



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO TIOFENO SOBRE ZEÓLITA
BETA MODIFICADA COM ZINCO**

RONALDO COSTA SANTOS

Salvador

2018

RONALDO COSTA SANTOS

**CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO TIOFENO SOBRE ZEÓLITA
BETA MODIFICADA COM ZINCO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Magalhães Pontes

Salvador
2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

COSTA SANTOS, RONALDO
CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO TIOFENO SOBRE ZEÓLITA
BETA MODIFICADA / RONALDO COSTA SANTOS. -- SALVADOR,
2018.
197 f. : il

Orientador: LUIZ ANTÔNIO MAGALHÃES PONTES.
Tese (Doutorado - Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química) -- Universidade Federal da Bahia,
Escola Politécnica, 2018.

1. Zeólita Beta. 2. Craqueamento. 3. Tiofeno. 4. n-
Hexano. 5. FCC. I. MAGALHÃES PONTES, LUIZ ANTÔNIO. II.
Título.



A Comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese "CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO TIOFENO SOBRE ZEÓLITA BETA MODIFICADA COM ZINCO" de **Ronaldo Costa Santos** como requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia Química.

Salvador, 31 de agosto de 2018.

Comissão Examinadora:


Prof. Dr. Luiz Antonio Magalhães Pontes
(Orientador-UFBA)


Prof. Dr. Artur José Santos Mascarenhas
(UFBA)


Prof. Dr. Lam Yiu Lau
(UFRJ)


Profa. Dra. Lilian Maria Tosta Simplicio Rodrigues
(UFBA)


Prof. Dr. Sérgio Bello Neves
(UCSAL)

A

Minha família pelo aprendizado de respeito, alegria e dedicação em todos os desafios.

AGRADECIMENTOS

Sou profundamente agradecido ao Prof. Dr. Luiz Pontes pelo seu apoio e orientação, e pela sua dignidade e competência na ajuda para execução deste trabalho.

Agradeço a Profa. Dra. Lilian Simplício, a Danilo Santos e ao grupo de Catálise e Polímeros - GCP do IQ-UFBA pela realização das análises de FRX.

Agradeço a Profa. Dra. Zênis Novais do Grupo de Pesquisa em Química de Coordenação – GPQC do IQ-UFBA pela realização das análises de DRS.

Agradeço a Profa. Dra. Sirlene Lima pela realização das análises de FTIR.

Agradeço a Profa. Dra. Maria da Graça Carneiro da Rocha e ao Prof. Pascal Bargiela pela realização das análises de XPS.

Agradeço a Profa. Dr. Antonio Osimar do Laboratório de Síntese de Catalisadores - LSCat do CTEC-DEQ/UFAL pela realização das análises de TPD-NH₃.

Agradeço ao Prof. Dr. Lam Yiu Lau do CENPES-PETROBRAS como incentivador deste trabalho.

Agradeço aos colegas de laboratório pela ajuda e companhia: Daniel Almeida, Diego Santana, Fernanda Fonseca, Manuela Lisboa, Angelica Amaral, Danilo Pontes e Jeysa Cunha.

Agradeço muito a toda equipe do Grupo de Catálise e Meio Ambiente - CATAM pela amizade e compreensão.

Aos colegas do Grupo de Química da UNIFACS pelos momentos de aprendizado, trabalho e descontração.

A todos os técnicos e funcionários do PA1 da UNIFACS pela simpatia e prestatividade.

Aos meus familiares: Everaldino (pai), Helena (mãe, em memória), Roque, Eliece, Eliane, Lene, Eva, Bete (irmãos), a todos os meus sobrinhos, primos e amigos por me ajudarem em todos os momentos.

Agradeço a Rejane Alves, minha maravilhosa esposa, pelo amor, compreensão e paciência em todos os momentos.

Agradeço a Sofia, minha linda filha, pela inspiração e amor.

Enfim, agradeço a todos que contribuíram para realização deste trabalho.

A ciência nunca resolve um problema sem
criar pelo menos outros dez.

George Bernard Shaw

SANTOS, Ronaldo Costa, Craqueamento catalítico do tiofeno sobre zeólita beta modificada com zinco, 197 f. il. 2018. Tese de doutorado – Escola politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2018

RESUMO

Há uma tendência mundial para a redução dos limites de enxofre na gasolina. Como 90% do enxofre da gasolina vem dos produtos da FCC, muitos esforços são dedicados a reduzir o teor de enxofre dos combustíveis oriundos desta unidade. No Brasil a solução encontrada para atender as especificações foi a hidrodesulfurização (HDS) com a instalação de unidades nas refinarias. Por outro lado, este processo adicional promove a perda de octanagem da gasolina diminuindo a qualidade e aumentando o custo de produção. No craqueamento catalítico ocorre um conjunto complexo de reações que transformam o gásóleo em produtos de alto valor agregado como GLP, gasolina e diesel. Uma importante reação é a de transferência de hidrogênio pois ela pode permitir a hidrogenação de insaturados contendo ou não enxofre. Neste sentido, este trabalho estudou o craqueamento catalítico do tiofeno sobre zeólita Beta (SAR 18) modificadas com zinco utilizando tiofeno como molécula sonda e o hexano como doador de hidrogênio visando o abatimento de compostos de enxofre na faixa da gasolina, na temperatura de 400 e 500 °C, com velocidade espacial de 0,83 s⁻¹. Os catalisadores foram preparados com diferentes teores de zinco através de impregnação via úmida e troca catiônica. Eles foram caracterizados por DRS, FRX, DRX, FTIR, XPS, Adsorção de N₂ e TPD-NH₃. Os catalisadores foram avaliados em uma unidade de laboratório dedicada, exclusivamente, a estudos de transformação de moléculas sulfuradas. A seletividade para reações de transferência de hidrogênio na conversão catalítica do n-hexano, e a capacidade desidrogenante e adsortiva do zinco apresentam-se como propriedades catalíticas importantes para dessulfurização de combustíveis. Os catalisadores preparados promoveram conversão do hexano. A seletividade para formação de compostos craqueados aumentou com o aumento da temperatura de 400 °C para 500 °C. Os catalisadores com maior relação Zn/Al foram mais seletivos a formação de espécies insaturadas e uma maior transferência de hidrogênio. Na conversão do tiofeno, o principal produto foi o H₂S. O aumento na temperatura reacional aumentou a seletividade aos produtos hidrogenados. Quanto maior a razão de ZnO/Zn²⁺ nos catalisadores maior foi a formação de produtos indesejáveis de alquilação, em detrimento da formação de H₂S. Os catalisadores mais seletivos para formação de H₂S foram Zn/BEA (TC) e o Zn/BEA (2%), a 500 °C, com seletividade de 95%.

Palavras-chave: Zeólita beta; craqueamento; tiofeno; n-hexano; FCC

SANTOS, Ronaldo Costa, Catalytic cracking of thiophene on zinc-modified beta zeolite, 197 f. il. 2018. Thesis (Doctorate degree) – Polytechnical school, Federal University of Bahia, Salvador, 2018

ABSTRACT

There is a worldwide trend of sulfur limits in gasoline reduction. Since 90% of gasoline sulfur comes from FCC products, several efforts are dedicated to reduce sulfur content advent from this unit. In Brazil, the solution found to meet specifications was hydrodesulfurization (HDS), with the installment of units in refineries. On the other hand, this additional process promotes octane number loss in gasoline, lowering quality, and increasing production costs. In catalytic cracking, a complex array of reactions occurs, which transform gasoil into high added value products such as LPG, gasoline, and diesel. An important reaction is that of hydrogen transfer because it allows the hydrogenation of unsaturated compounds that may or may not contain sulfur. Therefore, we have studied the catalytic cracking of thiophene on zinc-modified beta zeolites (SAR 18) as a probe molecule and hexane as hydrogen donor aiming at the abatement of sulfur compounds in the gasoline fraction, at the temperatures of 400 °C and 500 °C, with a space velocity of 0.83 s⁻¹. The catalysts were prepared with different zinc contents through diffusional impregnation and cationic exchange. They were characterized by DRS, FRX, DRX, FTIR, XPS, N₂ adsorption, and TPD-NH₃. The catalysts were evaluated in a laboratory unit dedicated exclusively to sulfurized molecules transformation studies. The selectivity for hydrogen transfer reactions in n-hexane catalytic conversion, and zinc dehydrogenation and adsorption capacity demonstrated to be important catalytic properties for fuel desulfurization. The prepared catalysts promoted hexane conversion, and the selectivity to the formation of cracked compounds increased with the temperature increase from 400 °C to 500 °C. The catalysts with a higher Zn/Al ratio were more selective to the formation of unsaturated species, and a higher hydrogen transfer. In thiophene conversion, the main product was H₂S. The increase in reactional temperature increased selectivity to hydrogenated products. The higher the ZnO/Zn⁺² ratio in catalysts, the more undesirable alkylation products formed over H₂S. The most selective catalysts for H₂S formation were Zn/BEA (TC) and Zn/BEA (2%), at 500 °C, with a 95% selectivity.

Keywords: Beta Zeolite; cracking; thiophene; n-hexane; FCC

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1-Volume mundial de produção	27
Figura 2 - Balanço Nacional de Petróleo.....	28
Figura 3 - Produção Nacional dos Principais Derivados.....	29
Figura 4 - Volume de Petróleo refinado e capacidade de refino (barril/dia), segundo refinarias – 2017	31
Figura 5 - Evolução da produção de derivados de petróleo, energéticos e não energéticos 2006-2017	31
Figura 6 - Distribuição percentual da produção de derivados energéticos de petróleo - 2017.....	32
Figura 7 - Desenho esquemático de uma unidade de FCC.....	37
Figura 8 - Estruturas moleculares de compostos organossulfurados presentes na faixa da gasolina.....	39
Figura 9 - Possíveis caminhos para formação de compostos sulfurados na gasolina de FCC	41
Figura 10 - Reatividade de vários compostos orgânicos no HDS versus o tamanho do seus anéis e a posição do grupo substituinte alquil sobre o anel	45
Figura 11 - Relação entre a dessulfurização, teor de olefinas e índice de octano da nafta FCC	45
Figura 12 - A formação dos compostos sulfurados a partir da carga inicial do FCC.....	47
Figura 13 - Estrutura dos íons carbênio e carbônio, mostrando a ligação de 3 centros e 2 elétrons	48
Figura 14 - Etapa de iniciação.....	49
Figura 15 - Etapa da propagação: transferência de hidreto e craqueamento	50
Figura 16 - Etapa de terminação	50
Figura 17 - Diferentes caminhos para a reação de craqueamento de n-hexano e os principais produtos	53
Figura 18 - Caminhos reacionais no craqueamento do n-hexano sobre uma zeólita	54
Figura 19 - Proposta de mecanismo de craqueamento do tiofeno na ausência de hidrogênio sobre um sítio ácido zeolítico	55
Figura 20 - Esquema de hidrogenação de compostos tiofênicos e produção de H ₂ S.....	56
Figura 21 - Esquema de abertura do anel tiofênico para formação de H ₂ S e fragmentos de C ₄	57
Figura 22 - Mecanismo de craqueamento de tiofeno sobre zeólita USY	58
Figura 23 - Formação de alquiltiofenos no craqueamento de tiofeno sobre zeólita USY	59
Figura 24 - Possíveis geometrias de coordenação conhecidas para a molécula de tiofeno em sítios de adsorção	60
Figura 25 - Diagrama da reação de energia e geometrias de estados de transição e os intermediários para a primeira parte da dessulfurização na ausência de hidrogênio na reação do tiofeno sobre um sítio ácido.....	61
Figura 26 - Representação esquemática das dimensões dos poros do aditivo ofretita (zeólita ofretita) e o catalisador de FCC (zeólita Y). Comparação do tamanho de poro com o tamanho crítico moleculares das espécies que contêm enxofre	62

Figura 27 - Ilustração da estrutura do zeólita beta e a localização de diferentes átomos de Al na superfície utilizados para o cálculo das energias de desprotonação dos correspondentes locais de ácidos de Bronsted	63
Figura 28 - Reação ácido-base entre os compostos tiofênicos e ZnO	65
Figura 29 - Influência da reação de transferência de hidrogênio na seletividade para H ₂ S durante o craqueamento n-undecano com 2-metil-tiofeno sobre vários catalisadores.....	66
Figura 30 - Estrutura de quatro zeólitas e seus sistemas de micro poros e dimensões.....	67
Figura 31 - Representação de um segmento de uma zeólita sódica	67
Figura 32 - Representação esquemática de um ácido de Bronsted na superfície de uma zeólita.....	69
Figura 33 - Geração de sítios ácidos de Bronsted e de Lewis em zeólitas	70
Figura 34 - Em (A), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (B)	71
Figura 35 - Faujasita (zeólita X ou Y).....	73
Figura 36 - Representação esquemática de um catalisador de FCC.....	74
Figura 37 - Projeção da zeólita beta ao longo do eixo [100].....	75
Figura 38 - Projeções dos polimorfos A e B da zeólita beta. Polimorfo A [100]. Polimorfo B [100]...	76
Figura 39 - Projeções dos polimorfos A e B da zeólita beta. Modos de conexão (1) e (2) na zeólita beta	76
Figura 40 - Vista em perspectiva da estrutura da zeólita beta ao longo dos planos [010], [100] e [001]	77
Figura 41 - Hibridização do íon zinco: sp ³ e sp ³ d ²	78
Figura 42 - Curva de equilíbrio de espécies química de zinco a depender do pH.....	79
Figura 43 - Processo de formação do ZnO a partir de diferentes espécies do íon zinco	79
Figura 44 - ZnO, na fase wurtzita	80
Figura 45 - Possíveis espécies químicas de zinco formadas na superfície da zeólita.	84
Figura 46 - Típica estrutura do espinélio ZnAl ₂ O ₄ , com estrutura octaédricas e tetraédricas (oxigênio é símbolo vermelho, o zinco o amarelo e o alumínio é o azul)	85
Figura 47 - Espectro de FTIR (1) e DRX (2) dos catalisadores H-beta e ZnO-beta	86
Figura 48 - Unidade catalítica para os testes de craqueamento catalítico	95
Figura 49 - Espectro da solução precursora do nitrato de zinco.....	104
Figura 50 - DRS da zeólita Beta impregnada antes da calcinação	105
Figura 51 - DRS dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)	106
Figura 52 -Desidratação do (ZnOH) ⁺ com um próton próximo para formar H ₂ O e Zn ²⁺	109
Figura 53 - Desidratação do (ZnOH) ⁺ com outro (ZnOH) ⁺ para formar H ₂ O e dois cátions Zn ²⁺ ligados por um oxigênio	109
Figura 54 - Espectro XPS dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%).....	110

Figura 55 - Espectro XPS do ZnO puro	111
Figura 56 - Espectro XPS do Zn 2p nos catalisadores Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%).....	112
Figura 57 - DRX dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%).....	115
Figura 58 - FTIR dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)	116
Figura 59 - Isotermas de adsorção-dessorção de N ₂ (A) e distribuição de mesoporos (B) para os catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)	118
Figura 60 - Efeito da quantidade de Zn ²⁺ no número de sítios de Bronsted nos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)	121
Figura 61 - Perfis de TPD-NH ₃ dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%).	122
Figura 62 - Deconvolução dos perfis de TPD-NH ₃ dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)	124
Figura 63 - Densidade de sítios ácidos fortes por quantidade de zinco incorporado nos catalisadores.....	125
Figura 64 - Força dos sítios ácidos em relação do número de sítios de Bronsted.....	127
Figura 65 - Espécies de zinco nos catalisadores.....	128
Figura 66 - Curvas de conversão do n-hexano a 400 o e 500 oC em função do tempo de reação	130
Figura 67 - Efeito do número de sítios de Bronsted na seletividade para produtos de craqueamento e isomerização na conversão do n-hexano na solução tiofeno/hexano sobre os catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) a 400 °C.....	132
Figura 68 - Efeito do número de sítios de Bronsted na seletividade para produtos de craqueamento e isomerização na conversão do n-hexano na solução tiofeno/hexano sobre os catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) a 500 °C.....	132
Figura 69 - Conversão catalítica do n-hexano sobre catalisadores ácidos	133
Figura 70 - Mecanismo de isomerização do n-hexano sobre catalisadores ácidos (CORMA e ORCHILLÉS, 2000)	134
Figura 71 - Efeito da força dos sítios ácidos na seletividade de produtos na isomerização do n-hexano a 400 °C.	136
Figura 72 - Efeito da força dos sítios ácidos na seletividade de produtos na isomerização do n-hexano a 500 °C.	136
Figura 73 - Seletividade para formação de parafinas e olefinas na conversão do n-hexano na solução tiofeno/hexano sobre os catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%), nas temperaturas de 400 e 500 °C e índice de seletividade para transferência de hidrogênio.....	138
Figura 74 - Representação esquemática do craqueamento catalítico do tiofeno.....	141
Figura 75 - Seletividade para produtos de alquilação	142
Figura 76 - Seletividade para produtos de alquilação (metil, etil e propil tiofênicos), hidrogenação (H ₂ S e compostos hidrotiofênicos) e índice de seletividade para transferência de hidrogênio (I _{TH})	145

Figura 77 - Representação esquemática da alquilação e condensação do tiofeno.....146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Volume de carga processada, por origem (nacional e importada), segundo refinarias – 2017	30
Tabela 2 - Principais constituintes, propriedades e processo de obtenção da gasolina	33
Tabela 3 - Número de octanos motor (MON) de alguns compostos parafínicos e aromáticos	33
Tabela 4 - Produtos formados em reações primárias e secundárias no FCC.....	38
Tabela 5 - Distribuição de espécies de enxofre na gasolina de FCC.....	40
Tabela 6 - Tecnologias para dessulfurização profunda	42
Tabela 7 - Típicos compostos organossulfurados e mecanismos propostos de dessulfurização em unidades de HDS	43
Tabela 8 – Catalisadores e aditivos de FCC para o craqueamento de compostos tiofênicos	64
Tabela 9 - Características dos poros de algumas peneiras	72
Tabela 10 - Diâmetro de moléculas de hidrocarbonetos	72
Tabela 11 - Zeólita comercial utilizada.....	88
Tabela 12 - Identificação utilizada para os precursores e para os catalisadores.....	90
Tabela 13 - Band gap dos catalisadores	107
Tabela 14 – Teor de ZnO e Zn ²⁺ nos catalisadores BEA, Zn/BEA (2%), Zn/BEA (TC) e Zn/BEA (8%)	113
Tabela 15 - Análise química dos catalisadores	113
Tabela 16 - Análise química do zinco nos catalisadores (% mol).....	114
Tabela 17 - Bandas de absorção no FTIR dos catalisadores calcinados	117
Tabela 18 - Análise textural dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) .	119
Tabela 19 - Taxa de reação da conversão do n-hexano.....	120
Tabela 20 - Temperaturas máximas de dessorção da amônia nos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%).....	123
Tabela 21 - Quantidade de sítios ácidos nos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)	124
Tabela 22 - Porcentagem de sítios ácidos nos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)	126
Tabela 23 - Quantidade amônia adsorvida por sítio forte nos catalisadores	127
Tabela 24 - Dados termodinâmicos e constante de formação do complexo tetramin zinco(II), [Zn(NH ₃) ₄] ²⁺	128
Tabela 25 - Conversão do n-hexano a diferentes temperaturas nos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%).....	129
Tabela 26 - Seletividade a reações a 400 °C	130

Tabela 27 - Seletividade a reações a 500 °C	131
Tabela 28 - Seletividade de produtos na isomerização do n-hexano a 400 °C.....	135
Tabela 29 - Seletividade de produtos na isomerização do n-hexano a 500 °C.....	135
Tabela 30 - Seletividade para formação de produtos com compostos na faixa de números de carbono C ₂ +C ₃ +C ₄ na reação de craqueamento de hexano.....	137
Tabela 31 - Distribuição de produtos (em %) na reação de conversão do tiofeno nos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)	140
Tabela 32 - Efeito da relação Zn/Al com a Seletividade a H ₂ S (%).....	142

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AEAC	Álcool etílico anidro combustível
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API	(<i>API Gravity</i>) é uma escala arbitrária que mede a densidade dos líquidos derivados do petróleo
BET	Braunauer, Emmet e Teller
BETA	zeólita com estrutura BEA
BJH	Barrett, Joyner e Halenda
BTO	Septos antiaderentes otimizados para temperatura
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
DFT	(<i>Density Functional Theory</i>) Teoria do Funcional de Densidade
DRS	Espectroscopia de absorção molecular por reflectância difusa
DRX	Difração de raios X
e sangramento	
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
EPA	(<i>Environmental Protection Agency</i>) Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
FCC	(<i>Fluid catalytic cracking</i>) Craqueamento catalítico em leito fluidizado
FID	Detector de ionização por chama
FRX	Fluorescência de raios X
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
GLP	Gás Liquefeito de Petróleo
HCO	(<i>Heavy Cycle Oil</i>) Óleo pesado de reciclo
HDS	Unidade hidrodessulfurização
HDT	Unidade hidrotratamento
IAD	Índice antidetonante
ICDD	<i>International Center for Diffraction Data</i>
LCO	(<i>Light Cycle Oil</i>) Óleo leve de reciclo
MMA	Ministério do Meio Ambiente
MON	(<i>Motor Octane Number</i>) Método Motor - ASTM D2700
NOx	Óxidos de nitrogênio
OD	(<i>outside diameter</i>) Diâmetro externo
PID	Controlador proporcional integral derivativo

PMQC	Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis
PROCONVE	Programa de Controle da Poluição do Ar por Veículos Automotores
PTFE	Politetrafluoretileno
SAR	Razão sílica/alumina
SAR	Razão silício/alumínio
SCD-DP duplo	Sistema de detecção de enxofre por quimiluminescência com queimador de plasma
SO _x	Óxidos de enxofre
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
TH	Transferência de hidrogênio
VGO	(<i>Vacuum Gas Oil Conversion</i>) Gasóleo de Vácuo
WHSV	(<i>weight hourly space velocity</i>) Velocidade espacial mássica
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X
Y	Zeólita com estrutura faujasita
ZSM-5	(<i>Zeolite Socony Mobil</i>) Zeólita com estrutura MFI

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVO GERAL	25
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	25
2. REVISÃO DA LITERATURA	27
2.1 A PRODUÇÃO DE PETRÓLEO E REFINO NO BRASIL	27
2.2 A GASOLINA	32
2.3 PROCESSO DE PRODUÇÃO DA GASOLINA	35
2.4 ORIGEM DOS COMPOSTOS SULFURADOS NA GASOLINA DA FCC	39
2.5 PROCESSOS DE DESSULFURIZAÇÃO DA GASOLINA.....	42
2.6 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE HIDROCARBONETOS	47
2.7 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DE N-HEXANO COMO FONTE DE HIDROGÊNIO	51
2.8 CRAQUEAMENTO CATALÍTICO DO TIOFENO	55
2.9 ESTRUTURAS ZEOLÍTICAS	66
2.10 A ZEÓLITA BETA.....	75
2.11 A INCORPORAÇÃO DE ZINCO NA ZEÓLITA BETA.....	77
2.12 MÉTODO DE INCORPORAÇÃO DE ZINCO VIA IMPREGNAÇÃO	80
2.13 MÉTODO DE INCORPORAÇÃO DE ZINCO VIA TROCA CATIONICA	81
2.14 AS DIFERENTES ESPÉCIES DE ZINCO FORMADAS NO PROCESSO DE INCORPORAÇÃO.....	83
3. MATERIAIS E MÉTODOS	88
3.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES.....	88
3.1.1 Zeólita utilizada	88
3.1.2 Preparo das zeólitas protônicas	88
3.1.3 Preparo da solução precursora de zinco.....	88
3.1.4 Incorporação do zinco nas zeólitas	89
3.1.5 Calcinação dos catalisadores	89
3.1.6 Ativação dos catalisadores	89
3.1.7 Nomenclatura dos catalisadores.....	90
3.2 CARACTERIZAÇÃO.....	90
3.2.1 Espectroscopia de absorção molecular da solução precursora na região do UV-Vis.....	91
3.2.2 Espectroscopia de absorção molecular por DRS.....	91
3.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	91
3.2.4 Fluorescência de raios X (FRX)	92
3.2.5 Difração de raios X (DRX)	92
3.2.6 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	92
3.2.7 Adsorção de N ₂	93
3.2.8 Reação modelo para determinação medida da acidez.....	93
3.2.9 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH ₃).....	94
3.3 MOLÉCULAS MODELO E AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	94
3.3.1 Testes catalíticos.....	95
3.3.2 Determinação da atividade catalítica.....	101
3.3.2.1 Cálculo da conversão molar dos reagentes a produtos.....	101
3.3.2.2 Cálculo da seletividade a produtos	102
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	104
4.1 CARACTERIZAÇÃO.....	104
4.1.1 Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis da solução precursora.....	104
4.1.2 Espectroscopia de absorção molecular por DRS	105
4.1.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	109
4.1.4 Fluorescência de raios X (FRX)	113

4.1.5 Difração de raios X (DRX)	115
4.1.6 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	116
4.1.7 Adsorção de N ₂	118
4.1.8 Reação modelo para determinação medida da acidez	119
4.1.9 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH ₃).....	122
4.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA	129
4.2.1 Conversão do n-hexano e seletividade a produtos, na corrente tiofeno/hexano	129
4.2.2 Conversão do tiofeno	139
5. CONCLUSÃO	149
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	152
REFERÊNCIAS	154
APÊNDICE A	167
APÊNDICE B	178
ANEXO.....	195

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

As emissões dos veículos movidos a combustão diminuem a qualidade do ar urbano, provocando danos ao meio ambiente e à saúde humana. A legislação ambiental em todo mundo vem se tornando cada vez mais rígida quanto à emissão de gases poluentes, especialmente em relação ao SO_x, proveniente da combustão de combustíveis fósseis. O enxofre está presente no petróleo e seus derivados. A espécie e a quantidade deste varia com a fonte bruta do petróleo e a tecnologia de processamento nas refinarias (BAJIA et al., 2017). Diferentes compostos sulfurados como ácido sulfídrico, sulfetos, mercaptanas, tiofenos, benzotiofenos e dibenzotiofenos são os mais comuns. A gasolina, em especial, tem sido alvo da legislação ambiental devido ao crescimento da frota mundial de automóveis. Um decréscimo, em ppm, na quantidade de enxofre presente na gasolina, pode proporcionar uma diminuição significativa na concentração deste poluente no ar atmosférico. A Comunidade Europeia, o Japão e a Rússia exigem 10 ppm como limite máximo de enxofre na gasolina. Na África do Sul, Canadá e Estados Unidos este limite era de 50 ppm e foi reduzido para 10 ppm em 2017. Na China, a meta é que este limite seja alcançado até o final de 2018 (DALLMANN; FAÇANHA, 2017).

O Programa de Controle de Poluição dos Veículos Automotores (PROCONVE), que é um programa do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), presidido pelo Ministério do Meio Ambiente (MMA), tem contribuído para melhorar a emissão de contaminantes nos veículos novos vendidos no Brasil. Nos últimos anos, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que é responsável pela definição da qualidade dos combustíveis, promoveu significativas melhorias na especificação dos combustíveis, entre as quais se destaca a redução do teor máximo de enxofre na gasolina. Na portaria 40/2013, a ANP, cumprindo a meta da etapa L-6 do PROCONVE, definiu-se o teor máximo de enxofre na gasolina automotiva nacional em 50 ppm (ANP, 2018).

O craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC) é um dos processos de refino de petróleo mais importantes para a produção da gasolina (KARAKHANOV et al., 2016). O processo tem como carga principal os gasóleos provenientes da destilação a vácuo, podendo incluir também, quantidades relativas de resíduos atmosféricos, que possuem uma significativa quantidade de enxofre. Com isto, a gasolina proveniente da unidade de FCC contribui com

cerca de 90% deste contaminante ao pool da gasolina, demandando processos de hidrotratamento subsequentes (RIO; BASTOS; SEDRAN, 2013; CLOUGH et al., 2017).

Segundo Zhao et al. (2010), os compostos tiofenicos representam, em média, 60% do enxofre total na gasolina de FCC. A origem destes compostos provem do craqueamento de compostos sulfurados de alta massa molecular craqueados junto com a carga, produzindo diversos compostos sulfurados de menor massa molecular e difíceis de serem eliminados no FCC. A remoção destes contaminantes é, então, feita através do hidrotratamento (hidrogenação catalítica), onde é possível ajustar outras especificações como os teores de aromáticos e/ou organossulfurados (GUPTA, 2013). A unidade é identificada como hidrodessulfurização (HDS) tem como objetivo a redução de compostos sulfurados através da quebra da ligação C-S e formação de H₂S (GUPTA, IBRAHIM e SHOAIABI, 2016).

O desafio na remoção de enxofre da gasolina de FCC no HDS é promover a hidrogenação seletiva de tiofenos e benzotiofenos presentes na gasolina sem hidrogenar outros compostos insaturados de alta octanagem (LEFLAIVE et al., 2002; VALLA, LAPPAS e VASALOS, 2006; SHI et al., 2013; QIU, ZOU e XU, 2013).

A utilização de tecnologias mistas (com mais de um processo) vem adquirindo espaço entre os processos de tratamento dos contaminantes, combinando o hidrotratamento com algum outro processo químico adicional, visando manter a qualidade dos combustíveis (BABICH; MOULIJN, 2003; ZHAO et al., 2010; FAHIM, AL-SAHHAF e ELKILIANI, 2012). A destilação, a alquilação, a oxidação, a extração, a adsorção e a biodessulfurização ou a combinação entre eles, são exemplos de processos de dessulfurização (SRIVASTAVA, 2012; LIU et al., 2017). Em uma combinação de processos, na primeira etapa há a transformação de organossulfurados em compostos mais leves e fáceis de serem eliminados. Em seguida, um processo simples como a destilação separa os contaminantes leves do combustível de interesse. Estes processos combinados levam a combustíveis com baixíssimo teor de enxofre.

Apesar destes processos promoverem a melhoria da qualidade dos combustíveis oriundos das unidades de FCC, são apenas soluções parciais uma vez que demandam a instalação de unidades adicionais e/ou exigem a utilização de grandes quantidades de hidrogênio.

Modificações nos parâmetros de operação da FCC, como o ajuste do ponto de corte entre a gasolina e o LCO, também são empregadas. No entanto, essa abordagem pode levar a uma queda no rendimento e na qualidade dos produtos (CLOUGH et al., 2017).

O craqueamento dos compostos organossulfurados na faixa da gasolina no reator do FCC apresenta-se como uma solução de menor custo. Diversos autores sugerem que os compostos contendo enxofre reajam de forma semelhante aos hidrocarbonetos puros no FCC (CORMA et al., 2001; LI et al., 2008; CORMA; SAUVANAUD, 2013). No craqueamento de hidrocarbonetos, o mecanismo ocorre em três etapas: iniciação, propagação e terminação. Na iniciação, há um ataque nucleofílico do sítio ativo ao hidrocarboneto formando um carbocation. Na propagação, há uma transferência de um hidreto de uma molécula reagente para um íon carbênio adsorvido e, na etapa de terminação, a dessorção desta molécula do sítio ativo gera uma olefina. No entanto, observa-se que há um déficit na formação de alcenos oriundos do craqueamento sobre zeólitas. Este fato caracteriza a ocorrência de reações secundárias conhecida com transferência de hidrogênio (TH). A transferência de hidrogênio ocorre entre íons carbônio e os hidrocarbonetos reagentes. O hidrogênio formado pode ser transferido para moléculas insaturadas proporcionando a hidrogenação destes compostos. Vários hidrocarbonetos podem servir como uma fonte de hidrogênio na transferência de hidrogênio. De acordo com Potapenko et al. (2012), a transferência depende do hidrocarboneto doador, sua facilidade de aromatização sobre condições de craqueamento catalítico e a quantidade de hidrogênio liberada nessas reações. Nas reações de transferência de hidrogênio, vários hidrocarbonetos podem servir como fonte de hidrogênio. A energia da ligação C – H diminui em uma série: $C_{\text{aromáticos}} - H > C_{\text{parafina}} - H > C_{\text{naftênicos}} - H$. Os doadores mais ativos são os compostos naftênicos. Assim, na carga do FCC há diversos hidrocarbonetos que podem proporcionar, através da transferência de hidrogênio, a hidrogenação dos compostos sulfurados levando a formação H_2S .

Desde a década de 1960, a maior parte dos catalisadores de FCC contém zeólitas como componente ativo. A zeólita do tipo Y (FAU) é a mais usada por possuir uma maior estabilidade nas condições operacionais do processo (ZAFARI; KHARAT, 2013; LIU et al., 2017). Além dos avanços no desenvolvimento de catalisadores para FCC, os aditivos também desempenham um papel importante no avanço desta tecnologia. Esses aditivos são adicionados ao catalisador de FCC com o objetivo de aumentar a octanagem da gasolina, diminuir a formação de coque ou reduzir o teor de enxofre na gasolina. Essa alternativa pode

ser economicamente vantajosa para as refinarias, pois minimiza a necessidade de unidades adicionais custosas, como as de HDS (SIDDIQUI et al., 2006; POTAPENKO et al., 2012).

Diversos metais suportados em diferentes óxidos e materiais aluminosilicatos tem sido estudado como aditivos a catalisadores de FCC com o objetivo de reduzir o teor de enxofre na gasolina (MYRSTAD et al., 1999; SIDDIQUI; AITANI, 2007; APONTE; DJAOUADI; DE LASA, 2014; KARAKHANOV et al., 2016; LEE; VALLA, 2017). Os trabalhos de Aponte, Djaquadi e Lasa (2014), de Karakhanov et al. (2016) e de Lee e Valla (2017) mostraram que a incorporação de metais em diferentes zeólitas proporcionaram uma variação na acidez e na capacidade adsortiva destes sólidos para compostos tiofênicos, benzotiofênicos e dibenzotiofênicos. Potapenko *et al.* (2012) estudando a transformações de compostos de tiofeno sob condições de craqueamento catalítico sobre diferentes catalisadores (HREY, REY, ZnHREY, HZSM-5, ZnZSM-5, Mg_xAlO_y e $ZnMg_xAlO_y$) observaram que a incorporação de zinco as zeólitas HZSM-5 e a HY promoveu um aumento na seletividade para reações de transferência de hidrogênio na conversão do n-undecano e formação de H_2S na conversão de 2-metil-tiofeno. No entanto, aplicações da zeólita beta modificada com zinco como aditivo para o craqueamento de espécies tiofênicas na carga do FCC e o estudos sobre efeitos eletrônicos e texturais proporcionados pelo zinco na zeólita BEA na seletividade para transferência de hidrogênio no abatimento de compostos sulfurados não foram encontrados na literatura.

1.1 Objetivo Geral

Avaliar o efeito da adição do zinco na zeólita Beta sobre as reações de craqueamento do hexano e do tiofeno e os efeitos eletrônicos e texturais das diferentes espécies de zinco formadas na superfície da zeólita no processo de síntese dos catalisadores.

1.2 Objetivos específicos

- Preparar catalisadores zeolíticos com diferentes teores de zinco sobre a zeólita Beta utilizando os métodos de impregnação úmida e troca catiônica;
- Caracterizar as diferentes espécies de zinco formadas na superfície dos catalisadores;
- Montar e instalar um teste catalítico multifuncional de dessulfurização em bancada para o estudo de craqueamento catalítico de hidrocarbonetos e compostos sulfurados;
- Investigar o efeito da formação de diferentes espécies de zinco na superfície dos catalisadores na reação craqueamento do tiofeno em uma carga de hexano;
- Avaliar o desempenho catalítico e a seletividade dos catalisadores para as reações de craqueamento do hexano e do tiofeno;
- Estudar o efeito da transferência de hidrogênio no craqueamento do hexano para o abatimento de compostos sulfurados sobre a zeólita BEA modificada com zinco.

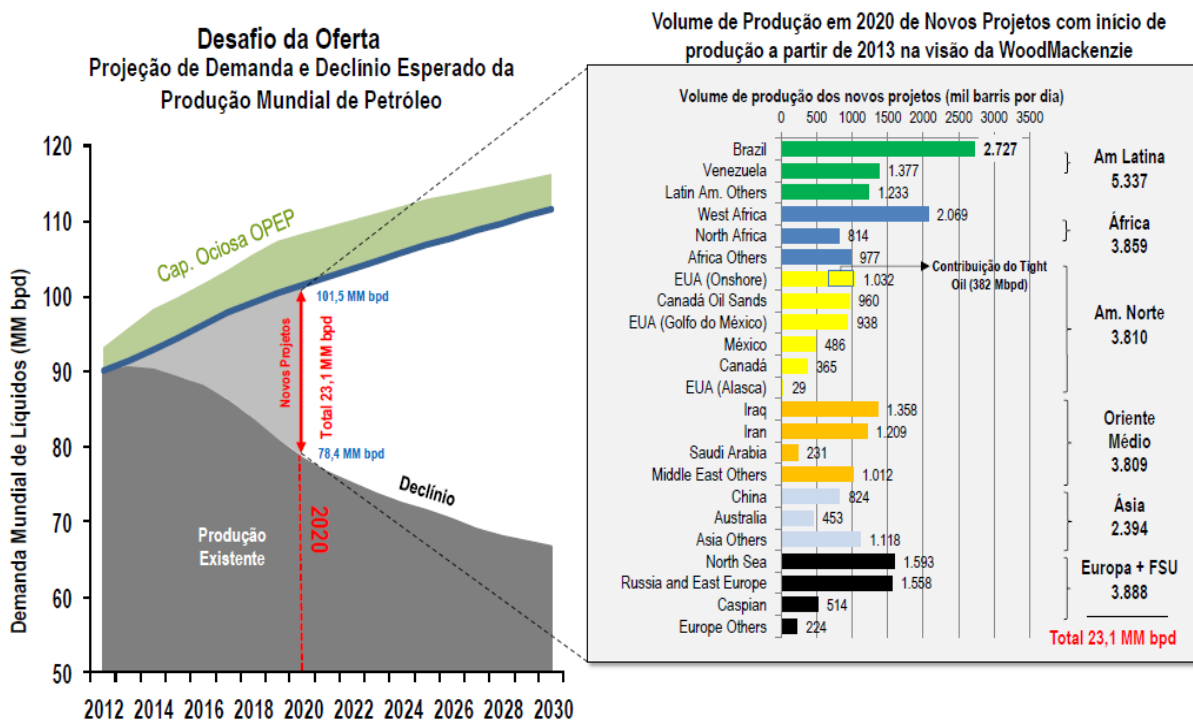
REVISÃO DA LITERATURA

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 A produção de petróleo e refino no Brasil

O Brasil vem assumindo um relevante papel no setor de petróleo e gás natural devido ao sucesso da exploração e produção em águas profundas. Na área de exploração e produção de petróleo e gás natural, espera-se que ao longo do decênio 2011-2020 a produção nacional de petróleo e gás natural provenientes dos recursos descobertos (reservas dos campos e recursos contingentes) e dos recursos não descobertos (tantas áreas já contratadas com empresas quanto em parte das áreas da União) seja no mínimo duplicada com a contribuição do pré-sal (Figura 1) (GOLDEMBERG *et al.*, 2014).

Figura 1-Volume mundial de produção



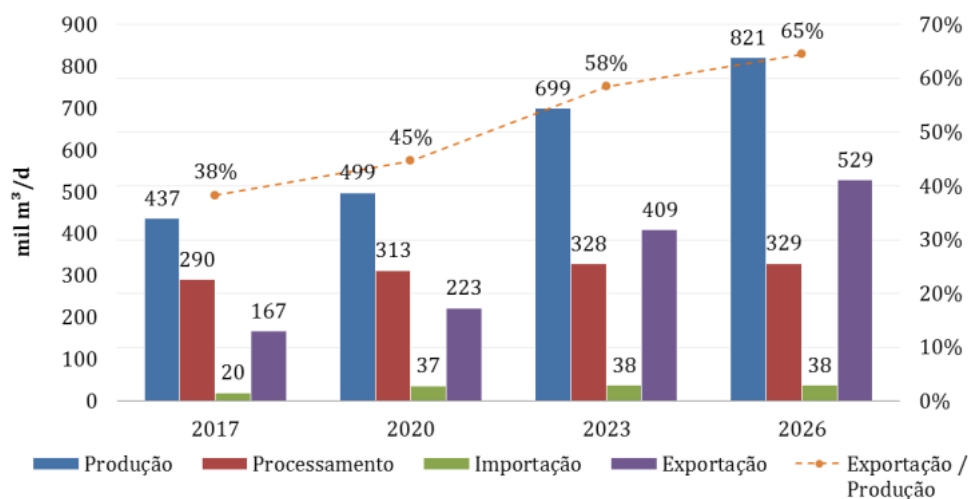
Fonte: PETROBRAS (2018).

Em 2017, a produção nacional de petróleo apresentou crescimento de 4,2% em relação ao ano anterior, atingindo 2,6 milhões de barris/dia. A produção de petróleo no pré-sal alcançou a média de 1,3 milhão de barris/dia no ano em 2017, representando 50% da produção nacional total. Em função do aumento da produção nacional em 2017, o Brasil reduziu sua necessidade de importação de petróleo em 16,4%, para média de 149,2 mil barris/dia, enquanto as

exportações alcançaram o maior valor da série histórica, 996,6 mil barris/dia, com um aumento anual de 24,8% (ANP, 2018).

A previsão de uma produção crescente de petróleo para a próxima década associada com a manutenção dos níveis de processamento nas refinarias nacionais, conduzem o Brasil à condição de exportador líquido de petróleo (Figura 2).

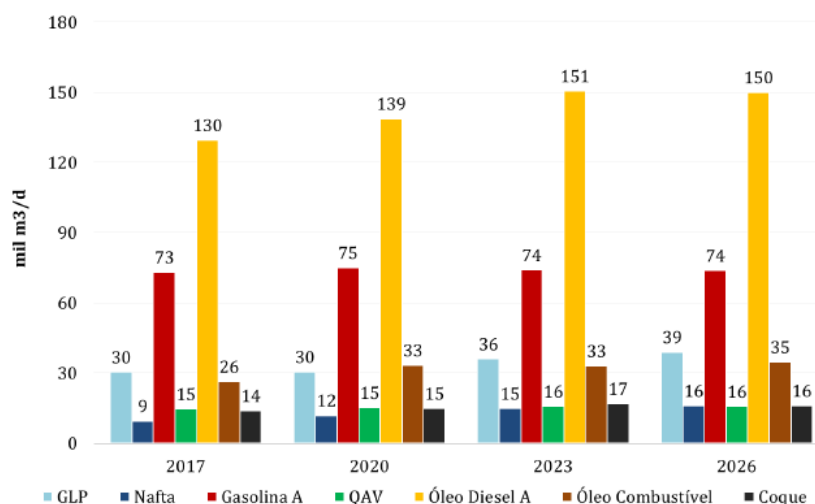
Figura 2 - Balanço Nacional de Petróleo



Fonte: MME/EPE (2017)

Para o setor de abastecimento, havia uma previsão de investimentos em ampliações e adaptações do parque nacional de refino, bem como na expansão da rede logística de petróleo e derivados. Tais investimentos no refino permitiriam ao Brasil superar a atual dependência externa para o abastecimento dos principais derivados e incrementar a qualidade dos combustíveis vendidos no mercado doméstico em benefício da sociedade brasileira. No entanto, em função da mudança de diretrizes estratégicas governamental e do aumento pouco expressivo na capacidade de processamento do parque de refino brasileiro até 2026, a produção nacional de derivados de petróleo sofrerá apenas pequenas variações neste período (Figura 3).

Figura 3 - Produção Nacional dos Principais Derivados



Fonte: MME/EPE (2017)

A produção nacional de gasolina apresenta uma pequena redução entre 2016 e 2026. Este perfil se deve à variação dos preços relativos entre os derivados e do comportamento de sua demanda.

A melhoria da qualidade dos combustíveis será adequada aos padrões de especificação requeridos pelo mercado internacional permitindo ganhos de rentabilidade nas vendas externas. Em 2026, estima-se que o país terá uma exportação líquida de derivados de aproximadamente 345 mil barris por dia. Além disso, o país será exportador líquido de petróleo durante todo o período, com expectativa de atingir, em 2026, um volume exportado de quase meio milhão de metros cúbicos por dia (aproximadamente 3 milhões de barris por dia), especialmente de petróleos dos campos da região do pré-sal (MME/EPE, 2017; ANP, 2018).

As cargas processadas pelas refinarias no Brasil são bastantes distintas quanto ao grau API (escala hidrométrica da densidade relativa de óleos e derivados criada pelo American Petroleum Institute - API) exigindo uma flexibilidade e labilidade na sua configuração. Em 2016, 85,7% da carga processada era nacional e 14,3% importada (ANP, 2018). De acordo com a ANP (2018) no caso das refinarias do Norte/Nordeste, enquanto a REMAN processa basicamente o petróleo Urucu (leve, com grau API superior a 40°), a LUBNOR, antiga fábrica de asfalto, que processava até 2003 um petróleo pesado como o Bachaquero (o petróleo venezuelano) com grau API entre 10° e 15°, elevou seu grau API devido ao processamento de

petróleo nacional que é mais leve do que o Bachaquero. A RLAM tem processado petróleo com menor grau API devido ao aumento do processamento de petróleo nacional. A qualidade da carga processada na região sudeste brasileira tem diminuído, com exceção da REGAP e da RPBC. As refinarias do Sul processam, tipicamente, petróleo argentino, com grau API superior ao do petróleo brasileiro (Tabela 1).

