexo para as zeólitas testadas cataliticamente nas formas virgem e desativada. Nas tabelas AVIII.I, AVIII.II e AVIII.III estão mostradas as seletividades a conversão constante, CTO constante e coque constante para as zeólitas virgens, respectivamente; e as tabelas AVIII.IV, AVIII.V e AVIII.VI estão as zeólitas desativadas na mesma sequência.

TABELA AVIII.I – Seletividades a conversão constante das misturas de Ecat com as zeólitas virgens.

COMPARAÇÕES A CONVERSÃO CONSTANTE				
CATALISADOR	Ecat	USYN	USY_60m 1h_5L150 C10h_N	USY_30m 1h_5L80C 24h_N
Temperatura de craqueamento, °C	520	520	520	520
Conversão, % m/m	81.00	81.00	81.00	81.00
Catalisador/Óleo m/m	7.70	4.67	3.46	4.80
Delta Coque, % m/m	1.74	2.76	2.45	2.41
RENDIMENTOS, % m/m				
Coque	13.41	12.88	8.47	11.56
Gás combustível	3.99	3.70	4.36	4.03
GLP	22.62	21.77	31.76	23.08
Propeno	6.55	3.18	7.88	3.68
Gasolina	40.98	42.66	36.41	42.34
LCO	13.35	12.93	10.34	10.97
Fundos	5.65	6.07	8.66	8.03
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
Seletividades e Misc.:				
C3=/C3s	0.788	0.358	0.637	0.423
C4=/C4s	0.373	0.185	0.295	0.219
i-C4=/C4=	0.217	0.213	0.222	0.234
i-C4/C4s	0.541	0.602	0.575	0.600
Gasolina/Conversão	0.51	0.53	0.45	0.52
LCO/Fundos	2.362	2.129	1.194	1.365

TABELA AVIII.II – Conversão e seletividades a CTO constante das misturas de Ecat com as zeólitas virgens.

COMPARAÇÕES A CTO CONSTANTE				
CATALISADOR	Ecat	USYN	USY_60m 1h_5L150 C10h_N	USY_30m 1h_5L80C 24h_N
Temperatura de craqueamento, °C	520	520	520	520
Conversão, % m/m	72.22	83.67	88.71	84.33
Catalisador/Óleo m/m	5.40	5.40	5.40	5.40
Delta Coque, % m/m	1.70	3.02	2.63	2.53
RENDIMENTOS, % m/m				
Coque	9.18	16.32	14.21	13.65
Gás combustível	3.16	3.91	5.18	4.25
GLP	16.81	21.77	31.87	23.76
Propeno	5.38	2.48	5.63	3.52
Gasolina	43.07	41.67	37.45	42.67
LCO	15.87	11.47	7.58	10.38
Fundos	11.92	4.86	3.71	5.29
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
Seletividades e Misc.:				
C3=/C3s	0.826	0.280	0.475	0.387
C4=/C4s	0.501	0.150	0.206	0.167
i-C4=/C4=	0.206	0.211	0.236	0.233
i-C4/C4s	0.420	0.618	0.615	0.630
Gasolina/Conversão	0.60	0.50	0.42	0.51
LCO/Fundos	1.331	2.361	2.043	1.962

TABELA AVIII.III – Conversão e seletividades a coque constante das misturas de Ecat com as zeólitas virgens.

COMPARAÇÕES A COQUE CONSTANTE				
CATALISADOR	Ecat	USYN	USY_60m 1h_5L150 C10h_N	USY_30m 1h_5L80C 24h_N
Temperatura de craqueamento, °C	520	520	520	520
Conversão, % m/m	71.68	76.34	82.08	75.03
Catalisador/Óleo m/m	5.30	3.74	3.65	4.03
Delta Coque, % m/m	1.70	2.41	2.47	2.23
RENDIMENTOS, % m/m				
Coque	9.00	9.00	9.00	9.00
Gás combustível	3.12	3.39	4.45	3.71
GLP	16.55	22.44	31.98	21.87
Propeno	5.32	4.64	7.57	3.95
Gasolina	43.01	41.50	36.66	40.44
LCO	15.98	15.05	10.01	11.78
Fundos	12.33	8.61	7.90	13.20
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
Seleticidades e Misc.:				
C3=/C3s	0.827	0.489	0.618	0.479
C4=/C4s	0.508	0.246	0.295	0.274
i-C4=/C4=	0.206	0.212	0.226	0.232
i-C4/C4s	0.414	0.570	0.571	0.570
Gasolina/Conversão	0.60	0.54	0.45	0.54
LCO/Fundos	1.296	1.748	1.267	0.892

TABELA AVIII.IV – Seletividades a conversão constante das misturas de Ecat com as zeólitas desativadas.