Tabela 1 - Volume de carga processada, por origem (nacional e importada), segundo refinarias – 2017

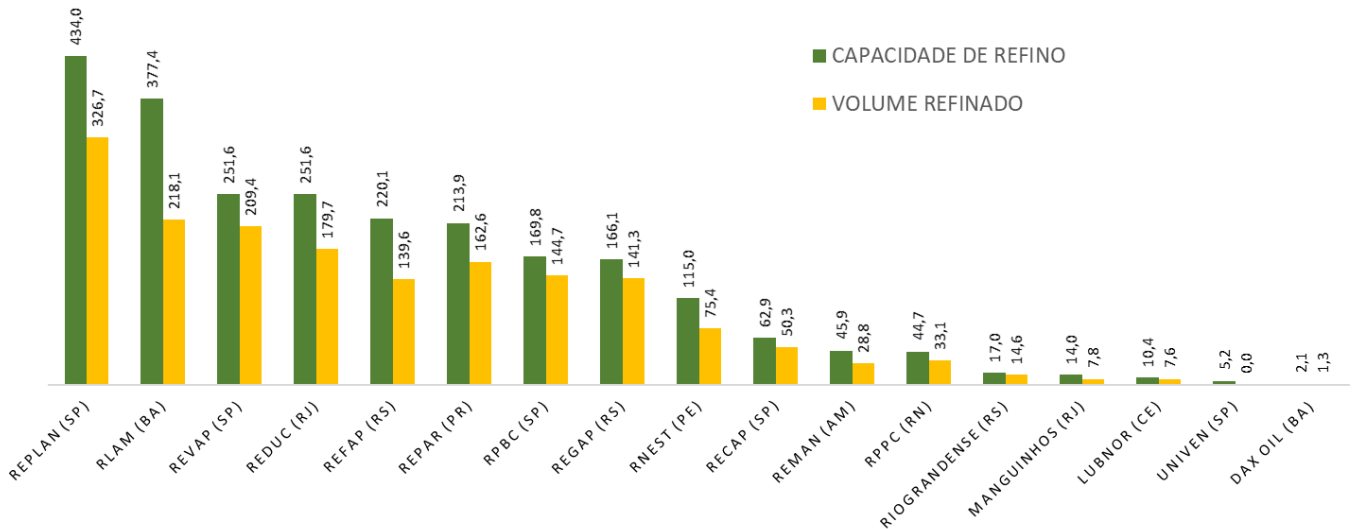
REFINARIA	VOLUME DE CARGA PROCESSADA (BARRIL/DIA)			
	Total Geral	PETRÓLEO		Outras cargas ²
Nacional ¹		Importado		
TOTAL	1.741.140	1.537.122	135.399	68.618
Replan - Refinaria de Paulinia (SP)	326.732	305.977	9.807	10.947
Rlam - Refinaria Landupho Alves (BA)	218.051	196.542	760	20.749
Revap - Refinaria Henrique Lage (SP)	209.383	187.321	13.498	8.563
Reduc - Refinaria Duque de Caxias (RJ)	179.689	94.029	81.432	4.227
Repar - Refinaria Presidente Getúlio Vargas (PR)	162.645	156.987	4.872	786
Refap - Refinaria Alberto pasqualini S.A. (RS)	139.589	129.424	8.255	1.910
Rpbc - Refinaria Presidente Bernades (SP)	144.699	143.250	1.033	416
Regap - Refinaria Gabriel Passos (MG)	141.336	139.284	57	1.995
Rnest - Refinaria Abreu e Lima (PE)	75.416	63.987	772	10.656
Recap - Refinaria Capuava (SP)	50.309	49.842	413	55
Reman - Refinaria Isaac Sabbá (AM)	28.845	28.778	-	67
Rpcc - Refinaria Potiguar Clara Camarão (RN)	33.129	33.129	-	-
Riograndense - Refinaria de Petróleo Riograndense S.A. (RS)	14.580	-	14.500	80
Lubnor - Lubrificantes e derivados de Petróleo do Nordeste (CE)	7.646	7.349	-	297
Manguinhos - Refinaria de Petróleo de Manguinhos S.A. (RJ)	7.812	-	-	7.812
Dax Oil - Dax Oil Refino S.A. (BA)	1.278	1.221	-	57
Univen - Univen Refinaria de Petróleo Ltda. (SP)	-	-	-	-

1 -Inclui petróleo e condensado; 2 -Inclui resíduos de petróleo, resíduos de terminais e resíduos de derivados que são reprocessados nas unidades de destilação atmosférica juntamente com as cargas de petróleo e condensado.

Fonte: ANP (2018)

Em 2018, o Brasil contava com 17 refinarias, com capacidade para processar 2,4 milhões de barris/dia (ANP, 2018). Treze dessas refinarias pertencem à Petrobras e respondem por 98,5% da capacidade total (Figura 4). Manguinhos (RJ), Riograndense (RS), Univen (SP) e Dax Oil (BA) são refinarias privadas.

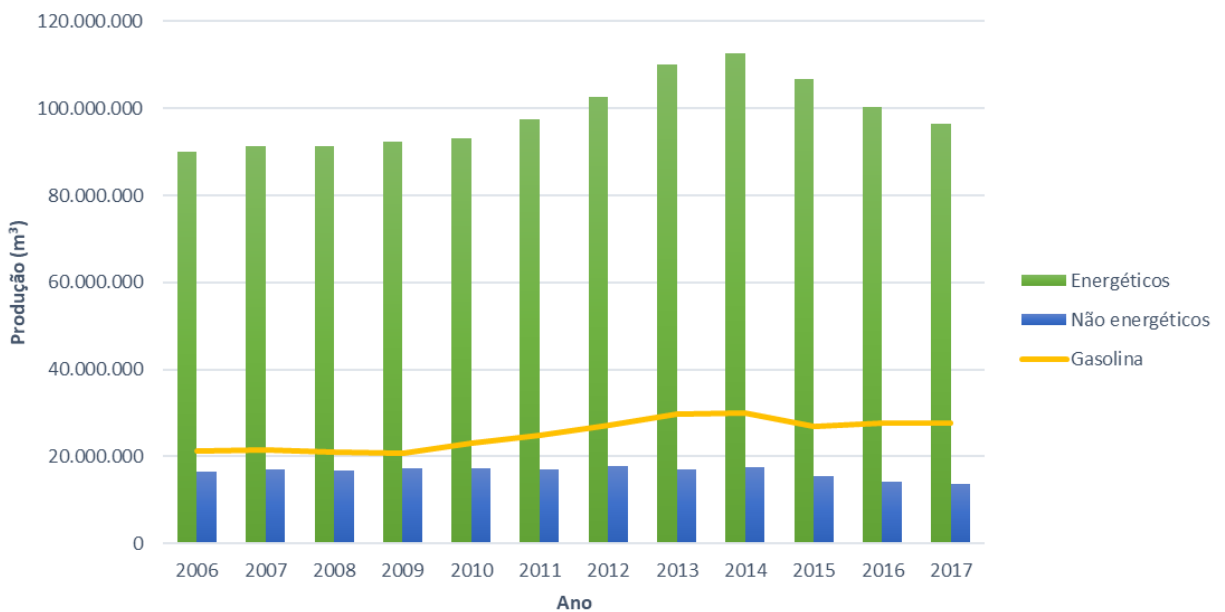
Figura 4 - Volume de Petróleo refinado e capacidade de refino (barril/dia), segundo refinarias – 2017



Fonte: ANP (2018)

Destes refinados, 87,6% são destinados a derivados energéticos (óleo diesel, gasolina A, gasolina de aviação, etc.) (ANP, 2018). A produção no Brasil teve um crescimento de 2006 a 2014. Desde 2015, vem apresentando uma queda na produção de todos os derivados e uma modesta retomada de crescimento da gasolina, devido às crises econômicas internas e externas (Figura 5).

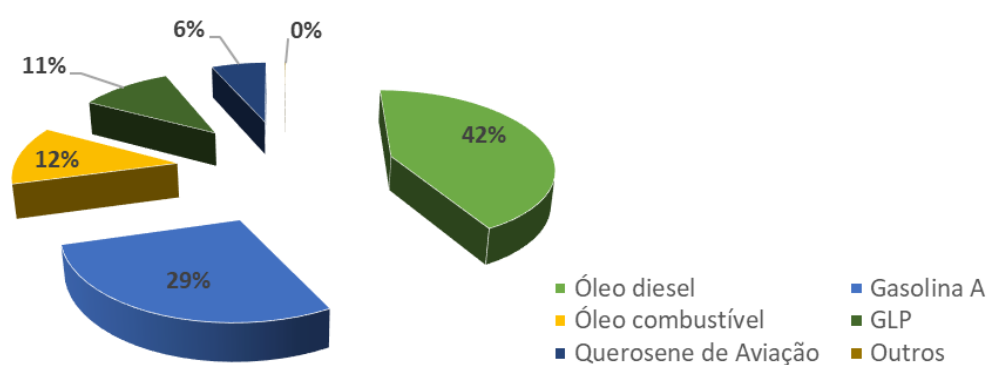
Figura 5 - Evolução da produção de derivados de petróleo, energéticos e não energéticos 2006-2017



Fonte: ANP (2018)

O parque de refino brasileiro nos últimos anos sofreu alterações com o aumento da capacidade instalada de processamento de petróleo, a capacidade de conversão de resíduos em derivados médios e ao atendimento aos requisitos mais restritivos de qualidade dos produtos, notadamente gasolina e óleo diesel, que responderam com 29% e 42% da produção total de derivados (Figura 6) (ANP, 2018).

Figura 6 - Distribuição percentual da produção de derivados energéticos de petróleo - 2017



Fonte: ANP (2018)

2.2 A gasolina

A gasolina é um derivado do petróleo constituída por uma complexa mistura de compostos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, na faixa de C₄ a C₁₂, com ponto de ebulição de 30 a 215 °C (ANP, 2018). Segundo Bentahar, Khelassi e Abdelrazek (2013) a composição típica de uma gasolina comercial é uma mistura de hidrocarbonetos pertencente às classes das parafinas (normal ou ramificada), olefinas, naftênicos e aromáticos, sendo que sua composição final depende da origem do petróleo, das correntes e dos processos de produção (destilação atmosférica, alquilação, hidrocraqueamento, craqueamento catalítico, entre outros) (Tabela 2).

Tabela 2 - Principais constituintes, propriedades e processo de obtenção da gasolina

Hidrocarbonetos	Átomos de Carbono	Processo de Obtenção	Faixa de Ebulição (°C)	Índice de octano Motor (Clear)
Normal e isobutano	4	Destilação e Craqueamento Catalítico	< 30	92
Parafínicos normais e ramificados, naftênicos e aromáticos	5 a 8	Destilação	30 - 120	40 a 70
Parafínicos normais e ramificados, naftênicos e aromáticos.	8 a 12	Destilação	90 - 215	35 a 55
Parafínicos e olefínicos normais e ramificados, aromáticos e naftênicos.	5 a 12	Craqueamento catalítico	40 - 215	80 a 84
Parafínicos normais e ramificados e aromáticos.	5 a 10	Reforma Catalítica	40 - 215	85 a 90
Parafínicos ramificados e normais.	5 a 8	Alquilação	40 - 150	90 a 95
Parafínicos ramificados e normais.	5 e 6	Isomerização	30 - 80	80 a 84
Parafínicos normais e ramificados, naftênicos.	5 a 12	Hidrocraqueamento catalítico	40 - 215	70 a 73
Parafínicos e olefínicos normais e ramificados, naftênicos e aromáticos	5 a 10	Coqueamento retardado	30 - 150	65 a 68

Fonte: Fahim; Al-Sahhaf; Elkiliani (2012)

Um dos parâmetros de qualidade da gasolina mais críticos é a propriedade antidetonante. O índice de octano, ou octanagem, é uma medida da capacidade do combustível de resistir à detonação espontânea (TOTTEN; WESTBROOK; SHAH, 2003). A diferença nas características antidetonantes entre os diversos tipos de gasolina é função de sua composição química. Como regra geral, as parafinas normais apresentam valores de número de octanos motor (MON) que decrescem à medida que aumenta o peso molecular da série homóloga. Já as iso-parafinas apresentam melhores características que as normais e, quanto mais ramificadas, maior será o número de octanas - MON (Tabela 3).

Tabela 3 - Número de octanos motor (MON) de alguns compostos parafínicos e aromáticos

Parafinas	MON	Iso-Parafinas	MON	Aromáticos	MON
n-butano	113	2,2,4 trimetil-1-pentano (isooctano)	100	3 etiltolueno	150
n-pentano	64	2,2 dimetil-1-butano	92	metaxileno	143
n-hexano	25	2,2 dimetil-1-pentano	89	tolueno	118
n-heptano	0	3 metilpentano	75	etilbenzeno	115
n-octano	0	2 metilhexano	41	benzeno	94

Fonte: Totten, Westbrook e Shah (2003) e Gupta (2013)

Com o objetivo de aumentar a octanagem da gasolina, a composição na gasolina é modificada através da incorporação de mais alcanos ramificados, olefinas, aromáticos, álcoois e éteres (DALLMANN; FAÇANHA, 2017). No caso da gasolina brasileira, adiciona-se também álcool etílico anidro combustível, cuja participação na formulação é de 27% em volume em 2017 (MONTEIRO *et al.*, 2009; ANP, 2018; DALLMANN; FAÇANHA, 2017).

No Brasil, a Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão regulador que especifica a qualidade dos derivados de petróleo, gás natural e biocombustíveis. As especificações dos combustíveis são regulamentadas pelas seguintes resoluções:

RESOLUÇÃO	OBJETO	ANO
ANP Nº 30/2015	Altera a Resolução ANP nº40/2013 que estabelece as especificações das gasolinas de uso automotivo a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional	2015
ANP Nº 40/2013	Regula as especificações das gasolinas de uso automotivo, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico nº 3/2013, parte integrante desta Resolução, e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional	2013
ANP Nº 21/2009	Estabelece, no Regulamento Técnico ANP nº 2/2009, de 2 de julho de 2009, parte integrante desta Resolução, as especificações da gasolina de referência para ensaios de avaliação de consumo de combustível e emissões veiculares para homologação de veículos automotores, ciclo Otto, destinadas exclusivamente ao cumprimento da fase L-6 do Proconve	2009
ANP Nº 9/2007	Estabelece o Regulamento Técnico ANP nº 1/2007 que trata do controle da qualidade do combustível automotivo líquido adquirido pelo revendedor varejista para comercialização	2007

Através do Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC), a ANP acompanha os indicadores gerais da qualidade dos combustíveis comercializados no Brasil e identifica a existência de produtos que não atendem às especificações técnicas determinadas. Por meio do programa, identificam-se focos de não conformidade, ou seja, a existência de produtos que não atendem às especificações técnicas, e planejam-se ações de fiscalização do abastecimento. O Programa foi instituído pela ANP visando atender ao disposto no artigo 8º da Lei 9.478/1997, em particular os incisos que tratam da garantia de qualidade e do suprimento de combustíveis ao mercado nacional e foi regulamentado através da Resolução ANP nº 8/2011.

Segundo especificações da ANP, a gasolina automotiva pode ser classificada como: gasolina A, sem adição de álcool etílico anidro combustível, vendida pelos produtores e importadores de gasolina; e gasolina C, com adição de álcool etílico anidro combustível pelos distribuidores, vendida aos postos revendedores e em seguida ao consumidor final. (WIEDEMANN; D'AVILA; AZEVEDO, 2005; CARVALHO; FILHO, 2014).

A partir destas especificações, as distribuidoras podem ofertar gasolinas comerciais que atendam ou superem os parâmetros da categoria em que estão enquadradas. De acordo com os componentes e com a qualidade, classifica-se a gasolina encontrada nos postos de combustíveis da seguinte forma:

- Gasolina comum: é a gasolina com octanagem mínima de 87, com percentual de 27% de etanol anidro especificado pela Portaria MAPA (Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento) nº 75/2015 (BRASIL, 2015 a) e Resolução CIMA (Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool) nº 1/2015 (BRASIL, 2015 b). O teor atual de enxofre é de 50 ppm (desde 01/2014);
- Gasolina Aditivada – com índice de octanagem de 87 (com 27% de etanol anidro) e teor de enxofre igual a 50 ppm. Diferencia-se da gasolina comum pelo fato de apresentar aditivos químicos com ações dispersantes, detergentes e lubrificantes;
- Gasolina Premium – recebe uma porcentagem menor de etanol anidro (25% em volume) (BRASIL, 2015 a, 2015 b), com octanagem mínima de 91 e recebe a adição de aditivos químicos.

2.3 Processo de produção da gasolina

A partir do processo de refino do petróleo bruto, pode-se obter diversos derivados com maior valor agregado comercial como gás de petróleo, gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta, gasolina, querosene, óleo diesel, óleo lubrificante, óleo combustível, coque, asfalto, alcatrão, breu, ceras e outros. Poucos compostos já saem da coluna de destilação prontos para serem comercializados. A grande maioria deles são processados quimicamente para criar outras frações, melhorar a qualidade ou atender as necessidades do mercado. Vários processos podem ser usados para obter os diferentes derivados após a destilação. Os processos químicos comuns nas refinarias são:

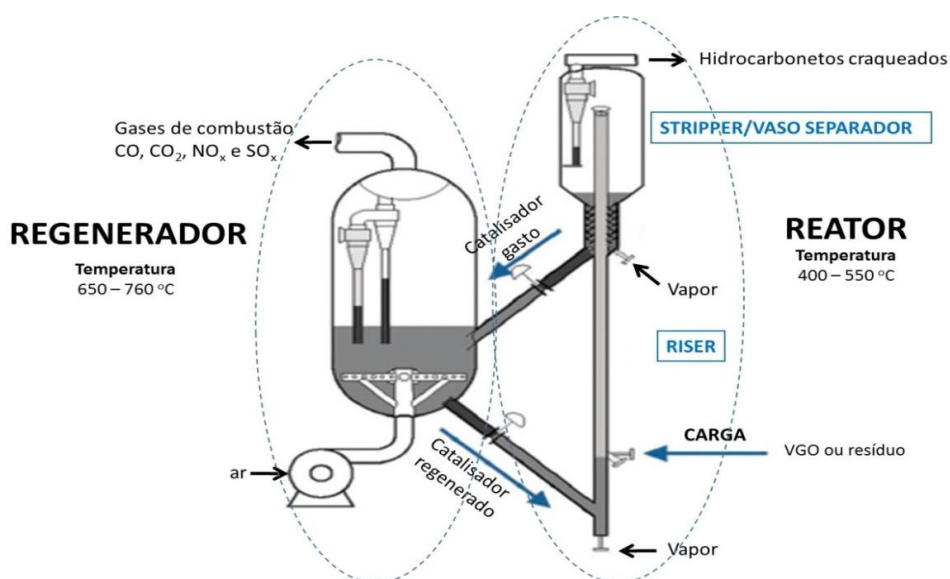
- Craqueamento: divide grandes cadeias de hidrocarbonetos em cadeias menores;
- Reforma: combina cadeias menores de hidrocarbonetos para criar outros maiores;
- Alquilação: rearranja várias cadeias para fazer os hidrocarbonetos desejados;
- Extração de aromáticos: extrai naftas aromáticas leves para a indústria química e petroquímica;
- Hidrotratamento: trata cataliticamente com hidrogênio frações leves e médias, como gasolinas e diesel, visando melhorar as respectivas qualidades.

O craqueamento consiste no processo de quebra das moléculas de hidrocarbonetos de alto ponto de ebulição, para produzir outros de menor ponto de ebulição. O craqueamento é realizado em colunas de fracionamento das refinarias de petróleo e existem dois tipos: o craqueamento térmico e o catalítico. O craqueamento térmico é o craqueamento de resíduos pesados sob condições térmicas severas. Por termólise, as moléculas de hidrocarbonetos são quebradas pela simples aplicação de calor. Os produtos líquidos desse processo são altamente olefínicos, aromáticos e tem alto teor de enxofre. O tratamento térmico de hidrocarbonetos segue um mecanismo de radicais livres em que reações de craqueamento ocorrem na etapa de iniciação. Já as reações na etapa final resultam na formação de frações pesadas e produtos como coque. O desenvolvimento do processo de craqueamento térmico para a produção de destilados médios foi limitado porque grandes quantidades de gás e nafta com menor qualidade são produzidas devido ao excesso de craqueamento de hidrocarbonetos (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILIANI, 2012; SADRAMELI, 2015).

O craqueamento catalítico é diferente do craqueamento térmico porque a quebra da ligação carbono-carbono se dá tanto pelo efeito térmico quanto pela presença de um catalisador de natureza ácida. O catalisador atua diminuindo a energia de ativação da reação, melhorando também a seletividade a determinados produtos. No craqueamento catalítico em Leito Fluidizado (FCC), os fluidos pesados de baixo valor agregado, como o gasóleo de vácuo (GOV), são transformados em produtos de maior valor agregado, principalmente gasolina, GLP e olefinas C₃/C₄ as quais podem ser utilizadas na alquilação para produção de gasolina ultra limpa (alquilatos C₇ – C₈) (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILIANI, 2012; CORMA; SAUVANAUD, 2013).

Aproximadamente um terço da produção mundial da gasolina vem do processo de FCC contribuindo com, aproximadamente, 30 a 40% do *pool* total da gasolina (RIO; BASTOS; SEDRAN, 2013; KARTHIKEYANI *et al.*, 2017). O processo de FCC tem um papel importante no parque de refino brasileiro sendo que todas as refinarias da Petrobras possuem uma ou mais desta unidade (ANP, 2018). A unidade de FCC pode ser dividida em três estágios: reação, separação e regeneração (Figura 7).

Figura 7 - Desenho esquemático de uma unidade de FCC



Fonte: Autoria própria (2017)

No primeiro estágio, o de reação (o *riser*), o gasóleo é injetado a alta temperatura e em contato com catalisador fluidizado, as moléculas dos hidrocarbonetos são craqueadas em moléculas menores. Estas reações são endotérmicas envolvendo diversos tipos de reações. Pode-se classificar estas reações em primárias e secundárias (Tabela 4). As primárias ocorrem pelos intermediários do íon carbênio. As secundárias envolvem a transferência de hidrogênio intermoleculares ou intramoleculares e a formação de carbocátions. Estas reações são favorecidas pela queda de temperatura do catalisador, pois são exotérmicas e mais lentas que as reações primárias. (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILIANI, 2012).

Tabela 4 - Produtos formados em reações primárias e secundárias no FCC

Família de hidrocarbonetos	Reação primária	Reação secundária	Produtos formados
Parafinas	craqueamento		Parafinas+olefinas
		Isomerização	Parafinas ramificadas
Olefinas	craqueamento		Olefinas leves
		Ciclização	Naftênicos
		Isomerização	Olefinas ramificadas
		Transferência de H	parafinas
		Ciclização, condensação e desidrogenação	coque
Naftênicos	craqueamento		olefinas
		Desidrogenação	Ciclo-olefinas, aromáticos
		Isomerização, transalquilação e desproporcionamento	Naftênicos com diferentes tamanhos de anéis
Aromáticos	Craqueamento de cadeia lateral		Aromáticos não substituídos + olefinas
		Transalquilação	Alquilaromáticos diferentes
		Condensação e desidrogenação	Poli aromáticos
		Alquilação, condensação e desidrogenação	coque

Fonte: Fahim, Al-Sahhaf e Elkiliani (2012)

Nesta etapa, o tempo de contato do catalisador com a carga é bastante curto (de 3-5 segundos no riser). A ausência de hidrogênio no processo de craqueamento catalítico leva a formação de produtos olefínicos e aromáticos que aumentam a octanagem da gasolina. O catalisador é desativado pela formação de coque e contaminação por metais do gasóleo. No segundo estágio, na etapa de separação, o catalisador é separado dos produtos do craqueamento por ciclones instalados na saída do riser. No terceiro estágio, no regenerador, o coque do catalisador é queimado formando CO_2 e CO , e o enxofre e nitrogênio originados de compostos de enxofre e nitrogênio da carga, são transformados em SO_x e NO_x . O catalisador regenerado é transferido de volta para o reator, para iniciar novo ciclo de reação e regeneração centenas de vezes (CORMA; SAUVANAUD, 2013; LAPPAS *et al.*, 2015).

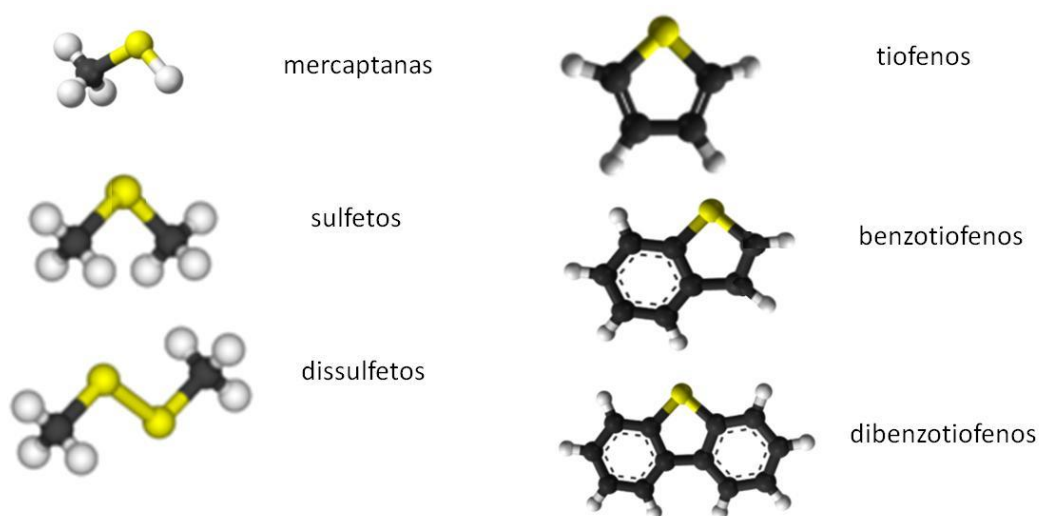
2.4 Origem dos compostos sulfurados na gasolina da FCC

Das diversas correntes do processamento do petróleo que contribuem para o *pool* da gasolina, as que menos contribuem para a contaminação da gasolina com enxofre são as oriundas das unidades de destilação, reforma catalítica e isomerização. As advindas da destilação possuem baixa ou nenhuma quantidade de enxofre por que os compostos sulfurados presentes no petróleo cru geralmente possuem alto ponto de ebulição, e as das unidades de reforma e isomerização são hidrotratadas (HDS) (LEFLAIVE *et al.*, 2002; ZHAO *et al.*, 2010; FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILIANI, 2012).

Como a gasolina de FCC é a que contribui com as maiores quantidades de enxofre, muitas refinarias concentram seus esforços na redução de enxofre da gasolina oriunda desta unidade (RIO; BASTOS; SEDRAN, 2013; KARAKHANOV *et al.*, 2016; KARTHIKEYANI *et al.*, 2017). Lappas *et al.* (2015) identificaram quatro grupos diferentes de compostos de enxofre na gasolina representados pelas estruturas na Figura 8 sob condições de craqueamento FCC:

- compostos saturados: mercaptanas, sulfetos, dissulfetos e tetrahidrotiofeno
- tiofeno e metil-tiofeno
- etil, propil, e butil-tiofenos
- benzotiofeno.

Figura 8 - Estruturas moleculares de compostos organossulfurados presentes na faixa da gasolina



Fonte: Siddiqui e Aitani (2007) e Lappas *et al.* (2015)

Siddiqui e Aitani (2007) e Cheng *et al.* (1998) relataram uma distribuição quantitativa das espécies de enxofre na gasolina oriunda da unidade de FCC. Em geral, a composição de

espécies de enxofre em cargas de alimentação do FCC varia de 0,6 a 2,5% em peso. A quantidade média de enxofre na gasolina de FCC varia desde 150 ppm a 3500 ppm. Os principais componentes de enxofre na gasolina são tiofênicos (Tabela 5). Segundo Corma *et al.* (2001) e Zhao *et al.* (2010) os compostos tiofênicos representam, em média, uma fração de 60% do enxofre total na gasolina de FCC. A quantidade e a distribuição de compostos de enxofre nos produtos de craqueamento de FCC dependem diretamente da carga de alimentação que pode variar com a origem do petróleo, a faixa de ebulição das matérias-primas e os tratamentos sofridos por elas.

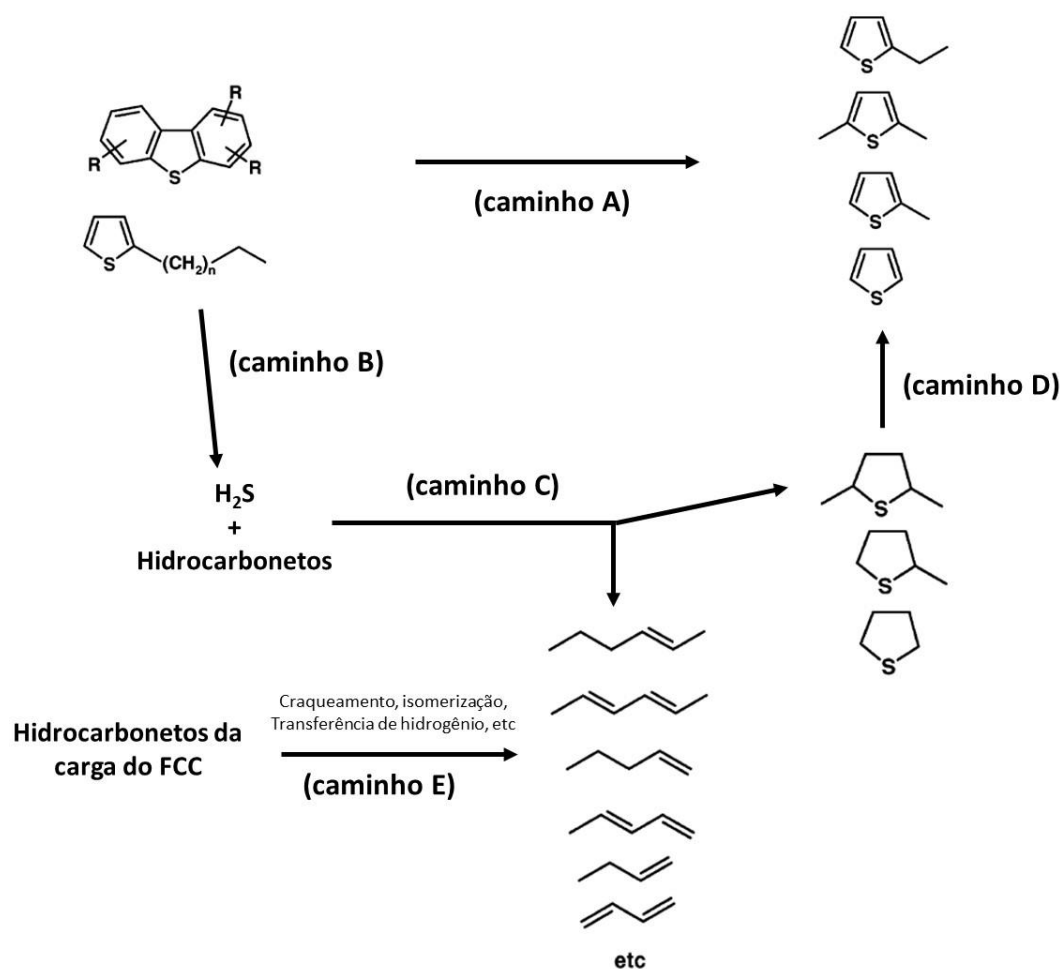
Tabela 5 - Distribuição de espécies de enxofre na gasolina de FCC

Composto de enxofre	Ponto de ebulição (°C)	Quantidade de enxofre	
		ppm	%
Mercaptanas	< 65,5	34	4,5
Tiofeno	65,5-93	37	4,9
C ₁ -tiofeno	93-121	106	14,1
Tetrahidrotiofeno	119	24	3,2
C ₂ -tiofeno	121-149	118	15,6
C ₃ -tiofeno/tiofenol	149-190	76	10,1
C ₄ -tiofeno/ C ₁ -tiofenol	> 177	83	11,0
Benzotiofeno	> 190	276	36,0
Enxofre total	-	754	100

Fonte: Cheng *et al.* (1998), Siddiqui *et al.* (2006) e Siddiqui e Aitani (2007)

Segundo Leflaive *et al.* (2002), estudando a origem dos diversos compostos sulfurados na carga do FCC, observaram que estes compostos podem ser formados a partir de diversas reações (Figura 9)

Figura 9 - Possíveis caminhos para formação de compostos sulfurados na gasolina de FCC



Fonte: Adaptado de Leflaive *et al.* (2002)

Uma das origens dos compostos tiofênicos é através da transformação de compostos sulfurados de alta massa molecular craqueados junto com a carga do FCC, produzindo hidrocarbonetos e compostos sulfurados de menor massa molecular, e H_2S (Caminho A e B, Figura 9). No entanto, compostos tiofênicos e hidrotiofênicos podem ter sua origem também a partir da reação do H_2S formado no craqueamento de compostos sulfurados de alta massa molecular com as olefinas ou diolefinas oriundas do craqueamento de hidrocarbonetos da carga do FCC (Caminho C, D e, Figura 9). A condensação das moléculas alquila tiofênicas levam a formação de compostos benzo e dibenzotiofênicos.

2.5 Processos de dessulfurização da gasolina

Os processos de abatimento de enxofre podem ser ajustados para serem antes (pré-tratamento da carga), durante (in situ) ou após a unidade de FCC. Algumas tecnologias de remoção de enxofre da gasolina de FCC são listadas na Tabela 6.

Tabela 6 - Tecnologias para dessulfurização profunda

Categoria	Descrição e processo representativo	Processo
Remoção de enxofre pré FCC	HDS profundo da carga de alimentação antes do reator de FCC, o que reduz o enxofre da nafta do FCC e no LCO (Akzo Nobel, IFP, UOP, etc.)	HDS a alta pressão
	Tratamento físico-químico, como adsorção ou extração para remover o enxofre	Adsorção sem H ₂
Remoção de enxofre durante FCC	Converte organossulfurado em H ₂ S durante a operação de FCC, o que pode reduzir o enxofre orgânico em produtos líquidos (Akzo Nobel's Resolve; Grace Davison's Saturn (GSR-6.1))	Conversão de enxofre no FCC
	Captura de enxofre orgânico utilizando espécies metálicas para reter enxofre, óxido de enxofre e regenerá-lo no regenerador (conceito aqui sugerido como uma possível abordagem baseada na adsorção reativa usando adsorvente)	Captura de enxofre no FCC
Remoção de enxofre pós FCC	Processo convencional de HDS sem preservação de olefinas (muitas empresas)	HDS
	Conversor seletivo de organossulfurados para H ₂ S preservando olefinas (ExxonMobil's SCANfining; IFP Prime G+)	HDS seletivo
	Hidrodessulfurização de organossulfurados convertendo olefinas em parafinas para ganho de octanagem (ExxonMobil OCTGain 125; UOP-INTEVEP's ISAL)	HDS mais recuperação octanas
	Adsorção reativa e captura de enxofre por adsorvente sólido a temperaturas elevadas sob baixa pressão de H ₂ (Phillips Petroleum S-Zorb Gasoline)	Sem HDS; Consumo estequiométrico de H ₂
	Adsorção de enxofre e captura por adsorvente de óxido de metal sólido a altas temperaturas (RTI TReND)	Sem HDS; uso de atmosfera de H ₂
	Adsorção polar usando adsorvente sólido à base de alumina (Black and Veatch Prichard IRVAD)	Adsorção polar
	Adsorção seletiva para a remoção de organossulfurados (SRA) com adsorvente sólido à temperatura ambiente sem o uso de H ₂ (Pennsylvania State University, PSU-SARS)	Adsorção de enxofre, sem H ₂ ; pode chegar a <1 ppm S para células a combustível
	Adsorção integrada e hidrotreamento de enxofre concentrado de adsorção (Pennsylvania State University, PSU-SARS-HDSCS)	Adsorção de enxofre acoplado a HDS
	Reagir o enxofre orgânico em fração mais pesada por alquilação de tiofenos (BPs OATS process)	Alquilação e deslocamento do ponto de ebulição
Retirar o enxofre orgânico usando tratamento cáustica (processo THIOLEX / REGEN de Merichem; Exomer por Merichem e ExxonMobil) ou extração (GTC Technology's GT-DeSulf)	Extração de enxofre na fração leve da nafta	

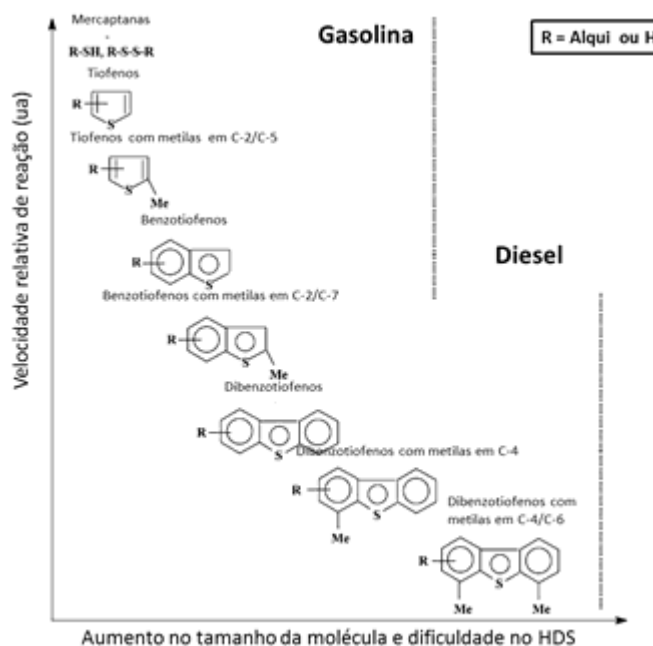
Fonte: Song (2003),

investimentos no seu parque de refino implantando unidades de hidrotratamento de nafta nas suas refinarias.

Foram implantadas, de 2002 a 2012, cinco unidades de hidrotratamento de nafta (REDUC, REGAP, REVAP, RPBC e REPAR). Referente à remoção de enxofre da nafta craqueada, principal componente na produção de gasolina, já se encontram em operação oito novas unidades (RECAP, REDUC, REGAP, REPAR, REPLAN, REVAP, RPBC e REFAP), o que permite o aumento da produção de gasolina para atendimento ao mercado interno (ANP 2018).

Diversos estudos têm sido feitos para avaliar o abatimento do enxofre na faixa da gasolina. Srivastava (2012) em seus estudos de dessulfurização profunda da gasolina demonstrou que o HDS não é eficaz para a remoção de compostos de enxofre heterocíclicos tais como dibenzotiofeno (DBT) e seus derivados. Song (2003) estudou uma relação qualitativa entre o tipo e tamanho das moléculas de enxofre em diferentes frações de combustível destilado e suas reatividades relativas na unidade de HDS (Figura 10). Os compostos de enxofre sem uma estrutura de conjugação entre os pares livres no átomo de enxofre e os elétrons π sobre o anel aromático, incluindo dissulfetos, sulfetos, tióis, e tetrahidrotiofenos, são mais facilmente hidrotratados, se convertendo a H_2S , via o mecanismo de hidrogenólise. Estes compostos de enxofre exibem uma maior reatividade do que compostos tiofeno e benzotiofenicos porque eles têm a maior densidade de elétrons no átomo de enxofre e uma ligação C-S mais fraca.

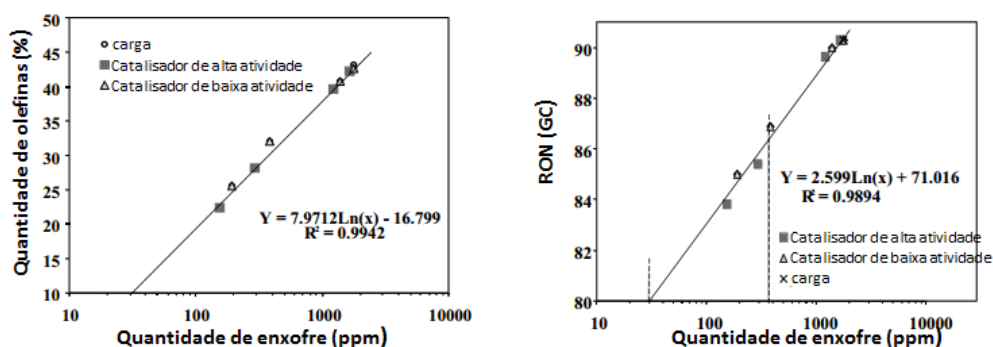
Figura 10 - Reatividade de vários compostos orgânicos no HDS versus o tamanho do seus anéis e a posição do grupo substituinte alquil sobre o anel



Fonte: Adaptado de Song (2003)

Song (2013) e Corma e Sauvanaud (2013) observaram que há uma dificuldade seletiva na capacidade de hidrogenar tiofenos e benzotiofenos sem hidrogenar outros compostos aromáticos presentes na gasolina. Esta baixa seletividade tem se mostrado um fator limitante, pois provoca a diminuição do índice de octano devido à saturação das olefinas (Figura 11).

Figura 11 - Relação entre a dessulfurização, teor de olefinas e índice de octano da nafta FCC



Fonte: Adaptado de Song (2003)

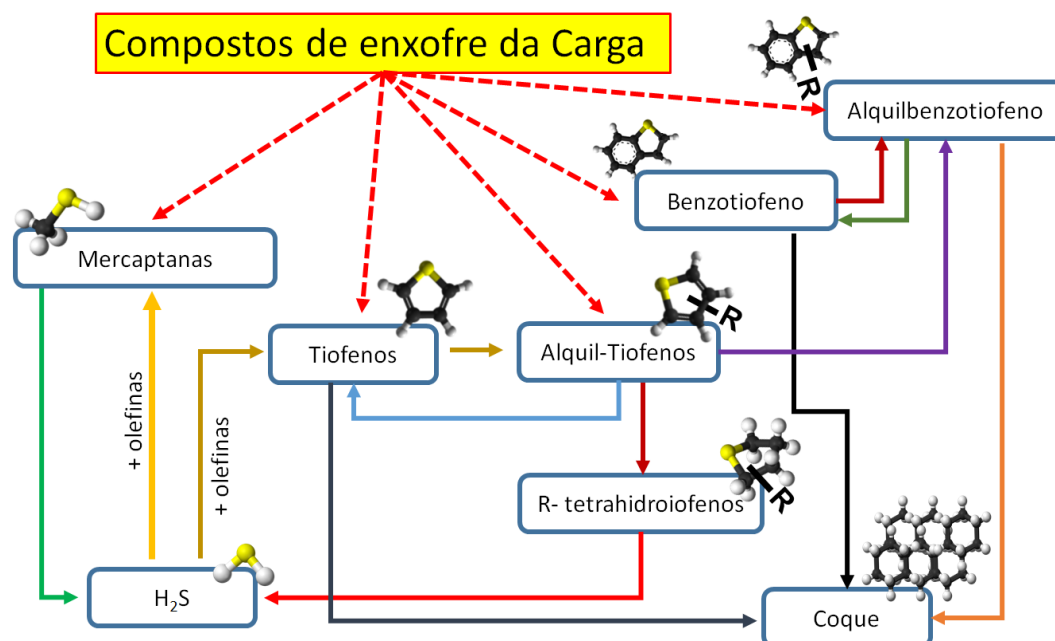
A perda de octagem pode ser evitada através do abatimento dos compostos organosulfurados via craqueamento catalítico in situ durante a operação da FCC.

Sob condições de FCC, os tiofenos são os menos reativos devido ao seu caráter aromático (SIDDIQUI; AITANI, 2007; ZHAO *et al.*, 2010). A quebra da -C-S- ligação no anel tiofeno é um passo importante na reação de redução de enxofre da gasolina em condições FCC e os mecanismos e condições para esta cisão tem sido bastante estudado na literatura.

Shan *et al.* (2002) estudando os mecanismos de transformação do tiofeno sobre a zeólita USY, observaram a formação do 2-metiltiofeno, o 3-metiltiofeno, o dimetil tiofeno, o trietil tiofeno e o benzotiofeno. CORMA *et al.* (2001), estudando a cinética e a termodinâmica do mecanismo de remoção de enxofre durante o craqueamento catalítico, observaram o efeito do tamanho das cadeias ramificadas dos tiofenos e benzotiofenos na formação de diferentes compostos tiofênicos. No caso dos tiofenos, observou-se que os alquil-tiofenos de cadeia curta sofreram principalmente reações de desalquilação e de isomerização, enquanto que os de cadeia longa, reações de ciclização / desidrogenação. Assim, os alquiltiofenos de cadeia longa foram mais fáceis de remover do *pool* da gasolina do que os alquiltiofenos de cadeia curta.

Os benzotiofenos são pouco reativos sob condições de FCC e difíceis de craquear. Estes são precursores para a formação de coque e sua alquilação forma compostos mais pesados. Os benzotiofenos alquilados, apesar de não pertencerem ao *pool* da gasolina, ao sofrerem craqueamento nas cadeias laterais formam benzotiofeno e alquilbenzotiofenos de cadeia mais curta aumentando o teor de enxofre na faixa da gasolina. Além disso, quando a cadeia lateral quebra formando um íon carbênio benzotiofênico, altamente estabilizado por ressonância, torna-se um precursor de coque (Figura 12).

Figura 12 - A formação dos compostos sulfurados a partir da carga inicial do FCC



Fonte: Adaptado de Corma *et al.* (2001)

Dupain *et al.* (2003) estudando uma carga real para FCC observaram que os compostos contendo enxofre craqueiam de maneira semelhante aos hidrocarbonetos isentos de enxofre. O hidrogênio que é formado através da transferência de hidrogênio no craqueamento catalítico de hidrocarbonetos, pode ser controlado pelas condições reacionais de processo (temperatura, velocidade espacial, catalisador, etc.) e utilizado para o abatimento dos organossulfurados.

Assim, o craqueamento seletivo de compostos sulfurados durante o processo de FCC, *in situ*, é uma rota viável de redução do teor de enxofre da gasolina diferenciando-se por não necessitar a utilização de fonte externa de H_2 e nem requerer a instalação de unidades adicionais (DUPAIN *et al.*, 2003; POTAPENKO *et al.*, 2012, 2014).

2.6 Craqueamento catalítico de hidrocarbonetos

Os mecanismos de craqueamento dos hidrocarbonetos tem sido bastante estudado e a cinética e termodinâmica dos diferentes passos de craqueamento (iniciação, propagação da cadeia e terminação) têm sido bastante discutidas. Embora o mecanismo de craqueamento de olefinas e alquil aromáticos esteja bem estabelecido, o passo de iniciação para o craqueamento de parafinas está ainda em debate (CORMA; ORCHILLÉS, 2000; VALLA; LAPPAS;

VASALOS, 2006; VOGT; WECKHUYSEN, 2015). As equações (2), (3), (4), (5) e (6) representam esquematicamente a reação de craqueamento:

CRAQUEAMENTO DE PARAFINAS



CRAQUEAMENTO DE OLEFINAS



CRAQUEAMENTO DE NAFTÊNICOS



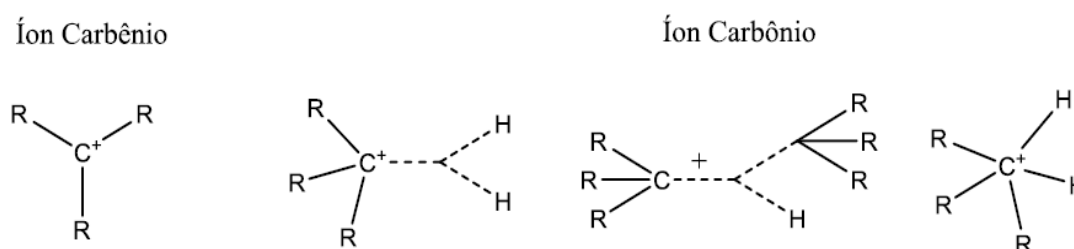
CRAQUEAMENTO DE AROMÁTICOS



Obs.: onde $(n = m + p)$

O craqueamento catalítico de hidrocarbonetos é uma reação em cadeia que envolve a formação de carbocátions. Eles reagem rapidamente com as bases de Lewis (são altamente reativos e instáveis), sendo denominados eletrófilos. Os dois principais tipos de carbocátions são os íons carbênio e os íons carbônio. Os carbênios são espécies positivas trivalentes, que possuem uma estrutura planar com hibridização sp^2 no carbono catiônico e um sexteto eletrônico e resultam da perda de um hidreto. Os íons carbônio são espécies positivas penta valentes, classificadas como carbocátions não clássicos, apresentando um octeto eletrônico completo no átomo de carbono e possuindo, ao menos, uma ligação de três centros e dois elétrons, onde três átomos compartilham um par de elétrons (MOTA, 2000; GUISET; PINARD, 2018). Estes resultam da interação com um próton (formação do carbono penta coordenado) (MOTA, 2000; MARTENS; JACOBS, 2001)) (Figura 13).

Figura 13 - Estrutura dos íons carbênio e carbônio, mostrando a ligação de 3 centros e 2 elétrons



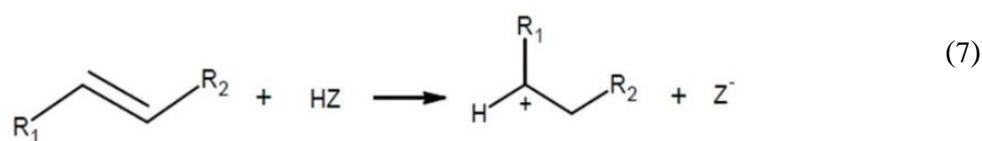
Fonte: Adaptado de Mota (2000) e Martens e Jacobs (2001)

Este mecanismo em cadeia envolve três etapas elementares: iniciação, propagação e terminação.

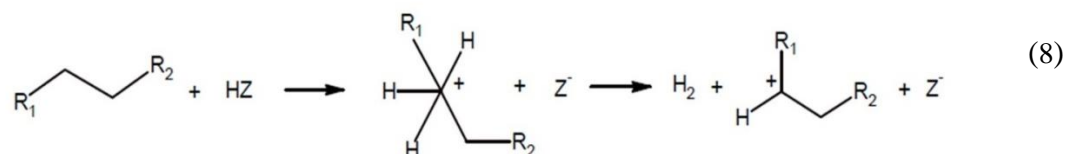
A etapa de iniciação é representada pelo ataque de um sítio ativo na molécula reagente para produzir o complexo ativado que corresponde a formação do carbocátion. Este processo pode ser representado segundo Martens e Jacobs (2001), por três mecanismos (Figura 14).

Figura 14 - Etapa de iniciação

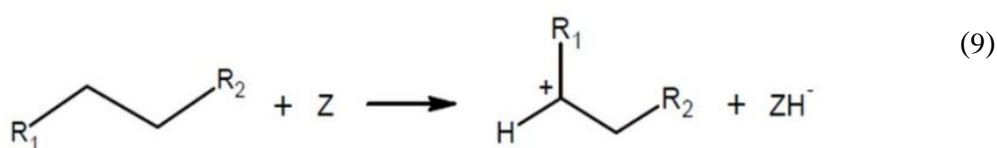
MECANISMO 1



MECANISMO 2



MECANISMO 3



Fonte: Adaptado de Mota (2000) e Martens e Jacobs (2001)

De acordo com o mecanismo 1 (equação (7)), no sítio ácido de Bronsted do catalisador um próton do catalisador é adicionado a uma olefina formando um íon carbênio. No mecanismo 2 (equação (8)), envolve uma parafina onde no sítio ácido de Bronsted do catalisador um próton do catalisador é adicionado a molécula saturada formando um íon carbônio. Este íon carbônio pode sofrer rearranjo transformando-se em um íon carbênio e eliminando uma molécula eletricamente neutra (um alcano ou um hidrogênio molecular). Esta reação é conhecida como craqueamento protolítico. No mecanismo 3 (equação (9)) o íon carbênio é formado através da

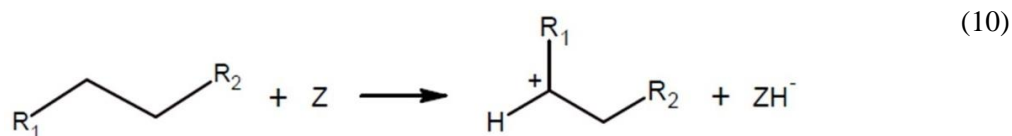
eliminação de um hidreto da molécula de um alcano onde este hidreto se liga a sítios ácidos de Lewis da zeólita.

A quantidade de sítios ácidos de Bronsted nas zeólitas, relacionados à razão Si:Al ou $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (ou SAR – *silica/alumina ratio*), podem interferir no craqueamento catalítico pois os mecanismos 1 e 2 (equações (8) e (9) são desenvolvidos especificamente em sítios ácidos de Bronsted que são favorecidos em zeólitas com maior SAR.

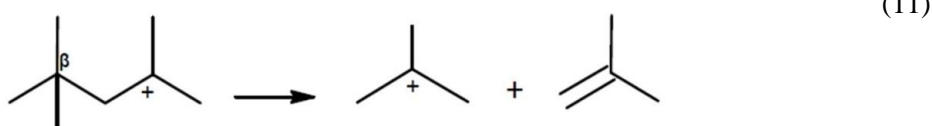
A etapa de propagação envolve a transferência de um hidreto de uma parafina para o íon carbênio adsorvido, seguido por uma cisão na ligação carbono-carbono na posição β em relação ao carbono que possui a carga positiva (Figura 15). Esta é uma reação bimolecular onde a cisão β dá origem a um carbocátion mais leve e uma olefina.

Figura 15 - Etapa da propagação: transferência de hidreto e craqueamento

TRANSFERÊNCIA DE HIDRETO



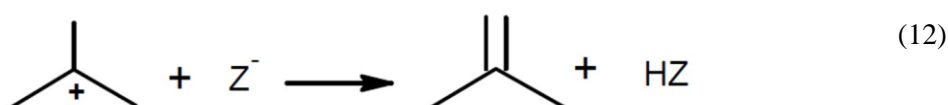
CRAQUEAMENTO



Fonte: Adaptado de Mota (2000) e Martens e Jacobs (2001)

A terminação é a dessorção do íon carbênio adsorvido formando uma olefina através da perda de um próton para um sítio básico e assim o sítio ativo é restaurado (Figura 16).

Figura 16 - Etapa de terminação



Fonte: Adaptado de Mota (2000) e Martens e Jacobs (2001)

Este íon carbênio também pode receber um hidreto de outra molécula se transformando em parafina. Esta reação é conhecida como transferência de hidrogênio (CORMA; ORCHILLÉS, 2000).

2.7 Craqueamento catalítico de n-hexano como fonte de hidrogênio

O craqueamento catalítico de alcanos leves, como pentano, hexano, heptano, e metil-hexano, é uma reação teste de craqueamento da nafta usada para verificar o desempenho de catalisadores e o mecanismo reacional de craqueamento de hidrocarbonetos (ABBOT; WOJCIECHOWSKI, 1987, 1988; POTAPENKO *et al.*, 2016). O craqueamento catalítico do hexano também é usada para quantificar a seletividade à transferência de hidrogênio (LUKYANOV, 1994; POTAPENKO *et al.*, 2016).

Conforme observado nos trabalhos de Corma e Sauvanaud (2013) e Potapenko *et al.* (2016), o craqueamento de hidrocarbonetos ocorre em sítios ácidos de Bronsted e há uma relação entre a atividade catalítica e a força destes sítios. Já Babitz *et al.* (1999) e Chen *et al.* (1992), mostraram que a atividade catalítica de craqueamento varia com a SAR além da força e da quantidade de sítios ácidos de Bronsted.

Wang *et al.* (2016) confirmaram esta proposta ao avaliar a seletividade ao propileno em zeólitas H-Beta com diferentes SAR (Si/Al=77 e Si/Al=12). A zeólita H-Beta com maior razão Si/Al mostrou maior estabilidade catalítica e seletividade a propileno do que zeólita H-Beta com menor razão Si/Al no craqueamento de n-hexano. Neste estudo, após desaluminização da zeólita, verificou-se um aumento na estabilidade catalítica e seletividade a propileno em conversões elevadas de n-hexano. Isto foi atribuído não só a variação do número de sítios ácidos de Bronsted, mas também ao aumento da mesoporosidade da zeólita.

Tranca *et al.* (2015) estudando propriedades termodinâmicas (energia de adsorção e entalpia) no processo de adsorção e reação de n-hexano em zeólitas ZSM-5 e Faujasita (Y) observaram que a cinética de craqueamento é insensível às diferenças nas forças dos sítios ácidos. Os dados termodinâmicos foram influenciados principalmente pela energia de adsorção do n-hexano nas estruturas ZSM-5 e Faujasita (Y). O tamanho de poro das zeólitas influenciaram

na energia de adsorção onde as formações de intermediários metaestáveis levaram a reação a diferentes direções.

No estudo da cinética de reação do craqueamento catalítico do n-hexano, a literatura sugere três mecanismos de reação diferentes: monomolecular, bimolecular e oligomérico (ABBOT; WOJCIECHOWSKI, 1988; TRANCA *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016). Estes mecanismos foram distinguidos com base nos estados de transição propostos, taxas de reação relativas, distribuição de produto observado e comportamento de desativação.

O mecanismo de craqueamento bimolecular é o processo de cadeia clássica envolvendo a transferência de um íon hidreto entre o alceno reagente e um íon carbênio menor, que foi formado pela adsorção de um alceno em um sítio ácido de Bronsted, resultando em um alceno menor e um íon carbênio mais leve na etapa de propagação. A isomerização subsequente e a cisão β do íon carbênio produzem um alceno e um outro íon carbênio para completar o ciclo catalítico. O processo bimolecular seria de primeira ordem a baixas pressões parciais do alceno e do alceno. Os produtos são determinados pelos modos preferenciais da cisão β (ABBOT; WOJCIECHOWSKI, 1988; WILLIAMS *et al.*, 2000; MARTENS; JACOBS, 2001). Os produtos de maior predominância seriam o propeno e propano e, a reação não resultaram na desativação do catalisador (WILLIAMS *et al.*, 2000).

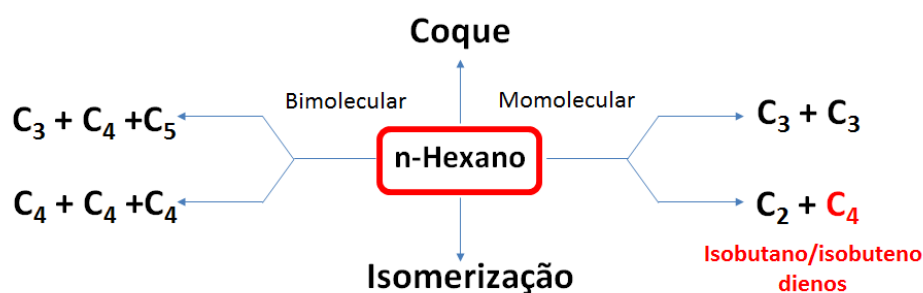
O craqueamento oligomérico envolve o mesmo processo de craqueamento bimolecular com a adição de uma reação de alquilação entre um alceno adsorvido em um sítio ácido de Bronsted e uma segunda molécula de alceno. Em seguida, alcenos maiores adsorvidos isomerizam-se, sofrendo uma cisão e, por transferência de hidrogênio, formam isobutano e isopentano (ABBOT; WOJCIECHOWSKI, 1988; CORMA; ORCHILLÉS, 2000; CORMA; SAUVANAUD, 2013; TRANCA *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016). As taxas relativas de alquilação e cisão β determinam a formação de coque que desativam a zeólita. Além da desativação durante o craqueamento oligomérico, outra diferença entre os processos bimoleculares e oligomérico é o aparecimento, neste último, de produtos com maior número de átomos de carbono (CORMA; SAUVANAUD, 2013; YAMAGUCHI *et al.*, 2014; TRANCA *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016).

O mecanismo de craqueamento monomolecular ou protolítico ocorre através de um íon carbênio resultante do ataque de prótons de ligações C-C ou C-H (MOTA, 2000). A cisão

monomolecular torna-se importante sob baixa pressão parcial e conversão de hidrocarbonetos e a altas temperaturas. A energia de ativação neste mecanismo é insensível ao hidrocarboneto reagente e a estrutura do catalisador zeolítico (ABBOT; WOJCIECHOWSKI, 1988; CORMA; MIGUEL; ORCHILLES, 1994).

Abbot e Wojciechowski (1988) estudando o craqueamento de n-hexano na zeólita HY na temperatura de 500°C, observaram que o processo monomolecular era dominante em relação ao bimoleculares. Nesta condição, o processo bimolecular representou apenas 5% da seletividade inicial dos produtos. Os produtos formados a partir dos mecanismos mono e bimoleculares, de acordo com Abbot e Wojciechowski (1988), é ilustrado na Figura 17

Figura 17 - Diferentes caminhos para a reação de craqueamento de n-hexano e os principais produtos



Fonte: Adaptado de Abbot e Wojciechowski (1988)

Potapenko *et al.* (2012) e Shimada *et al.* (2015) observaram que as vias mono e bimoleculares coexistem e competem entre si no mecanismo de reação na conversão de n-hexano sobre zeólitas e a contribuição de cada um varia de acordo com as condições reacionais.

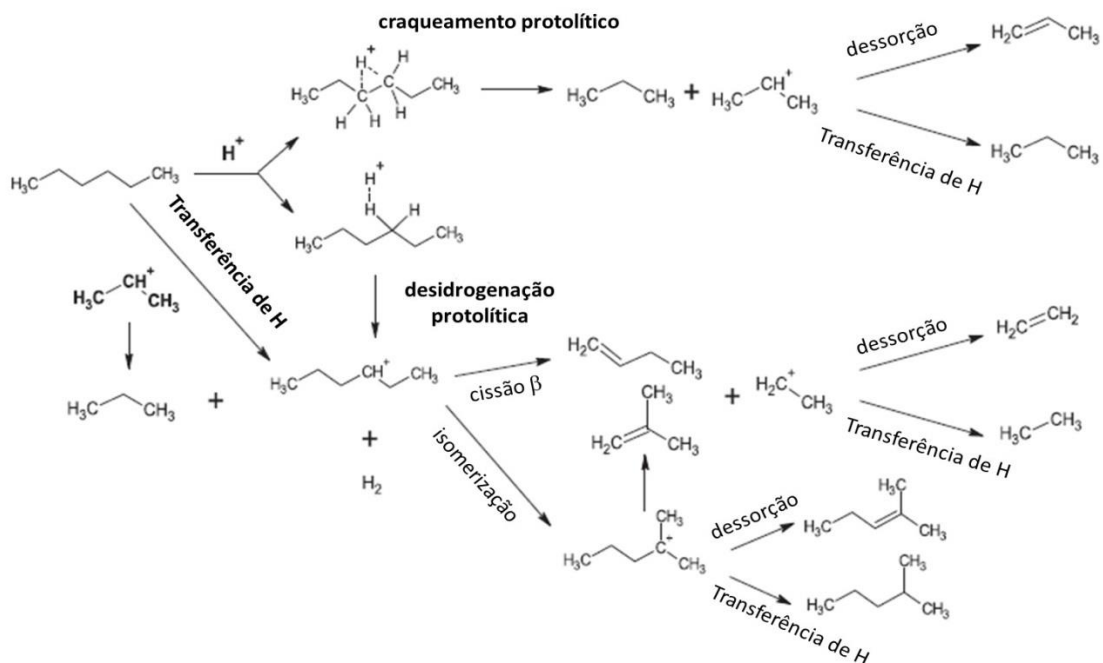
Assim, a proporção na formação de compostos parafínicos em relação aos olefínicos tem sido utilizada para comparar a contribuição das vias mono e bimoleculares e como parâmetro para medida de seletividade para transferência de hidrogênio (CORMA; ORCHILLÉS, 2000).

A literatura propõe diferentes tratamentos de dados para indexação de seletividade para transferência de hidrogênio, mas não há absoluto acordo sobre o melhor método padrão, pois vários fatores podem influenciar. Lukyanov (1994) propôs um método através da determinação da taxa de formação de isobutano durante a reação de craqueamento com n-hexano a 400 °C na zeólita HZSM-5 e HY. Foi proposto que a transferência de hidrogênio bimolecular de n-hexano para íons menores de carbênio na superfície do catalisador, cisão β ,

é responsável pela produção dos produtos parafínicos propano, n-butano e isobutano. A taxa de formação de isobutano a partir de n-hexano foi, portanto, utilizada para fornecer dados quantitativos sobre a seletividade para transferência de hidrogênio de vários catalisadores.

To e Resasco (2015) propuseram diferentes mecanismos para o craqueamento do n-hexano onde o caminho de desidrogenação protolítica forma produtos olefínicos através de uma cissão β ou dessorção, enquanto que a transferência de prótons e transferência de hidrogênio produzem parafinas (Figura 18).

Figura 18 - Caminhos reacionais no craqueamento do n-hexano sobre uma zeólita



Fonte: Adaptado de To e Resasco (2015)

Avaliando-se a relação entre a formação de parafinas e olefinas (equação (13)), seria um caminho para avaliar a contribuição relativa de cada caminho reacional e uma medida da seletividade para transferência de hidrogênio.

$$\frac{\text{craqueamento protolítico} + \text{transferência de hidrogênio}}{\text{Desidrogenação protolítica} + \text{cissão } \beta} \approx \frac{\text{Parafinas}}{\text{Olefinas}} \quad (13)$$

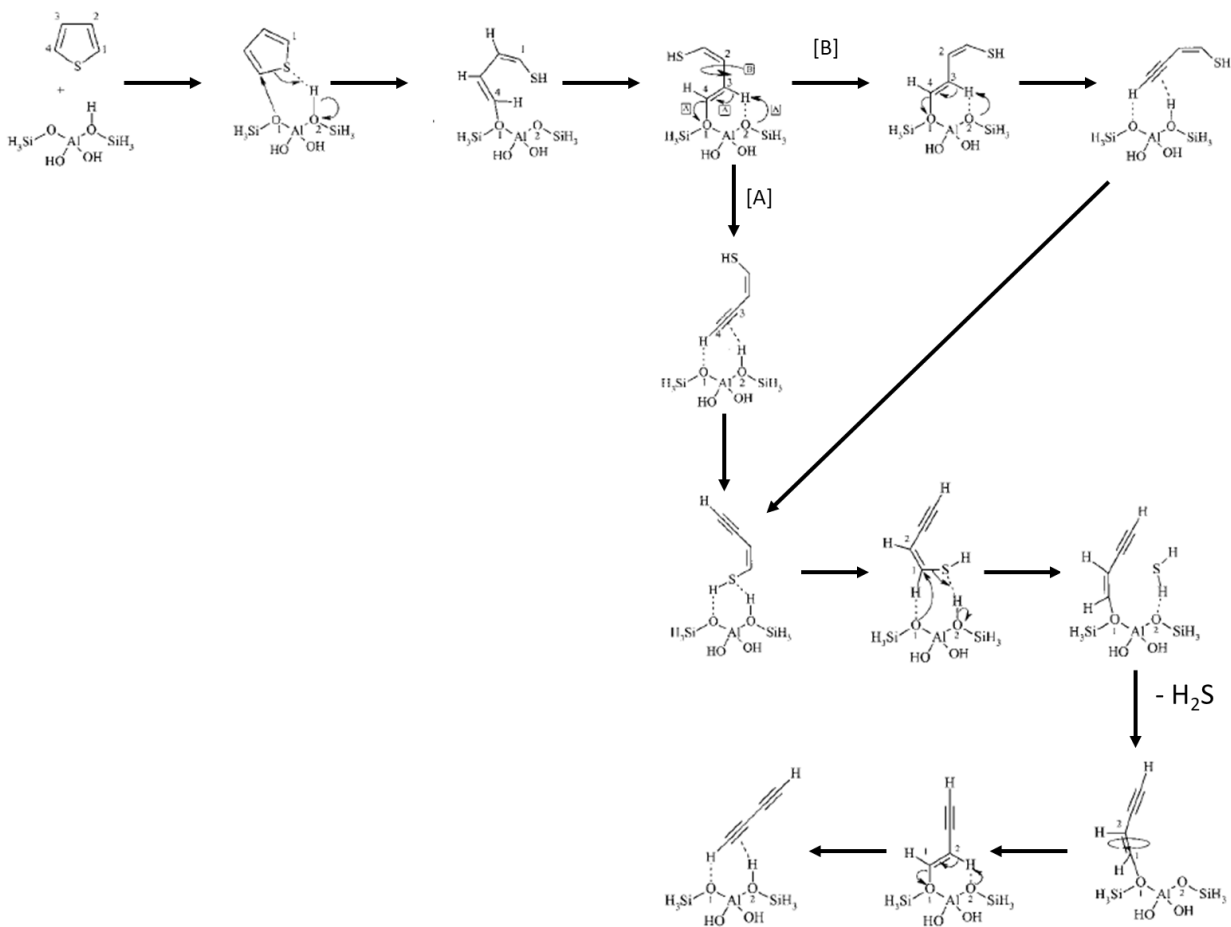
De acordo com os mecanismos propostos, a transferência de hidrogênio aumenta devido a um aumento na formação de íons carbênio a via monomolecular é favorecida a altas temperaturas de reação e baixas conversões e a via bimolecular acontece mais a baixas temperaturas e alta relação parafina/olefina (CORMA; ORCHILLÉS, 2000; POTAPENKO *et al.*, 2012).

2.8 Craqueamento catalítico do tiofeno

O tiofeno é um composto aromático onde os pares de elétrons isolados do átomo de enxofre encontram-se deslocalizados. Jaimes, Badillo e Lasa (2011) observaram que este caráter aromático do anel tiofênico lhe fornece uma maior estabilidade em condições de FCC em comparação a outros organossulfurados.

Saintigny *et al.* (1999) utilizando também cálculos da DFT, fizeram um estudo comparativo dos mecanismos da conversão do tiofeno na presença e na ausência de hidrogênio (Figura 19).

Figura 19 - Proposta de mecanismo de craqueamento do tiofeno na ausência de hidrogênio sobre um sítio ácido zeolítico



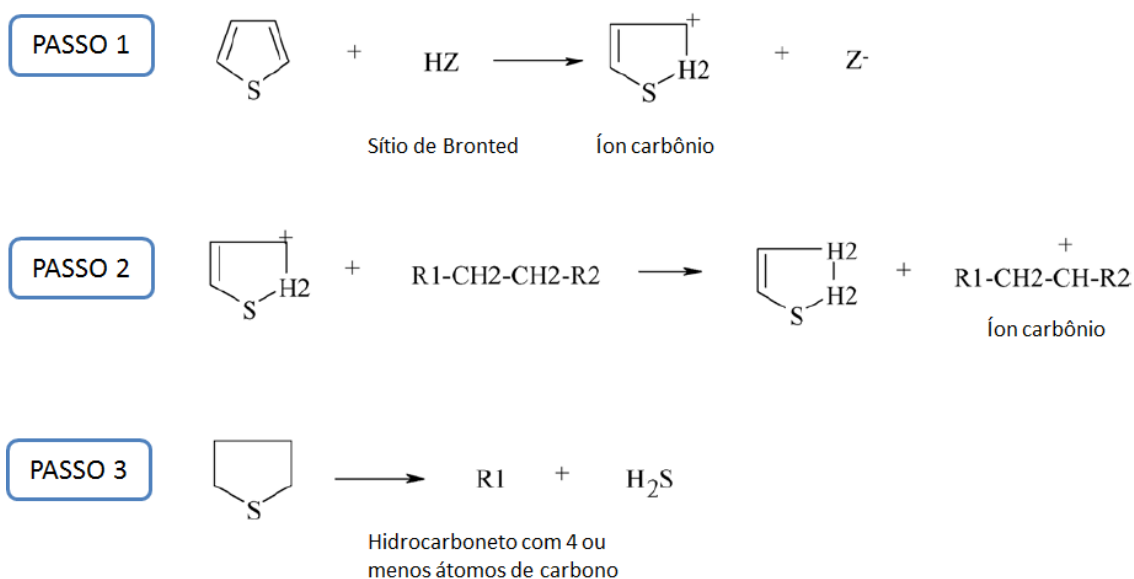
Fonte: Saintigny *et al.* (1999)

Foi observado que a presença de hidrogênio não afeta significativamente as barreiras de ativação e sim a entalpia geral da reação. Na ausência de hidrogênio, eles propõem que o mecanismo de dessulfurização pode ser dividido em duas partes: a primeira parte, diz respeito à abertura do anel do tiofeno e sua subsequente desprotonação levando à formação do composto [A] e a segunda, consiste na dessulfurização do composto [A] com formação de butadieno [B].

Li *et al.* (2008), estudando o mecanismo de craqueamento de compostos tiofênicos sobre um cluster $\text{Si}_4\text{AlO}_4\text{H}_{13}$ (presentes em estruturas zeolíticas) utilizando cálculos da Teoria do Funcional de Densidade - DFT, propuseram que a reação acontece em duas etapas: (1) protonação do tiofeno associado a uma substituição eletrofílica e (2) dissociação da ligação C-S promovido pela protonação.

Valla, Lappas e Vasalos (2006), utilizando um catalisador zeolítico comercial da Albemarle Corporation, observaram que no craqueamento de uma carga de hexadecano contendo tiofeno e benzotiofeno em condições de FCC houve a formação de tetrahidrotiofeno e estes, por decomposição, formaram H_2S e hidrocarbonetos (Figura 20).

Figura 20 - Esquema de hidrogenação de compostos tiofênicos e produção de H_2S

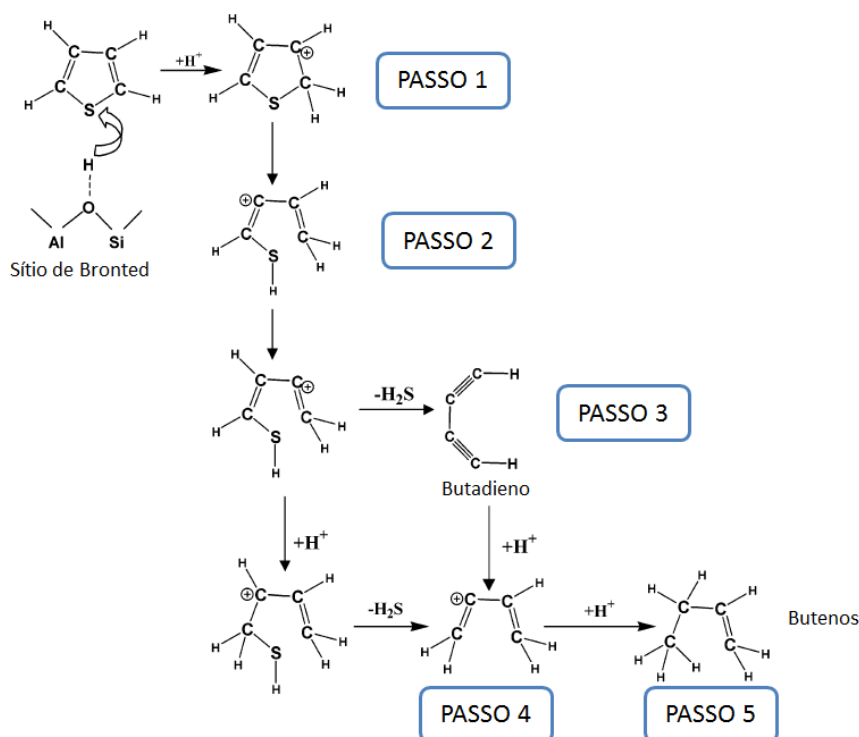


Fonte: Valla, Lappas e Vasalos (2006)

No primeiro passo reacional, há a formação de um íon carbônio pela protonação do tiofeno em um sítio de Bronsted (Figura 20, Passo 1). Na segunda etapa, o íon carbônio reagiu com uma parafina, através de transferência de hidreto intermolecular, para produzir um tiofeno parcialmente saturado e um novo íon carbônio (Figura 20, Passo 2). Os Passos 1 e 2 (Figura 20) foram repetidos até a total saturação do carácter aromático do tiofeno (formação de tetrahidrotiofeno). O tetrahidrotiofeno que é mais reativo que os tiofenos facilmente se decompõem formando olefinas e H_2S (Figura 20, Passo 3).

Chica, Strohmaier e Iglesia (2004) estudando o craqueamento de tiofeno em propano sobre as zeólitas H-ZSM5 e HY propuseram que um aumento na quantidade de íons carbônio na superfície do catalisador aumenta a conversão catalítica. Foram observados a formação de H_2S e de compostos olefínicos (butadienos e butenos) (Figura 21).

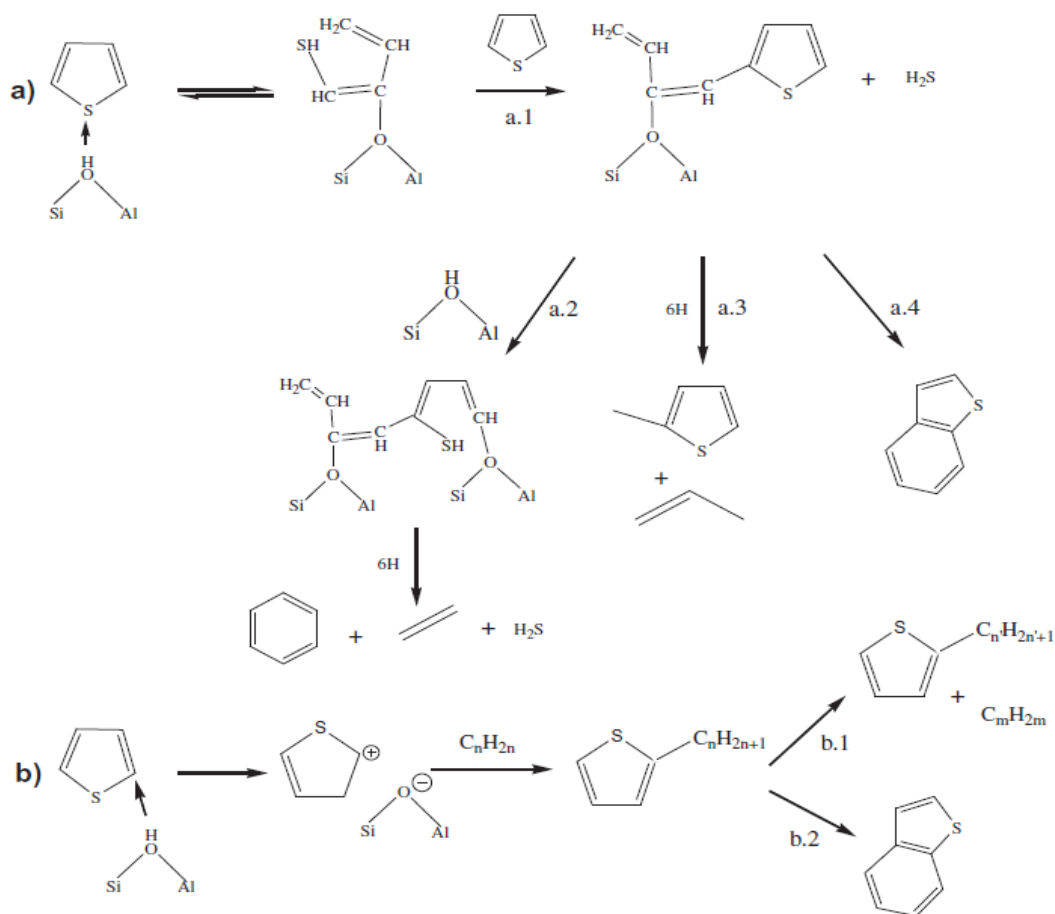
Figura 21 - Esquema de abertura do anel tiofênico para formação de H_2S e fragmentos de C_4 .



Fonte: Chica, Strohmaier e Iglesia (2004)

Jaimes, Badillo e Lasa (2011) estudando a conversão do n-octano, 1-octeno, tolueno e 2,2,4-trimetilpentano sobre H-ZSM-5 observaram que a espécie oriunda da abertura do anel do tiofeno foi um butadienil tiofeno. Esta espécie contribui para a desativação do catalisador através da formação de coque (Figura 22).

Figura 22 - Mecanismo de craqueamento de tiofeno sobre zeólita USY



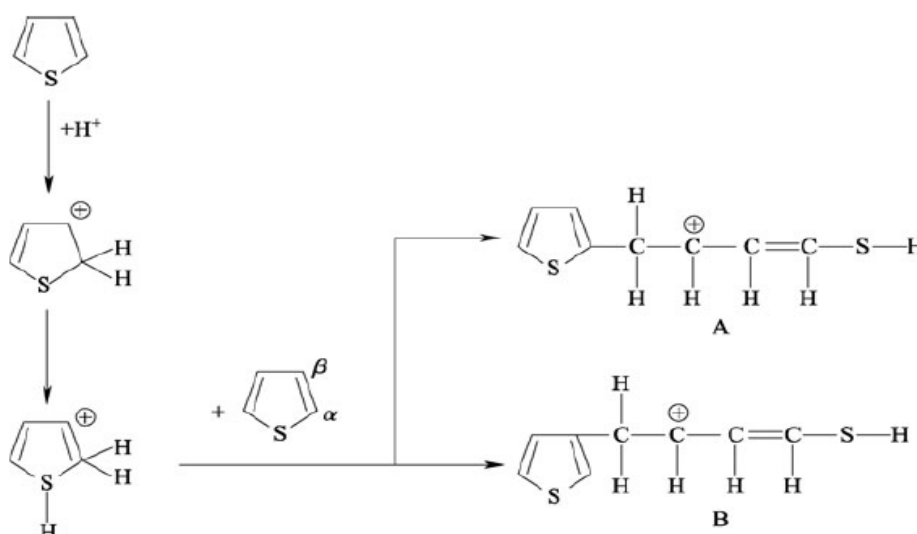
Fonte: Adaptado de Shan *et al.* (2002) e Zhao *et al.* (2010)

O butadienil tiofeno pode, potencialmente, ser transformado em:

- (i) Eteno e benzeno via reação de duas espécies vizinhas de tiofeno adsorvidas derivadas da hidrogenação de fragmentos de tiofeno remanescentes após abertura do anel e H₂S (Figura 22, Caminho: a.2). O benzeno é produzido em dois sítios vizinho de Bronsted;
- (ii) Propileno e formação de metil-tiofeno via hidrogenação e craqueamento de espécies intermediárias de butadienil adsorvido (Figura 22, Caminho: a.3);
- (iii) Formação de benzotiofeno através de ciclização das espécies intermediárias de butadienil adsorvido (Figura 22, Caminho: a.4). Benzotiofeno é produzido em sítios isolados de Bronsted.

No entanto, não só abertura do anel tiofeno pode ocorrer e sim também, alquilações do tiofeno. Shan *et al.* (2002), estudando o craqueamento do tiofeno em uma carga de n-heptano sobre a zeólita USY, observaram a formação de propileno, butano, buteno, 2-metil-tiofeno, 3-metil-tiofeno, dimetil-tiofeno, trimetil-tiofeno, benzotiofeno e H₂S (Figura 23). Para a formação dos alquil-tiofenos, foi proposto um mecanismo reacional a partir do ataque eletrofílico nas posições α e β na molécula de tiofeno

Figura 23 - Formação de alquiltiofenos no craqueamento de tiofeno sobre zeólita USY



Fonte: Adaptado de Shan *et al.* (2002) e Zhao *et al.* (2010)

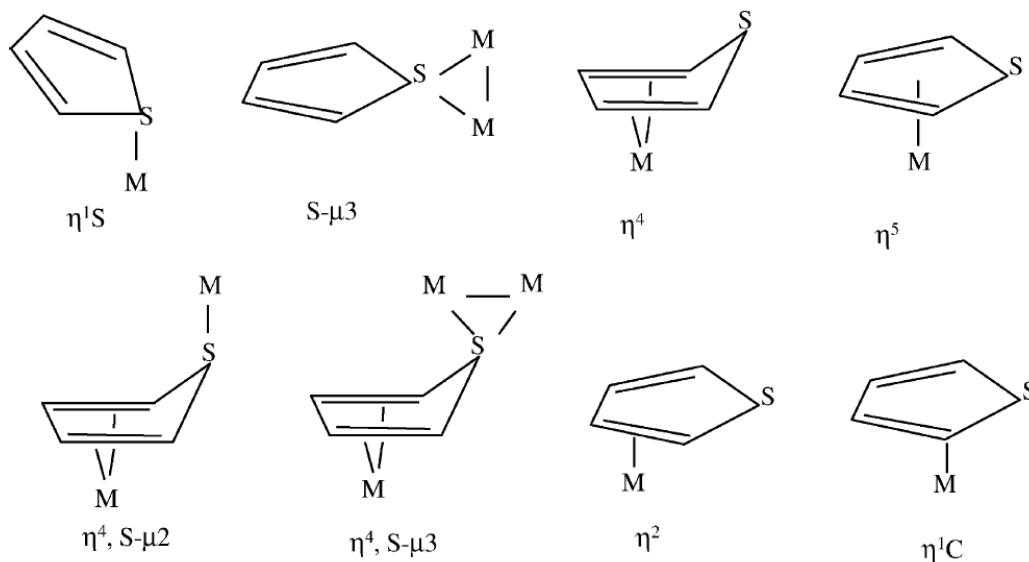
Na primeira etapa, o tiofeno é protonado sobre os sítios ácidos da zeólita USY formando o carbocátion. A Espécie A é formada se o ataque acontecer na posição α , e a espécie B se acontecer na posição β .

Corma *et al.* (2001) utilizando a zeólita USY, 510 °C, no craqueamento de tiofeno e 2-metiltiofeno, observaram que o 2-metiltiofeno craqueia a uma velocidade maior e forma mais coque que o tiofeno. Atribuiu-se a maior conversão a coque do 2-metiltiofeno a formação de um carbocátion terciário após protonação que deve transferir hidrogênio muito mais rápido que o carbocátion formado a partir do tiofeno.

Mao, Sun e Pei (2015) utilizando DFT propuseram que a etapa determinante da velocidade no craqueamento do 3,4-dimetiltiofeno e benzotiofeno em uma zeólita HBEA é a clivagem da ligação C-S. Segundo Ma, Sun e Song (2002), há diferentes formas de interação possível entre

as espécies de tiofeno e um sítio catalítico, por meio do enxofre ou por meio de uma ou mais ligações C = C (Figura 24).

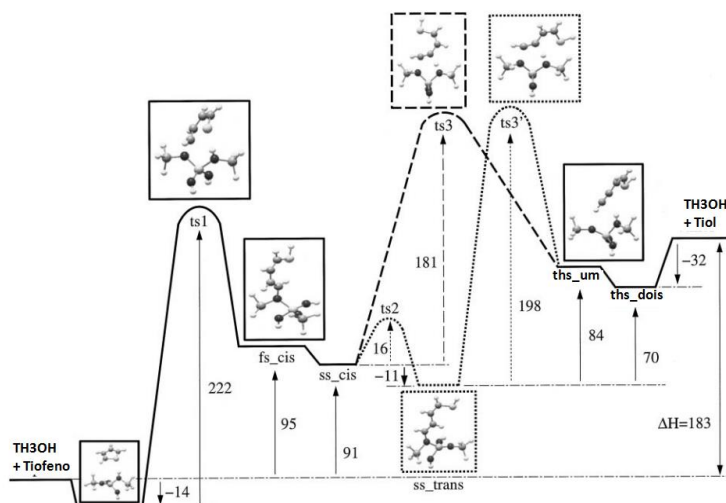
Figura 24 - Possíveis geometrias de coordenação conhecidas para a molécula de tiofeno em sítios de adsorção



Fonte: Ma, Sun e Song (2002)

As configurações onde o tiofeno coordena diretamente com o sítio através da interação de enxofre-sítio, ligação η^1S ou $S-\mu 3$, por cálculos utilizando a teoria dos orbitais moleculares (TOM) mostrou-se que o orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) de moléculas como tiofeno, benzotiofeno e dibenzotiofeno está localizado no átomo de enxofre, ao passo que o HOMO de alquilbenzenos e de naftaleno, no anel conjugado de seis membros. No entanto, segundo Saintigny *et al.* (1999), as energias de ativação da clivagem da ligação C-S são diminuídas quando o 3,4-dimetiltiofeno e benzotiofeno são protonados. Logo, a função do hidrogênio não seria apenas diminuir a barreira de energia de ativação da reação e sim a formação de intermediários alterando a termodinâmica intrínsecas das reações (Figura 25).

Figura 25 - Diagrama da reação de energia e geometrias de estados de transição e os intermediários para a primeira parte da dessulfurização na ausência de hidrogênio na reação do tiofeno sobre um sítio ácido

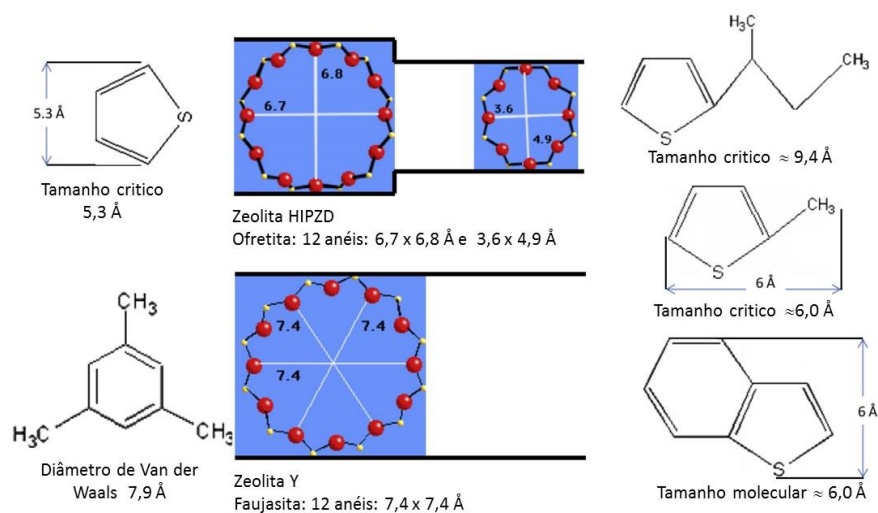


Fonte: Adaptado de Saintigny *et al.* (1999)

Um aspecto que precisa ser mais elucidado nestes mecanismos é a sinergia entre as características destes sítios ácidos fonte de íons hidreto e a seletividade para transferência de hidrogênio.

Aponte, Djaquadi e Lasa (2014) estudando o craqueamento do tiofeno e benzotiofeno em uma carga de 1,3,5 trimetilbenzeno sobre a zeólita ofretita como aditivo em um catalisador de FCC (zeólita Y) observaram que a difusão de moléculas mais ativas para a transferência de hidrogênio formadas a partir do craqueamento do 1,3,5 trimetilbenzeno tornaram os catalisadores de FCC que possuíam a zeólita ofretita como aditivo mais seletivos para formação de H₂S. Os sítios ativos da zeólita ofretita tiveram adsorção competitiva com os hidrocarbonetos formados e o 1,3,5 trimetilbenzeno devido ao tamanho dos poros da zeólita (Figura 26).

Figura 26 - Representação esquemática das dimensões dos poros do aditivo ofretita (zeólita ofretita) e o catalisador de FCC (zeólita Y). Comparação do tamanho de poro com o tamanho crítico moleculares das espécies que contêm enxofre

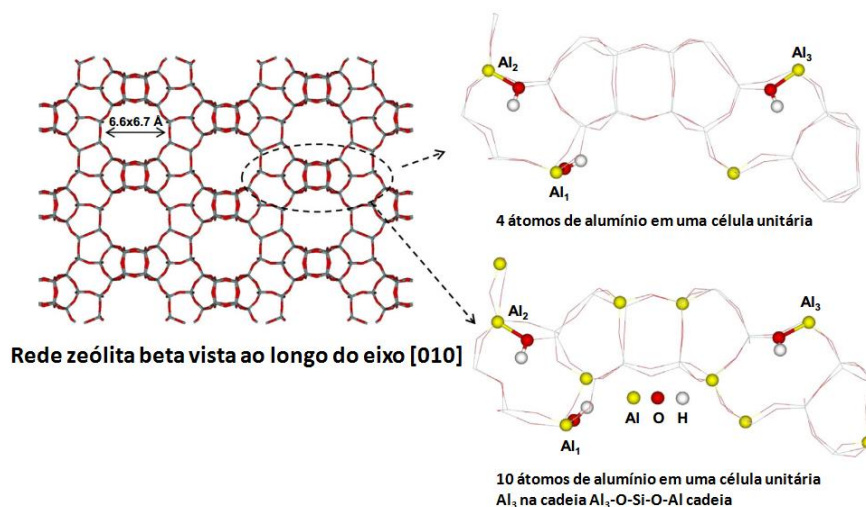


Fonte: Aponte, Djaquadi e Lasa (2014)

A adição de Zn a zeólita ofretita, provou um aumento na seletividade do catalisador. Atribuiu-se estes resultados ao aumento da acidez da zeólita favorecendo a adsorção dos compostos tiofênicos. Os testes nos quais utilizou-se apenas a zeólita ofretita puras obtiveram menor atividade catalítica e menor seletividade para transferência de hidrogênio. Estes resultados foram atribuídos aos problemas difusionais dos compostos aos sítios ativos da zeólita ofretita.

Sazama *et al.* (2014) demonstraram utilizando DFT que as propriedades dos sítios ácidos de Bronsted em uma zeólita beta são diferentes a depender da localização dos íons alumínio na superfície e na rede (Figura 27).

Figura 27 - Ilustração da estrutura do zeólita beta e a localização de diferentes átomos de Al na superfície utilizados para o cálculo das energias de desprotonação dos correspondentes locais de ácidos de Bronsted



Fonte: Sazama *et al.* (2014)

Esses sítios podem ser mais ou menos reativos a depender da acessibilidade ou da densidade eletrônica destes. Esta propriedade dos materiais zeolíticos promove seletividade de forma dos reagentes e produtos que podem favorecer a formação de produtos desejados.

Dos mecanismos reacionais de transformação do tiofeno estudados, o que consiste na transformação sucessiva do anel tiofênico via transferência de hidrogênio em seus hidroderivados, que são então craqueados em H₂S apresenta-se coerente e conclusivo (VALLA *et al.*, 2007; ZHENG *et al.*, 2009; HU *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2008; POTAPENKO *et al.*, 2012, 2014, 2016). Assim, para a redução de compostos de enxofre, um aumento na seletividade a reações de transferência de hidrogênio e um aumento na concentração dos sítios adsorventes no catalisador são requisitos importantes para uma maior seletividade na transformação do tiofeno a H₂S.