COMPARAÇÕES A CONVERSÃO CONSTANTE				
CATALISADOR	Ecat	USYND	USY_60m 1h_5L150 C10h_ND	USY_30m 1h_5L80C 24h_ND
Temperatura de craqueamento, °C	520	520	520	520
Conversão, % m/m	74.00	74.00	74.00	74.00
Catalisador/Óleo m/m	5.76	4.30	5.24	5.07
Delta Coque, % m/m	1.71	1.82	1.76	1.83
RENDIMENTOS, % m/m				
Coque	9.84	7.82	9.20	9.27
Gás combustível	3.30	3.05	3.10	3.16
GLP	17.72	17.97	16.63	16.67
Propeno	5.58	5.17	4.89	4.72
Gasolina	43.14	45.16	45.07	44.90
LCO	15.45	16.42	16.18	15.84
Fundos	10.55	9.58	9.82	10.16
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
Seletividades e Misc.:				
C3=/C3s	0.819	0.760	0.783	0.771
C4=/C4s	0.479	0.431	0.463	0.443
i-C4=/C4=	0.208	0.223	0.216	0.214
i-C4/C4s	0.441	0.474	0.447	0.468
Gasolina/Conversão	0.58	0.61	0.61	0.61
LCO/Fundos	1.464	1.713	1.648	1.559

TABELA AVIII.V – Conversão e seletividades a CTO constante das misturas de Ecat com as zeólitas desativadas.

COMPARAÇÕES A CTO CONSTANTE				
CATALISADOR	Ecat	USYND	USY_60m 1h_5L150 C10h_ND	USY_30m 1h_5L80C 24h_ND
Temperatura de craqueamento, °C	520	520	520	520
Conversão, % m/m	72.22	78.18	74.86	75.83
Catalisador/Óleo m/m	5.40	5.40	5.40	5.40
Delta Coque, % m/m	1.70	1.86	1.76	1.87
RENDIMENTOS, % m/m				
Coque	9.18	10.05	9.52	10.07
Gás combustível	3.16	3.43	3.15	3.25
GLP	16.81	18.80	16.95	16.99
Propeno	5.38	4.99	4.98	4.58
Gasolina	43.07	45.90	45.24	45.52
LCO	15.87	15.20	15.94	15.43
Fundos	11.92	6.63	9.20	8.74
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
Seletividades e Misc.:				
C3=/C3s	0.826	0.704	0.780	0.753
C4=/C4s	0.501	0.361	0.453	0.420
i-C4=/C4=	0.206	0.229	0.217	0.216
i-C4/C4s	0.420	0.538	0.455	0.491
Gasolina/Conversão	0.60	0.59	0.60	0.60
LCO/Fundos	1.331	2.294	1.732	1.765

TABELA AVIII.VI - Conversão e seletividades a coque constante das misturas de Ecat com as zeólitas desativadas.

COMPARAÇÕES A COQUE CONSTANTE				
CATALISADOR	Ecat	USYND	USY_60m 1h_5L150 C10h_ND	USY_30m 1h_5L80C 24h_ND
Temperatura de craqueamento, °C	520	520	520	520
Conversão, % m/m	68.46	74.40	70.32	70.55
Catalisador/Óleo m/m	4.74	4.39	4.64	4.52
Delta Coque, % m/m	1.69	1.82	1.73	1.77
RENDIMENTOS, % m/m				
Coque	8.00	8.00	8.00	8.00
Gás combustível	2.91	3.08	2.90	3.02
GLP	15.14	18.07	15.35	16.13
Propeno	5.01	5.15	4.56	4.97
Gasolina	42.42	45.25	44.07	43.39
LCO	16.59	16.33	16.95	16.35
Fundos	14.95	9.27	12.73	13.11
Total	100.00	100.00	100.00	100.00
Seletividades e Misc.:				
C3=/C3s	0.838	0.756	0.793	0.800
C4=/C4s	0.543	0.426	0.496	0.480
i-C4=/C4=	0.204	0.224	0.213	0.211
i-C4/C4s	0.382	0.478	0.416	0.433
Gasolina/Conversão	0.62	0.61	0.63	0.62
LCO/Fundos	1.110	1.761	1.332	1.247

APÊNDICE IX

As tabelas a iso-conversão, iso-CTO e iso-coque estão apresentadas neste apêndice para os catalisadores contendo terras raras.