Quanto ao sítio adsorvente, as ideias iniciais que fundamentam essa escolha estão relacionadas principalmente com uma interação hipotética de compostos organossulfurados com propriedades de base de Lewis (par de elétrons não compartilhado do átomo de enxofre) com o sítio ativo de um aditivo, o ácido de Lewis. Espera-se que tal interação melhore a força de adsorção de um composto de enxofre no sítio ativo do aditivo; no entanto, o efeito da acidez na transformação subsequente não foi estudado em detalhes. Na Tabela 8 é listado

diversos aditivos a catalisadores de FCC para promoverem o craqueamento de compostos tiofênicos.

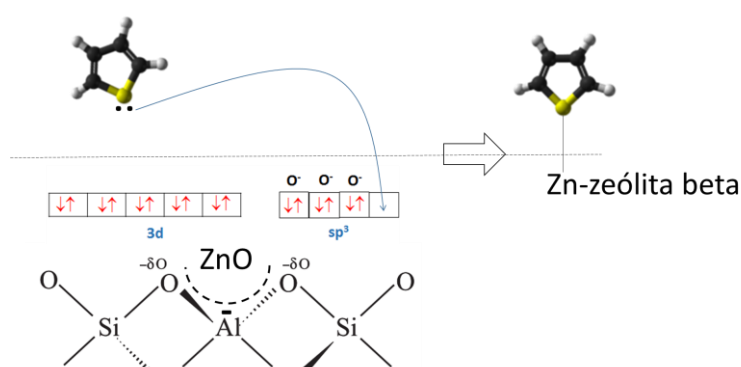
Tabela 8 – Catalisadores e aditivos de FCC para o craqueamento de compostos tiofênicos

Catalisador	Condição reacional	Autor	Ano
Espinélios ZnAl ₂ O ₄ , MgAl ₂ O ₄ , e CuAl ₂ O ₄	Abatimento de enxofre da gasolina de FCC com aditivos baseados em espinélio	KARTHIKEYANI <i>et al.</i>	2017
MCM-41	Aditivos de catalisadores de craqueamento catalítico mesoporoso para remoção de enxofre	KARAKHANOV <i>et al.</i>	2016
HBEA e M-BEA (M= Li, Na, K, Cu e Ag)	DFT sobre o mecanismo de craqueamento de derivados tiofênicos sobre os zeólitos beta	MAO; SUN; PEI	2015
zeólita Y	Mecanismo de conversação do tiofeno sobre os zeólitos Y modificados sob condições de craqueamento catalítico	YUN <i>et al.</i>	2015
HREY e ZnHZSM-5	Transferência de hidrogênio na transformação de olefinas e compostos tiofênicos	POTAPENKO <i>et al.</i>	2014
Catalisador comercial da Petrobras (PRU Ecat)	Formação e abatimento de espécies tiofênicas na gasolina	GILBERT	2014
Catalisador comercial da Petrobras (60 % óxido de magnésio, 20% óxido de alumínio, 10% sílica amorfa, 10% outros metais)	Aditivos comerciais para controle de enxofre na gasolina da FCC: Análise geral do impacto sobre LCO e gasolina	RIO; BASTOS; SEDRAN	2013
HZM-5, ZnZSM-5, REY e ZnHREY	Transformação de compostos tiofênicos sofre condições de craqueamento catalítico	POTAPENKO <i>et al.</i>	2012
Os óxidos de metais (Zn, Zr, Cr, Ce, Cu, Ca, Mg, Al) como um aditivo para um catalisador de craqueamento LYUKS	Efeito das propriedades ácido-base de aditivos para um catalisador de craqueamento	POTAPENKO <i>et al.</i>	2011
HZSM-5	Dessulfurização de gasolina FCC usando um catalisador ZSM-5. Efeitos interativos de espécies contendo enxofre e componentes de gasolina	JAIMES; BADILLO; LASA	2011
HZSM-5	Conversão de tiofeno sobre um catalisador ZSM-5	JAIMES; FERREIRA; DE LASA	2009
HY, HZSM-5, H-BEA e H-MOR	Transformação de compostos tiofênicos sobre zeólitos ácidas	BOITA <i>et al.</i>	2006
Zeólita Y misturada com alumina impregnada com zinco, titânio e gálio	Redução de enxofre na gasolina FCC usando aditivos catalíticos	SIDDIQUI <i>et al.</i>	2006
Catalisador comercial Albemarle	Mecanismos e cinética no craqueamento catalítico de tiofeno e benzotiofeno	VALLA; LAPPAS; VASALOS	2006
HZSM-5	Adsorção, dessorção e conversão de tiofeno em H-ZSM5	CHICA; STROHMAIER; IGLESIA	2004
Catalisador comercial Akzo Nobel	Efeitos da carga e das condições de processo na redução in situ do enxofre na gasolina FCC	VALLA <i>et al.</i>	2004
Catalisador comercial da refinaria da Shell (Stanlow)	Comportamento do craqueamento de compostos organosulfurados sob condições FCC em um micro riser	DUPAIN <i>et al.</i>	2003
Catalisador comercial (30% de terras raras, 680 ppm níquel, 1250 ppm vanádio)	Reatividade de derivados de tiofeno e de seus possíveis precursores em condições de FCC	LEFLAIVE <i>et al.</i>	2002
Zeólita Y	Estudos sobre mecânicos de craqueamento de espécies tiofênicas sobre a zeólita USY	SHAN <i>et al.</i>	2002
Catalisador comercial BP Amoco	Mecanismo de remoção de enxofre durante o craqueamento catalítico	CORMA <i>et al.</i>	2001
Zn / Mg (Al) O	Redução de enxofre da nafta por um aditivo Zn/Mg(Al)O	MYRSTAD <i>et al.</i>	1999
H-ZSM5, Zn/H-ZSM5 e Co/H-ZSM5	Dessulfurização de tiofeno via transferência de hidrogênio a partir de alcanos em H-ZSM5	YU; LI; IGLESIA	1999

Fonte: Autoria própria (2017)

Diferentes espécies químicas como íons, óxidos, óxidos mistos, etc., suportados em peneiras moleculares são utilizados como aditivos. Os aditivos mais seletivos na transformação de tiofeno a H_2S foram os que promoveram um aumento na capacidade adsortiva de tiofeno do catalisador sem impactar na atividade de craqueamento de hidrocarbonetos. O zinco suportado tem despertado grande interesse devido ao seu papel aceitador de pares de elétrons na etapa adsortiva do tiofeno no processo de craqueamento catalítico de organossulfurados (Figura 28).

Figura 28 - Reação ácido-base entre os compostos tiofênicos e ZnO



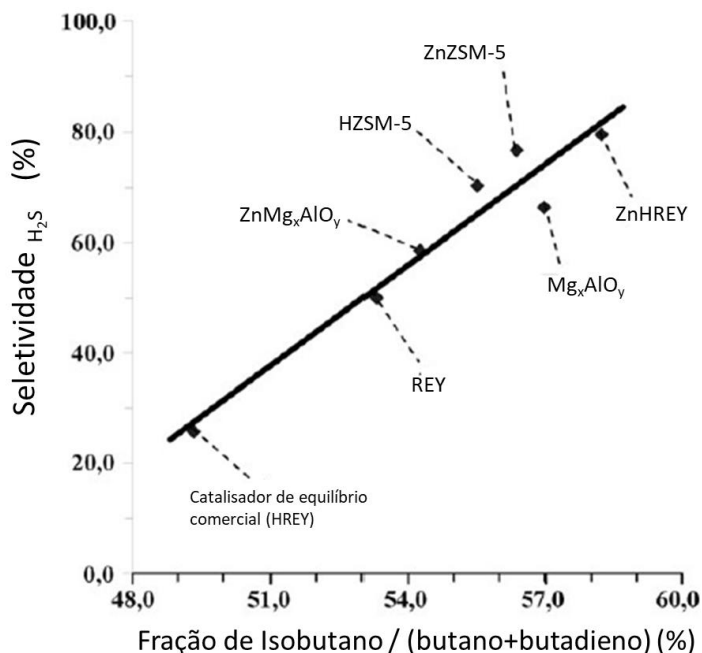
Fonte: Autoria própria (2017)

Há uma transferência de carga do orbital π do tiofeno para o orbital vazio do Zn^{2+} e simultaneamente uma retrodoação de transferência de carga de elétrons dos orbitais d do Zn^{2+} para o orbitário π^* do tiofeno (ANEXO, Figura AN. A 3) (FOUTS *et al.*, 2017; RUI *et al.*, 2017).

Como suporte, os materiais zeolíticos se destacam devido a natureza ácida dos seus sítios catalíticos e a sua estrutura espacial que promove seletividade na difusão de moléculas reagentes e produtos a estes sítios ativos. Smirniotis e Ruckenstein (1994) sugerem que a estrutura da fase zeolítica do catalisador influencia na seletividade para reações de transferência de hidrogênio. A zeólita Beta possui aberturas de poros e seletividades típicas para transferência de hidrogênio na faixa intermediária entre as faujasitas (Y) e as pentasil (ZSM-5) (SMIRNIOTIS e RUCKENSTEIN, 1994; KOMATSU *et al.*, 2001).

Potapenko *et al.* (2012) observaram que a incorporação de zinco as zeólitas HZSM-5 e a HY promoveu um aumento na seletividade para reações de transferência de hidrogênio na conversão do n-undecano e formação de H_2S na conversão de 2-metil-tiofeno (Figura 29).

Figura 29 - Influência da reação de transferência de hidrogênio na seletividade para H_2S durante o craqueamento n-undecano com 2-metil-tiofeno sobre vários catalisadores



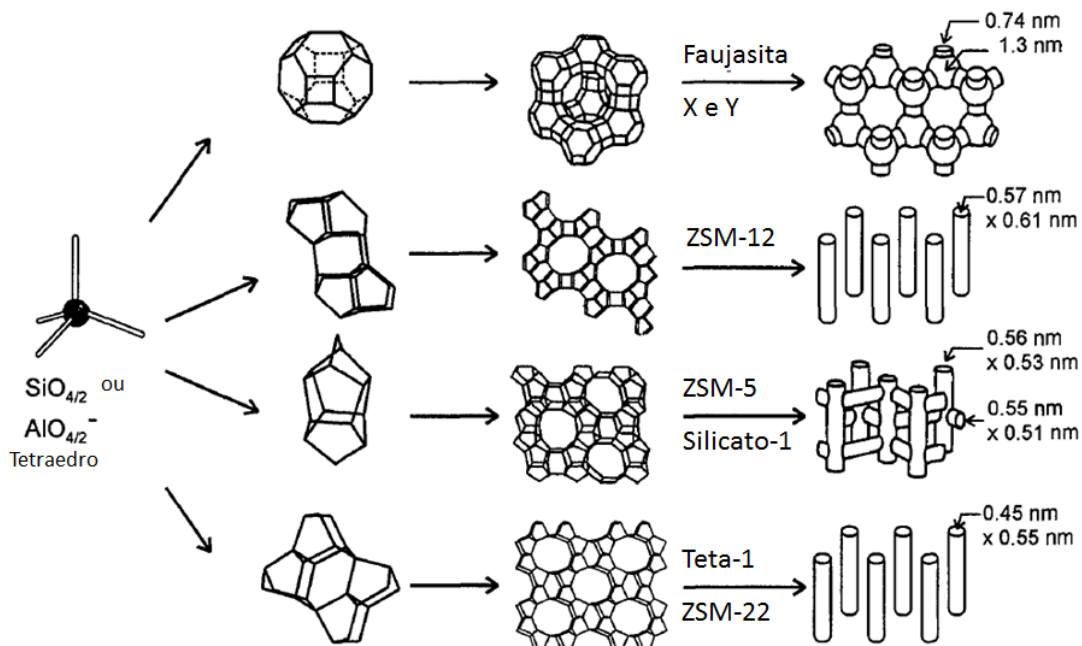
Fonte: Adaptado de Potapenko *et al.* (2012)

Devido a sua alta seletividade adsortiva a compostos tiofênicos, as zeólitas Beta tem se apresentado como um promissor como aditivo a catalisadores de FCC para promoverem o craqueamento de compostos tiofênicos. Penzien *et al.* (2004) atribuiu esta seletividade a tridimensionalidade estrutural da zeólita Beta e a alta concentração de sítios ácidos reativos.

2.9 Estruturas zeolíticas

As zeólitas são sólidos porosos compostos majoritariamente por alumínio e silício sob a forma de aluminossilicatos cristalinos hidratados, compostas por tetraedros TO_4 ($T = Si, Al$) ligados entre si pelos átomos de oxigênio produzindo redes tridimensionais contendo canais e cavidades de dimensões moleculares (Figura 30) (LUNA; SCHCHARDT, 2001, CORMA, 2003).

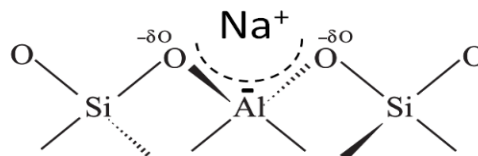
Figura 30 - Estrutura de quatro zeólitas e seus sistemas de micro poros e dimensões



Fonte: Weitkamp (2000), Payra e Dutta (2003) e Ertl, Knözinger e Weitkamp (2008)

Quando o $T = \text{Si}$ a estrutura formada é a sílica (SiO_2), que é um sólido não carregado. Se incorporarmos alumínio a rede, que possui carga +3, gera-se uma carga negativa em cada átomo de alumínio na rede tornando a estrutura carregada negativamente. Estas cargas negativas são compensadas por cátions inorgânicos ou orgânicos para manter a neutralidade da estrutura (Figura 31) (PAYRA; DUTTA, 2003).

Figura 31 - Representação de um segmento de uma zeólita sódica

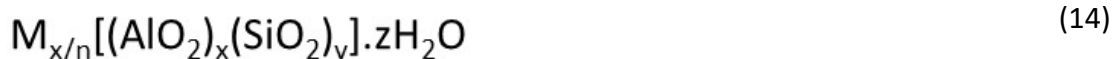


Fonte: Adaptado de Gates (1992), Lobo (2003) e Ertl, Knözinger e Weitkamp (2008)

Existem 229 diferentes estruturas de zeólitas conhecidas. Muitas não são compostas por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 uma vez que muitos elementos da tabela periódica podem agora ser parte integrante estruturais de zeólitas. Teoricamente, milhões de outras estruturas zeolíticas podem ser construídas a partir dos blocos de construção primários das zeólitas,

ilustrando o enorme potencial desta área de pesquisa para o projeto de novos materiais funcionais porosos (WECKHUYSSEN; YU, 2015).

Pode-se representar a composição química das zeólitas pela equação (14) (YANG, 2003):



Onde x e y são números inteiros, com y/x igual ou maior que 1, n é a valência do cátion M e z é o número de moléculas de água em cada célula unitária. Os cátions M podem ser trocados e a quantidade de alumínio na rede pode variar para uma razão y/x (razão Si:Al) de 1:1 até $\infty : 1$.

Segundo a regra de Löwenstein (GATES, 1992; PAYRA; DUTTA, 2003), o limite inferior de Si:Al = 1 de uma estrutura do zeolítica surge porque a colocação de tetraedros AlO_4^- adjacentes não é favorecida devido a repulsões eletrostáticas as cargas negativas.

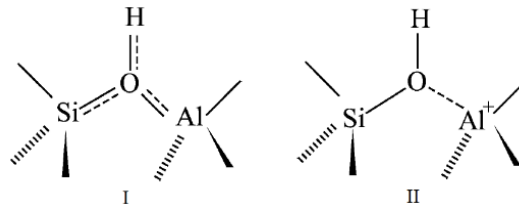
A estrutura das zeólitas possui algumas propriedades de grande interesse industrial como: área superficial específica elevada; dimensões moleculares dos poros, canais e cavidades que lhes conferem diferentes tipos de seletividade de forma; capacidade de adsorção elevada; facilidade na separação de reagentes e produtos; possibilidade de modelar as propriedades eletrônicas dos sítios ativos; possibilidade de pré-ativar as moléculas dentro dos poros pela existência de campos elétricos elevados e do confinamento molecular e, propriedades ácidas e básicas (LUNA; SCHCHARDT, 2001; PAYRA; DUTTA, 2003; YANG, 2003; GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2103).

As características ácidas das zeólitas podem ser compreendidas pela visão protônica de Bronsted-Lowry e a eletrônica de Lewis. Estas podem ser associadas a dois tipos de sítios: a átomos de alumínio tetra coordenados, pertencentes à estrutura cristalina, cuja carga negativa é compensada por cátions e, particularmente, por prótons, resultando em acidez de Bronsted e, a átomos de alumínio com coordenação octaédrica localizados fora da rede, gerando acidez de Lewis (CORMA, 2003; GRECCO; RANGEL; URQUIETA-GONZÁLEZ, 2103).

Do ponto de vista estrutural, os sítios ácidos de Bronsted em uma zeólita doadora de prótons é usualmente representado de forma simplificada como um H^+ ligado a um átomo de oxigênio (-OH) e é chamada de sítios ácidos de Bronsted ou BAS (Bronsted acid site) (Figura 32).

Estes podem ser representados esquematicamente como um híbrido de ressonância de estruturas I e II, no qual em I é uma estrutura totalmente em ponte entre o oxigênio com um próton fracamente ligado, e a estrutura II é um grupo silanol com uma fraca interação ácida de Lewis do oxigênio da hidroxila com um Al (CORMA, 2003).

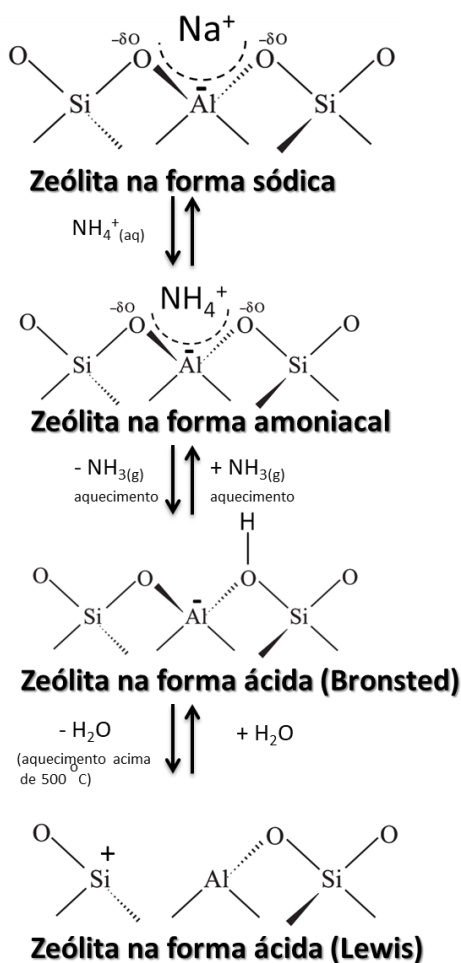
Figura 32 - Representação esquemática de um ácido de Bronsted na superfície de uma zeólita



Fonte: Adaptado de Corma (2003)

Segundo Corma (2003), Moreno e Rajagopal (2009) e Grecco, Rangel e Urquieta-González (2013), esta propriedade é gerada pela substituição dos cátions alcalinos e alcalinos terrosos por prótons, que se ligam fracamente aos átomos de oxigênio (ligados aos átomos de silício e alumínio), gerando grupos hidroxila ligados em ponte (sítios ácidos de Bronsted) (Figura 33). Logo, a força desses sítios depende, entre outros fatores, da acidez do cátion M^{n+} neutralizando a carga do oxigênio.

Figura 33 - Geração de sítios ácidos de Bronsted e de Lewis em zeólitas



Fonte: Grecco, Rangel e Urquieta-González (2013)

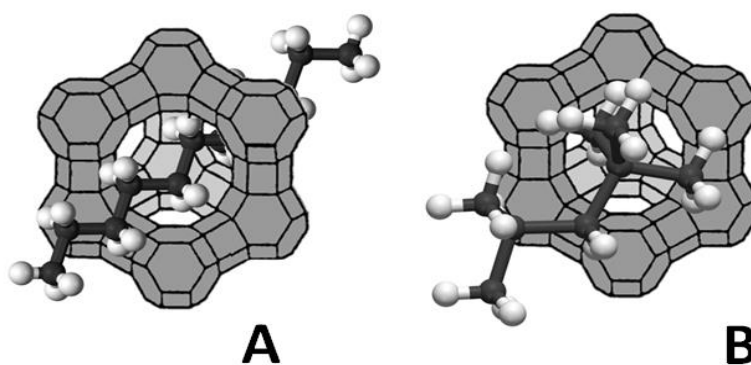
A acidez de Lewis comumente está associada aos sistemas não protônicos resultantes da interação com metais, principalmente os metais de transição através de seus orbitais d incompletos, capazes de receber elétrons (CORMA, 2003; MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

A quantidade de sítios ácidos nas zeólitas está relacionada à razão $\text{Si}:\text{Al}$ ou $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ou seja, quanto menor esta relação, mais alumínio está presente na estrutura e maior a quantidade de cátions de compensação, com isto, maior o número de sítios ácidos, no caso de estar na forma protônica. No entanto, como a geração dos sítios ácidos está associada ao desbalanceamento de cargas gerado pela substituição isomórfica de ânions de cargas diferentes, quanto maior o número de átomos de alumínio, menos desbalanceada estará a rede e menor será a força dos sítios ácidos. Diminuindo-se o SAR da zeólita, a estrutura também se torna menos estável, podendo comprometer ou mesmo destruir o arranjo cristalino (CORMA, 2003; MORENO; RAJAGOPAL, 2009).

Estes íons prótons são de grande importância no processo de incorporação de metais por troca iônica pois são nestes sítios ácidos que ocorrem a fixação dos metais na zeólita (KAMARUDIN *et al.*, 2012).

Outro ponto é a seletividade de forma que as estruturas das zeólitas permitem devido a presença de canais e cavidades interconectadas de dimensões moleculares. Além do mais, a natureza cristalina da estrutura assegura que as aberturas dos poros são uniformes em todo o cristal permitindo selecionar moléculas com diferenças dimensionais menores que 1Å (PAYRA; DUTTA, 2003; YANG, 2003). Segundo Yang (2003), a grande capacidade adsortiva das zeólitas está relacionada com a grande área interna destas estruturas. A interferência por transferência de matéria é mínima entre os espaços intracristalinos limitada apenas pelo diâmetro dos poros da zeólita. Esta característica foi determinante na classificação destes materiais como peneiras moleculares (Figura 34).

Figura 34 - Em (A), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (B)



Fonte: Adaptado de Payra e Dutta (2003) e Ertl, Knözinger e Weitkamp (2008)

Segundo Grecco; Rangel e Urquieta-González (2013) embora a limitação difusional seja usada, em alguns casos, para controlar beneficemente a seletividade a um determinado produto da reação catalítica, a difusividade relativamente baixa de moléculas volumosas, nos micro poros da zeólita, limita a taxa de reação, devido ao transporte mais lento dos reagentes e produtos, ocasionando um maior tempo de residência e, como consequência, favorecendo a ocorrência de reações indesejáveis.

As zeólitas podem ser uni, bi ou tridimensionais, contendo diversos tamanhos de poros (Tabela 9). A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classifica as zeólitas utilizando um código de três letras baseado somente na estrutura, independente da composição química. Os micros poros das zeólitas são classificados de acordo com o tamanho: poros pequenos ($< 4 \text{ \AA}$), médios ($4 - 6 \text{ \AA}$), grandes ($6 - 8 \text{ \AA}$), ou supergrandes ($> 8 \text{ \AA}$). Peneiras moleculares com poros maiores que 20 \AA são classificadas como mesoporosas (LUNA; SCHCHARDT, 2001; PAYRA; DUTTA, 2003)

Tabela 9 - Características dos poros de algumas peneiras

Tamanho do microporo	Diâmetro do poro (Å)	Nome comum	Símbolo estrutural	Dimensionalidade*
Pequeno	4,1	Zeólita 4A	LTA	3
	4,6 x 3,6	Heulandita	HEU	2
médio	5,3 x 5,6	TS-1, ZSM-5	MFI	3
grande	7,4	zeólita X, Y	FAU	3
	6,5 x 7,0	Mordenita	MOR	2
	$\approx 6 \times \approx 7$	zeólita β	BEA	3
supergrande	12,1	VPI-5	VFI	1

*Dimensionalidade 1= canais unidirecionais, 2 = canais cruzados, 3 = canais nas três direções x, y e z
Fonte: Luna e Schhardt (2001)

O acesso das moléculas presentes na carga aos sítios ativos é limitado pela abertura dos poros devido à limitação de tamanho das cadeias hidrocarbônicas. Alguns exemplos são vistos na Tabela 10.

Tabela 10 - Diâmetro de moléculas de hidrocarbonetos

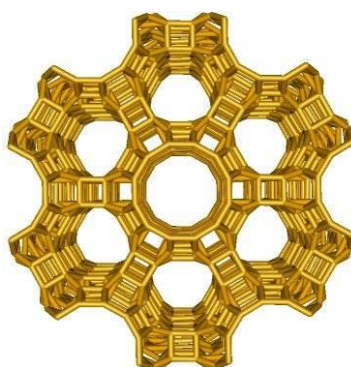
Hidrocarbonetos	Tamanho (nm)
Metano	0,36
Etano	0,44
Propano	0,49
n-Butano	0,54
n-Pentano	0,61
n-Hexano-	0,61
2-Metilbutano	0,61
Cicloexano	0,65
1,3,5-trimetil benzeno	0,78

Fonte: Chen, Degnan Jr. e Smith (1994) e Lobo (2003)

Exatamente por causas destas características que a introdução de catalisadores comerciais a base de zeólitas foi um dos mais significativos avanços na história da FCC. Em comparação

com catalisadores de sílica-alumina amorfa, os catalisadores zeolíticos são mais ativos e mais seletivos. A identificação da potencialidade da área superficial elevada e dimensões moleculares dos poros aplicada na separação de hidrocarbonetos lineares e ramificadas deram uma nova dimensão aos catalisadores de FCC (CORMA, 2003; ZAFARI; KHARAT, 2013). Atualmente os catalisadores de FCC possuem em sua composição a zeólita Y como principal componente ativo (FAHIM; AL-SAHHAF; ELKILIANI, 2012). A zeólita Y possui uma estrutura cristalina de alumino silicatos do tipo Faujasita-Y (Figura 35). O maior tamanho de poro na estrutura Faujasita-Y pode permitir que alguns aromáticos C₁₈-C₂₅ mono, di e tri-nucleares presentes no gasóleo a vácuo atravessem. Apesar disso, moléculas mais pesadas podem ser craqueadas nas superfícies externas dos cristais de zeólita Y e, assim, acessar os sítios ativos da superfície interna do catalisador, que possuem uma área superficial muito maior do que a superfície externa (CORMA, 2003).

Figura 35 - Faujasita (zeólita X ou Y)



Fonte: Database of Zeolite Structures (2017)

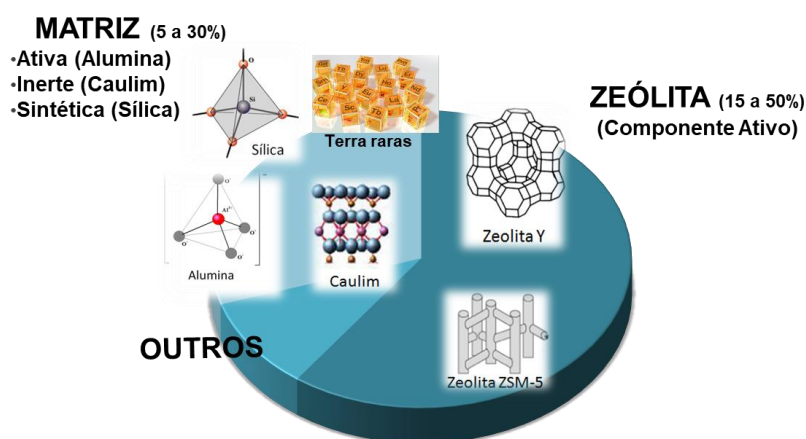
Algumas características são desejáveis aos catalisadores de FCC como:

- Propriedades catalíticas que permitam o craqueamento da matéria prima para o produto desejado;
- Estabilidade hidrotérmica nas temperaturas parciais e as pressões de vapor no regenerador;
- Baixa tendência na formação de coque;
- Tolerância a metais quando se utiliza matérias-primas pesadas.

A zeólita ZSM-5 é uma das fases ativa no catalisador de FCC. Segundo Rahimi e Karimzadeh (2011) e Vichaphundet *al.* (2015), a função da ZSM-5 é concentrar aromáticos na faixa da gasolina e craquear olefinas de cadeias longas.

A matriz, que pode ser uma mistura de alumina, caulim e sílica, é adicionada para aumentar o corpo do catalisador e melhorar a resistência ao atrito no meio circulante. Na Figura 36 está uma representação esquemática de um catalisador de FCC. Ela consiste em partículas esféricas de diâmetro médio de 70 μm (variando de 20-120 μm), adequados para a aplicação no reator de leito fluidizado (MILLINI, 2011).

Figura 36 - Representação esquemática de um catalisador de FCC



Fonte: Adaptado de Millini (2011)

O desenvolvimento de um catalisador heterogêneo industrial é um processo bastante complexo que envolve vários passos diferentes que requerem um conhecimento multidisciplinar. Na síntese destes, é necessário conhecimento pleno das diferentes etapas e condições do processo reacional pois estas serão fundamentais na escolha da(s) fase(s) ativa(s) e da matriz(es) (ativas ou inativas) (MILLINI, 2011).

A incorporação de um aditivo ao catalisador de FCC ativo para a reação de craqueamento catalítico de compostos tiofênicos é de grande interesse. Os trabalhos de Bonetto *et al.* (1992) e Martinez e Corma (2011) mostram que a zeólita Beta junta com a zeólita Y como catalisador, em condições de FCC, aumentam o rendimento da reação na formação de butenos, isobutanos e isobuteno. Outra vantagem da zeólita Beta é a dimensionalidade do sistema de canais pois na zeólita Beta é igual nas três dimensões. Segundo Cerqueira *et al.*, (2008) e Yamaguchi *et al.*, (2014) em processos envolvendo hidrocarbonetos, a limitação difusional contribui para a formação do coque devido a obstrução dos canais ou envenenamentos dos sítios ativos que provocam a desativação da zeólita.

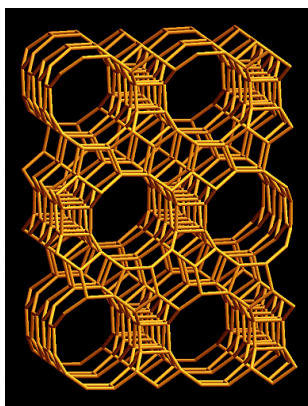
2.10 A zeólita BETA

A zeólita Beta foi descrita pela primeira vez em uma patente dos Estados Unidos da Mobil Oil Corporation em 1967 (Figura 37). No entanto, devido a sua complexidade, a sua estrutura apenas foi determinada em 1988 com a fórmula geral de:



com $x \leq 1,0$ (comumente 0,4), e $5 < y < 100$ (comumente 10), $z \leq 4$, onde TEA = cátion tetraetilamônio (NEWSAM *et al.*, 1988; BÁRCIA; SILVA; RODRIGUES, 2005).

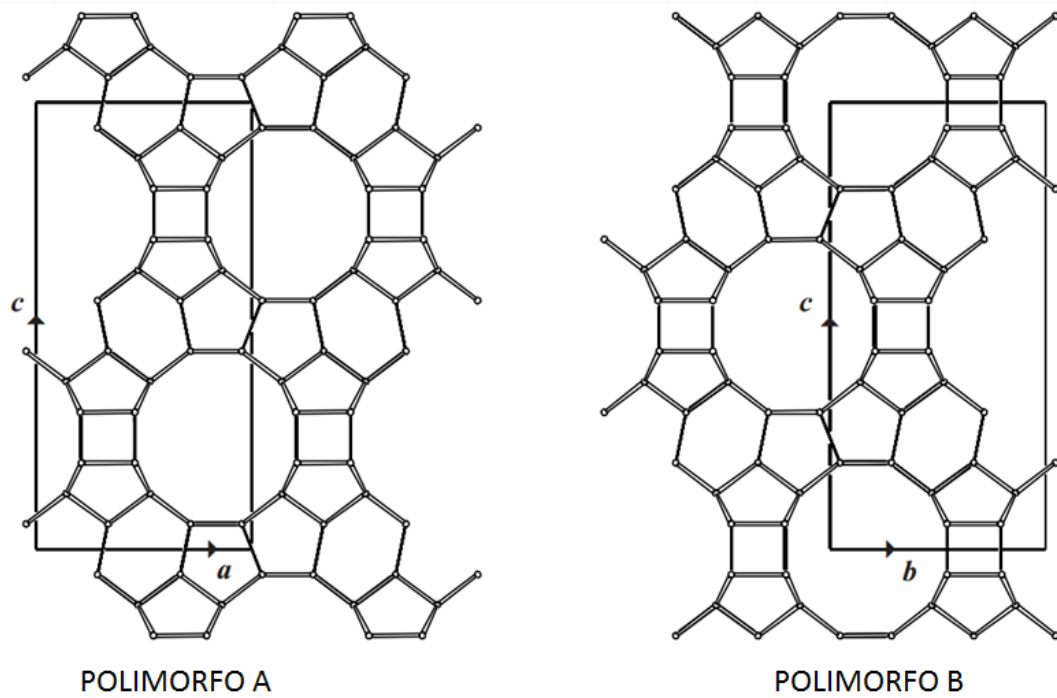
Figura 37 - Projeção da zeólita beta ao longo do eixo [100]



Fonte: Database of Zeolite Structures (2017)

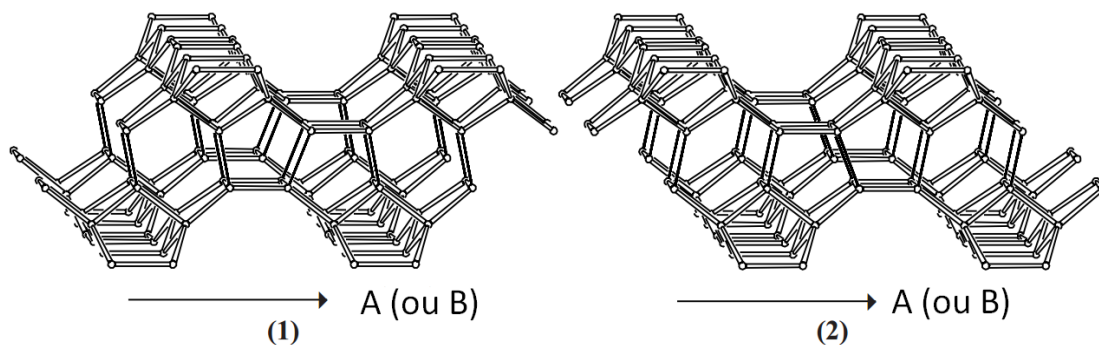
A estrutura da zeólita beta consiste do intercrescimento desordenado de duas estruturas distintas, denominadas de polimorfos A e B. O polimorfo A representa uma sequência de empilhamento direita (D), ou esquerda (E), constituído por dois enantiomorfos com simetria tetragonal. O polimorfo B tem uma sequência de empilhamento alternado (DEDEDE) (Figura 38 e Figura 39).

Figura 38 - Projeções dos polímeros A e B da zeólita beta. Polímero A [100]. Polímero B [100]



Fonte: Database of Zeolite Structures (2017)

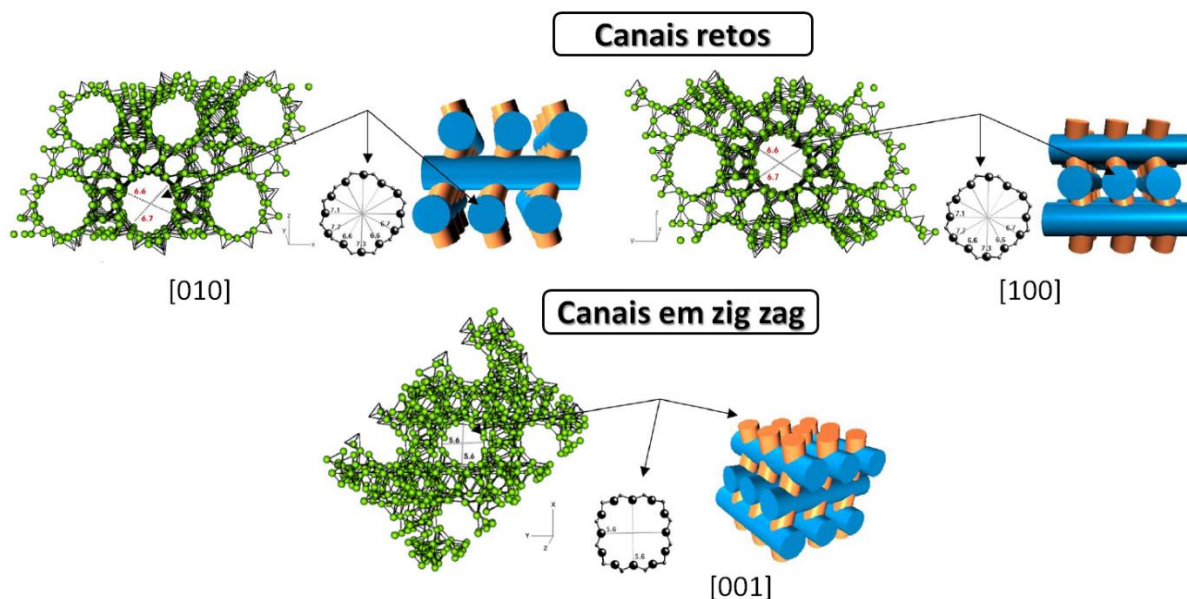
Figura 39 - Projeções dos polímeros A e B da zeólita beta. Modos de conexão (1) e (2) na zeólita beta



Fonte: Database of Zeolite Structures (2017)

Sua estrutura tridimensional é formada por canais retos e ortogonais formados a partir de anéis com 12 membros de abertura de $7,3 \times 6,7 \text{ \AA}$ ao longo do eixo $[1\ 0\ 0]$ e $[010]$ e, em zig zag, com abertura de poros de $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$ ao longo do eixo $[0\ 0\ 1]$ (Figura 40)

Figura 40 - Vista em perspectiva da estrutura da zeólita beta ao longo dos planos [010], [100] e [001]



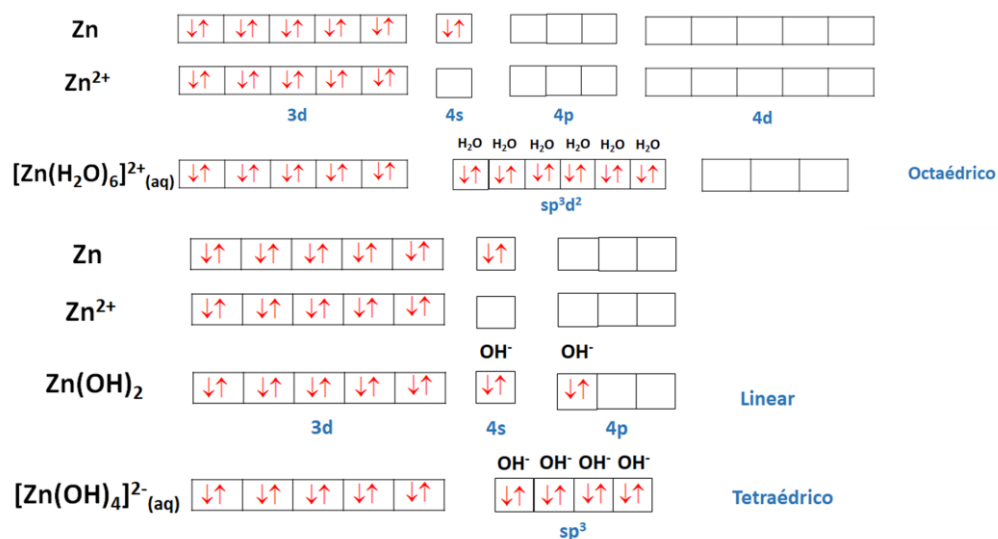
Fonte: Adaptado de Bácia, Silva e Rodrigues (2005)

A atividade catalítica da zeólita Beta pode ser ajustada modificando sua textura e propriedades eletrônicas pela incorporação de metais como zinco, magnésio, lantânio, etc. Estas modificações provocam uma variação na sua acidez e capacidade adsorptiva de compostos sulfurados.

2.11 A incorporação de zinco na zeólita Beta

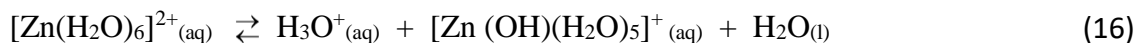
O zinco é um elemento de transição, do Grupo 12 da Tabela periódica, com configuração eletrônica $[\text{Ar}]4s^2 3d^{10}$. Seu estado de oxidação mais estável é o mais +2 e está presente em todos os seus compostos. A maioria dos sais de zinco é solúvel em água e essas soluções contêm o hexaaquazinc(II), $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. O íon zinco possui uma configuração de elétrons d^{10} , portanto não há energia de estabilização do campo cristalino. Muitas vezes é o tamanho e carga do anión que determinam se o íon de zinco adota estereoquímica octaédrica ou tetraédrica (Figura 41).

Figura 41 - Hibridização do íon zinco: sp^3 e sp^3d^2 .



Fonte: Autoria própria (2017)

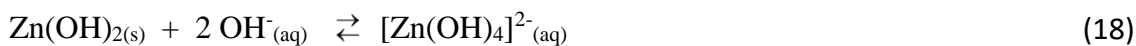
O íon Zn^{2+} em meio aquoso pode formar diversos complexos a depender do pH. Os íons OH^- ou moléculas de H_2O entram na sua esfera de coordenação independente do sal de partida (MALAMIS; KATSOU, 2013). As soluções de sais de zinco são ácidas como resultado de uma hidrólise de vários passos semelhante à do alumínio ou do ferro (III):



A adição de íons hidróxidos causam a precipitação do hidróxido de zinco:

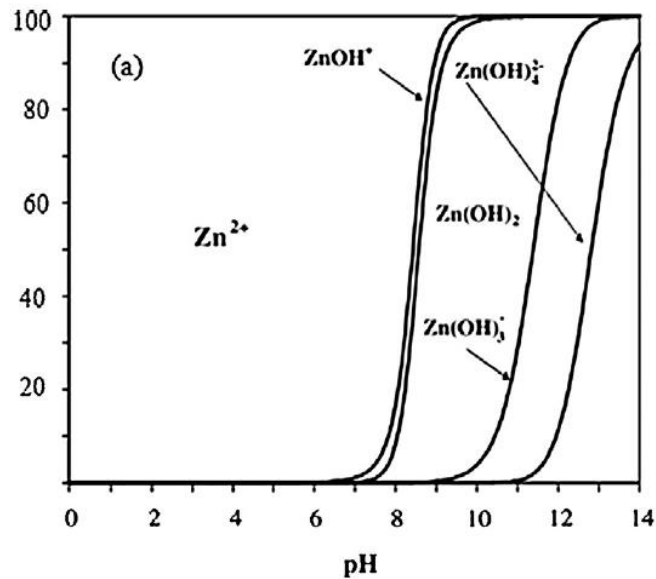


Com um excesso de íon hidróxido, forma-se o íon solúvel tetra hidróxido de zinco (II):



A Figura 42 demonstra graficamente as espécies químicas do íon zinco a depender do pH.

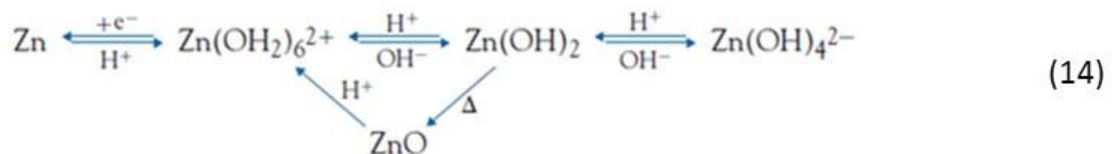
Figura 42 - Curva de equilíbrio de espécies química de zinco a depender do pH



Fonte: Malamis e Katsou (2013)

De forma simplificada, o processo de incorporação de zinco a zeólita é uma reação entre a espécie de zinco precursora e a superfície da zeólita sendo que o tratamento térmico levaria a formação do óxido de zinco ou íon zinco (Zn^{2+}) (Figura 43)

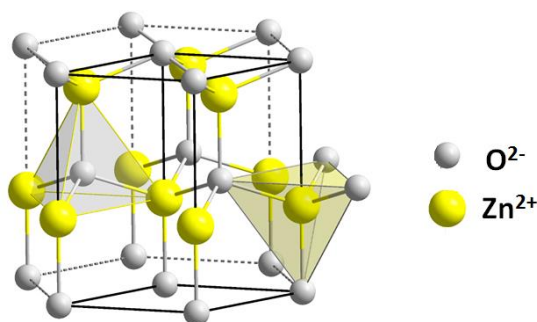
Figura 43 - Processo de formação do ZnO a partir de diferentes espécies do íon zinco



Fonte: Autoria própria (2017)

O cristal de óxido de zinco (ZnO) é um semiconductor do grupo II-VI, do tipo n, com *band gap* de 3,37 eV onde cada íon de zinco é cercado tetraedricamente por quatro íons de oxigênio, e cada íon de oxigênio também é cercado por quatro íons de zinco (Figura 44).

Figura 44 - ZnO, na fase wurtzita



Fonte: Autoria própria (2017)

O ZnO é um dos semicondutores de nano escala unidimensionais (1-D) mais estudado em comparação com os materiais Si, Ge e V impulsionados pela configuração de crescimento relativamente simples e barato, alto rendimento de crescimento e multifuncionalidade do ZnO nano estruturado e seus derivados.

Estas diferentes espécies de zinco podem ser formadas na zeólita no processo de incorporação. As mais conhecidas são a impregnação, a troca iônica em solução e a troca iônica em fase sólida.

2.12 Método de incorporação de zinco via impregnação

Na impregnação o suporte é posto em contato com uma certa quantidade de solução do precursor de metal, geralmente um sal, depois levado a extração do solvente e então calcinado. De acordo com a quantidade de solução utilizada há dois tipos de impregnação: a via seca e a via úmida (PINNA, 1998).

Na via seca, que é a forma mais simples, o sólido é previamente evacuado e depois, por pulverização, a solução precursora é posta em contato com o suporte. Ao remover o ar retido nos poros internos, uma penetração mais profunda da solução é permitida e uma consequente distribuição mais uniforme do precursor de metal deve ser alcançado. Em princípio, este método parece ser simples, econômico (especialmente quando se usam soluções de componentes ativos dispendiosos) e capaz de dar uma carga de metal reproduzível, mas limitada pela solubilidade do precursor de metal. No entanto, para a impregnação de altas

concentrações de metais é necessário a realização de etapas consecutivas de impregnação (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI, 2003).

O segundo tipo de impregnação, chamado via úmida, envolve o uso de um excesso da solução no que diz respeito ao volume de poros do suporte. Este procedimento é aplicado, especialmente quando a interação precursor-suporte pode ser prevista (CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI, 2003). Portanto, a concentração dos precursores de metal sobre o suporte dependerá não apenas da concentração da solução e sobre o volume de poros do suporte, mas também do tipo e/ou concentração de sítios de adsorção existentes na superfície (PINNA, 1998; CAMPANATI; FORNASARI; VACCARI, 2003).

Na impregnação, as reações de coordenação em que o cátion metálico participa em solução aquosa são reações de troca de ligantes entre as moléculas de água coordenadas no metal por alguns ligantes preferenciais. Estes podem ser contra-íons em solução ou os sítios sobre a superfície do óxido.

A complexidade do processo é parcialmente devida ao fato que as características químicas envolvidas na superfície do óxido e a espécie química do íon metálico presente na fase aquosa são frequentemente dependentes do pH da solução impregnante.

2.13 Método de incorporação de zinco via troca catiônica

As trocas iônicas (em solução e em fase sólida) envolvem uma troca de cátions de compensação por um íon desejado. Estas consistem em substituir um íon em uma interação eletrostática com a superfície de um suporte por outra espécie de íons. Zeólitas adsorvem preferencialmente determinados cátions de acordo com o tamanho do poro e com o caráter hidrofílico específico. Existem três propriedades importantes que determinam a aplicação de zeólitas em troca iônica:

- i) cinética de troca;
- ii) capacidade de troca iônica ;
- iii) seletividade do cátion.

A cinética se preocupa com o tempo necessário para o contra-íon mover-se para o sítio de troca e deslocar o cátion que está na estrutura. A seletividade diz respeito à preferência da

zeólita por um determinado cátion em detrimento a outros. É uma propriedade que é alterada pela mudança da SAR. Geralmente as zeólitas apresentam alta seletividade para cátions que têm facilidade de penetrar em seus poros.

A capacidade de troca de cátions (C.T.C.) refere-se ao número de miliemols (mmols) de um dado cátion por grama ou 100 g de zeólita. Essa propriedade está relacionada com a razão entre Si e Al ou mais precisamente à quantidade de alumínio presente na estrutura zeolítica e a forma catiônica da zeólita.

O grau máximo de troca entre os cátions presentes na solução e aqueles na zeólita é determinada pelo equilíbrio, e uma única troca mais frequentemente resulta em apenas uma troca parcial (JIA; BEAUNIER; MASSIANI, 1998). Para um maior grau de incorporação é necessário repetir o procedimento várias vezes. Como consequência, a troca de íons em solução frequentemente envolve o manuseio e reciclagem de grandes volumes de solução. Caso o volume da esfera de coordenação dos cátions hidratados a serem introduzidos impeça a entrada no sistema poroso, é possível recorrer à troca iônica em estado sólido como alternativa. Nesse caso, a trituração do sal do metal com a zeólita desidratada, seguida de um tratamento térmico, é suficiente para que a troca iônica aconteça. Algumas vantagens justificam o procedimento da troca no estado sólido em detrimento do método convencional em solução para a introdução de cátions metálicos em zeólitas:

- (i) no estado sólido não é necessário manusear grandes volumes de soluções salinas;
- (ii) o descarte de soluções de sais é evitado, diminuindo danos ao meio ambiente;
- (iii) podem ser introduzidos cátions metálicos, em casos que a troca iônica em solução seria impedida pelo volume da esfera de solvatação do cátion (JIA; BEAUNIER; MASSIANI, 1998; LUNA; SCHCHARDT, 2001)

Jia, Beaunier e Massiani (1998) encontraram maior homogeneidade e eficiência na troca iônica em fase sólida que na troca iônica em solução de lantânio em zeólita beta. Na troca iônica em fase sólida a cristalinidade é mantida e a desaluminização da zeólita não é observada (o mesmo não ocorrendo no caso da troca iônica em solução). Para este estudo, os resultados combinados de microscopia de transmissão de elétrons (TEM) e espectroscopia de energia dispersiva (EDS) mostram-se eficientes na caracterização dos sólidos trocados proporcionando uma abordagem para localizar as espécies de lantânio incorporados e

determinar a homogeneidade das amostras. No entanto, Kinger *et al.* (2000) estudando a preparação de catalisadores de níquel incorporado em zeólitas HMFI, HMOR e HBEA por impregnação, troca iônica sólida em solução na reação de hidroconversão de n-nonano relata que, apesar da melhor incorporação do íon níquel através da troca iônica em fase sólida, a atividade e seletividade na reação testada foi independente do método de incorporação. O tamanho dos poros foi mais influente que o método de incorporação.

2.14 As diferentes espécies de zinco formadas no processo de incorporação

Compreender a natureza e a localização dos íons zinco na estrutura zeolítica pode ajudar a controlar a atividade e a seletividade destes catalisadores de craqueamento de hidrocarbonetos e compostos tiofênicos.

Vichaphund *et al.* (2015) que incorporaram Co, Ni, Mo, Pd e Ga na zeólita HZSM-5 por troca iônica e impregnação via úmida para a reação de pirólise rápida, detectaram que catalisadores sintetizados pela troca iônica são mais seletivos a aromáticos do que os sintetizados por impregnação mostrando que a técnica de incorporação pode influenciar nas características de um catalisador (atividade e seletividade) pois esta interfere na localização destes metais na rede da zeólita.

Nos processos de incorporação em solução, a espécie de zinco formada em solução, a partir de diferentes soluções precursoras, proporciona a formação de diferentes sítios a depender das características desta em solução e dos sítios ácidos da zeólita. Rui *et al.* (2017) observaram que a capacidade adsorptiva da zeólita é influenciada a depender do sal precursor de zinco (nitrato, acetato e sulfato). No preparo das soluções precursoras de zinco, a depender do sal precursor, do pH e da temperatura, pode ocorrer a formação de diferentes espécies de zinco onde a interação desta com os sítios ácidos da zeólitas ocorrem de forma distinta proporcionando a formação de diferentes sítios ácidos catalíticos na superfície da zeólita.

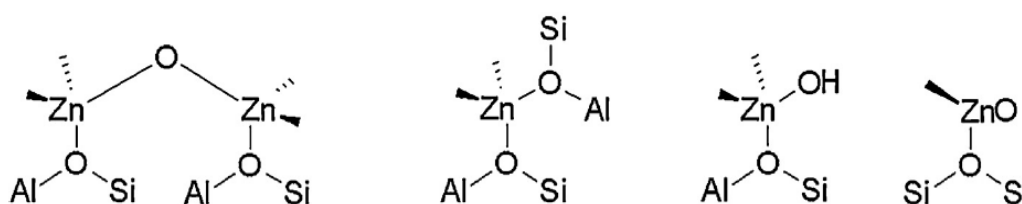
Kamarudin *et al.* (2012), propõe que a incorporação do Zn^{2+} através de uma interação com grupos hidroxilas depende diretamente da espécie química complexante, ou seja, qual composto químico de zinco está presente em solução. Este grau de interação pode ser

acompanhado através de FTIR analisando o decréscimo da intensidade do grupo hidroxila a 3610 cm^{-1} .

Nos estudos da interação de Zn^{2+} com íons alumínio na zeólita HBEA, Kamarudin *et al.* (2012) observaram que íons Zn^{2+} localizados em tetraedros AlO_4^- levam a uma diminuição considerável na atividade de craqueamento da zeólita. Por FTIR, observou-se que a intensidade da banda de grupos hidroxílicos de ponte (3610 cm^{-1}) diminui tanto na incorporação por troca iônica quanto por impregnação de Zn em ZSM-5. Além disso, a formação de um ombro a 3660 cm^{-1} foi observada. A absorção nesta faixa é atribuída a presença da espécie $(\text{ZnOH})^+$. Biscardi, Meitzner e Iglesia (1998) relataram que, usando dados de absorção de raios-X, as espécies $(\text{ZnOH})^+$ não são termicamente estáveis e são facilmente submetidas a desidratação por acoplamento de espécies $(\text{ZnOH})^+$ com grupos OH ácidos para formar água e um cátion Zn^{2+} que interage com grupos hidroxila em ponte $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$. Este tipo de zinco trocado aumentaram a conversão de propano e a seletividade para os aromáticos na H-ZSM5.

Nos estudos de Schmidt *et al.* (2013), Penzien *et al.* (2004) e Biscardi, Meitzner e Iglesia (1998), foram propostas algumas possíveis espécies de zinco na superfície da zeólita formadas após a calcinação da amostra (Figura 45).

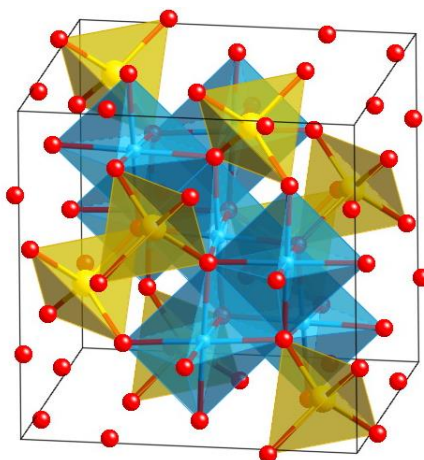
Figura 45 - Possíveis espécies químicas de zinco formadas na superfície da zeólita.



Fonte: Adaptado de Biscardi, Meitzner e Iglesia (1998), Penzien *et al.* (2004) e Schmidt *et al.* (2013)

Pidko e van Santen (2007) preparando catalisadores de Zn/ZSM-5 utilizando diferentes técnicas de incorporação (impregnação e troca catiônica iônica em solução) identificou três espécies diferentes na superfície da zeólita: (i) o íon Zn^{2+} isolado estabilizado nos sítios ácidos de Lewis da zeólita, (ii) espécies binucleares $[\text{ZnOZn}]^{2+}$, e (iii) aglomerados intrazeolíticos de óxido de zinco. Zhao *et al.* (2010) estudando a formação de ZnO sobre zeólitas, identificaram que um aumento na temperatura de calcinação dos catalisadores promove a formação de um espinélio do tipo ZnAl_2O_4 (Figura 46).

Figura 46 - Típica estrutura do espinélio ZnAl_2O_4 , com estrutura octaédricas e tetraédricas (oxigênio é símbolo vermelho, o zinco o amarelo e o alumínio é o azul)

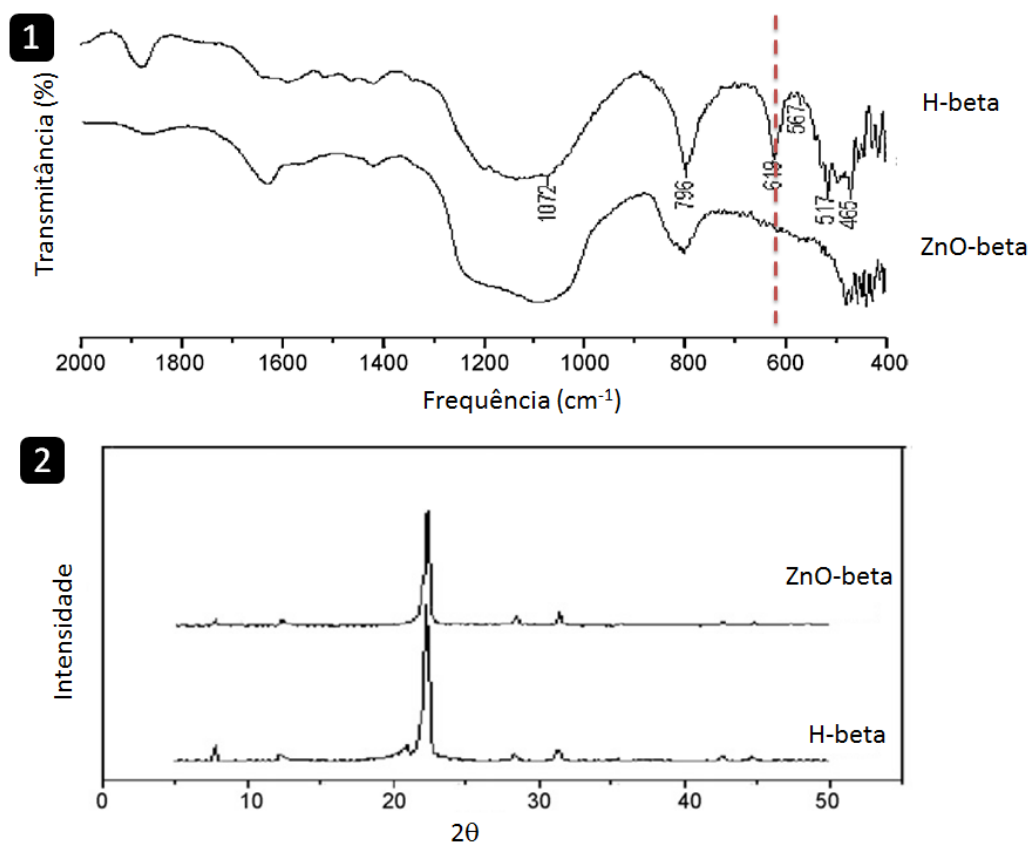


Fonte: Autoria própria (2017)

A formação de nano partículas ZnAl_2O_4 foi observada ao aumentar a temperatura de 500 a 800 °C. Zhao *et al.* (2010) propuseram que esta espécie fornece os sítios ácidos de Lewis que podem adsorver os compostos tiofênicos, enquanto a zeólita fornece os sítios ácidos de Bronsted. Utilizando catalisadores com 10% em massa de zinco sobre a zeólita Y os resultados mostraram que o teor de enxofre foi reduzido notavelmente e que o material possui uma excelente seletividade em relação ao craqueamento dos compostos sulfurados. Em estudos com os dados de fluorescência de raios X, Potapenko *et al.* (2011) confirmaram estes resultados sobre a formação de compostos com uma estrutura de espinélio em sítios ativos de acidez de Lewis e observaram que estruturas desta natureza facilitam a aromatização de hidrocarbonetos de olefinas formados durante o craqueamento catalítico.

Katkar *et al.* (2010) buscando esclarecer as espécies formadas no processo de incorporação de metais na zeólita beta por impregnação, não observou nenhuma modificação estrutural na zeólita, no entanto, modificações texturais e eletrônicas foram observadas pela variação da acidez total e da variação do espectro vibracional da zeólita BEA (desaparecimento da banda 619 cm^{-1}) (Figura 47).

Figura 47 - Espectro de FTIR (1) e DRX (2) dos catalisadores H-beta e ZnO-beta



Fonte: Katkar *et al.* (2010)

A modificação da zeólita com íons de zinco pode, em princípio, resultar na formação de várias espécies catiônicas dependendo da zeólita, sua relação Si/Al, o método de preparação do catalisador e as condições da subsequente ativação termoquímica. Para o craqueamento de compostos tiofênicos, na literatura, ainda não há trabalhos conclusivos sobre a localização destes metais na superfície de materiais zeolíticos e a sua real influência na atividade e seletividade no craqueamento de compostos tiofênicos.

MATERIAIS E MÉTODOS

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Preparação dos catalisadores

3.1.1 Zeólita utilizada

Uma zeólita Beta comercial (BEA) da Zeolyst International (CP814N) foi utilizada neste trabalho. A Tabela 11 mostra as especificações da zeólita fornecida pelo fabricante.

Tabela 11 - Zeólita comercial utilizada

ZEÓLITA	SAR	FORMA	% Na ₂ O	FABRICANTE	CÓDIGO
BETA	18	NH ₄ -Beta	0,05	Zeolyst	CP814N

3.1.2 Preparo das zeólitas protônicas

As zeólitas protônicas foram preparadas a partir da calcinação das zeólitas amoniacais. Para isto, as zeólitas amoniacais foram aquecidas em atmosfera oxidante (ar sintético) nas seguintes condições:

- Fluxo de ar sintético – 50 mL/min
- Rampas de aquecimento – com uma taxa de 20 °C/min, elevou-se da temperatura ambiente até 130°C, permanecendo por 30 min. Em seguida elevou-se a temperatura até 200°C, permanecendo por mais 15 min. Novamente elevou-se a temperatura até 300°C, permanecendo nesta por 15 min. Após, elevou-se a temperatura até 400°C, permanecendo por mais 15 min. Por fim, elevou-se até 500°C, permanecendo por 1 hora.

3.1.3 Preparo da solução precursora de zinco

Uma solução de 1 mol/L foi preparada a partir da dissolução do sal de nitrato de zinco hexahidratado (Zn(NO₃)₂.6H₂O), SIGMA-ALDRICH (P.A. 99%) em água deionizada.

3.1.4 Incorporação do zinco nas zeólitas

O zinco foi incorporado a zeólita Beta utilizando os métodos de impregnação via úmida e troca catiônica.

Na impregnação via úmida, a zeólita Beta na forma protônica foi posta em contato com a solução de nitrato de zinco por 24 horas em um rotaevaporador na temperatura ambiente. Separou-se o solvente por evaporação a vácuo, seguido de secagem em estufa a 100 °C, por 24 horas.

A modificação por troca iônica foi feita a partir da forma protônica da zeólita Beta. Em um rotaevaporador, sob temperatura constante (25°C) uma solução 1 mol/L de nitrato de zinco foi mantida em contato com a zeólita Beta sob agitação constante. Separou-se o solvente por filtração e lavagem com água deionizada, seguido de secagem em estufa a 100 °C, por 24 horas.

3.1.5 Calcinação dos catalisadores

Após a secagem, todos os catalisadores foram submetidos a uma calcinação em atmosfera oxidante (ar sintético) nas seguintes condições:

- Fluxo de ar sintético – 50 mL/min
- Rampa de aquecimento – com uma taxa de 20 °C/min, elevou-se da temperatura ambiente até 130°C, permanecendo por 30 min. Em seguida elevou-se a temperatura até 200°C, permanecendo por mais 15 min. Novamente elevou-se a temperatura até 300°C, permanecendo nesta por 15 min. Após, elevou-se a temperatura até 400°C, permanecendo por mais 15 min. Por fim, elevou-se até 500°C, permanecendo por 3 horas.

3.1.6 Ativação dos catalisadores

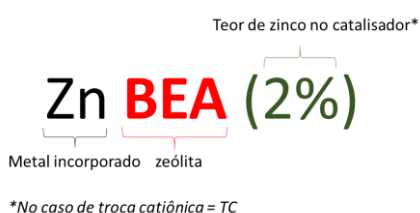
Antes dos testes catalíticos, os catalisadores calcinados foram submetidos a um tratamento térmico em atmosfera inerte (nitrogênio) nas seguintes condições:

- Fluxo de nitrogênio – 50 mL/min

- Rampa de aquecimento – com uma taxa de 20 °C/min, elevou-se da temperatura ambiente até 130°C, permanecendo por 30 min. Em seguida elevou-se a temperatura até 200°C, permanecendo por mais 15 min. Novamente elevou-se a temperatura até 300°C, permanecendo nesta por 15 min. Após, elevou-se a temperatura até 400°C, permanecendo por mais 15 min. Por fim, elevou-se até 500°C, permanecendo por 2 horas.

3.1.7 Nomenclatura dos catalisadores

A nomenclatura utilizada para representar os catalisadores foi a seguinte:



Os catalisadores foram identificados com a simbologia mostrada na Tabela 12.

Tabela 12 - Identificação utilizada para os precursores e para os catalisadores

ZEÓLITA	Si/Al	TEOR DE ZINCO (% m/m)	INCORPORAÇÃO	CATALISADOR
		0,0	-	BEA
BETA	18	2,0	Impregnação	Zn/BEA (2%)
		8,0	Impregnação	Zn/BEA (8%)
		2,0	Troca catiônica	Zn/BEA (TC)

3.2 Caracterização

Os catalisadores foram caracterizados por diferentes técnicas: espectroscopia de absorção molecular da solução precursora na região do UV-Vis, Fluorescência de raios X (FRX), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), espectroscopia de absorção molecular das zeólitas na região do UV-Vis por reflectância difusa (DRS), adsorção de nitrogênio, infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), difração de raios X (DRX) e dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃).

3.2.1 Espectroscopia de absorção molecular da solução precursora na região do UV-Vis

Para estudos das espécies na solução precursora utilizou-se a técnica de espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Visível. As análises foram realizadas num espectrofotômetro de absorção molecular UV-Vis, modelo HP 8453, *diode array*, com um cubeta de quartzo de 1cm. As análises foram realizadas no equipamento pertencente ao CATAM – Grupo de Catálise e Meio Ambiente (UFBA/UNIFACS).

3.2.2 Espectroscopia de absorção molecular por DRS

O estudo das espécies presentes nos catalisadores antes e após calcinação foi realizada por DRS UV/Vis, utilizando um equipamento Shimadzu, modelo UV-2400PC, equipado com uma esfera de integração revestido com PTFE (Poli-tetrafluoretileno), na faixa de 180 a 800 nm. As análises foram realizadas no equipamento pertencente ao GPQC – Grupo de Pesquisa em Química de Coordenação (IQ-UFBA).

Para o cálculo da transição da banda de valência para a banda de condução (*band gap* ou banda proibida) dos óxidos plotou-se a partir da função de Kubelka-Munk $f(R)$ o gráfico de Tauc (Tauc plot), expressando $[f(R)*hv]^{1/2}$ em função de hv , onde hv é a energia do fóton ($E=hv$) correspondente a cada R medido onde R é a reflectância, h é a constante de Planck, e v representa a frequência da radiação incidente para cada R medido (TAUC; ABELES, 1972, PEREIRA *et al.*, 2017). Do espectro resultante, calcula-se a energia de band-gap (E_g) diretamente a partir da interseção da extrapolação linear do espectro com a abscissa.

3.2.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

O estudo das espécies de zinco na superfície dos catalisadores foi utilizado a técnica de Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS), realizadas no LAS-Laboratório de Análises de Superfícies por XPS no IQ-UFBA. Foi utilizado um sistema Ultra DLD Kratos Axis usando radiação monocromática de Al $K\alpha$ (1486,6 eV) com uma potência de 150 W. Os espectros foram registrados com uma energia passe de 80 eV e os espectros de alta resolução com um passe de energia de 40 eV. Os espectros foram calibrados em relação ao pico do C (1s) a $284,5 \pm 0,1$ eV. Para o tratamento de dados foi utilizado o programa “CasaXPS” onde

foi realizada a deconvolução das bandas de energias referentes aos constituintes presentes nas amostras analisadas.

3.2.4 Fluorescência de raios X (FRX)

A composição química dos elementos presentes nos catalisadores foi determinada por fluorescência de raios X (FRX) em equipamento SHIMADZU modelo XRF-1800, equipado com tubo de raios X com alvo de Rh (4,0 KW) (Ródio) e pertencente ao GCP (Grupo de Catálise e Polímeros), IQ-UFBA. As pastilhas foram feitas com diluição da amostra com aglutinante ácido bórico (0,15g + 0,15g) e analisadas sem pré-tratamento.

3.2.5 Difração de raios X (DRX)

As análises de difração de raios X (DRX) foram conduzidas em equipamento Shimadzu modelo XRD-6100, usando-se radiação de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5420 \text{ \AA}$) e com monocromador. Os experimentos foram realizados empregando-se 40 kV e 30 mA e um intervalo de análise de 2θ entre $5\text{-}80^\circ$, com uma velocidade de varredura de $2^\circ/\text{min}$. As análises foram realizadas no equipamento pertencente ao CATAM – Grupo de Catálise e Meio Ambiente (UFBA/UNIFACS).

As amostras foram analisadas pelo método de pó, em que o sólido foi colocado sobre uma porta amostra de vidro, compactada com uma lâmina de vidro e, em seguida, exposta à radiação. Os resultados foram comparados com a base de dados do *International Center for Diffraction Data* (ICDD) a fim de identificar as fases cristalinas formadas.

3.2.6 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

As análises de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram conduzidas em um equipamento IR Prestige - 21 da Shimadzu, pertencente ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – PPEQ, Escola Politécnica (UFBA), usando uma varredura na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} e pastilhas de amostras diluídas em brometo de potássio.

3.2.7 Adsorção de N₂

A área superficial dos catalisadores foi determinada através da adsorção de N₂ a 77 K usando o método de BET em um equipamento da Quantachrome modelo NOVA-2000 no equipamento pertencente ao Laboratório de Catálise e Ambiente - CATAM. Antes de cada análise cerca de 0,1g de amostra, previamente calcinada, foi pré-tratada a 200 °C sob vácuo por 3 horas. Esse tratamento visa remover a umidade da superfície do sólido. As isotermas de adsorção de N₂ foram obtidas com P/P⁰ variando de 0,02 a 0,95. A área específica das amostras foi determinada pelo método BET (Braunauer, Emmet e Teller), o volume de microporos e área específica externa pelo método matemático t-plot e o volume de mesoporos e a distribuição de tamanho de poros foram determinados pelo método matemático BJH (Barrett, Joyner e Halenda).

3.2.8 Reação modelo para determinação medida da acidez

O craqueamento catalítico do n-hexano puro foi utilizado como reação modelo para determinação indireta do número de sítios ácidos de Bronsted contidos nos catalisadores. As medidas foram realizadas em uma unidade teste multipropósito pertencente ao no Laboratório de Catálise e Ambiente - CATAM.

A reação ocorreu na velocidade espacial de 0,83 s⁻¹, na temperatura de 500 °C e pressão atmosférica. A taxa de reação foi expressa em mol de n-hexano convertido por grama de catalisador por hora, conforme equação:

$$(-r_{\text{hexano}}) = \frac{F_{\text{hexano}} X_{\text{hexano}}}{W} \quad (19)$$

Onde:

$-r_{\text{hexano}}$ = taxa de consumo de hexano (mol g⁻¹_{cat} h⁻¹)

F_{hexano} = vazão molar de alimentação de n-hexano (mol.h⁻¹)

X_{hexano} = conversão de n-hexano

W = massa de catalisador (g)

3.2.9 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃)

A acidez foi medida através do método de Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃). Assim, para determinar a quantidade e a força de cada grupo ácido na superfície, uma função gaussiana foi utilizada para decompor cada curva de TPD, tomando a temperatura máxima existente de cada ombro ou pico como a estimativa inicial. As medidas de dessorção foram realizadas em um equipamento analítico multipropósito (SAMP3), com detector de condutividade térmica pertencente ao Laboratório de Síntese de Catalisadores - LSCat (UFAL).

Os catalisadores (aproximadamente 10 mg) foram submetidos a um pré-tratamento a 500 °C em atmosfera de hélio com vazão de 30 mL/min. Em seguida, a temperatura foi reduzida a 100 °C e o catalisador submetido a uma corrente de amônia, para adsorção, por 40 minutos, para assegurar completa saturação de todos os centros ácidos. A etapa final do processo de adsorção consistiu na remoção das moléculas de amônia fisisorvida. Para isto, os catalisadores ficaram por 1 hora a 100 °C, em atmosfera de hélio na vazão de 30 mL/min. Os termogramas foram obtidos através do aquecimento de 100 a 800 °C, com uma taxa e aquecimento de 10 °C/min sob vazão de hélio de 30 mL/min.

3.3 Moléculas modelo e avaliação catalítica

O craqueamento catalítico do tiofeno em n-hexano foi utilizado como reação teste para os catalisadores. Os produtos do craqueamento do tiofeno e do hexano foram simultaneamente analisados por cromatografia gasosa em um sistema *on line*. Como critério de avaliação da seletividade para transferência de hidrogênio foram monitorados a seletividade de formação de parafinas em relação a formação de olefinas no craqueamento de n-hexano.

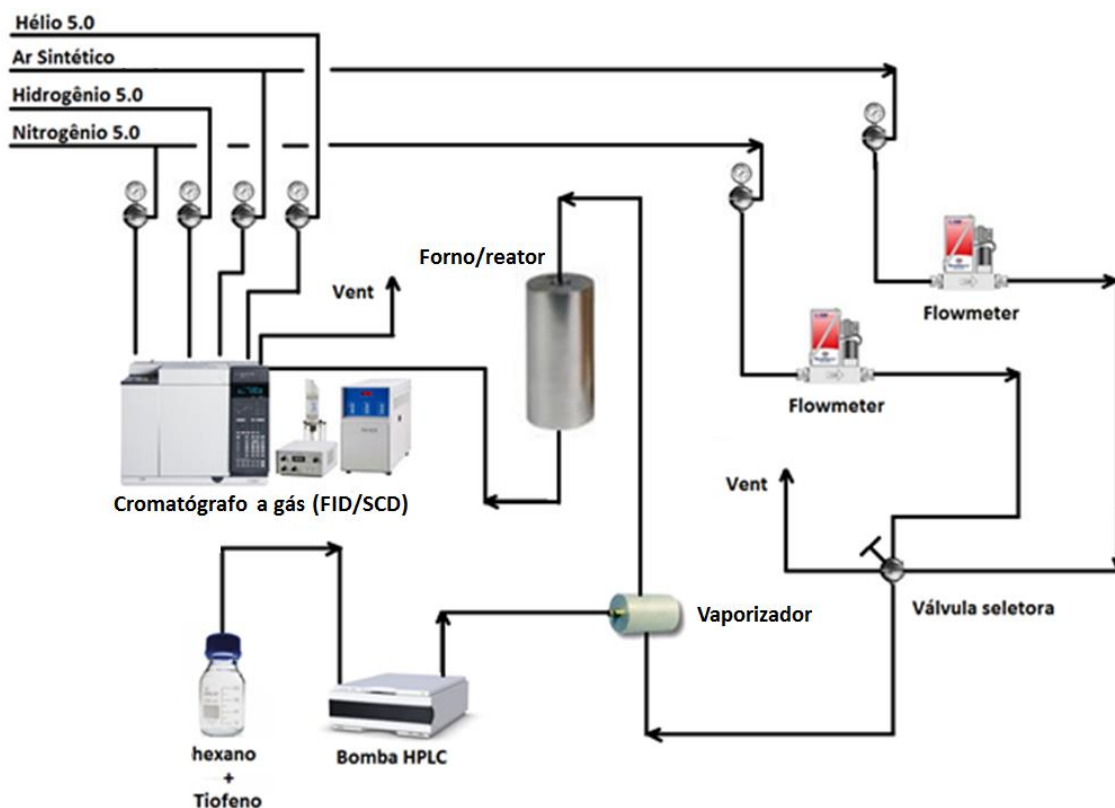
3.3.1 Testes catalíticos

Esta parte do trabalho foi dividida em três etapas:

- ETAPA 1: montagem da unidade teste;
- ETAPA 2: desenvolvimento do método cromatográfico;
- ETAPA 3: teste catalítico dos catalisadores.

Na ETAPA 1, foi montada uma unidade teste dedicada a reações catalíticas com compostos sulfurados. Esta unidade foi montada no laboratório de Catalise e Meio Ambiente (CATAM) na Universidade Salvador (UNIFACS). Para trabalhar com compostos organossulfurados, foi instalada uma infraestrutura adequada provida de sistemas de exaustão, *vent* e estanqueidade superdimensionados para favorecer a segurança do laboratório. Adotaram-se sistemas de controle e equipamentos analíticos satisfatoriamente precisos de modo que os resultados adquiridos sejam fundamentados de forma confiável. As representações esquemáticas e fotografia da unidade estão na Figura 48 e no APENDICE A (Figura AP. A 1 e Figura AP. A 2).

Figura 48 - Unidade catalítica para os testes de craqueamento catalítico



Fonte: Autoria própria (2017)

O sistema de reação principal é composto por um microrreator contido em um forno de aquecimento. O reagente utilizado foi uma solução padrão de 100 ppm de tiofeno em n-hexano. Esta solução foi preparada a partir do solvente n-hexano ($\geq 99\%$ A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich) e do tiofeno (99% A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich).

O microrreator tubular, tipo I, de vidro borossilicato, possui uma placa sinterizada do mesmo material soldada nas paredes e posicionada na parte inferior do reator transversalmente ao fluxo axial (Apêndice, Figura AP. A 3). A temperatura máxima de operação segura do reator é de 500°C devido ao material que foi confeccionado. A finalidade da placa sinterizada é suportar o leito catalítico e evitar a lixiviação de partículas menores do catalisador que possam comprometer a reação e outras partes do sistema. O tamanho de partículas recomendado para o leito catalítico é de 50/80 mesh (abertura dos poros de 0,177 a 0,297 mm). Pode-se utilizar uma quantidade de pellets de vidro acima do leito catalítico para garantir condições de escoamento turbulento ideais para as reações. O formato do reator tipo I é bastante trivial, favorecendo a confecção com um menor custo, o que facilita a construção em materiais mais nobres, como quartzo, para alcançar temperaturas maiores de operação. A porção de alimentação e descarga do reator é composta por tubos de vidro de 1/4" soldados na parte central com diâmetros internos de 4 mm e 2,5 mm, respectivamente. Um forno de aquecimento por resistências (5500 W, $T_{\text{máx}} = 1000^{\circ}\text{C}$), com temperatura ajustada em um controlador do tipo PID foi acoplado de forma concêntrica. O compartimento central do forno é composto de material refratário e um tubo centralizado para manter o reator alinhado, o que posiciona suas paredes externas com mesma distância radial às paredes refratárias do forno ao longo de sua extensão.

As linhas de aço inox direcionam os reagentes para a entrada do reator ou produtos provenientes da saída, e essas são aquecidas com fio de aquecimento isolado em torno de 120°C (temperatura adequada para fluxo de hidrocarbonetos $\text{C}_6\text{-C}_7$). Para melhor acoplamento, isentar vazamentos e alívio de tensões com os tubos de vidro do reator, utiliza-se niples de conexão OD com anilhas e contra-anilhas de PTFE. A parte do acoplamento é coberta com manta isolante evitando condensação dos reagentes e produtos, e a perda de calor nas extremidades do forno e do reator.

No montante da linha de inox aquecida está posicionado um pequeno vaso evaporador que possui objetivo principal de vaporizar os reagentes líquidos em uma atmosfera de gás inerte (N_2). O gás funciona como meio de transporte para levar os reagentes vaporizados para o reator de fase gasosa. Na entrada de gás do vaso evaporador, existe uma válvula de quatro vias para seleção do gás de operação N_2 /ar sintético. O ar sintético é utilizado, caso se necessite fazer a calcinação *in situ* no reator. As vazões dos gases de alimentação são controladas por válvulas reguladoras com diafragma de gás e controladores de fluxo mássico (*mass flow controller*, Bronkhost). O vaso dos reagentes possui um manômetro para acompanhamento da pressão interna que deve estar entre 0-98,1 kPa para evitar ruptura dos componentes de vidro. A alimentação dos reagentes líquidos no vaso de evaporação é mantida constante através de uma bomba dosadora infinita isocrática de alta performance modelo 1260 Infinity Series, Agilent Technologies. A conexão da linha (capilar de 1/32”), proveniente da bomba ao vaso, é feita através de uma conexão com septo BTO de modo que uma porção do capilar fique inserida dentro do vaso, promovendo-se, assim, uma evaporação contínua. O septo permite que outras linhas sejam conectadas ao vaso a depender da necessidade e/ou serem retiradas diante de alguma situação operacional ou de emergência. Um capilar de 200 μm está inserido na extensão da linha capilar de 1/32” da alimentação do vaso evaporador de modo a evitar perda de carga na descarga da bomba e restringir oscilações de pressão do sistema. A relação de vazão de reagentes líquidos e gás são ajustadas de modo que a vazão total da saída do evaporador e as dimensões do reator/leito catalítico promovam velocidades espaciais ($WSHV, h^{-1}$) especificadas às necessidades de reação.

Os reagentes líquidos são estocados em vasos de armazenamento sobre pressão positiva de hélio com sistema especial de vedação com tampa de PTFE, flange de fechamento e uma espera para reposição de reagente com vedação (APÊNDICE A, Figura AP. A 4). Uma válvula de três vias na sucção seleciona qual vaso de reagente está em operação. O tubo de sucção da bomba dentro do vaso de armazenamento contém um filtro de vidro sinterizado que evita a sucção de possível material particulado (caso exista), que pode danificar a bomba (sede da válvula da bomba feita de material nobre).

A vedação do vaso evita a contaminação com os gases externos e manter a pureza dos reagentes, além de evitar que os vapores dos reagentes contidos passem para o ambiente externo, garantindo-se a salubridade da área de desenvolvimento da operação. No entanto, a vedação ainda não garante a inexistência de gases dissolvidos nos reagentes que já podem

estar contidos neles próprios, além da possibilidade de serem dissolvidos no processo de manuseio para introdução desses reagentes no vaso de armazenamento. Por isso, é feita uma purga constante com gás hélio no vaso, no qual este é inserido borbulhando no reagente através de uma saída com material sinterizado. A inserção de gás hélio mantém a pressão de sucção constante, retira os gases dissolvidos no reagente líquido como CO₂, O₂, ou outros dissolvidos, que podem ocasionar cavitação na bomba, gerar oscilação no sistema de bombeamento, além de contaminar o sistema reacional com intermediários oxigenados. O gás é purgado em baixa vazão e pressão na faixa de 7,9-8,7 kPa e depois direcionado para linha de *vent* para parte externa do laboratório. O sistema ainda abrange um vaso pulmão para eliminar oscilação de pressão e um vaso de passagem no qual evaporam-se os efluentes nas operações de *priming* (início do processo de bombeamento) e drenagem da bomba, sem contaminar o ambiente externo.

A descarga do reator é composta por uma linha aquecida de 1/8" que direciona o fluxo para uma válvula de 4 vias, também aquecida em torno de 120°C para evitar a condensação dos produtos. A válvula seleciona se o fluxo principal proveniente do reator é dirigido à linha de transferência aquecida para o analisador (cromatógrafo), ou para o *vent*. Essa válvula de 4 vias é alimentada com nitrogênio e configurada de modo a deixar fluxo de gás na linha não selecionada para evitar acúmulo de produtos e a condensação devido ao fluxo parado. A linha de retorno do cromatógrafo, antes de ser direcionada para o header de *vent*, passa por dois vasos *traps*, um contendo água destilada e outro vazio. Esses vasos servem para promover uma perda de carga do retorno da linha de transferência e assegurar condições de pressão adequadas na válvula de amostragem do cromatógrafo para garantir preenchimento do loop da válvula e injeção de quantidade adequada de amostra no processo de análise.

O sistema cromatográfico é composto por um cromatógrafo modelo 7890B, Agilent Technologies, com detector de ionização por chama (FID), e sistema de detecção de enxofre por quimiluminescência com queimador de plasma duplo (SCD-DP).

Para injeção das amostras, foi utilizado uma válvula de cromatografia gasosa da VALCO, Nitronic 60, com um rotor feita de poliariletercetona / PTFE (Valco E.), automatizada e contendo atuador pneumático com loop de 1 mL. O sistema de análise on-line é composto por uma válvula de 6 vias automática com loop de injeção, linha de transferência do teste catalítico e retorno para *vent*. A válvula abre o loop para linha de transferência por 1 minuto

para o preenchimento com alíquota de amostra de maneira homogênea. Após esse tempo, a válvula retorna à posição original na qual o gás de arraste leva a amostra para as colunas capilares cromatográficas. O sistema de separação dos analitos é composto por duas colunas contidas em um mesmo forno de aquecimento, apesar de possuir injetores separados.

Para determinação de hidrocarbonetos, utiliza-se coluna capilar Alumina Clorada 50m de comprimento, 0,32mm de diâmetro e 5 µm de filme, com uma razão de split de 400:1, temperatura do injetor e detector 200°C e 250°C, respectivamente. Para separação dos compostos sulfurados, utiliza-se coluna capilar DB-Sulfur SCD 40m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e 0,75 µm de filme, com uma razão de split de 100:1, temperatura do injetor e detector 200°C e 250°C, respectivamente. A temperatura do forno de aquecimento é 35°C e aumenta até 200°C ao longo do processo, que totaliza um tempo de 27 minutos de análise. O método analítico possui aquecimento do forno com taxas de aquecimento, patamares e tempos de permanência consecutivos que permitem a separação dos compostos nas duas colunas sem que haja a superposição de picos em cada um.

No desenvolvimento do método cromatográfico, na ETAPA 2, fez-se a injeção de amostras padrão de metano, etano, etileno, propano, propeno, acetileno, metil-acetileno, 2,3-Dimetilbutano, 3-metilpentano, 1,3 butadieno, n-butano, 1-buteno, cis-2-buteno, etil acetileno, isobutano, isobuteno, trans-2-buteno (padrão analítico de gases Scotty, Supelco), n-hexano, Cicloexano e Cicloexeno (≥99% A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich) a fim de determinar os tempos de retenção para a coluna Al₂O₃-KCl e, tiofeno, 2-Metiltiofeno, tetrahidrotiofeno, 2-etiltiofeno, 2-propiltiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, 3-metildibenzotiofeno (99% A.C.S. reagente, Sigma-Aldrich) para determinar os tempos de retenção para a coluna DB-Sulfur SCD (APÊNDICE, Figura AP. A 5 e Figura AP. A 6).

Para identificação de alguns hidrocarbonetos e compostos sulfurados foi utilizado listas de índices de retenção de Kovats em associação com as informações de densidades e pontos de ebulição dos mesmos. A fim de confirmar os tempos de retenção determinados, os resultados obtidos foram comparados com os cromatogramas padrão (*column Test Report*) de hidrocarbonetos e sulfurados das empresas fornecedoras das colunas Al₂O₃-KCl (Supelco) e DB-Sulfur SCD (Agilent Technologies) (ANEXO, Figura AN. A 1 e Figura AN. A 2).

Na ETAPA 3, os catalisadores foram pré-tratados. O reator era aquecido linearmente da temperatura ambiente até 500 °C sob passagem contínua de N₂ (40 mL/ min, 20 °C/ min), permanecendo por 4 horas nessa mesma condição. Em seguida, levado até a temperatura de reação. O objetivo principal desse pré-tratamento foi eliminar água e outros compostos que pudessem estar adsorvidos no catalisador.

Com o objetivo de determinar a composição da carga de alimentação, a corrente N₂/n-hexano+tiofeno foi analisada com o reator vazio. Testes realizados com o reator vazio a 400, 450 e 500 °C, mostraram que o craqueamento térmico foi desprezível.

As velocidades espaciais foram ajustadas pela massa de catalisador, vazão de gás de arraste (N₂) e vazão molar de tiofeno e n-hexano. Na análise dos resultados esta primeira amostra foi desprezada. A cada 30 minutos uma nova amostra era coletada e analisada no teste catalítico. Nesse período, o estado estacionário era atingido observando-se repetitividades dos resultados para um mesmo catalisador. No APÊNDICE (Tabela AP. A 5), é apresentado um teste de repetitividade onde, após o teste de um catalisador, a planta parava, abria o reator e se substituía o catalisador por outro igual. Após, fechava-se o reator e media-se a conversão. Avaliou-se 8 pontos em cada teste com intervalo de 30 minutos.

Os testes foram realizados com catalisadores com 50/80 mesh (abertura dos poros de 0,177 a 0,297 mm) misturados com esferas de quartzo. Testes preliminares com WHSV constante, mas variando-se simultaneamente a massa de catalisador e a vazão de reagentes, indicaram que os experimentos foram realizados em regime cinético, ou seja, não houve influência de transferência de massa extra-partícula durante a reação. Nas análises, foi feita uma validação dos dados obtidos do teste catalítico instalado em dois níveis: precisão intermediária e reprodutibilidade. A precisão intermediária avaliou o efeito das variações dentro do laboratório devido a eventos como diferentes dias e diferentes analistas (RIBANI *et al.*, 2004). A reprodutibilidade foi avaliada com o grau de concordância entre os resultados dos testes com o mesmo método; operadores diferentes e longo período entre as medições.

3.3.2 Determinação da atividade catalítica

A atividade catalítica é a medida da velocidade em que um ou mais reagentes são transformados na presença de um catalisador. A atividade catalítica foi expressa em termos de conversão molar total, rendimento e seletividade a produtos da transformação do hexano e do tiofeno sobre os catalisadores utilizados.

Os cálculos quantitativos de conversão e seletividade a produtos foram feitos por padronização interna dos picos por que as incertezas introduzidas pela injeção da amostra, vazão e variações nas condições da coluna são minimizadas. Neste método, assume-se que todos os componentes possuem o mesmo fator de resposta logo, a porcentagem em área dos picos é considerada igual a porcentagem em massa dos componentes da mistura. Desta forma, assumiu-se a proporcionalidade entre a área total dos picos e a massa total da mistura onde a área de cada pico seja a massa de constituinte que o produziu (SKOOG *et al.*, 2014).

3.3.2.1 Cálculo da conversão molar dos reagentes a produtos

A conversão do n-hexano e do tiofeno foram calculadas a partir das equações:

$$Conversão_{hexano}(\%) = \frac{mol_{hexano}^o - mol_{hexano}}{mol_{hexano}^o} \cdot 100 \quad (20)$$

$$Conversão_{tiofeno}(\%) = \frac{mol_{tiofeno}^o - mol_{tiofeno}}{mol_{tiofeno}^o} \cdot 100 \quad (21)$$

Onde mol^o e mol significa a quantidade de mols na entrada e na saída do reator, respectivamente.

3.3.2.2 Cálculo da seletividade a produtos

A seletividade aos produtos foi calculada a partir das equações:

$$Seletividade_X(\%) = \frac{mol_{n\text{-hexano transformado para } X}}{mol_{n\text{-hexano transformado}}}.100 \quad (22)$$

$$Seletividade_X(\%) = \frac{mol_{tiofeno transformado para } X}}{mol_{tiofeno transformado}}.100 \quad (23)$$

Onde X é o produto medido na saída do reator.