TABELA AIX.I – Seletividades a conversão constante dos catalisadores com zeólitas contendo 4 % m/m de RE₂O₃.

COMPARAÇÕES A CONVERSÃO CONSTANTE			
CATALISADOR	Cat_Meso RE4YD	Cat_isomassa RE4YD	Cat_isoMiPV RE4YD
Temperatura de craqueamento, °C	535	535	535
Conversão, % m/m	71.00	71.00	71.00
Catalisador/Óleo m/m	6.43	4.34	6.25
Delta Coque, % m/m	1.30	1.53	1.31
RENDIMENTOS, % m/m			
Coque	8.39	6.65	8.18
Gas combustível	3.40	3.54	3.43
GLP	14.96	15.00	14.50
Propeno	4.26	4.09	4.14
Gasolina	43.91	45.53	44.54
LCO	16.87	16.69	16.96
Fundos	12.13	12.31	12.04
Total	100.00	100.00	100.00
Seletividades e Misc.:			
C3=/C3s	0.798	0.773	0.790
C4=/C4s	0.572	0.562	0.552
i-C4=/C4=	0.347	0.338	0.345
i-C4/C4s	0.343	0.342	0.357
Gasolina/Conversão	0.62	0.64	0.63
LCO/Fundos	1.391	1.355	1.409

TABELA AIX.II – Conversão e seletividades a CTO constante dos catalisadores com zeólitas contendo 4 % m/m de RE₂O₃.

COMPARAÇÕES A CTO CONSTANTE			
CATALISADOR	Cat_Meso RE4YD	Cat_isomassa RE4YD	Cat_isoMiPV RE4YD
Temperatura de craqueamento, °C	535	535	535
Conversão, % m/m	70.38	73.22	70.65
Catalisador/óleo m/m	6.00	6.00	6.00
Delta Coque, % m/m	1.34	1.39	1.33
RENDIMENTOS, % m/m			
Coque	8.02	8.33	7.97
Gás combustível	3.39	3.60	3.43
GLP	14.76	15.65	14.35
Propeno	4.19	4.35	4.10
Gasolina	43.87	45.30	44.57
LCO	17.08	16.12	17.07
Fundos	12.54	10.66	12.27
Total	100.00	100.00	100.00
Seletividades e Misc.:			
C3=/C3s	0.797	0.770	0.790
C4=/C4s	0.581	0.511	0.558
i-C4=/C4=	0.351	0.318	0.348
i-C4/C4s	0.334	0.387	0.352
Gasolina/Conversão	0.62	0.62	0.63
LCO/Fundos	1.361	1.511	1.391

TABELA AIX.III - Conversão e seletividades a coque constante dos catalisadores com zeólitas contendo 4 % m/m de RE₂O₃.

COMPARAÇÕES A COQUE CONSTANTE			
CATALISADOR	Cat_Meso RE4YD	Cat_isomassa RE4YD	Cat_isoMiPV RE4YD
Temperatura de craqueamento, °C	535	535	535
Conversão, % m/m	73.36	74.93	73.56
Catalisador/óleo m/m	8.43	7.79	8.57
Delta Coque, % m/m	1.19	1.28	1.17
RENDIMENTOS, % m/m			
Coque	10.00	10.00	10.00
Gás combustível	3.41	3.65	3.50
GLP	15.73	16.54	15.98
Propeno	4.55	4.57	4.47
Gasolina	43.83	44.36	43.66
LCO	15.83	15.43	16.05
Fundos	10.80	9.63	10.38
Total	100.00	100.00	100.00
Seletividades e Misc.:			
C3=/C3s	0.798	0.766	0.786
C4=/C4s	0.531	0.481	0.523
i-C4=/C4=	0.329	0.303	0.321
i-C4/C4s	0.381	0.414	0.385
Gasolina/Conversão	0.60	0.59	0.59
LCO/Fundos	1.465	1.602	1.546

APÊNDICE X

Neste anexo encontram-se as tabelas da avaliação catalítica dos catalisadores feitos com as zeólitas mesoporosas preparadas por diferentes rotas e as respectivas referências. As tabelas AX.I a AX.III apresentam as seletividades a conversão, CTO e coque constantes, respectivamente.

TABELA AX.I – Seletividades a conversão constante dos catalisadores gerados com as zeólitas mesoporosas obtidas por diferentes rotas e dos catalisadores de referência.