A conversão catalítica e seletividade para produtos nas reações com n-hexano puro e a solução tiofeno/hexano, para cada teste, foram tomadas quatro medidas (uma injeção a cada 30 min) onde, as três primeiras, foram utilizadas para avaliação catalítica. No tempo estudado, não foi observado desativação dos catalisadores.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

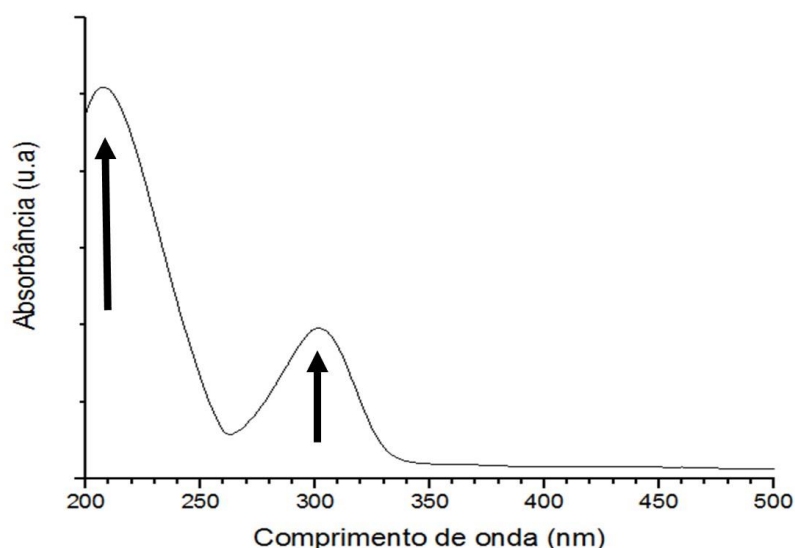
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização

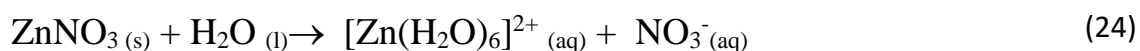
4.1.1 Espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis da solução precursora

Na Figura 49 é apresentado o espectro da solução precursora do nitrato de zinco. Observou-se duas bandas de absorção na região do ultravioleta (210 e 300 nm).

Figura 49 - Espectro da solução precursora do nitrato de zinco



O íon zinco possui um raio iônico de 0,74 Å e coordenação 6 sendo que em solução aquosa interage fortemente com moléculas de água para formar aquo complexos. O sal precursor do íon zinco, o nitrato de zinco, foi solubilizado em água formando o hexaaquazinc(II):



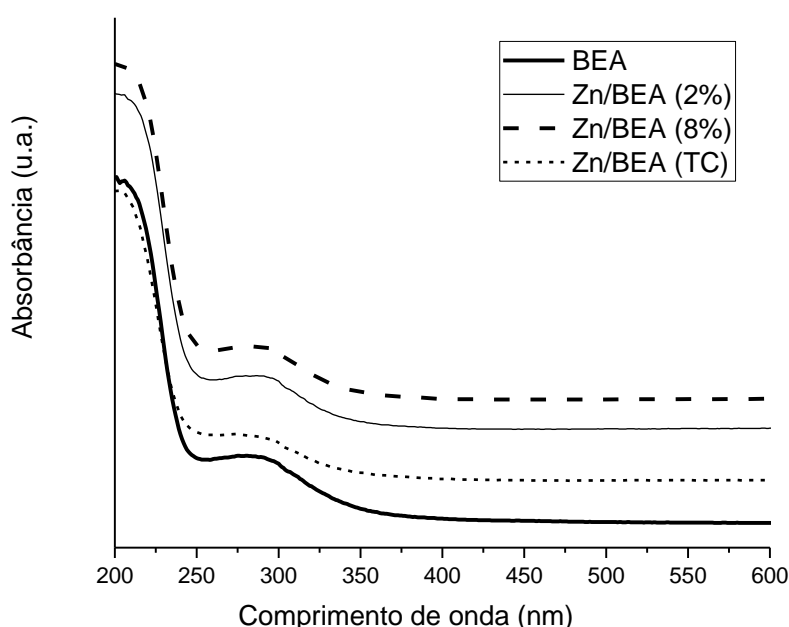
O espectro eletrônico destes complexos em meio aquoso apresenta uma alta absorção na faixa do ultravioleta, que é uma característica previsível para composto com configuração eletrônica (d^{10}). O Zn^{2+} não apresenta transições d-d, pois possui os orbitais d completamente preenchidos (JONES, 2009). Segundo Skoog *et al.* (2014), a transição eletrônica $n \rightarrow \pi^*$ da molécula da água ocorre a 167 nm, pode-se inferir que as bandas observadas a 210 e 300 nm são devidas as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$ no íon NO_3^- .

Os resultados encontrados neste trabalho estão de acordo com os resultados de Gvozdić *et al.*, (2009) que estudando espectros eletrônicos na região do UV-Vis de diversos compostos em solução (LiNO_3 , $\text{Na}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), observaram duas bandas na região do UV em todos os sais: uma muito forte a ≈ 200 nm e uma mais fraca a ≈ 300 nm. Estas foram atribuídas a transição eletrônica no íon nitrato sendo que a intensidade das mesmas foi proporcional a concentração dos sais em solução.

4.1.2 Espectroscopia de absorção molecular por DRS

Os espectros eletrônicos de absorção molecular por DRS dos catalisadores após a impregnação e secagem apresentaram duas bandas de absorção na região do ultravioleta (205 e 280 nm) (Figura 50).

Figura 50 - DRS da zeólita Beta impregnada antes da calcinação

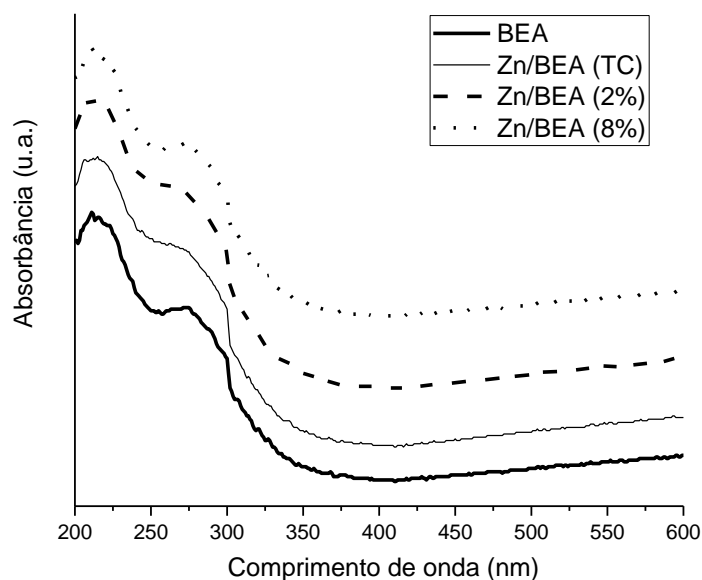


Estas mesmas bandas são observadas na solução do sal precursor de zinco, no entanto, levemente deslocadas para regiões mais energéticas. Como estas são atribuídas ao íon nitrato, contra íon do composto $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ em solução, pode-se inferir que o complexo e o íon

nitrato continuam presentes na superfície após a impregnação e secagem. Sugere-se que a incorporação foi associativa nos diferentes sítios ácidos da zeólita, onde a carga de compensação da zeólita protônica, o íon H^+ , é substituído pelo íon complexo de zinco. Resultados semelhantes foram encontrados na literatura. Kazansky *et al.* (1991) ao incorporarem íons Zn^{2+} a zeólita ZSM-5 propõem que os íons zinco estavam localizados parcialmente ligados a tetraedros AlO_4^- . Kamarudin *et al.* (2012) observaram que os íons Zn^{2+} interagiram com o alumínio fora da rede, $(AlO)^+$, formando $Zn(OAl)_2$, e com $Si(OH)Al$ na zeólita beta. No entanto, a localização do íon depende diretamente da metodologia de incorporação do íon zinco.

Na calcinação, estes íons são desidratados formando ou espécies iônicas na superfície da zeólita, $Zn(OH)^+$ ou Zn^{2+} , ou pequenos cluster de óxidos zinco. Os espectros de DRS na região do UV-Vis dos catalisadores após a calcinação corroboram com esta ideia, pois não é possível mais observar as bandas características do hexaaquazinc(II) após esta etapa e sim, patamares de absorção na faixa de 280 a 380 nm (Figura 51).

Figura 51 - DRS dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)



Baseado nos estudos espectroscópicos de zeólitas Beta por DRS de Garbowski e Mirodatos (1982), Zanjanchi e Razavi (2001), Zanjanchi e Hemmati (2004), a banda a 214 nm pode ser atribuída as transições eletrônicas dos alumínios estruturais tetraédricos e a banda 280 nm, as

espécies de alumínio octaédricos ($O^{2-} \rightarrow Al^{3+}$). Por outro lado, os catalisadores Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) exibiram diferentes espectros de UV-vis (Figura 51). Segundo Shen *et al.* (2017), em zeólitas, as espécies de ZnO geralmente exibem duas bandas de absorção distintas: um na faixa entre 280-300nm correspondente a pequenos aglomerados de Zn-O- Zn localizados dentro dos canais porosos, enquanto a segunda na faixa de 370nm atribuída a partículas maiores de ZnO localizadas fora dos microporos. Para os catalisadores Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%), nenhuma banda de absorção a 370 nm foi observada. No entanto, um pequeno ombro é observado a 300 nm sugerindo a formação de partículas com características nanométricas de ZnO que podem estar localizadas nos microporos da zeólita Beta.

Segundo Ates e Hardacre (2012), a presença destas diferentes espécies de zinco na superfície da zeólita Beta podem promover alterações no ambiente químico das espécies de alumínio octaédrica provocando um alargamento da banda a 280 nm. Este deslocamento do patamar a 280 nm para regiões menos energéticas evidencia uma diminuição do *band gap* (ANEXO, Figura AN. A 4) que foi observado nos catalisadores Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%). A partir dos espectros de DRS e utilizando os gráficos de Tauc (TAUC; ABELES, 1972, PEREIRA *et al.*, 2017) os *band gaps* dos catalisadores foram calculados e são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Band gap dos catalisadores

Catalisador	Band gap (eV)
BEA	4,06
Zn/BEA (TC)	4,03
Zn/BEA (2%)	3,81
Zn/BEA (8%)	3,70
ZnO _{puro} *	3,37

O *band gap* dos catalisadores variou com o método de incorporação e o teor de zinco. Como o *band gap* do óxido de zinco puro é 3,37 eV e o *band gap* da zeólita pura (BEA) foi 4,06 eV, pode-se inferir que quanto maior a presença de ZnO formado na superfície, menor o *band gap* do catalisador.

A formação e presença de diferentes espécies de zinco na superfície da zeólita Beta provocaram modificações eletrônicas na superfície da zeólita onde pode-se inferir que um

aumento na quantidade de óxido de zinco em relação a formação de íons zinco (Zn^{2+}) na superfície, promove uma diminuição no band gap do catalisador. Resultados semelhantes foram encontrados por Kumar e Rani (2013) estudando a síntese de nanopartículas de ZnO por diferentes rotas, onde foi observado que o band gap do óxido varia com o tamanho da partícula devido aos efeitos do confinamento quântico.

4.1.3 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

O processo de incorporação de zinco por troca iônica ocorre pela troca de íons prótons (H^+) pelos íons $Zn(OH)^+$ e Zn^{2+} . Na impregnação, após a calcinação, além da formação dos íons $Zn(OH)^+$ e Zn^{2+} , há a possibilidade de formação de óxidos de zinco (ZnO). Biscardi, Meitzner e Iglesia (1998) relataram que as espécies $(ZnOH)^+$ não são termicamente estáveis sendo facilmente desidratadas por acoplamento de espécies $(ZnOH)^+$ com grupos OH ácidos para formar água e um cátion Zn^{2+} que interage com grupos hidroxila em ponte Si(OH)Al (Figura 52). Em altas concentrações de Zn^{2+} , a desidratação também pode ocorrer pelo acoplamento de duas espécies $(ZnOH)^+$ para formar água e dois cátions Zn^{2+} ligados por oxigênio (Figura 53).

Figura 52 -Desidratação do $(ZnOH)^+$ com um próton próximo para formar H_2O e Zn^{2+}

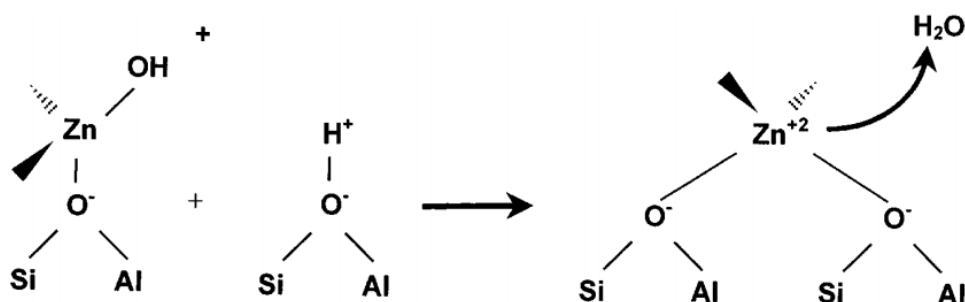
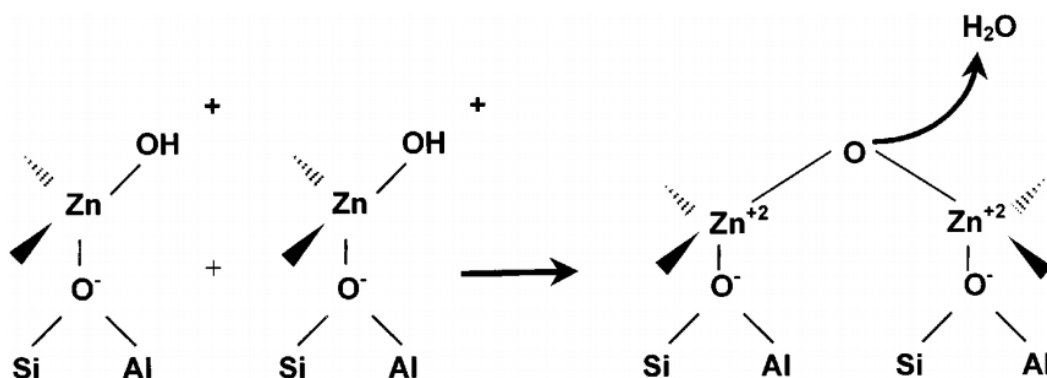


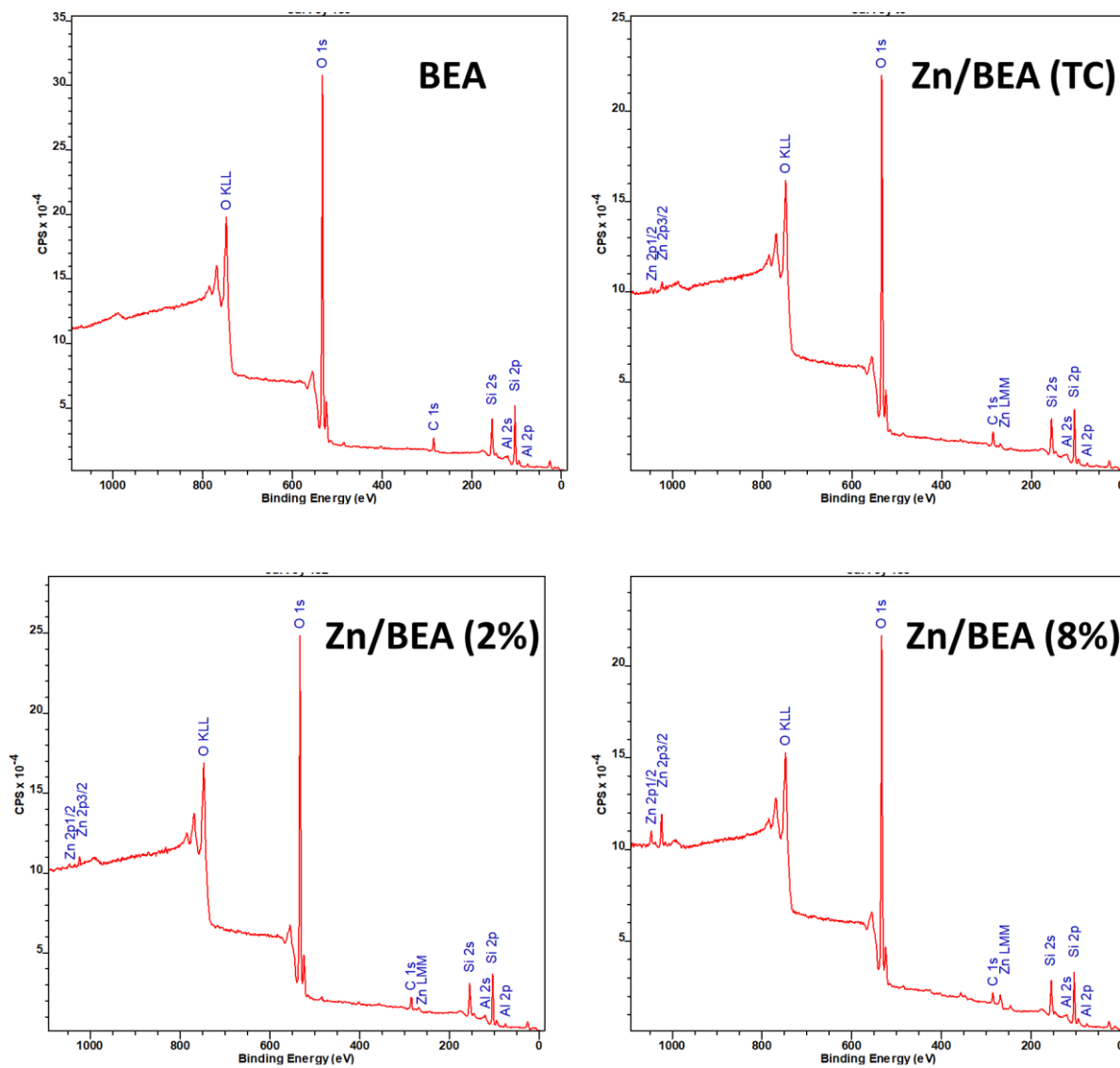
Figura 53 - Desidratação do $(ZnOH)^+$ com outro $(ZnOH)^+$ para formar H_2O e dois cátions Zn^{2+} ligados por um oxigênio



A Figura 54 apresenta os resultados de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) que confirmaram a presença das espécies de Zn^{2+} e ZnO nos catalisadores e ajudaram a

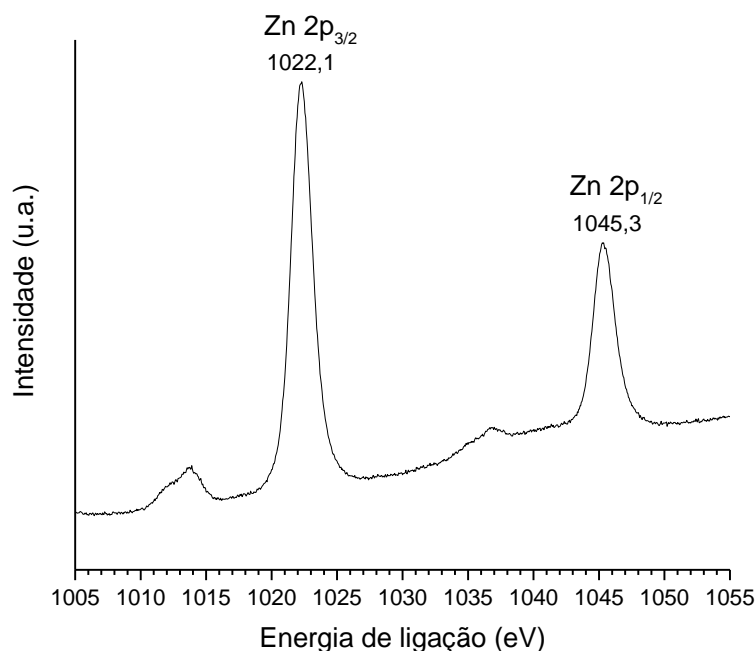
elucidar quais espécies de zinco estão presentes na superfície dos catalisadores Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%).

Figura 54 - Espectro XPS dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)



A Figura 55 , mostra o espectro de XPS do ZnO puro que foi utilizado como referência. O seu espectro possui dois picos para o Zn 2p. Um a 1045,3 eV referente ao Zn 2p_{1/2} e outro a 1022,1 eV atribuído ao Zn 2p_{3/2}. Ambos foram simétricos e estreitos, mostrando o estado de carga única de Zn (+2).

Figura 55 - Espectro XPS do ZnO puro

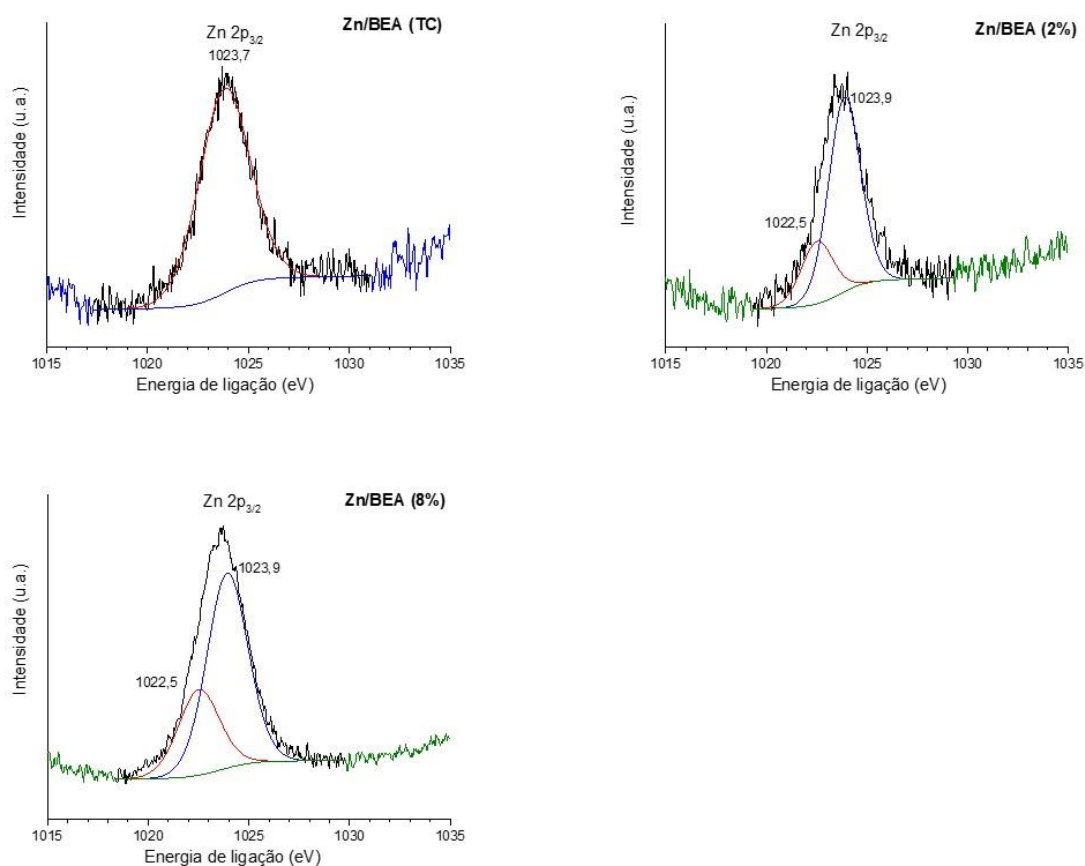


Comparando-se as Figura 54 e Figura 55, observou-se que o pico referente a Zn 2p_{3/2} é deslocado para regiões mais energéticas a depender do método de preparação do catalisador (impregnação ou troca catiônica). Atribui-se este deslocamento a formação de diferentes espécies de zinco na superfície da zeólita (Zn²⁺ e/ou ZnO). Tamiyakul *et al.* (2015) observaram que o pico do Zn 2p_{3/2} de íons zinco localizado em sítios de troca catiônica em uma zeólita BEA, apresentaram energia de ligação maior que o óxido de zinco puro (cerca de 1023,9 eV). Os autores justificaram este deslocamento devido ao oxigênio da rede da zeólita exibir maior eletronegatividade do que o ligante de O²⁻ no óxido de zinco puro. Este pico a 1023,9 eV foi atribuído a presença de Zn²⁺ na superfície da zeólita BEA. Gabrienko *et al.* (2017), modificando zeólita Beta e H-ZSM-5 com óxido de zinco observaram que o espectro do ZnO/H-ZSM-5 apresenta o pico Zn 2p_{3/2} a 1022,8 eV. As espécies isoladas de O-[Zn(OH)]⁺ foram caracterizadas pelos picos de XPS em 1022,4 – 1023,0 eV sendo a energia de ligação do pico do Zn 2p_{3/2} no ZnO menor do que a dos cátions isolados de Zn²⁺, variando a energia com o tipo de zeólita utilizada e a e o tamanho do Zn_nO_n.

Avaliando-se a formação das espécies de zinco através dos picos a 1022,52 e 1023,88 eV referente ao Zn 2p, onde o primeiro é atribuído a transições energéticas do zinco no ZnO e o segundo aos cátions Zn²⁺, estimou-se a formação de ZnO e Zn²⁺ na superfície dos

catalisadores. A Figura 56 apresenta o espectro de XPS dos catalisadores onde os dubletos foram ajustados com dois componentes para cada pico, avaliando-se a contribuição das espécies Zn^{2+}/ZnO ao nível de energia $Zn\ 2p_{3/2}$.

Figura 56 - Espectro XPS do Zn 2p nos catalisadores Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)



Avaliando-se a contribuição das espécies Zn^{2+}/ZnO no nível de energia $Zn2p_{3/2}$, (APÊNDICE, Figura AP. A 7) observou-se que a espécie predominante no catalisador Zn/BEA (TC) é o íon zinco (Zn^{2+}) e nos catalisadores Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%), são as espécies ZnO e Zn^{2+} (Tabela 14)

Tabela 14 – Teor de ZnO e Zn²⁺ nos catalisadores BEA, Zn/BEA (2%), Zn/BEA (TC) e Zn/BEA (8%)

Catalisador	Zn ²⁺ _{superfície} (%)	ZnO _{superfície} (%)
BEA	0,0	0,0
Zn/BEA (TC)	99,9	0,1
Zn/BEA (2%)	75,7	24,3
Zn/BEA (8%)	70,0	30,0

Nos catalisadores catalisador Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%), incorporados por impregnação, observou-se um aumento na fração de ZnO em detrimento da formação de Zn²⁺. Quanto maior o teor total de zinco, maior foi a fração de ZnO no catalisador. No catalisador Zn/BEA (TC), observou-se apenas a formação de Zn²⁺ na superfície.

Os resultados das análises de XPS corroboram com os dos valores encontrados de *band gap* (Tabela 13) dos catalisadores. Quanto maior o teor de ZnO nos catalisadores, menor o valor do *band gap*, aproximando-se do valor do ZnO puro.

4.1.4 Fluorescência de raios X (FRX)

As composições químicas dos catalisadores foram calculadas por análises de FRX. A Tabela 15 mostra os valores obtidos após a incorporação do zinco a zeólita Beta por impregnação e troca catiônica.

Tabela 15 - Análise química dos catalisadores

Catalisador	Composição química (% massa)			Razão molar	
	Si	Al	Zn	SAR ^a	Zn/Al
BEA	32,69	1,51	0,00	19,4	0,0
Zn-BEA (TC)	31,53	1,31	1,92	21,6	0,2
Zn-BEA (2%)	31,52	1,47	1,99	19,3	0,2
Zn-BEA (8%)	28,04	1,26	7,43	20,1	0,7

a: SAR = (SiO₂/Al₂O₃)

As concentrações de Al, Si e Zn obtidas dos dados de FRX estão muito próximas dos valores teóricos indicando que o processo de impregnação foi realizado com sucesso.

A análise de FRX mostrou que o processo de impregnação e troca catiônica não alterou significativamente a razão Si/Al, comparando com a zeólita comercial. Este comportamento também foi observado por Katkar *et al.* (2010) preparando catalisadores de ZnO/H-Beta 2,75% (massa/massa).

Admitindo-se que os metais foram ancorados apenas na superfície dos catalisadores, estimou-se a partir da composição química total, por FRX (Tabela 15), e da superfície, por XPS (Tabela 14), a quantidade (em mmol) das espécies químicas de zinco presentes nos catalisadores (Tabela 16) nos catalisadores.

Tabela 16 - Análise química do zinco nos catalisadores (% mol)

Catalisador	Quantidade total de Zn (mmol/g _{cat}) ^a	Quantidade (%) ^b		Quantidade (mmol/g _{cat})		Razão ZnO/Zn ²⁺
		Zn ²⁺	ZnO	Zn ²⁺	ZnO	
BEA	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
Zn-BEA (TC)	1,47	99,90	0,10	1,46	0,01	0,01
Zn-BEA (2%)	1,53	75,70	24,30	1,15	0,37	0,32
Zn-BEA (8%)	5,68	70,00	30,00	3,98	1,70	0,43

a: FRX; b: XPS

Observou-se que a depender da quantidade de metal e do método de incorporação, há a formação de diferentes quantidades de espécies química de zinco na superfície. No processo de troca catiônica, observou-se a formação predominante do Zn²⁺ enquanto na impregnação, formou-se as espécies Zn²⁺ e ZnO. Avaliando-se a quantidade de Zn²⁺ no catalisador, a ordem em função da quantidade do íon no catalisador foi: Zn-BEA (8%) > Zn-BEA (TC) > Zn-BEA (2%). No entanto, apesar do catalisador Zn-BEA (TC) apresentar a maior fração de Zn²⁺. o catalisador Zn-BEA (8%) foi o que apresentou uma maior quantidade de Zn²⁺ e ZnO na superfície.

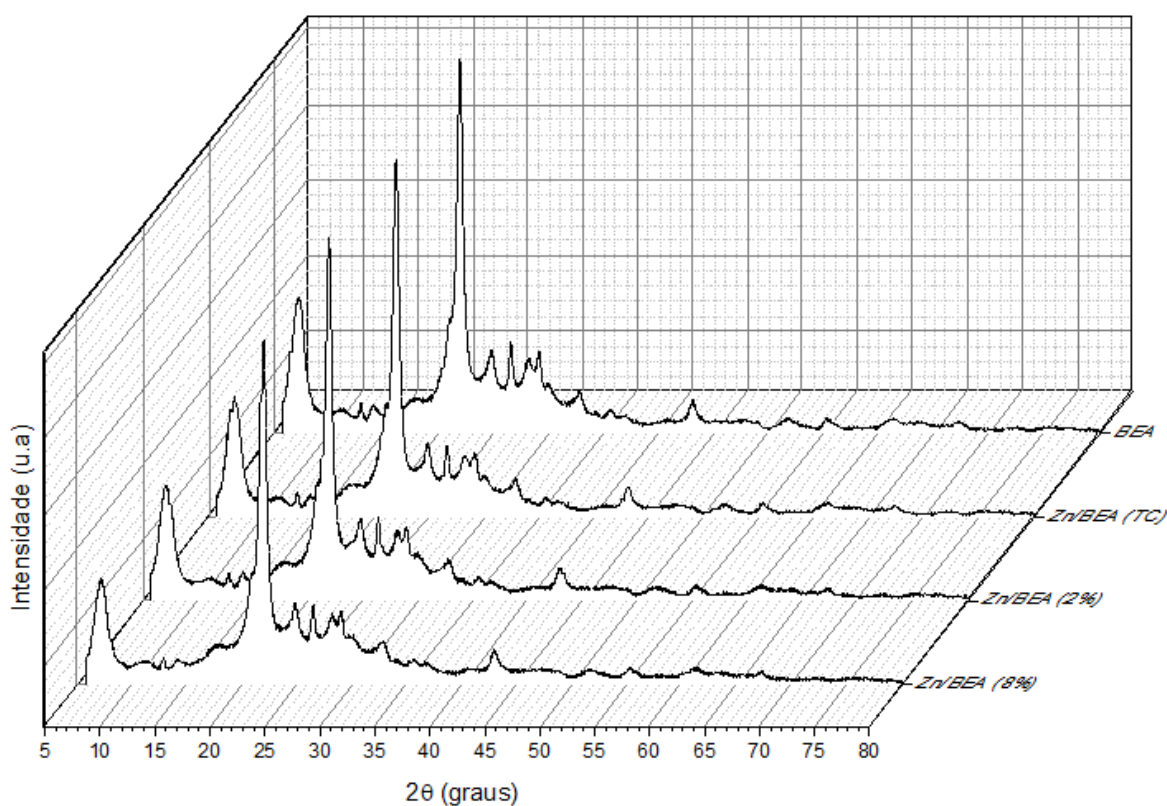
Resultados semelhantes são encontrados por Penzien *et al.* (2004) avaliando-se a relação Zn / Al (Tabela 15) e a espécies de zinco formadas na superfície dos catalisadores (Tabela 16). Os catalisadores Zn-BEA (TC) e Zn-BEA (2%) possuem relação Zn / Al igual a 0,2 e o catalisador Zn-BEA (8%) igual a 0,7. Penzien *et al.* (2004) estudando a formação e localização de Zn²⁺ e ZnO na zeólita Beta a depender da concentração total de zinco nos

catalisadores, observou que em baixas concentrações de zinco ($<0,15 \text{ Zn / Al}$) os cátions são preferencialmente incorporados a dois átomos de alumínio vizinhos na rede da zeólita. Com o aumento da carga de zinco ($0,15 < \text{Zn/Al} < 0,26$), sítios de zinco são criados a partir dos cátions ligados aos átomos de alumínio, sendo os átomos de zinco ligados por átomos de oxigênio. Os catalisadores com carga de zinco entre $0,26 < \text{Zn/Al} < 0,77$, óxidos de zinco são formados além da formação de Zn^{2+} .

4.1.5 Difração de raios X (DRX)

A Figura 57 apresenta os difratogramas dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%). Picos de DRX foram observados em $2\theta = 7,5, 16,2, 21,2, 22,1, 26,8, 29,4$ e $43,1^\circ$. O perfil de difração de raios X é condizente com o padrão apresentado na base de dados do International Center for Diffraction Data (ICDD) relativos as fases da zeólita BEA.

Figura 57 - DRX dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)



Os difratogramas de todos os catalisadores apresentaram perfis semelhantes sendo que, quanto maior o teor de zinco no catalisador, mais atenuado foi a intensidade destes picos. A presença do óxido de zinco ou íons Zn^{2+} na zeólita Beta podem causar uma diminuição na intensidade

dos picos do difratogramas devido ao espalhamento e atenuações das intensidades dos picos da zeólita Beta. Penzien et al. (2004) e Kamarudin et al. (2012) observaram que após adição de zinco a zeólita BEA os difratogramas foram quase idênticos às da amostra original HBEA, indicando a manutenção da cristalinidade da zeólita mesmo após incorporação do zinco.

Os catalisadores preparados por impregnação, Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%), apresentaram picos com baixa intensidade a $2\theta = 36,1, 56,5, 62,7, 66,3, 67,9$ e $69,0^\circ$. De acordo com a base de dados do International Center for Diffraction Data (ICDD) estes picos de difração podem ser atribuídos a *clusters* de ZnO finamente dispersos, na fase wurtzita, referente as fases 101, 110, 103, 200, 112 e 201.

4.1.6 Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os resultados de FTIR dos catalisadores calcinados são mostradas na Figura 58 e as atribuições espectroscópicas são detalhadas na Tabela 17.

Figura 58 - FTIR dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)

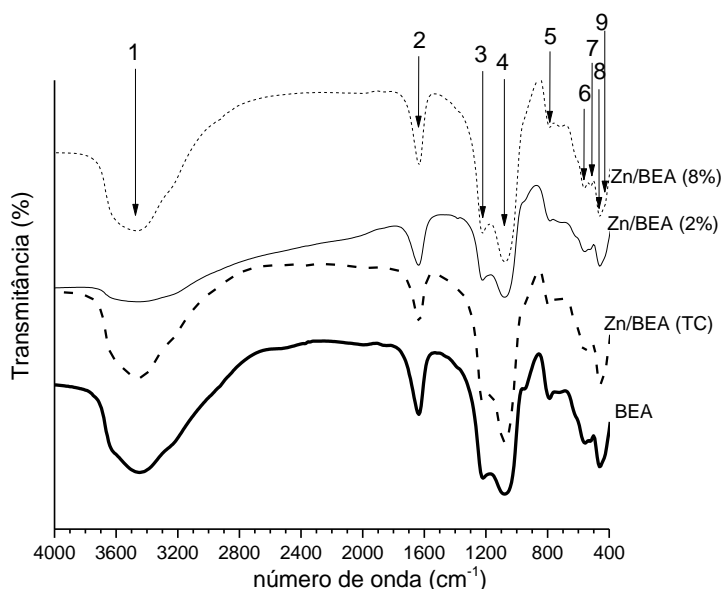


Tabela 17 - Bandas de absorção no FTIR dos catalisadores calcinados

	Comprimento de onda (cm ⁻¹)	Modo vibracional	Atribuição	Literatura
1	3500-3750	v (OH)	estiramento simétrico e assimétrico v(O-H), sugerindo a presença grupos silanois ou silicatos de alumínio hidratado	Hadjiivanov (2014) Vimont; Thibault-Starzyk; Lavalley (2000)
2	1625		modo de vibração de flexão da molécula de H ₂ O	Paiva <i>et al.</i> (2016) Hadjiivanov (2014) Vimont; Thibault-Starzyk; Lavalley (2000)
3	1230	v _a (T-O-T)	estiramento assimétrico externo	Paiva <i>et al.</i> (2016) Hadjiivanov (2014)
4	1072	v _a (T-O-T)	estiramento assimétrico interno T-O	Tomlinson <i>et al.</i> (2013)
5	815	v _s (T-O-T)	estiramento simétrico interno T-O	Tomlinson <i>et al.</i> (2013)
6	568		Vibrações dos anéis duplos	Tomlinson <i>et al.</i> (2013)
7	512		Vibrações dos anéis duplos	Tomlinson <i>et al.</i> (2013) Katkar <i>et al.</i> (2010)
8	430		Estiramento da ligação Zn-O	Tomlinson <i>et al.</i> (2013) Katkar <i>et al.</i> (2010)
9	420	δ (T-O-T)	deformação angular T-O-T	Tomlinson <i>et al.</i> (2013) Katkar <i>et al.</i> (2010)

A zeólita Beta é formada por tetraedros TO₄ (T = Si, Al), que apresentam sinais correspondentes às vibrações atômicas em: 420 cm⁻¹ – deformação angular T-O-T, 815 cm⁻¹ – estiramento simétrico interno T-O, 1072 cm⁻¹ – estiramento assimétrico interno T-O, 1230 cm⁻¹ – estiramento assimétrico externo. As bandas em 1630 cm⁻¹ correspondem a moléculas de água adsorvidas na superfície. As bandas de absorção 512 e 568 cm⁻¹, pertinentes unicamente a zeólita BEA (CAMBLOR; CORMA; VALENCIA, 1998) comprovam a preservação da estrutura BEA com a incorporação do zinco tanto via impregnação quanto via troca catiônica.

Na faixa de 2800 a 4000 cm⁻¹, a região de hidroxilas, 3500 a 4000 cm⁻¹ sofre interferência vibracional das moléculas de água como as análises não foram realizadas sob vácuo. Nesta faixa, as hidroxilas de diferentes grupos silanois da zeólita beta absorvem simetricamente e assimetricamente. Vimont, Thibault-Starzyk e Lavalley (2000) e Hadjiivanov (2014) ao estudarem os grupos hidroxilas na zeólita beta, apenas sob condições especiais de análise (desidratação por aquecimento e vácuo), obtiveram uma melhor definição das bandas nesta faixa e propuseram três diferentes grupos hidroxilas na zeólita beta:

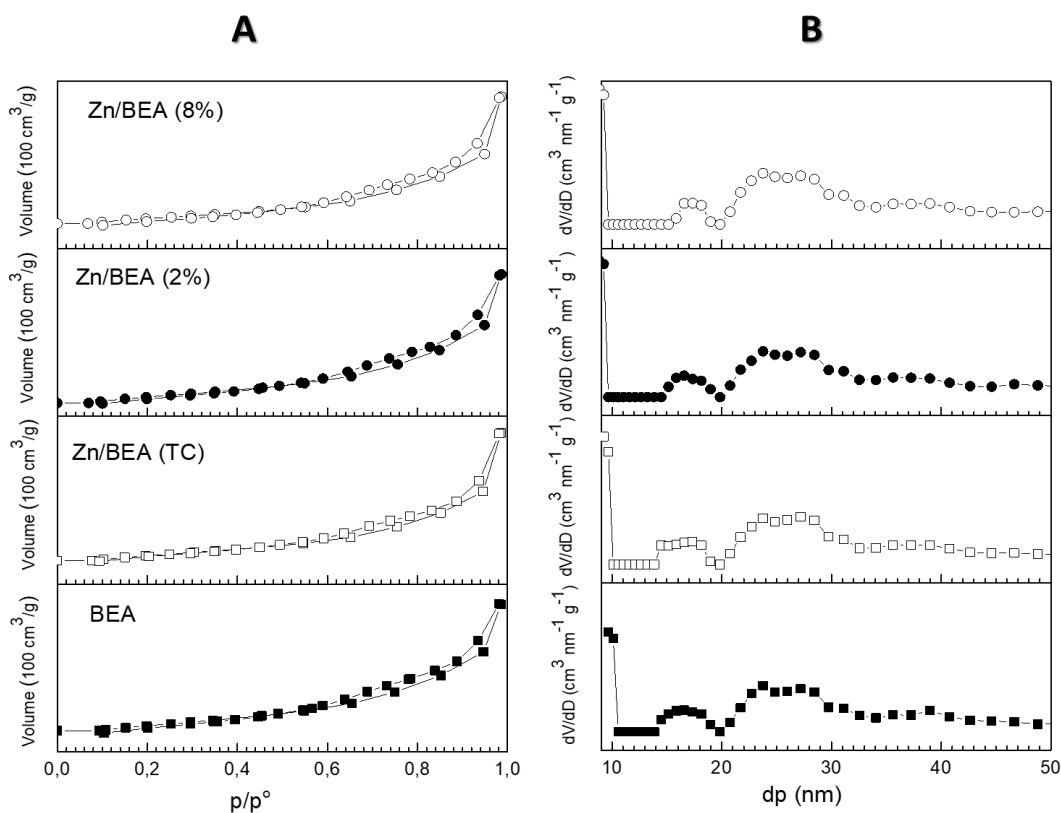
- 3750 cm⁻¹: grupos silanois terminais, material amorfo;
- 3650 cm⁻¹: OH estrutural, de alta frequência, contendo “oxigênio ponte” O₁;
- 3550 cm⁻¹; OH estrutural, de baixa frequência, contendo “oxigênio anel” O₃.

O espectro dos catalisadores Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) apresentaram uma leve variação da banda a 430cm^{-1} . Esta variação pode ser atribuída ao estiramento e deformação vibracional, respectivamente, da ligação Zn-O do óxido de zinco formado. Katkar *et al.* (2010) estudando a síntese de ZnO sobre zeólita beta encontraram resultados semelhantes onde, a intensidade desta banda foi atribuída ao tamanho da partícula de ZnO presente na superfície da zeólita.

4.1.7 Adsorção de N_2

As propriedades texturais dos catalisadores foram determinadas a partir da técnica de adsorção física de nitrogênio para determinação de área específica e volume de microporos e mesoporos. As isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio dos catalisadores são mostradas na Figura 59.

Figura 59 - Isotermas de adsorção-dessorção de N_2 (A) e distribuição de mesoporos (B) para os catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)



Os catalisadores exibiram isotermas do Tipo I com histerese tipo H4. Os padrões do tipo I são isotermas comuns dadas por adsorventes que possuem estruturas microporosas onde a

adsorção se produz a pressões relativamente baixas (KAMARUDIN *et al.*, 2012). Pela distribuição de tamanho de poros, observa-se que a maioria do volume de poros (cerca de 83%) corresponde a microporos ($d_p < 2$ nm). Este resultado confirma a observação feita para a isoterma de adsorção em relação à presença de microporosidade dos catalisadores.

Observou-se também que a curva de dessorção não convergiu para a isoterma de adsorção. Inicialmente, a dessorção foi gradual, no entanto, tornou-se muito rápida a uma pressão relativa de cerca de 0,9. A alta pressão relativa (entre 0,8 e 1,0 p/p^o), observou-se um notável aumento do nitrogênio adsorvido, sugerindo uma importante contribuição da área superficial externa.

Avaliando-se as áreas superficiais internas e externas dos catalisadores (Tabela 18) observa-se que a área interna foi maior que a área externa. Com isto, pode-se inferir que a maioria dos sítios ativos dos catalisadores estão localizados na superfície interna dos microporos. O volume microporoso dos catalisadores foi determinado pelo método t-plot na faixa de 3 a 6 Å, e apresentou valores próximos aos observados na literatura para a zeólita Beta (CALDEIRA, 2013, SÁ, 2017).

Tabela 18 - Análise textural dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)

Catalisador	Área superficial (m^2/g)		Volume (cm^3/g)	
	Interna ^a	Externa ^b	Microporo ^b	Mesoporo ^c
BEA	560	262	0,136	0,42
Zn/BEA (TC)	555	325	0,119	0,44
Zn/BEA (2%)	540	286	0,130	0,43
Zn/BEA (8%)	541	280	0,126	0,43

a: BET; b: t-plot; c: BJH

A partir dos resultados de adsorção física de nitrogênio e dos difratogramas de raios X dos catalisadores (Figura 57) observou-se que a cristalinidade da zeólita Beta é mantida após a incorporação do zinco, não havendo modificações estruturais ou texturais nos catalisadores.

4.1.8 Reação modelo para determinação medida da acidez

A caracterização das propriedades ácidas dos catalisadores é essencial para entender as reações catalíticas de craqueamento. Na literatura, há uma variedade de metodologias para

avaliar e quantificar a natureza dos sítios ácidos nas zeólitas (FARNETH; GORTE, 1995; KOTREL; LUNSFORD; KNÖZINGER, 2001; DEROUANE *et al.*, 2013; GUISET; PINARD, 2018). Estas são usualmente empregadas sob condições especiais, as quais são consideravelmente diferentes das utilizadas em reações catalíticas. Como consequência, algumas vezes a superfície caracterizada pode não ser a superfície ativa. Além disso, a heterogeneidade dos sítios ácidos pode induzir diferenças observáveis entre o que pode ser medido usando uma técnica de caracterização e o que é medido durante o próprio processo catalítico (KOTREL; LUNSFORD; KNÖZINGER, 2001). Ao caracterizar a acidez das zeólitas por meio de reações modelo, esse problema pode ser evitado, oferecendo não apenas um método eficiente para controlar a qualidade dos catalisadores, mas também uma maneira eficiente de caracterizar a densidade dos sítios ácidos. A reação do craqueamento do n-hexano é uma reação modelo para determinação indireta do número de sítios ácidos de Bronsted (teste α) onde admite-se que um sítio forte de Bronsted decorra da conjugação de um sítio de Bronsted com um sítio de Lewis (LUKYANOV; SHTRAL; KHADZHIEV, 1994; DEROUANE *et al.*, 2013; KNOTT *et al.*, 2018; GUISET; PINARD, 2018).

Os valores da taxa da reação da conversão do n-hexano sobre catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) são mostrados na Tabela 19.

Tabela 19 - Taxa de reação da conversão do n-hexano

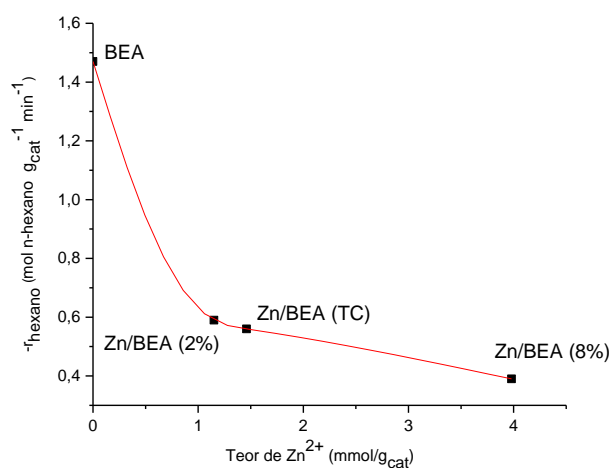
Catalisador	Quantidade Total de Zn (mmol/g_{cat})^a	-r_{hexano}^b (mol_{n-hexano} g_{cat}⁻¹ min⁻¹)
BEA	0,00	1,47
Zn-BEA (TC)	1,46	0,56
Zn-BEA (2%)	1,52	0,59
Zn-BEA (8%)	5,68	0,39

a: FRX; b: teste α

O teste α foi calculado através da equação (19). Observou-se que um aumento do teor de zinco nos catalisadores promoveu uma diminuição do número de sítios de Bronsted. Compreender a natureza e a localização das diferentes espécies de zinco na estrutura zeolítica pode ajudar a controlar a atividade e a seletividade destes catalisadores no craqueamento de hidrocarbonetos e compostos tiofênicos. A partir dos resultados de XPS (Tabela 16) e do teste α (Tabela 19), avaliou-se o efeito das diferentes espécies de zinco no número de sítios de

Bronsted (Figura 60). Observou-se que quanto maior o teor de Zn^{2+} menor o número de sítios de Bronsted no catalisador.

Figura 60 - Efeito da quantidade de Zn^{2+} no número de sítios de Bronsted nos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)



Kazansky et al. (1991) relataram que os íons Zn^{2+} introduzidos em zeólitas ZSM-5 resultaram na localização parcial de íons Zn^{2+} em tetraedros AlO_4^- , o que levou a uma diminuição parcial dos sítios ácidos de Bronsted e a obstrução dos demais grupos OH. Segundo Song *et al.*, 2016, as espécies de zinco normalmente existem em três formas na superfície das zeólitas: cátions isolados de Zn^{2+} , as espécies de ligação Zn-O-Zn nos microporos (por exemplo, as espécies ancoradas $[ZnOZn]^{2+}$) e as partículas de ZnO fora dos microporos. Os cátions Zn^{2+} podem existir de duas maneiras: $-OZnO-$, em que Zn^{2+} substitui dois H^+ , e $-ZnOH$. A predominância destas espécies na superfície está em função das condições de preparação do catalisador como método de incorporação do metal (troca catiônica, impregnação, sol-gel, etc.), temperatura de secagem e temperatura de calcinação.

Pode-se inferir que nos catalisadores Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) a espécie Zn^{2+} substituiu dois H^+ formando a espécie $-OZnO-$, promovendo à diminuição dos sítios de Bronsted. Com isto, uma maior acidez de Bronsted é conseguida para menores teores da espécie Zn^{2+} incorporada ao catalisador.

4.1.9 Dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃)

A dessorção termoprogramada de amônia (TPD-NH₃) é uma das técnicas mais utilizadas para caracterizar a acidez de zeólitas pois, através da dessorção da molécula sonda (a amônia) variando-se a temperatura, é possível estimar o número de sítios ácidos nos catalisadores e a força ácida destes (FARNETH; GORTE, 1995; KOTREL; DEROUANE *et al.*, 2013). No entanto, o método não permite distinguir a natureza dos sítios ácidos (Lewis ou Bronsted). Os picos em baixas temperaturas são referentes aos sítios ácidos de força fraca ou moderada, enquanto que os em altas temperaturas são referentes aos sítios de força forte. Neste trabalho, buscou-se avaliar com a técnica o efeito da presença das diferentes espécies de zinco na força dos sítios ácidos responsáveis pela transformação do hexano e do tiofeno, e a variação da capacidade adsortiva de compostos tiofenicos dos catalisadores.

Os perfis de dessorção termoprogramada de amônia dos catalisadores são mostrados na Figura 61. A acidez foi obtida em micromol de NH₃ por grama de catalisador e definiu-se a força dos sítios ácidos em função da temperatura de dessorção da amônia como fracos ($T_{\max} < 250$ °C), moderados (250 °C $< T_{\max} < 350$ °C) e fortes ($T_{\max} > 350$ °C) (Tabela 20) (CARVALHO; URQUIETA-GONZALEZ, 2015, SANDOVAL-DÍAZ; AMAYA; TRUJILLO, 2015).

Figura 61 - Perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%).

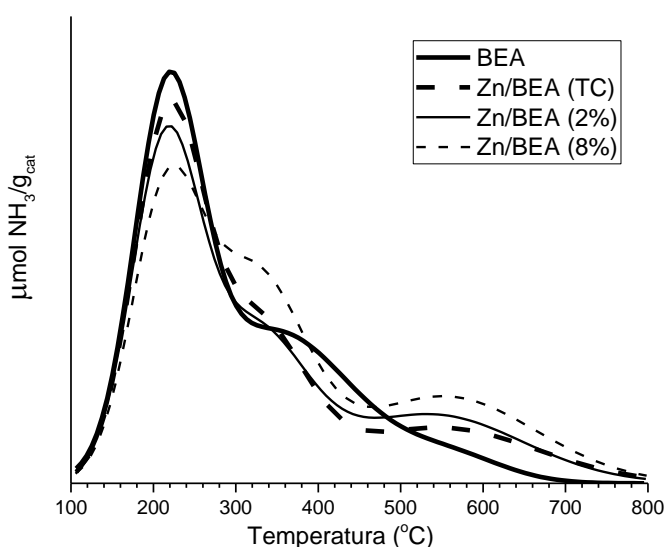


Tabela 20 - Temperaturas máximas de dessorção da amônia nos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)

		Temperatura_{max}(°C)			
		Sítios	fracos	moderados	fortes
CATALISADOR	BEA		217	346	-
	Zn/BEA (TC)		217	323	546
	Zn/BEA (2%)		213	320	536
	Zn/BEA (8%)		214	315	552

Avaliando-se os perfis de TPD-NH₃, os catalisadores apresentaram picos em temperaturas semelhantes sendo que o catalisador BEA apresentou 2 picos e os demais 3. Pode-se atribuir que a incorporação de zinco a zeólita Beta promoveu à formação de sítios ácidos mais fortes que na H-BEA. Os resultados encontrados para as análises de TPD-NH₃ (Figura 61) são congruentes com os encontrados na literatura para a zeólita BEA pura e modificada com zinco (FARNETH; GORTE, 1995; KOTREL; DEROUANE *et al.*, 2013; CARVALHO; URQUIETA-GONZALEZ, 2015, SANDOVAL-DÍAZ; AMAYA; TRUJILLO, 2015). A deconvolução destes picos é uma forma de se avaliar a força ácida desses catalisadores. Esta foi realizada ajustando-se picos gaussianos de forma a obter valores de R² mais próximos de um. Através da deconvolução dos perfis de dessorção termoprogramada dos catalisadores, onde as curvas simuladas apresentaram coeficientes de relação maior que 0,9991, avaliou-se o número de sítios ácidos nos catalisadores (Figura 62 e Tabela 21).

Figura 62 - Deconvolução dos perfis de TPD-NH₃ dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)

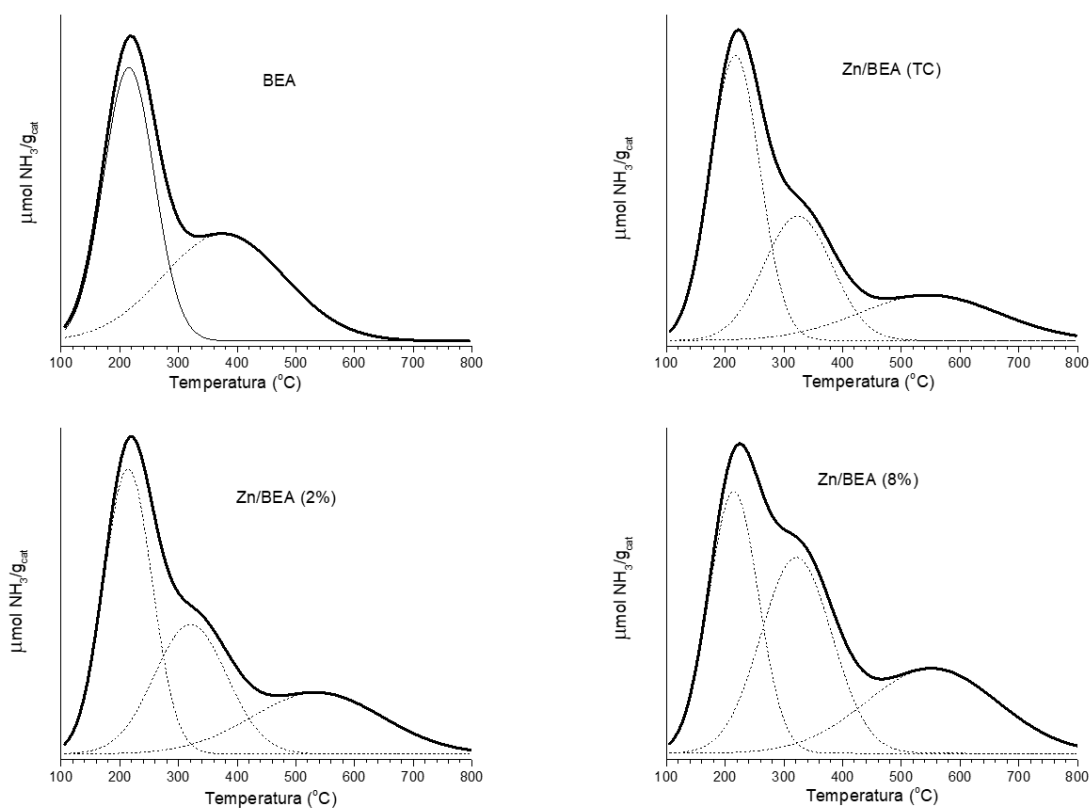


Tabela 21 - Quantidade de sítios ácidos nos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)

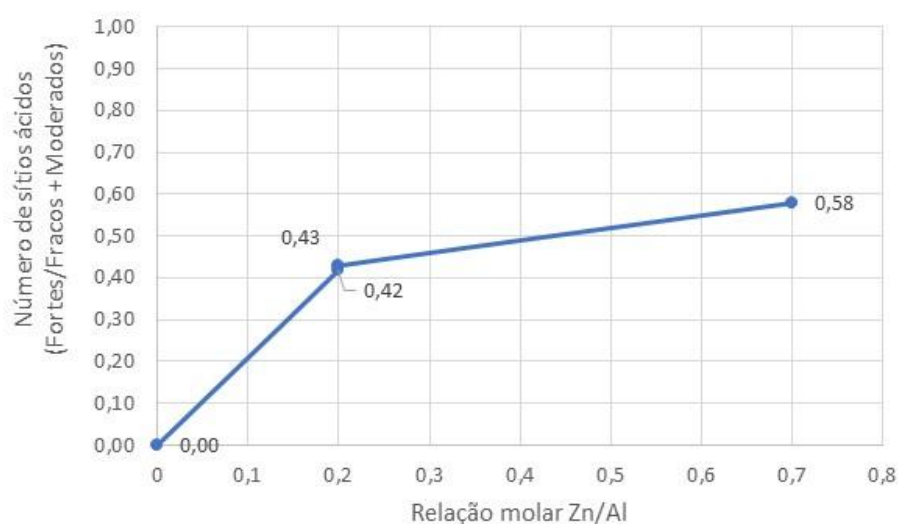
		Número de sítios ácidos ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$)				Razão
		TOTAL	fracos	moderados	fortes	fortes/(moderados+fracos)
CATALISADOR	BEA	1650	853	798	0	-
	Zn/BEA (TC)	1636	799	354	482	0,4
	Zn/BEA (2%)	1619	413	716	490	0,4
	Zn/BEA (8%)	1794	611	522	660	0,6

A incorporação de 8% de zinco na zeólita Beta por impregnação promoveu um aumento de 10% no número total de sítios ácidos no catalisador em relação ao catalisador BEA. No entanto, para o teor de 2%, na incorporação por impregnação ou troca catiônica, foi observado uma pequena variação no número total de sítios ácidos nos catalisadores (0,9% no catalisador Zn/BEA (TC) e 1,9% no Zn/BEA (2%)).

Penzien *et al.* (2004), avaliando o efeito da adição de zinco a zeólita Beta na acidez total, observaram que os catalisadores com relação Zn/Al > 0,53 obtiveram um número total de sítios ácidos maior que a zeólita H-BEA.

Foi observado também que há uma relação entre a razão molar Zn/Al e a força ácida dos sítios ácidos. Na Figura 63, observou-se que um aumento na quantidade de zinco promoveu um aumento na densidade de sítios fortes nos catalisadores.

Figura 63 - Densidade de sítios ácidos fortes por quantidade de zinco incorporado nos catalisadores



O catalisador Zn/BEA (8%) foi o que apresentou a maior porcentagem e o maior número total de sítios ácidos fortes (Tabela 21 e Tabela 22). Avaliando-se a influência do método de incorporação do zinco na acidez dos catalisadores (nos catalisadores Zn/BEA (TC) e Zn/BEA (2%)), observou-se que os catalisadores apresentaram apenas uma diferença de 1% no número total de sítios ácidos. No entanto, o catalisador Zn/BEA (2%) apresentou uma maior porcentagem de sítios ácidos fortes e moderados que o catalisador Zn/BEA (TC) (Tabela 22).

Tabela 22 - Porcentagem de sítios ácidos nos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)

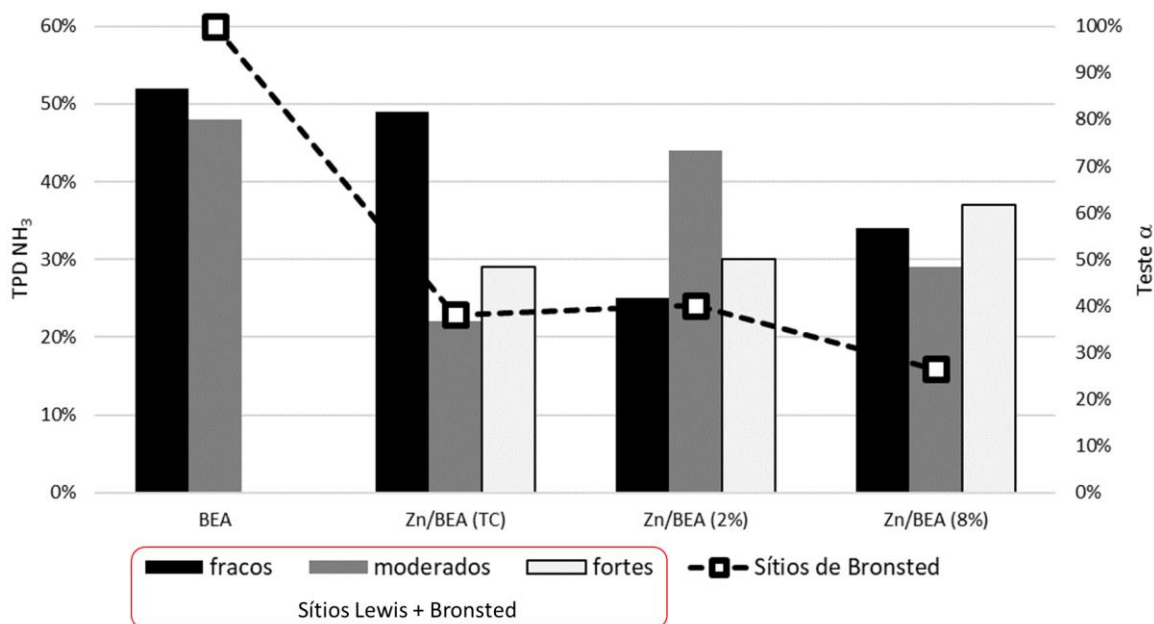
		Número de sítios ácidos (%)			
		Sítios	fracos	moderados	fortes
CATALISADOR	BEA		52%	48%	0%
	Zn/BEA (TC)		49%	22%	29%
	Zn/BEA (2%)		25%	44%	30%
	Zn/BEA (8%)		34%	29%	37%

Avaliando-se a influência do teor de zinco incorporado por impregnação na acidez dos catalisadores, (catalisadores Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)) foi possível observar que o aumento no teor de zinco nos catalisadores promoveu um aumento no número total de sítios ácidos. O catalisador Zn/BEA (8%) também foi o que apresentou uma maior porcentagem de sítios ácidos fortes que o catalisador Zn/BEA (2%) (Tabela 21 e Tabela 22).

Pode-se concluir que tanto a presença da espécie ZnO quanto a Zn^{2+} alteram a força dos sítios ácidos nos catalisadores. Na literatura, não há um consenso sobre a localização da maioria das espécies de zinco interagem com a superfície da zeólita e qual a natureza (ácidos de Lewis e Bronsted) e o real impacto destas nas forças destes sítios (FARNETH; GORTE, 1995; KOTREL; DEROUANE *et al.*, 2013; CARVALHO; URQUIETA-GONZALEZ, 2015, SANDOVAL-DÍAZ; AMAYA; TRUJILLO, 2015; KAMARUDIN *et al.*, 2012; GABRIENKO *et al.*, 2017). Kamarudin et al. (2012) estudando a interação do Zn^{2+} com íons alumínio fora da rede de uma zeólita HBEA por FTIR, RMN e XPS observaram que os cátions de Zn^{2+} interagem com o alumínio fora da rede, $(AlO)^+$, gerando fortes sítios de Lewis e simultaneamente desenvolvendo grupos hidroxila em ponte, Si (OH) Al.

A partir dos resultados dos testes de medidas de acidez, normalizando-se o número de sítios ácidos de Bronsted dos catalisadores Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) em função do valor do número de sítios no catalisador BEA (resultados do teste α), e avaliando-se a força dos sítios ácidos fracos, moderado e fortes (por TPD-NH₃)(Figura 64), pôde-se inferir que a incorporação de zinco nos catalisadores além de promover a diminuição no número de sítios ácidos de Bronsted, formou sítios que adsorvem fortemente a amônia.

Figura 64 - Força dos sítios ácidos em relação do número de sítios de Bronsted



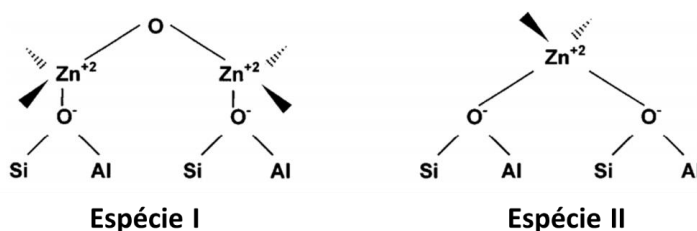
Avaliando-se a capacidade adsorptiva de amônia em sítios fortes nos catalisadores através do número de mols de amônia adsorvida nestes sítios por mol de zinco, observa-se que quanto maior o teor de zinco menor a relação NH_3/Zn (Tabela 23). Pode-se inferir que tanto o Zn^{2+} quanto o ZnO podem adsorver amônia. Especificamente em relação ao óxido de zinco, a superfície de ZnO também contém sítios que podem adsorver amônia, no entanto adsorvem menos amônia por mol de zinco presente. Esses sítios podem ser importantes para a retenção de composto de enxofre na superfície dos catalisadores para as reações de craqueamento de compostos sulfurados.

Tabela 23 - Quantidade amônia adsorvida por sítio forte nos catalisadores

	Quantidade total de Zn ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$)	Sítios fortes ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$)	NH_3/Zn
Zn/BEA (TC)	1470	482,4	0,33
Zn/BEA (2%)	1530	490,1	0,31
Zn/BEA (8%)	5680	660,3	0,12

Independente da designação de centros ácidos ou não, pode-se propor a presença das seguintes espécies de zinco nos catalisadores (Figura 65):

Figura 65 - Espécies de zinco nos catalisadores



Se as espécies de Zn I estiverem presentes, a introdução de dois Zn^{2+} substitui dois H^+ , resultando em um Zn^{2+} por Al; esta situação levaria a uma adsorção de NH_3/Al semelhante à da BEA. Se a espécie de Zn II estiver presente, a introdução de um Zn^{2+} substitui dois H^+ , resultando em um Zn^{2+} por Al e uma adsorção de NH_3/Al menor que a quantidade total de amônia adsorvida na BEA que depende do número de cátions Zn^{2+} na amostra. Esse tipo de espécie é mais relacionado com o ZnO.

Além disso, o íon zinco em atmosfera amoniacal, podem adsorver até 04 ligantes amônia, formando o complexo tetramin zinco(II), $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$. A partir das constantes de estabilidade deste complexo (Tabela 24), pode-se inferir que a dessorção dos ligantes amônia podem ocorrer a diferentes temperaturas.

Tabela 24 - Dados termodinâmicos e constante de formação do complexo tetramin zinco(II), $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$

	Constante de formação	$\log \beta_{298K}$	ΔH_{298K} (KJ/mol)
$Zn^{2+}_{(aq)} + NH_{3(aq)} \rightleftharpoons Zn(NH_3)^{2+}_{(aq)}$	$\beta_1 = [Zn(NH_3)^{2+}]/[Zn^{2+}] [NH_3]$	2,38	-10,9
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2NH_{3(aq)} \rightleftharpoons Zn[(NH_3)_2]^{2+}_{(aq)}$	$\beta_2 = [[Zn(NH_3)_2]^{2+}]/[Zn^{2+}] [NH_3]^2$	4,88	-23,8
$Zn^{2+}_{(aq)} + 3NH_{3(aq)} \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_3]^{2+}_{(aq)}$	$\beta_3 = [[Zn(NH_3)_3]^{2+}]/[Zn^{2+}] [NH_3]^3$	7,43	-40,2
$Zn^{2+}_{(aq)} + 4NH_{3(aq)} \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}_{(aq)}$	$\beta_4 = [[Zn(NH_3)_4]^{2+}]/[Zn^{2+}] [NH_3]^4$	9,65	-61,9

Fonte: Limpo e Luis (1993)

Observou-se que nos catalisadores Zn/BEA (TC) e Zn/BEA (2%) a adsorção de amônia total foi muito similar ao catalisador BEA. Com isto, pode-se sugerir que nestes catalisadores há uma predominância da espécie II. No entanto, para o catalisador Zn/BEA (8%), observou-se que a adsorção de amônia foi maior que no catalisador BEA. Isto é consistente com a existência de várias espécies de Zn, como XPS já demonstrou que além de Zn^{2+} , a presença de ZnO.

Apesar do consenso na literatura sobre a disponibilidade energética e geométrica dos orbitais vazios do zinco, tanto no Zn^{2+} e ZnO, que poderia promover um aumento na acidez de Lewis na zeólita, o efeito da sua densidade na superfície pode promover uma variação na acidez tanto de Lewis como Bronsted devido ao efeito eletrônico que a proximidade destas espécies pode provocar nos sítios ácidos.

4.2 Avaliação catalítica

4.2.1 Conversão do n-hexano e seletividade a produtos, na corrente tiofeno/hexano

Foi avaliada a seletividade aos produtos formados sobre os catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) a conversão do n-hexano na solução tiofeno/hexano (100 ppm), com velocidade espacial de $0,83 \text{ s}^{-1}$ (tempo de contato de 1,20 segundos), nas temperaturas de 400 e 500 °C. Os principais produtos obtidos da conversão do hexano são mostrados na Tabela AP. A 1 (APÊNDICE). As condições reacionais foram escolhidas com o intuito de se aproximar ao máximo possível das condições reais de uma unidade de FCC, onde a temperatura média no *riser* está entre 450 a 650 °C e a velocidade espacial de $0,5$ a 2 s^{-1} (tempo de contato é de 0,5 a 2 segundos) (VALLA *et al.*, 2004; CORMA; SAUVANAUD, 2013; DUPAIN, *et al.*, 2003; GILBERT, 2014).

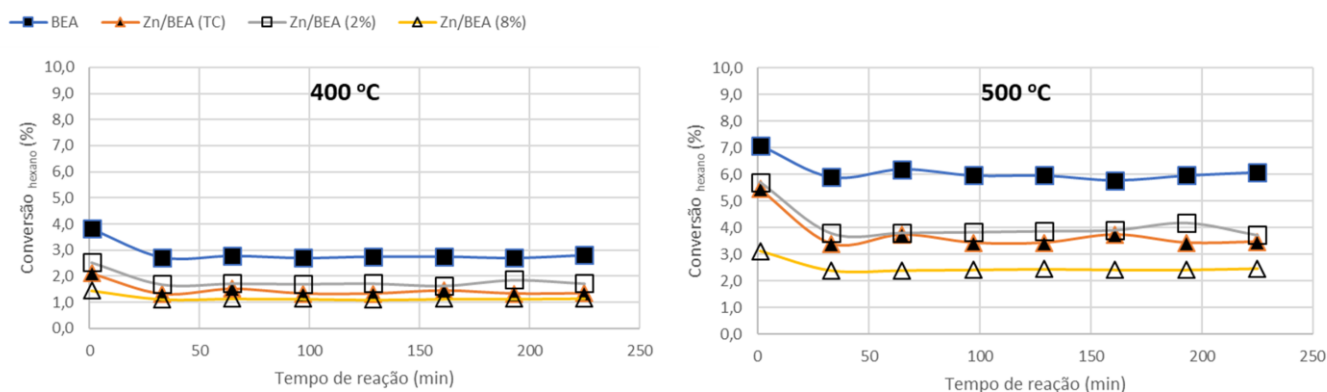
Na Tabela 25 é apresentado a conversão dos catalisadores nas temperaturas de 400 e 500 °C. Os testes catalíticos foram realizados em condições de baixa conversão ($< 7\%$) conforme equação (20).

Tabela 25 - Conversão do n-hexano a diferentes temperaturas nos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)

		Conversão _{hexano} (%)	
		400	500
Temperatura (°C)			
CATALISADOR	BEA	2,7	5,9
	Zn/BEA (TC)	1,3	3,4
	Zn/BEA (2%)	1,7	3,8
	Zn/BEA (8%)	1,2	2,4

No estudo de conversão catalítica e seletividade para produtos nas reações com n-hexano, no tempo estudado, não foi observado desativação dos catalisadores (Figura 66).

Figura 66 - Curvas de conversão do n-hexano a 400 o e 500 oC em função do tempo de reação



As injeções ocorreram a cada 30 minutos. A partir dos resultados apresentados na Figura 66, decidiu-se apenas utilizar-se, de quatro medidas por análise, as três últimas para as avaliações catalíticas devido a reprodutibilidade dos resultados.

Na Tabela 26 e Tabela 27, são apresentas as seletividades aos produtos de craqueamento (C_1 a C_5), de isomerização (iC_6), de desidrogenação (mono e diolefinas), de ciclização (naftênicos) e formação de pesados (oligômeros) a 400 e 500 °C.

Tabela 26 - Seletividade a reações a 400 °C

400 °C	Catalisador			
	BEA	Zn/BEA (TC)	Zn/BEA (2%)	Zn/BEA (8%)
Seletividade a produtos (%)				
Craqueamento	56,3	38,1	28,1	9,7
Isomerização	36,9	55,7	68,4	86,6
Desidrogenação	1,0	0,8	0,8	0,6
Ciclização	4,2	3,6	2,4	2,4
Oligômeros	1,6	1,8	0,3	0,7

Tabela 27 - Seletividade a reações a 500 °C

500 °C	Catalisador			
	BEA	Zn/BEA (TC)	Zn/BEA (2%)	Zn/BEA (8%)
Seletividade a produtos (%)				
Craqueamento	76,7	70,2	66,4	45,7
Isomerização	20,2	23,3	28,4	46,9
Desidrogenação	0,7	1,3	4,0	1,2
Ciclização	1,4	3,7	0,6	5,3
Oligômeros	1,0	1,5	0,6	0,9

Na conversão do n-hexano, podem ocorrer várias reações paralelas. Nas condições reacionais estudadas, os catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) apresentaram maior seletividade a reações de craqueamento e isomerização:

- Craqueamento



Obs.: para R e R' representando a formação de parafinas, olefinas, dieno e acetilenos

- Isomerização



Fonte: Bhattacharya; Tambe; Sivasanker, (1997)

Uma elevação na temperatura reacional favoreceu a formação de produtos craqueados em detrimento da formação de isoparafinas (Tabela 26 e Tabela 27). Sendo a reação de craqueamento uma reação endotérmica e a de isomerização exotérmica, uma elevação da temperatura favoreceu termodinamicamente a reação de craqueamento, e desfavoreceu a isomerização do n-hexano. Um fator mais importante do que a termodinâmica é a energia de ativação para a reação de craqueamento e de isomerização. Como a energia de ativação da reação de craqueamento é muito maior que para isomerização, um aumento da temperatura reacional favorece a um aumento da formação de produtos craqueados.

A 400 °C, os catalisadores Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) apresentaram uma maior seletividade aos produtos de isomerização que aos produtos de craqueamento. A 500 °C, os catalisadores BEA, Zn/BEA (TC) e Zn/BEA (2%) apresentaram uma maior seletividade aos produtos de craqueamento que aos produtos de isomerização e o catalisador Zn/BEA (8%), apresentou uma seletividade aos produtos de craqueamento igual aos produtos de isomerização.

Observou-se que há uma relação entre a seletividade para formação de produtos e a densidade de sítios ativos avaliando-se o efeito do número de sítios de Bronsted na seletividade para formação de produtos de craqueamento e isomerização. Quanto maior o número de sítios ácidos de Bronsted, menor foi a formação de isoparafinas e maior foi a seletividade para formação de produtos craqueados (Figura 67 e Figura 68).

Figura 67 - Efeito do número de sítios de Bronsted na seletividade para produtos de craqueamento e isomerização na conversão do n-hexano na solução tiofeno/hexano sobre os catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) a 400 °C.

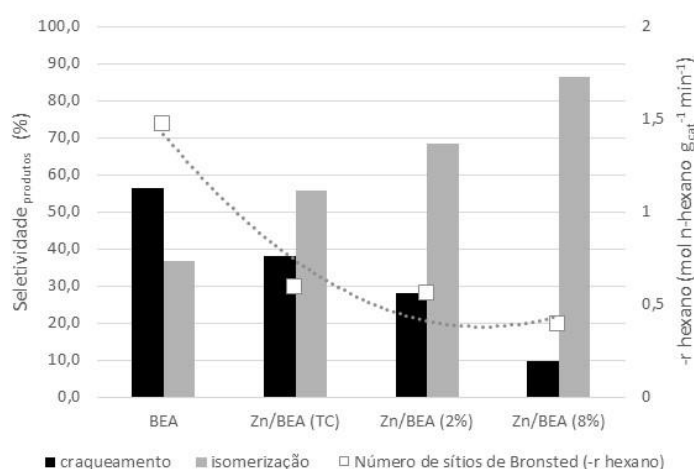
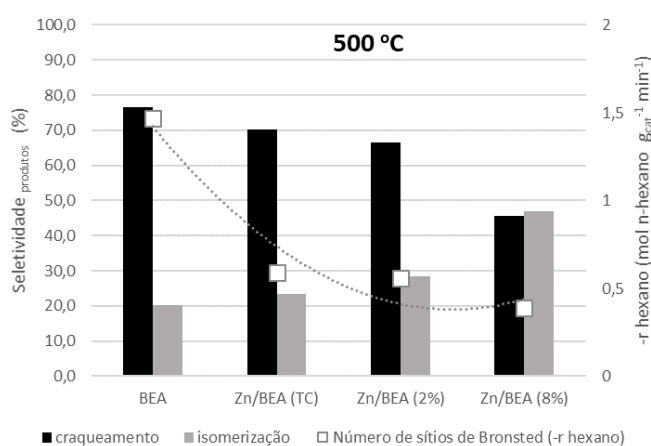


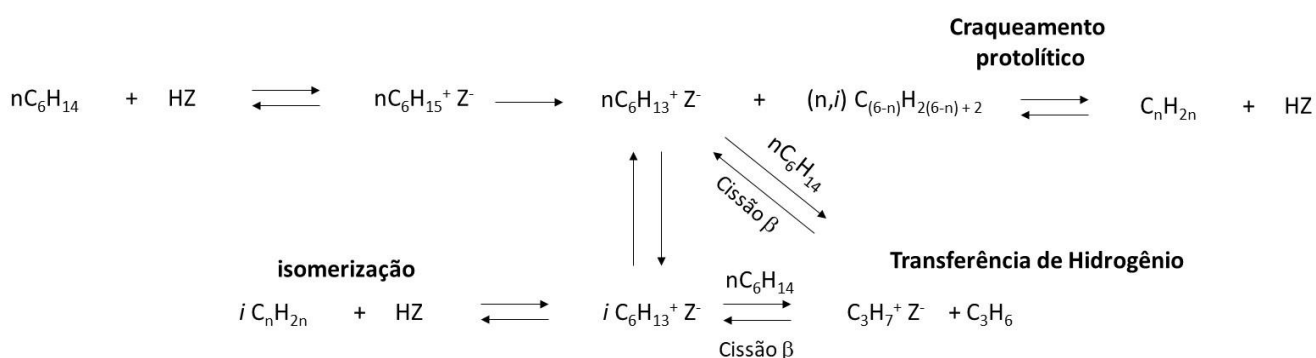
Figura 68 - Efeito do número de sítios de Bronsted na seletividade para produtos de craqueamento e isomerização na conversão do n-hexano na solução tiofeno/hexano sobre os catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) a 500 °C.



Na conversão do n-hexano, a seletividade para formação de produtos de craqueamento e/ou isomerização é sensível a estrutura da zeólita, a natureza e força dos sítios ácidos de Bronsted e as condições reacionais (KANAI e KAWATA, 1988; KAMARUDIN *et al.*, 2012 e

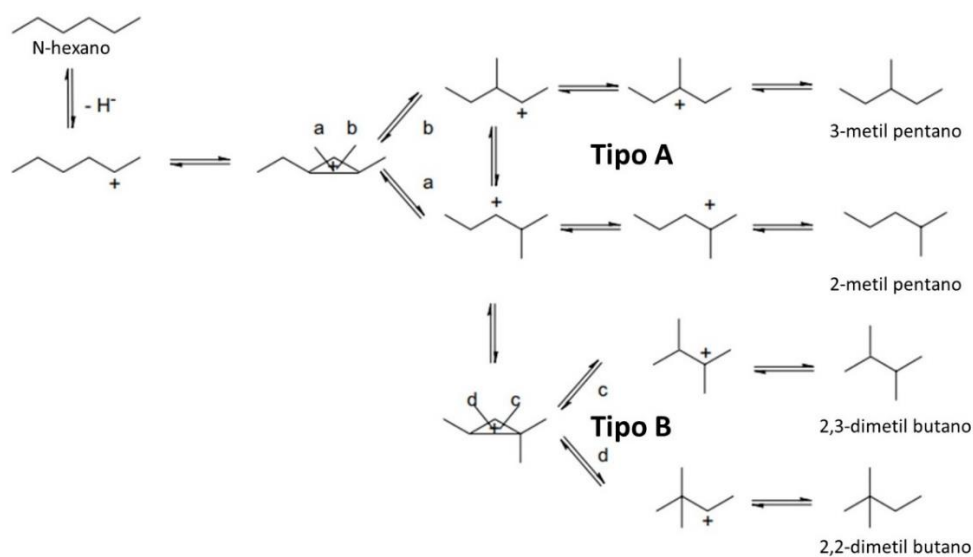
SMIEŠKOVÁ *et al.*, 2002). A conversão catalítica de hidrocarbonetos (sulfurados ou não) se inicia com o ataque de um sítio ativo sobre a molécula reagente para produzir um carbênio, seguido da transferência de um íon hidreto do alcano reagente para um íon carbênio adsorvido. Esses sítios ácidos são responsáveis pela ativação e a clivagem de ligações C-H de alcanos formando parafinas e íons carbênicos, ainda adsorvido nos sítios de Bronsted. Como resultado obtém-se a dessorção de parafinas e olefinas de menor peso molecular com a restauração do sítio ácido da zeólita. Estas etapas estão representas na Figura 69. A reação progride no chamado mecanismo protolítico monomolecular (JOLLY *et al.*, 1997; BABITZ *et al.*, 1999). Williams *et al.* (2000), utilizando uma zeólita HY a 400°C, pressões e conversões elevadas, observaram que o mecanismo bimolecular é preponderante. Nesta proposta, o íon carbênio adsorvido ($nC_6H_{15}^+ Z^-$) pode sofrer desidrogenação, transferência de hidrogênio, cisão β , isomerização e outras reações (Figura 69).

Figura 69 - Conversão catalítica do n-hexano sobre catalisadores ácidos



Relativo a natureza e a força dos sítios ácidos de Bronsted, como a formação do carbocation é uma etapa inicial comum tanto para reações de isomerização como para a reação de craqueamento, o carbocation pode sofrer rearranjos para formas mais favoráveis sendo que a etapa de dessorção destes cátions gerem os isômeros do hexano. Um esquema da isomerização do n-hexano em sítios ácidos é mostrado na Figura 70.

Figura 70 - Mecanismo de isomerização do n-hexano sobre catalisadores ácidos (CORMA e ORCHILLÉS, 2000)



Em particular, a zeólita Beta possui um maior potencial para a isomerização de alcanos lineares que outras zeólitas como MOR, ZSM-22 e ZSM-5 devido a sua menor acidez e canais mais largos que permitem a formação de moléculas maiores (PUSPARATU *et al.*, 2012). Os catalisadores Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) apresentaram maior seletividade para formação de produtos de isomerização que o catalisador BEA.

Smiešková *et al.* (2002) estudando a influência da quantidade e do tipo de espécies de Zn em ZSM-5 observou que, a seletividade do catalisador Zn/ZSM-5 em comparação com a H-ZSM-5 para isomerização aumenta com a quantidade de zinco no catalisador. Segundo Stepanov *et al.* (2008), o zinco promove a ativação de ligações C-H de alcanos pelos sítios de Bronsted por adsorção dissociativa de alcanos em espécies de óxidos de Zn dentro dos poros da zeólita, que precede a interação de alcano com os sítios ácidos de Bronsted. Kamarudin *et al.* (2012) estudando a interação de Zn^{2+} com o alumínio na zeólita HBEA e seu papel na melhoria da isomerização de n-pentano, observaram que a adição de Zn^{2+} reduziu o número de sítios ácidos de Bronsted e aumentou o número de ácidos de Lewis. Atribuíram o aumento da conversão para isomerização de n-pentano após a incorporação de zinco a HBEA ao aumento dos sítios ácidos de Lewis na superfície após incorporação do íon zinco.

Avaliando-se a distribuição de produtos oriundos da isomerização do n-hexano sobre os catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%), observou-se apenas a formação das moléculas 2-metilpentano e 3-metilpentano (Tabela 28 e Tabela 29).

Tabela 28 - Seletividade de produtos na isomerização do n-hexano a 400 °C

400 °C	Catalisador			
	BEA	Zn/BEA (TC)	Zn/BEA (2%)	Zn/BEA (8%)
Seletividade a produtos (%)				
3-metilpentano	50%	39%	38%	32%
2-metilpentano	50%	61%	62%	68%
2,3-Dimetilbutano	0%	0%	0%	0%
2,2-Dimetilbutano	0%	0%	0%	0%

Tabela 29 - Seletividade de produtos na isomerização do n-hexano a 500 °C

500 °C	Catalisador			
	BEA	Zn/BEA (TC)	Zn/BEA (2%)	Zn/BEA (8%)
Seletividade a produtos (%)				
3-metilpentano	43%	44%	40%	37%
2-metilpentano	56%	51%	60%	61%
2,3-Dimetilbutano	0%	4%	0%	0%
2,2-Dimetilbutano	1%	0%	0%	2%

As condições reacionais desfavoreceram termodinamicamente a formação do 2,2-Dimetilbutano e 2,3-Dimetilbutano. A reação de isomerização é uma reação de equilíbrio onde a temperaturas mais elevadas (acima de 250 °C) e alta velocidade espacial ($0,83 \text{ s}^{-1}$) favoreceram a formação do 2-metilpentano e 3-metilpentano (FAJULA, 1985; PUSPARATU *et al.*, 2012). Observou-se também que há uma variação na seletividade para formação dos compostos 2-metilpentano e 3-metilpentano com a força dos sítios ácidos (Figura 71 e Figura 72).

Figura 71 - Efeito da força dos sítios ácidos na seletividade de produtos na isomerização do n-hexano a 400 °C.

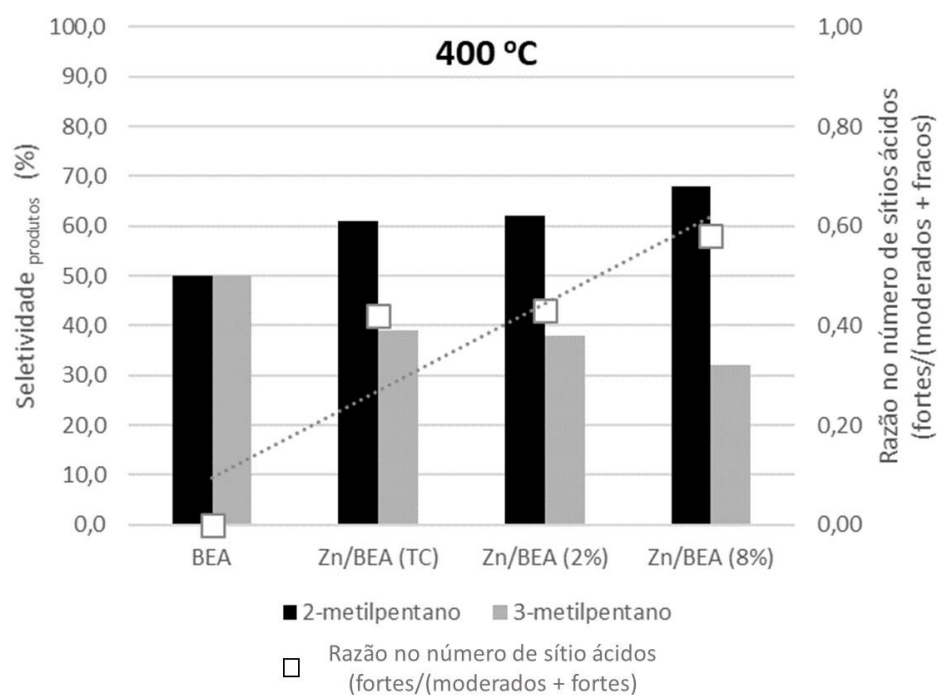
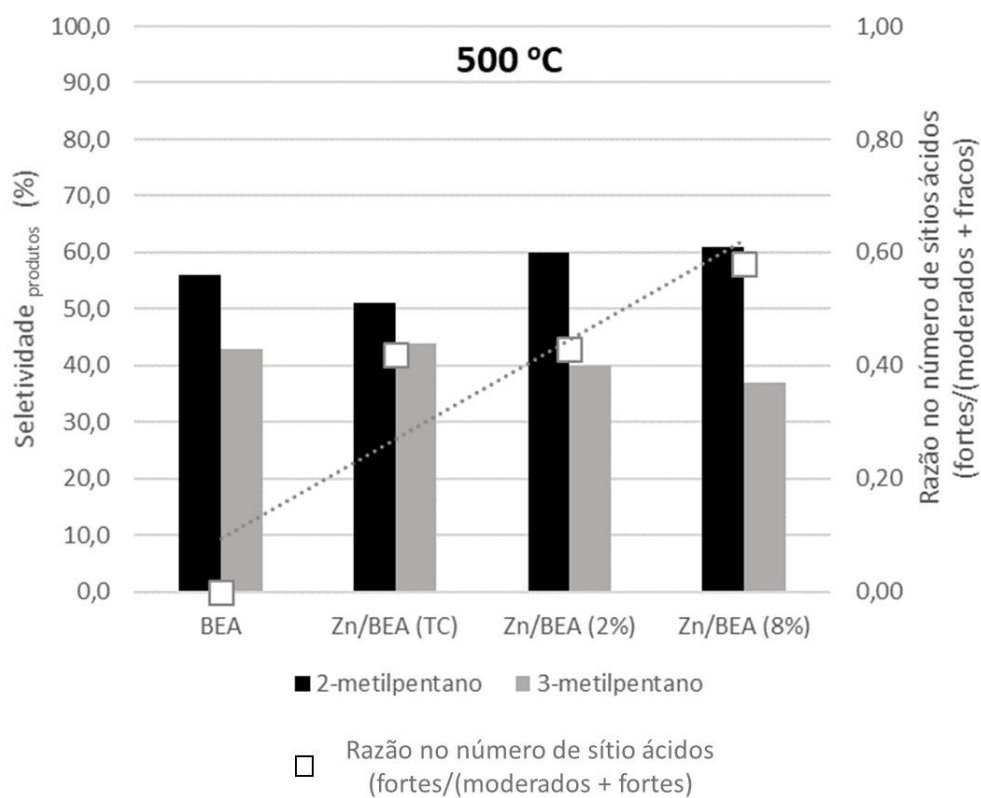


Figura 72 - Efeito da força dos sítios ácidos na seletividade de produtos na isomerização do n-hexano a 500 °C.



Um aumento na força dos sítios ácidos promoveu um aumento na seletividade para formação de 2-metilpentano em detrimento da formação do 3-metilpentano.

Segundo Chiang e Bhan, (2011), estudando o efeito dos sítios de Bronsted na hidroisomerização do n-hexano sobre zeólitas ácidas observaram que quanto maior a força e a densidade destes sítios na zeólita, maiores serão as taxas de reação e seletividade para formação do 2-metilpentano em relação ao 3-metilpentano.