COMPARAÇÕES A CONVERSÃO CONSTANTE					
CATALISADOR	Cat_Meso NaYD	Cat_Meso USYD	Cat_Meso NH4YD	Cat_Reflso massaD	Cat_Reflso MiPVD
Temperatura craqueamento, °C	535	535	535	535	535
Conversão, % m/m	63.00	63.00	63.00	63.00	63.00
Catalisador/ óleo m/m	6.95	7.03	7.47	4.34	4.41
Delta Coque, % m/m	0.69	0.74	0.69	0.90	0.90
RENDIMENTOS, % m/m					
Coque	4.80	5.19	5.17	3.90	3.95
Gás combustível	3.12	3.34	3.28	3.00	3.04
GLP	12.72	13.55	12.87	12.24	12.46
Propeno	3.59	3.93	3.69	3.30	3.37
Gasolina	41.95	40.52	41.26	43.53	43.23
LCO	18.24	17.98	18.23	19.17	19.07
Fundos	18.76	19.02	18.77	17.83	17.93
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Seletividades e Misc.:					
C3=/C3s	0.833	0.833	0.837	0.804	0.805
C4=/C4s	0.762	0.752	0.769	0.704	0.701
i-C4=/C4=	0.419	0.414	0.419	0.393	0.392
i-C4/C4s	0.181	0.190	0.176	0.223	0.227
Gasolina/ Conversão	0.67	0.64	0.65	0.69	0.69
LCO/Fundos	0.973	0.945	0.971	1.075	1.064

TABELA AX.II – Conversão e seletividades a CTO constante dos catalisadores gerados com as zeólitas mesoporosas obtidas por diferentes rotas e dos catalisadores de referência.

COMPARAÇÕES A CTO CONSTANTE					
CATALISADOR	Cat_Meso NaYD	Cat_Meso USYD	Cat_Meso NH4YD	Cat_Refiso massaD	Cat_Refiso MiPVD
Temperatura craqueamento, °C	535	535	535	535	535
Conversão, % m/m	60.60	60.57	59.14	67.74	68.08
Catalisador/ Óleo m/m	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
Delta Coque, % m/m	0.75	0.81	0.77	0.78	0.79
RENDIMENTOS, % m/m					
Coque	4.51	4.85	4.63	4.67	4.75
Gás combustível	3.07	3.32	3.17	3.08	3.17
GLP	11.87	12.61	11.41	14.25	14.63
Propeno	3.32	3.62	3.25	3.88	3.99
Gasolina	40.77	39.44	39.56	45.35	45.14
LCO	18.53	18.44	19.01	17.86	17.71
Fundos	20.87	20.98	21.86	14.40	14.22
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Seletividades e Misc.:					
C3=/C3s	0.824	0.825	0.825	0.818	0.817
C4=/C4s	0.762	0.760	0.775	0.685	0.679
i-C4=/C4=	0.423	0.418	0.427	0.379	0.376
i-C4/C4s	0.177	0.181	0.167	0.245	0.250
Gasolina/ Conversão	0.67	0.65	0.67	0.67	0.66
LCO/Fundos	0.888	0.879	0.870	1.241	1.245

TABELA AX.III – Conversão e seletividades a coque constante dos catalisadores gerados com as zeólitas mesoporosas obtidas por diferentes rotas e dos catalisadores de referência.

COMPARAÇÕES A COQUE CONSTANTE					
CATALISADOR	Cat_Meso NaYD	Cat_Meso USYD	Cat_Meso NH4YD	Cat_Refiso massaD	Cat_Refiso MiPVD
Temperatura craqueamento, °C	535	535	535	535	535
Conversão, % m/m	64.59	61.68	61.83	69.43	69.46
Catalisador/Óleo m/m	7.68	6.45	6.98	6.77	6.55
Delta Coque, % m/m	0.65	0.78	0.72	0.74	0.76
RENDIMENTOS, % m/m					
Coque	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Gás combustível	3.15	3.33	3.25	3.11	3.21
GLP	13.31	13.03	12.41	14.96	15.24
Propeno	3.79	3.76	3.55	4.12	4.18
Gasolina	42.69	39.95	40.77	45.94	45.59
LCO	18.12	18.24	18.49	17.26	17.28
Fundos	17.29	20.08	19.68	13.31	13.25
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Seletividades e Misc.:					
C3=/C3s	0.839	0.829	0.833	0.823	0.820
C4=/C4s	0.761	0.756	0.771	0.674	0.670
i-C4=/C4=	0.415	0.416	0.422	0.372	0.370
i-C4/C4s	0.183	0.185	0.173	0.257	0.260
Gasolina/Conversão	0.66	0.65	0.66	0.66	0.66
LCO/Fundos	1.048	0.908	0.939	1.297	1.304