No craqueamento de hexano, atribui-se a formação de espécies C₂, C₃ e C₄ a reações via mecanismos monomoleculares (BABITZ *et al.*, 1999; TRANCA *et al.*, 2015):



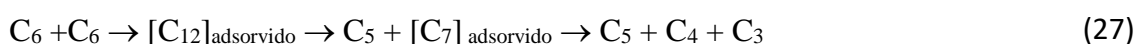
Os catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) foram seletivos para formação de compostos C₂, C₃ e C₄ no craqueamento do hexano (Tabela 30). Avaliando-se a seletividade para formação destes compostos, inferiu-se que a reação ocorreu de forma monomolecular devido a alta seletividade a compostos nesta faixa de número de carbonos

Tabela 30 - Seletividade para formação de produtos com compostos na faixa de números de carbono C₂+C₃+C₄ na reação de craqueamento de hexano

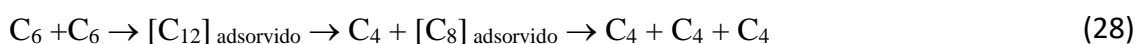
		Seletividade _{C₂+C₃+C₄} (%)	
		Temperatura (°C)	
CATALISADOR	BEA	400	500
	Zn/BEA (TC)	93%	83%
	Zn/BEA (2%)	90%	79%
	Zn/BEA (8%)	70%	80%
		93%	69%

No entanto, observou-se a formação de espécies C₁ e C₅ como produto da reação (APÊNDICE, Tabela AP. A 2 e Tabela AP. A 3). As formações destas espécies não são congruentes com o craqueamento via mecanismo monomolecular. Pode-se inferir que reações de craqueamento bimoleculares ocorram paralelamente as monomoleculares (equações (25 e (26).

Babitz *et al.* (1999) estudando mecanismos reacionais no craqueamento de n-hexano observaram que o craqueamento via mecanismo mono e bimoleculares ocorrem paralelamente sendo que o monomolecular é favorecido pelo aumento da força dos sítios ácidos de Bronsted da zeólita. Williams *et al.* (2000), utilizando uma zeólita HY a 400°C, observaram que houve uma mudança no mecanismo de monomolecular para bimolecular a medida que se aumentou a pressão parcial e o tempo de contato (ou conversão) do reagente. Abbot e Wojciechowski (1988) atribuíram a formação de espécies C₅ via reações bimoleculares da seguinte forma:

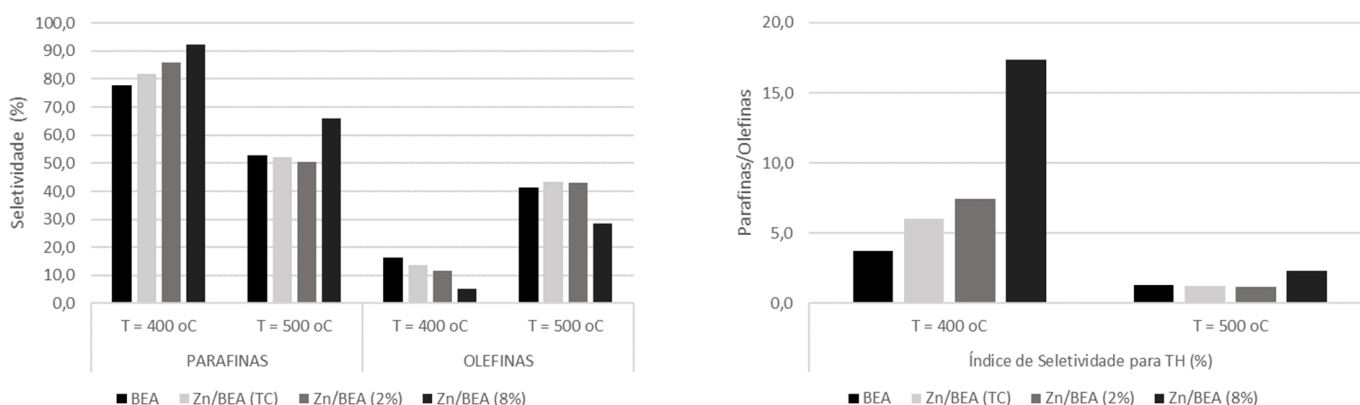


As demais espécies de C₄ foram propostas por Abbot e Wojciechowski (1988) pelo seguinte mecanismo bimolecular:



Estas moléculas formadas (C₁ a C₆) nos mecanismos mono ou bimoleculares, podem ser agrupadas como moléculas parafínicas, olefínicas, dienos ou acetilênicas em função do número de ligações π presentes nas moléculas formadas. Baseado nos estudos de To e Resasco (2015), e utilizando-se a equação (13), pôde-se estimar um índice de seletividade para transferência de hidrogênio avaliando-se a relação entre a seletividade para formação de compostos parafínicos e a formação de compostos olefínicos ($I_{TH} = \Sigma_{\text{parafina}}/\Sigma_{\text{olefinas}}$) (Figura 73).

Figura 73 - Seletividade para formação de parafinas e olefinas na conversão do n-hexano na solução tiofeno/hexano sobre os catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%), nas temperaturas de 400 e 500 °C e índice de seletividade para transferência de hidrogênio



Observou-se que, um aumento na temperatura reacional, promove uma diminuição na seletividade para transferência de hidrogênio. Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Lukyanov, Shtral e Khadzhiev *et al.* (1994) onde foi proposto que a transformações do n-hexano ocorre pelas seguintes etapas: craqueamento protolítico do n-hexano, transferência de hidrogênio entre n-hexano e olefinas leves, oligomerização e craqueamento de olefinas. Como a energia de ativação encontrada para a etapa de craqueamento protolítico (75,6 - 152,4 kJ/mol) foi menor que para a etapa de transferência de hidrogênio (4,1-8,9 kJ/mol), reações a temperaturas mais baixas (< 400 °C) favoreceram a seletividade para transferência de hidrogênio. A temperaturas mais elevadas (> 400 °C), a influência da seletividade para transferência de hidrogênio na transformação do hexano é menor sendo que não desempenha um papel apreciável no craqueamento de hexano.

Os catalisadores com sítios ácidos mais fortes (Tabela 21) apresentaram-se um maior índice de seletividade para transferência de hidrogênio (Figura 72). Estes resultados são encontrados nos catalisadores com maiores teores de zinco e com maior razão ZnO/Zn^{2+} (Tabela 16). Corroborando com os resultados encontrados por Wielers, Vaarkamp e Post (1991), pode-se inferir que a presença do zinco na superfície dos catalisadores aumentou a densidade de sítios ácidos vizinhos favorecendo a reação de transferência de hidrogênio entre olefinas formadas, produzindo parafinas, diolefinas, ciclo olefinas e coque.

4.2.2 Conversão do tiofeno

Os principais produtos obtidos da conversão do tiofeno são mostrados na Tabela AP. A 4 (APÊNDICE). A Tabela 31 mostra a seletividade de acordo com os produtos de reações de hidrogenação (H_2S e compostos hidrotiofênicos), craqueamento (mercaptanas, sulfetos e dissulfetos), alquilação (metil, etil e propil tiofênicos) e condensação (benzo e dibenzotiofenos e outros pesados).

Tabela 31 - Distribuição de produtos (em %) na reação de conversão do tiofeno nos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)

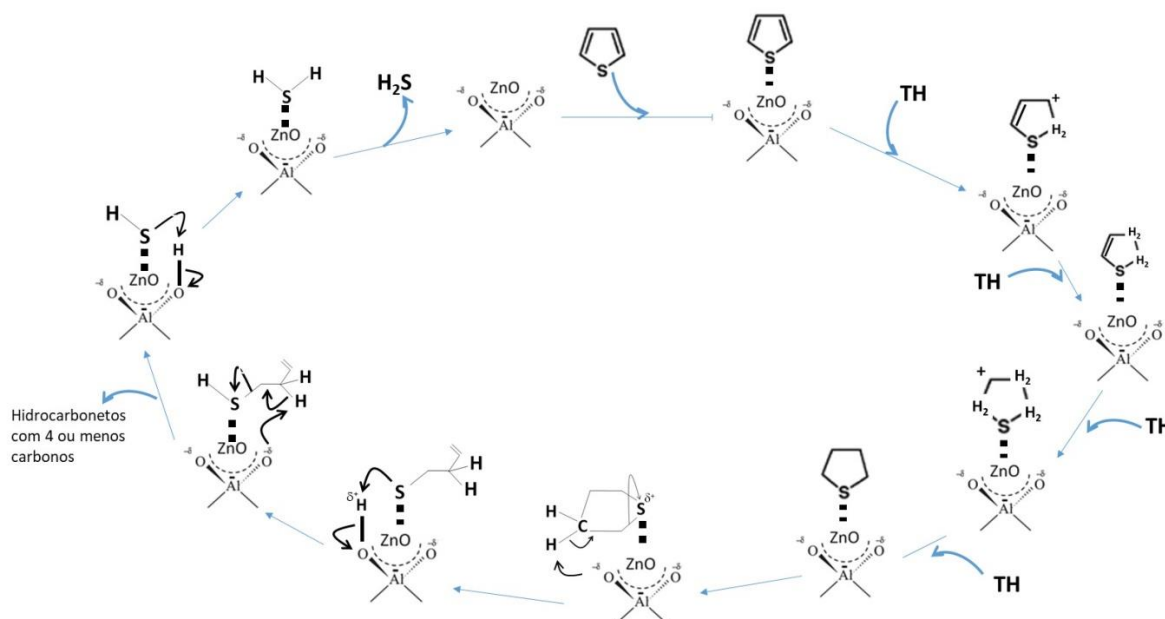
		Zeólita BEA		Zn/BEA (TC%)		Zn/BEA (2%)		Zn/BEA (8%)	
		400 °C	500 °C	400 °C	500 °C	400 °C	500 °C	400 °C	500 °C
Seletividade (%)	Hidrogenação	85,2	88,3	91,2	95,1	91,5	95,5	90,1	68,8
	Craqueamento	3,1	9,2	4,3	0,5	6,5	0,8	0,9	9,5
	Alquilação	10,6	2,1	3,2	3,0	1,6	3,4	8,1	20,9
	Condensação	1,0	0,5	1,3	1,4	0,4	0,2	1,0	0,8

O principal produto de reação do tiofeno foi o H₂S. O aumento da temperatura reacional promoveu a formação de produtos hidrogenados nos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC) e Zn/BEA (2%). Para o catalisador Zn/BEA (8%), o aumento da temperatura promoveu um aumento da formação de produtos alquilados e craqueados em detrimento da formação de produtos hidrogenados

Conforme detalhado no capítulo 2.8 Craqueamento catalítico do tiofeno), há diversos mecanismos reacionais propostos na literatura buscando elucidar a formação dos compostos observados na Tabela 31. Nesses, a reação de conversão catalítica do tiofeno pode ser explicada através da: i) adsorção e abertura do anel do tiofeno; ii) adsorção, abertura do anel e polimerização do tiofeno com outras moléculas; iii) hidrogenação e craqueamento do tiofeno; iv) alquilação, desalquilação e/ou ciclização de alquil-tiofeno; v) e dimerização do tiofeno (ZHENG *et al.*, 2009; HU *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2008; CORMA *et al.*, 2001; JAIMES, FERREIRA e de LASA, 2009). O mecanismo mais elucidativo de transformação de compostos de tiofeno em condições de craqueamento catalítico consiste na transformação sucessiva do anel tiofeno via transferência de hidrogênio em seus hidroderivados, que são então craqueados em sulfeto de hidrogênio e aos produtos obtidos neste trabalho (CORMA *et al.*, 2001; LAPPAS *et al.*, 2004; CAN *et al.*, 2007; MYRSTAD *et al.*, 1999; 2000; VALLA, LAPPAS e VASALOS, 2006; VALLA *et al.*, 2007; ZHENG *et al.*, 2009; HU *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2008).

A partir dos resultados apresentados na Tabela 31 e no mecanismo de transformação de compostos de tiofeno que envolva as reações de transferência de hidrogênio, um esquema reacional de transformação de compostos de tiofeno em condições de craqueamento catalítico é proposto e apresentado na Figura 74.

Figura 74 - Representação esquemática do craqueamento catalítico do tiofeno



Uma etapa importante desta proposta é a interação dos compostos organosulfurados com os sítios de Lewis do catalisador. Segundo Aponte e Lasa (2017), a adição de zinco aos catalisadores zeolíticos promove um aumento na quantidade de sítios de Lewis favorecendo a adsorção do tiofeno. Shan *et al.* (2002) estudando os mecanismos de craqueamento de compostos tiofênicos sobre a zeólita USY, Zn/Al₂O₃ (10% p/p), como aditivo na zeólita USY, verificaram que o Zn/Al₂O₃ forneceu os sítios ácidos de Lewis (ZnO) que adsorvem os compostos tiofênicos, enquanto a zeólita disponibilizava os sítios de Bronsted no craqueamento. Por transferência de hidrogênio, há a formação do hidrotiofeno que é facilmente reduzido a H₂S. Pode-se inferir que a presença do zinco nos catalisadores Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) aumentou a capacidade adsortiva dos compostos tiofênicos sobre os zeólita. Os resultados das medidas de acidez pelo teste α (Figura 60) e TPD-NH₃ (Figura 64) mostraram que a incorporação do zinco diminui o número de sítios de Bronsted, entretanto, aumentou a força dos sítios ácidos, favorecendo uma maior interação tiofeno-catalisador.

Na Tabela 32, avaliou-se o efeito da razão Zn/Al nos catalisadores obtidos a partir dos resultados do teor de zinco e alumínio nos catalisadores obtidos por FRX (Tabela 15 e Tabela 16) na seletividade a formação a H₂S na transformação do tiofeno (Tabela 31).

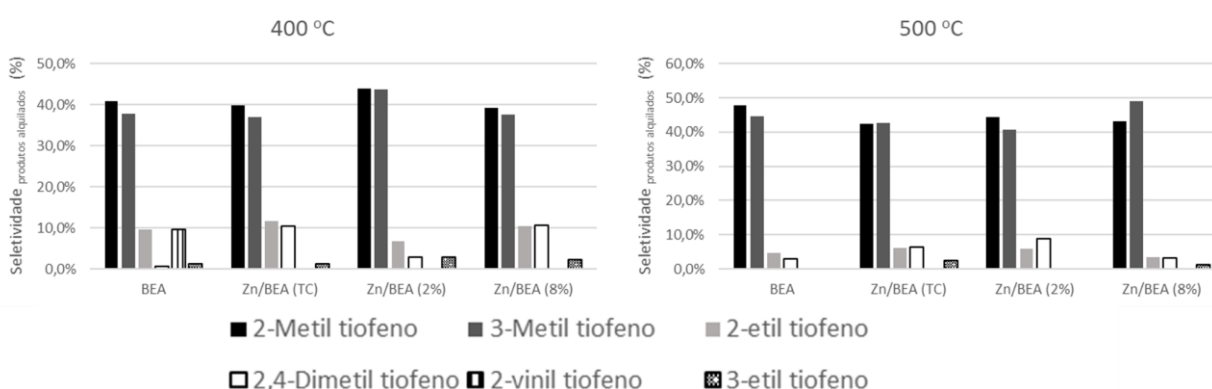
Tabela 32 - Efeito da relação Zn/Al com a Seletividade a H₂S (%)

Catalisador	Razão molar(mol/mol)		SeletividadeH ₂ S(%)	
	Zn/Al	ZnO/Zn ²⁺	400 °C	500 °C
BEA	0,0	0,00	85,2	88,3
Zn/BEA (TC)	0,2	0,01	91,2	95,1
Zn/BEA (2%)	0,2	0,32	91,5	95,5
Zn/BEA (8%)	0,7	0,43	90,1	68,8

A presença do zinco nos catalisadores Zn/BEA (TC%) e Zn/BEA (2%) promoveu um aumento na seletividade a H₂S. No entanto, o catalisador Zn/BEA (8%), com maior razão molar ZnO/Zn²⁺, apresentou resultados distinto dos demais catalisadores em relação a seletividade a H₂S. Pode-se inferir que o ZnO ou o excesso de sítios que adsorvem fortemente o tiofeno e outras espécies de enxofre, facilitaram reações paralelas de alquilação do tiofeno diminuindo a seletividade a formação de compostos hidrogenados.

Um excesso de ZnO (Tabela 16) nos catalisadores Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) promoveu um aumento na seletividade a formação de compostos alquilados (Tabela 31). Dos compostos alquilados formados, 90% deles são os isômeros do metil-tiofeno (2-metil-tiofeno e 3-metil-tiofeno), conforme apresentado na Figura 75.

Figura 75 - Seletividade para produtos de alquilação



Avaliando-se os resultados de seletividade na transformação do tiofeno entre os catalisadores onde há a presença de ZnO (Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%)), observou-se que:

- Quanto maior o teor de zinco incorporado por impregnação via úmida, maior a formação de ZnO (Tabela 16);
- A diferença na razão do número de sítios ácidos fortes/(moderados + fracos) é menor que 10% (Tabela 21);
- Quanto o maior o teor de ZnO, maior a formação de compostos alquilados (Tabela 31).

Os resultados destes catalisadores mostram que o excesso de zinco na forma ZnO não melhora a seletividade a formação de H₂S na transformação do tiofeno. Promovem a formação de alquil tiofenos O catalisador o Zn/BEA (8%), a 500 °C, foi o que apresentou uma maior seletividade a formação de compostos alquilados.

Em reações a temperaturas mais baixas (< 300 °C) e menores velocidades espaciais (0,02 s⁻¹), após a injeção do efluente no cromatografo, não foi observado a detecção de picos do tiofeno ou de quaisquer outros compostos sulfurados nos cromatogramas dos produtos. A partir da terceira injeção, observou-se a formação gradual dos picos cromatográficos referente aos produtos e reagentes não consumidos na reação. Atribui-se a ausência de picos nas primeiras injeções a adsorção do tiofeno ao catalisador, sem reagir, durante os primeiros minutos do teste catalítico. Quanto maior o teor de zinco sobre a zeólita, maior foi a quantidade de tiofeno adsorvido, para um mesmo tempo de reação. Fouts *et al.* (2017), estudando a interação química do ZnO mássico com o tiofeno, encontraram que a energia de ligação do tiofeno sobre espécies iônicas isoladas (Zn²⁺) foi de 0,63 eV enquanto que a energia de ligação do tiofeno sobre ZnO puro foi de 4,37 eV, ou seja, 7 vezes mais forte. Os mesmos propõem que a presença de ZnO em um catalisador favorecem a um aumento na adsorção de tiofeno.

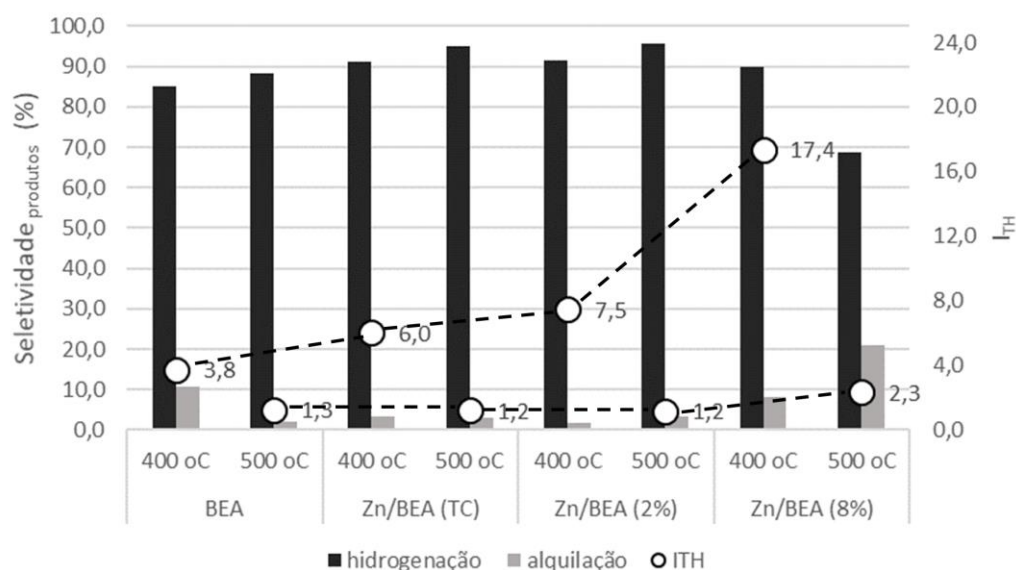
Gabrienko *et al.* (2017), modificando zeólita Beta com zinco observou a formação de óxido de zinco e cátions Zn²⁺ isolados. Em uma reação de alquilação, atribui-se que os cátions Zn²⁺ promoveram a alquilação do benzeno com o metano, enquanto que o ZnO não. Os cátions Zn²⁺ isolados proporcionaram a formação de espécies de zinco-metila que se transformaram ainda em espécies de zinco-metoxi sendo que este, é o intermediário chave para o desempenho da reação de alquilação. No entanto, a alquilação do tiofeno pode ocorrer através da adsorção competitiva de um tiofeno e uma olefina adsorvida nos sítios ácidos de Bronsted.

Jaimes, Ferreira e de Lasa (2009) avaliando diversas reações do tiofeno sobre zeólitas, propuseram que a reação de alquilação do tiofeno pode ocorrer entre uma molécula de tiofeno e uma olefina adsorvidas em sítios vizinhos, onde a olefina faria um ataque eletrofílico nas posições α e β na molécula de tiofeno formando uma espécie alquil tiofênica adsorvida. Além disso, a produção de alquil-tiofenos curtos (C_1 e C_2 tiofenos) inicialmente envolve a alquilação de tiofeno para produzir um tiofeno alquilado de cadeia longa, seguido de ataque de prótons em uma ligação sigma C-C na cadeia alquil, produzindo uma olefina e um alquil-tiofeno de cadeia curta ou uma parafina e um alcenil-tiofeno. Finalmente, a ciclização de um tiofeno alquilado de cadeia longa pode produzir benzotiofeno ou alquil-benzotiofenos.

Leflaive *et al.* (2002) estudando a origem dos diversos compostos sulfurados na carga do FCC, observaram que estes podem ser formados a partir do craqueamento dos compostos tiofênicos e seus derivados ou a partir da reação dos compostos olefínicos e diolefinicos com o H_2S presente na carga. Corma *et al.* (2001) e Jaimes, Badillo e Lasa (2011), estudando os mecanismos de remoção de enxofre durante o craqueamento catalítico, observaram que um aumento da presença de olefinas na carga de craqueamento de tiofeno favorece a adsorção da olefina em sítios vizinhos aos sítios adsorventes do tiofeno. Estes atribuíram que a formação de íons carbênios nas olefinas adsorvidas reagem com o tiofeno adsorvido formando espécies alquil-tiofênicas. Para as condições reacionais dos testes dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%), pode-se inferir que a fonte dos compostos olefínicos e diolefinicos foi o craqueamento do n-hexano em sítios de Bronsted vizinhos aos sítios adsorventes do tiofeno, o íon Zn^{2+} , já que a carga de tiofeno na linha foi de apenas 100 ppm.

Na Figura 76, é feita uma avaliação dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC), Zn/BEA (2%) e Zn/BEA (8%) na seletividade para produtos de alquilação (metil, etil e propil tiofênicos), hidrogenação (H_2S e compostos hidrotiofênicos) e índice de seletividade para transferência de hidrogênio no craqueamento do n-hexano (I_{TH}).

Figura 76 - Seletividade para produtos de alquilação (metil, etil e propil tiofênicos), hidrogenação (H_2S e compostos hidrotiofênicos) e índice de seletividade para transferência de hidrogênio (I_{TH})

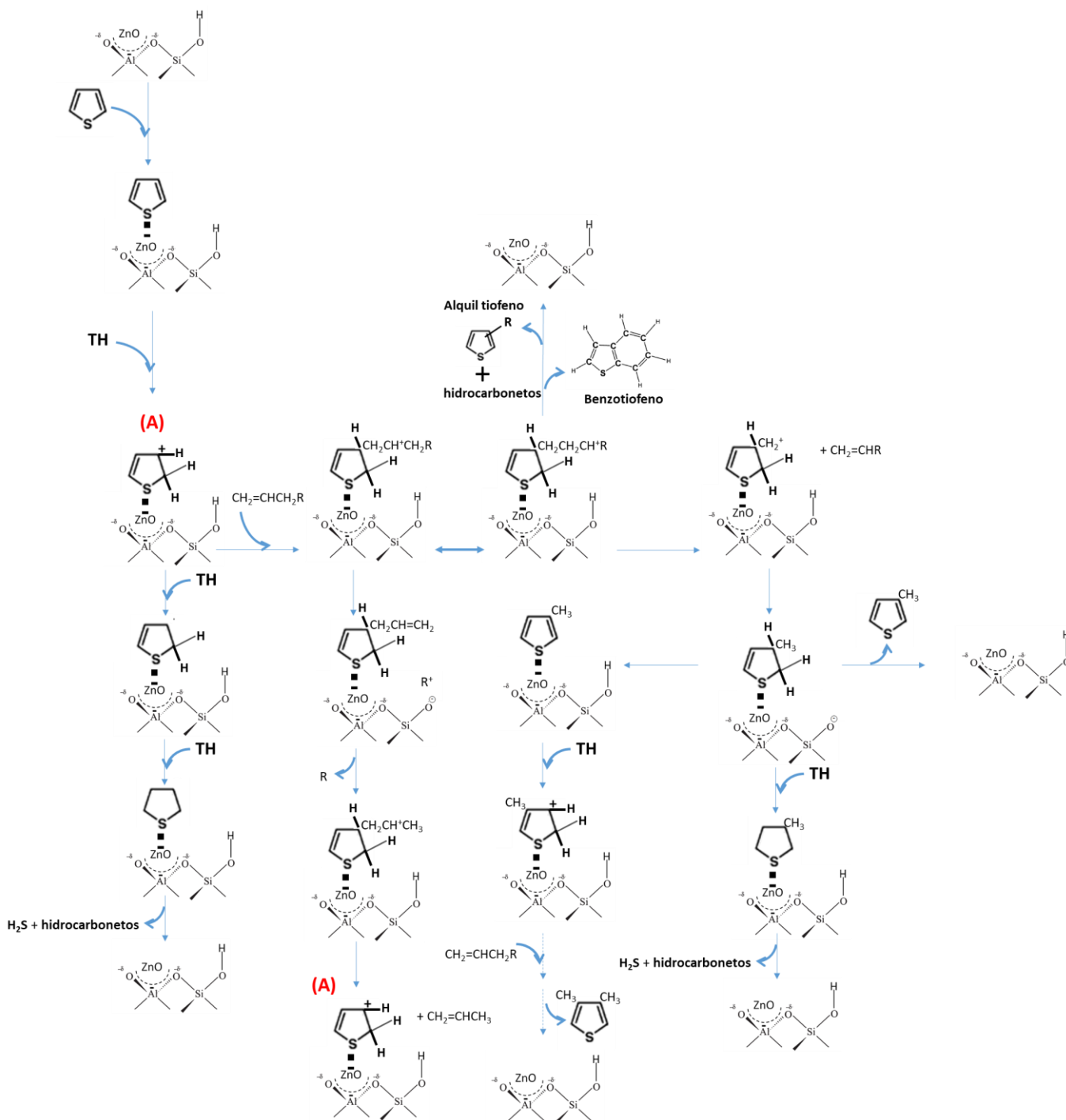


A reação de transferência de hidrogênio no craqueamento do hexano desempenha um papel importante na conversão do tiofeno a H_2S pois atribui-se a esta reação a fonte de hidrogênio para esta conversão. Sua avaliação através do índice de seletividade para a transferência de hidrogênio através da relação entre as parafinas e olefinas presentes no produto da reação do hexano ($I_{\text{TH}} = \Sigma_{\text{parafina}}/\Sigma_{\text{olefinas}}$) mostrou-se coerente na avaliação dos catalisadores BEA, Zn/BEA (TC) e Zn/BEA (2%). Quanto maior o índice, maior transferência de hidrogênio e maior seletividade para formação de H_2S . No entanto, esta relação não foi observada para o catalisador Zn/BEA (8%).

Estes resultados estão de acordo com os encontrados por Yu, Li e Iglesia (1999) que, estudando a dessulfurização do tiofeno via transferência de hidrogênio de alcanos nos catalisadores H-ZSM5, Zn/H-ZSM5 e Co/H-ZSM5, observaram que a presença dos íons Zn^{2+} e Co^{2+} nos catalisadores promoveram um aumento na seletividade para H_2S . Potapenko, Doronin e Sorokina (2012) estudando a seletividade para H_2S no craqueamento de 2-metiltiofeno em uma carga de undecano, observaram que um aumento na seletividade para reações de transferência de hidrogênio em vários catalisadores (REY, H-ZSM5, MgAl_2O_3 , Zn-ZSM5 e ZnHREY), aumentou o grau de conversão de 2-metiltiofeno e a seletividade para H_2S .

A partir dos resultados da distribuição de produtos da conversão do tiofeno (Tabela 31), da seletividade a formação de produtos alquilados (Figura 75) e baseados nos trabalhos de He (2002) e Jaimes, Ferreira e de Lasa (2009), um esquema reacional de alquilação e condensação de compostos tiofenicos é proposto onde a restituição dos sítios acontece através da dessorção dos compostos hidrogenados, craqueados, alquilados, condensados ou não reagidos (Figura 77).

Figura 77 - Representação esquemática da alquilação e condensação do tiofeno



Na transformação do tiofeno a H_2S , diversos fatores devem ser levados em conta como: força dos sítios ácidos, densidade dos sítios e proximidade dos sítios catalíticos. Em relação ao catalisador Zn/BEA (8%), este apresenta o maior número de sítios ácidos fortes e o maior teor de zinco entre os catalisadores preparados, favorecendo a proximidade dos sítios catalíticos. Assim, pode-se inferir que no catalisador Zn/BEA (8%) as olefinas formadas na conversão do hexano reajam com o tiofeno adsorvido no sítio de zinco formando os alquil-tiofenos, diminuindo a formação de H_2S .

Os catalisadores Zn/BEA (TC) e Zn/BEA (2%) foram os mais seletivos a formação de H_2S . Com uma relação Zn/Al igual a 0,2 (Tabela 15), um teor $\approx 1,2$ mmol de Zn^{2+} superfície por grama de catalisador (Tabela 16), estes catalisadores promoveram uma seletividade a transferência de hidrogênio no craqueamento do n-hexano suficientes para transformação do tiofeno a H_2S sem um aumento na formação de produtos alquilados e condensados.

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÃO

A zeólita Beta, modificada com zinco, mostrou-se um promissor aditivo aos catalisadores de FCC devido a sua boa atividade no craqueamento dos compostos parafínicos e sulfurados.

A incorporação, secagem e calcinação levam a formação de diferentes espécies de zinco na superfície da zeólita (ZnO e Zn^{2+}), dependendo do método de preparação. Na troca catiônica há a formação predominante de Zn^{2+} e, na impregnação além formação de Zn^{2+} , quanto maior teor de zinco incorporado maior a formação de ZnO.

A adição de zinco à zeólita Beta promoveu modificações na natureza e força dos sítios ácidos na superfície. Quanto à natureza, um aumento no teor de Zn^{2+} diminuiu o número de sítios de Bronsted. Quanto a força dos sítios ácidos, um aumento na razão ZnO/ Zn^{2+} na superfície do catalisador, promoveu um aumento no número de sítios ácidos moderados e fortes.

O teste catalítico de bancada mostrou-se confiável e flexível para o estudo de diversas reações (craqueamento, isomerização, alquilação e hidrogenação) e caracterização química de compostos organosulfurados, dispondo de segurança operacional e validação analítica, que ajudará no desenvolvimento regional e nacional de novos processos e catalisadores de dessulfurização.

A seletividade para reações de transferência de hidrogênio na conversão catalítica do n-hexano, e a capacidade desidrogenante e adsortiva do zinco apresentam-se como propriedades catalíticas importantes para dessulfurização de combustíveis.

Os catalisadores preparados promoveram conversão do hexano, A seletividade para formação de compostos craqueados aumentou com o aumento da temperatura de 400 °C para 500 °C. Os catalisadores com maior relação Zn/Al foram mais seletivos a formação de espécies insaturadas e uma maior transferência de hidrogênio.

Na conversão do tiofeno, o principal produto foi o H_2S . O aumento na temperatura reacional aumentou a seletividade aos produtos hidrogenados. Quanto maior a razão de ZnO/ Zn^{2+} nos catalisadores maior foi a formação de produtos indesejáveis de alquilação, em detrimento da

formação de H₂S. Os catalisadores mais seletivos para formação de H₂S foram Zn/BEA (TC) e o Zn/BEA (2%), a 500 oC, com seletividade de 95%.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o efeito do ZnO no craqueamento de tiofeno:
 - Preparar por métodos sol-gel catalisadores contendo apenas ZnO suportados em zeólita Beta;
 - Estudar misturas mecânicas de ZnO puro com zeólita Beta;
- Estudar testes catalíticos em condições mais próximas do FCC:
 - Preparar misturas mecânicas com os catalisadores preparados e a zeólita Y, testando no craqueamento de tiofeno;
 - Desativar os catalisadores preparados com vapor a alta temperatura e verificar a atividade no craqueamento de tiofeno;
 - Testar os catalisadores a temperaturas acima de 550 °C;
- Otimizar o teste catalítico para diferentes condições reacionais:
 - Utilizar soluções com diferentes concentrações de enxofre avaliando-se o efeito do teor de sulfurados na atividade dos catalisadores;
 - Utilizar diferentes moléculas sondas sulfuradas (metil, etil e propil tiofeno, benzotiofeno, metil e etil benzotiofeno) no craqueamento de ciclohexano, heptano e octano.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- ABBOT, J., WOJCIECHOWSKI, B. W., **Hydrogen Transfer Reactions in the Catalytic Cracking of Paraffins**, Journal of Catalysis Volume 107 (1987) 451–462
- _____, **Catalytic Reactions of n-hexane on HY Zeolite**, The Canadian Journal of Chemical Engineering Volume 66, (1988) 825-830
- ANP- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, **Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis: 2017**, Rio de Janeiro, 2018
- APONTE, Y., DJAOUADI, D., DE LASA, H., **Selective adsorption of thiophene using a HIPZD additive in FCC**, Fuel 128 (2014) 71–87
- APONTE, Y., CHE-GALICIA, G., DE LASA, H., **A fluidizable Zn-offretite for selective thiophenic species adsorption. Additive performance under FCC conditions**, Fuel 186 (2016) 222-234
- APONTE, Y. LASA, H., **The Effect of Zn on Offretite Zeolite Properties. Acidic Characterizations and NH₃ TPD Desorption Models**, Industrial & Engineering Chemistry Research Volume 56 (2017) 1948–1960
- ATES, A., HARDACRE, C., **The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments**, Journal of Colloid and Interface Science 372 (2012) 130–140
- BABICH, I.V., MOULIJN, J.A., **Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review**, Fuel 82 (2003) 607–631
- BABITZ, S.M., WILLIAMS, B.A., MILLER, J.T., SNURR, R.Q., HAAG, W.O., KUNG, H.H., **Monomolecular cracking of n-hexane on Y, MOR, and ZSM-5 zeolites**, Applied Catalysis A: General 179 (1999) 71-86
- BHATTACHARYA, D., TAMBE, S. S., SIVASANKER, S., **The influence of reaction temperature on the cracking mechanism of n-hexane over H-ZSM-48**, Applied Catalysis A: General 154, Issues 1–2 (1997) 139-153
- BAJIA, S. C., SINGH, R. J., BAJIA, B., KUMAR, S., **Determination of sulfur content in petroleum products – an overview**, Journal of Sulfur Chemistry (2017) v. 38, n. 4, p. 450-464
- BÁRCIA, P. S., SILVA, J. A. C., RODRIGUES, A. E., **Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite**, Microporous and Mesoporous Materials ,79 (2005) 145–163
- BENAZZI, E., CHAPUS, TH., CHERON, T., CAUFFRIEZ, H., MARCILLY, CH., **Relationship between zeolite structure and hydrogen-transfer reactions in naphthenes and paraffins cracking**, Studies in Surface Science and Catalysis Volume 84 (1994) 1663-1669
- BENTAHAR, N., KHELASSI, S., ABDELRAZEK, F. M., **Production of clean gasoline from the condensate**, Egyptian Journal of Petroleum 22 (2013) 345–350
- BHANDARI, V. M., KO, C. H., PARK, J. G., HAN, S.; CHO, S., KIM, J., **Desulfurization of diesel using ion-exchanged zeolites**, Chemical Engineering Science 61 (2006) 2599 – 2608

BISCARDI, J. A., MEITZNER, G. D., IGLESIA, E., **Structure and Density of Active Zn Species in Zn/H-ZSM5 Propane Aromatization Catalysts**, Journal of Catalysis Volume 179 (1998) 192-202

BOITA, T., MOREAU, M., RICHARD, F., PÉROT, G., **Transformation of thiophenic compounds over acidic zeolites**, Applied Catalysis A: General 305 (2006) 90-101

BONETTO, L., CAMBOR, M. A., CORMA M.A., PEREZ-PARIENTE, J., **Optimization of zeolite- β in cracking catalysts influence of crystallite size**, Applied Catalysis A: General Volume 82, Issue 1-2 (1992) 37-50

BRASIL, Tribunal de Contas da União, **Relatório de Levantamento do ACÓRDÃO Nº 1616/2013, Apenso: TC-004.872/2013-4**, 26 de junho de 2013, Levantamento de Auditoria acerca da indústria do petróleo, do gás natural e dos biocombustíveis, Diário Oficial da União (DOU), Seção 1, Pág. 96, de 01 de Julho de 2013

_____, Ministério de Estado da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, **Portaria n. 75, de 05 de março de 2015 a**, Fixa o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina, <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=281775>, ACESSADO: 22 de agosto de 2017

_____, Conselho Interministerial do Açúcar e do Álcool – CIMA, **Resolução n. 01, de 04 de março de 2015 b**, Recomenda o percentual obrigatório de adição de etanol anidro combustível à gasolina, <https://www.legisweb.com.br/legislacao/?id=281774>, ACESSADO: 22 de agosto de 2017

CALDEIRA, V. P. da S., **Síntese e caracterização de zeólita beta hierarquizada e materiais híbridos micro-mesoporosos aplicados no craqueamento de PEAD.**, Tese (Doutorado) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013

CAMBLO, M. A., CORMA, A., VALENCIA, S., **Characterization of nanocrystalline zeolite Beta**, Microporous and Mesoporous Materials 25 (1998) 59-74

CAMPANATI, M., FORNASARI, G., VACCARI, A., **Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts**, Catalysis Today 77 (2003) 299-314

CARVALHO, F. I. M., FILHO, H. A. D., **Estudo da qualidade da gasolina tipo A e sua composição química empregando análise de componentes principais**, Química Nova Volume 37, no 1 (2014) 33-38

CARVALHO, K. T. G.; URQUIETA-GONZALEZ, E. A. **Microporous-mesoporous ZSM-12 zeolites: Synthesis by using a soft template and textural, acid and catalytic properties**, Catalysis Today 243 (2015) 92-102

CERQUEIRA, H.S., CAEIRO, G., COSTA, L., RIBEIRO, F. R., **Deactivation of FCC catalysts**, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 292 (2008) 1-13

CHEN, N. Y., DEGNAN JR., T. F., SMITH, C. M., **Molecular Transport and Reaction in Zeolites. Design and Application of Shape Selective Catalysis**, John Wiley & Sons, Canada, 1994

CHEN, D., SHARMA, S., CARDONA-MARTÍNEZ, N., DUMESIC, J.A., BELL, V.A., HODGE, G.D., MADON, R.J., **Acidity studies of fluid catalytic cracking catalysts by microcalorimetry and infrared spectroscopy**, Journal of Catalysis Volume 136, Issue 2 (1992) 392-402

CHENG, W. C., KIM, G., PETERS, A. W., ZHAO, X., RAJAGOPALAN, K., ZIEBARTH, M. S., PEREIRA, C. J., **Environmental fluid catalytic cracking technology**, Catalysis Reviews Science and Engineering 40 (1998) 39-79

- CHIANG, H., BHAN, A., **Catalytic consequences of hydroxyl group location on the kinetics of n-hexane hydroisomerization over acidic zeolites**, *Journal of Catalysis* 283 (2011) 98–107
- CHICA, A., STROHMAIER, K.G., IGLESIA, E., **Adsorption, desorption and conversion of thiophene on H-ZSM5**, *Langmuir* 20 (2004) 10982–10991.
- CLOUGH, M., POPE, J. C., LIN, L. T. X., KOMVOKIS, V., PAN, S. S., YILMAZ, B., **Nanoporous materials forge a path forward to enable sustainable growth: Technology advancements in fluid catalytic cracking**, *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 254, p. 45-58, 2017.
- CORMA, A., **State of the art and future challenges of zeolites as catalysts**, *Journal of Catalysis*, 216 (2003) 298-312
- CORMA, A., MARTÍNEZ, C., KETLEY, G., BLAIR, G., **On the mechanism of sulfur removal during catalytic cracking**, *Applied Catalysis A: General* 208 (2001) 135-152
- CORMA, A., MIGUEL, P.J., ORCHILLES, A.V., **Kinetics of the Catalytic Cracking of Paraffins at Very Short Times on Stream**, *Journal of Catalysis* Volume 145, Issue 1, (1994) 58-64
- CORMA, A., SAUVANAUD, L., **FCC testing at bench scale: New units, new processes, new feeds**, *Catalysis Today* 218-219 (2013) 107-114
- CORMA, A., ORCHILLÉS, A.V., **Current views on the mechanism of catalytic cracking**, *Microporous and Mesoporous Materials* 35–36 (2000) 21–30
- CUMMING, K. A., WOJCIECHOWSKI, B. W., **Hydrogen Transfer, Coke Formation, and Catalyst Decay and Their Role in the Chain Mechanism of Catalytic Cracking**, *Catalysis Reviews* Volume 38, Issue 1 (1996) 101-157
- DALLMANN, T., FAÇANHA, C., **International comparison of brazilian regulatory standards for light-duty vehicle emissions**, *International Council on Clean Transportation*, Washington DC, USA, 2017
- DATABASE OF ZEOLITE STRUCTURES, Disponível: **Building scheme for *BEA and BEC**, <http://www.iza-structure.org/databases/>, ACESSADO: 30 de maio de 2017
- DEROUANE, E.G., VÉDRINE, J.C., PINTO, R. R., BORGES, P.M., COSTA, L., LEMOS, M.A.N.D.A., LEMOS, F., RIBEIRO, F. R., **The Acidity of Zeolites: Concepts, Measurements and Relation to Catalysis: A Review on Experimental and Theoretical Methods for the Study of Zeolite Acidity**, *Catalysis Reviews Science and Engineering* 55, issue 4 (2013) 454-515
- DUPAIN, X., ROGIER, L.J., GAMAS, E.D., MAKKEE, M., MOULIJN, J.A., **Cracking behavior of organic sulfur compounds under realistic FCC conditions in a microriser reactor**, *Applied Catalysis A: General* 238 (2003) 223–238
- ERTL, G., KNÖZINGER, H., WEITKAMP, J., **Handbook of Heterogeneous Catalysis**, 2ª edição, Weinheim: Wiley – VCH, (2008)
- FAHIM, M. A., AL-SAHHAF, T. A., ELKILIANI, A. S., **Introdução ao refino de Petróleo**, Elsevier, Rio de Janeiro, (2012)
- FAJULA, F., **Mechanisms of the acid-catalyzed isomerization of paraffins**, *Studies in Surface Science and Catalysis* 20 (1985) 361-369

- FARNETH, W. E., GORTE, R. J., **Methods for Characterizing Zeolite Acidity**, Chemical Reviews 95, issue 3 (1995) 615-635
- FERREIRA, S. L. C., **Introdução às técnicas de planejamento de experimentos**, Vento Leste, Salvador, (2015)
- FOUTS, J. A., FOWLER, B., SHILLER, P.J., DOLL, G.L., **Chemical interactions of thiophene with ZnO and Al-doped ZnO thin films**, Surface & Coatings Technology volume 314 (2017) 55-66
- GABRIENKO, A. A., ARZUMANOV, S. S., TOKTAREV, A. V., DANILOVA, I. G., PROSVIRIN, I. P., KRIVENTSOV, V. V., ZAIKOVSKII, V. I., FREUDE, D., STEPANOV, A. G., **Different Efficiency of Zn²⁺ and ZnO Species for Methane Activation on Zn-Modified Zeolite**, ACS Catalysis Volume 7, Issue 3 (2017) 1818-1830
- GARBOWSKI, D., MIRODATOS, C., **Investigation of Structural Charge Transfer in Zeolites by Ultraviolet Spectroscopy**, The Journal of Physical Chemistry 86 (1982) 97-102
- GATES, B., **Catalytic Chemistry**, John Wiley&Sons, Nova Iorque, (1992)
- GOLDEMBERG, J., SCHAEFFER, R., SZKLO, A., LUCCHESI, R., **Oil and natural gas prospects in South America: Can the petroleum industry pave the way for renewables in Brazil?**, Energy Policy 64 (2014) 58-70
- GILBERT, W. R., **Formation of thiophenic species in FCC gasoline from H₂S generating sulfur sources in FCC conditions**, Fuel Volume 121 (2014) 65-71
- GONG, Y. J., DOU, T., KANG S. J., LI, Q., HU, Y. F., **Deep desulfurization of gasoline using ion-exchange zeolites: Cu(I)- and Ag(I)-beta**, Fuel Processing Technology Volume 90, Issue 1 (2009) 122-129
- GRECCO, S. T. F., RANGEL, M. C. R., URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A., **Zeólitas hierarquicamente estruturadas**, Química Nova Volume 36, nº 1 (2013) 131-142-3942
- GUISNET, M., PINARD, L., **Characterization of acid-base catalysts through model reactions**, Catalysis Reviews Science and Engineering 60, issue 3 (2018) 337-436
- GUPTA, A. K., IBRAHIM, S., SHOAIABI, A. AL, **Advances in sulfur chemistry for treatment of acid gases**, Progress in Energy and Combustion Science 54 (2016) 65-92
- GUPTA, H. N., **Fundamentals of Internal Combustion Engines**, PHI Learning, ,2013
- GVOZDIĆ, V., TOMIŠIĆ, V., BUTORAC, V., SIMEON, V., **Association of Nitrate Ion with Metal Cations in Aqueous Solution: a UV-Vis Spectrometric and Factor-Analytical Study**, CROATICA CHEMICA ACTA Volume 82, Issue 2 (2009) 553-559
- HADJIIVANOV, K., **Identification and Characterization of Surface Hydroxyl Groups by Infrared Spectroscopy**, Advances in Catalysis, Volume 57 (2014) 99-318
- HE, M. Y., **The development of catalytic cracking catalysts: acidic property related catalytic performance**, Catalysis Today 73 (2002) 49-55
- JAIMES, L. , FERREIRA, M. L., DE LASA, H., **Thiophene conversion under mild conditions over a ZSM-5 catalyst**, Chemical Engineering Science Volume 64, Issue 11 (2009) 2539-2561

JAIMES, L., BADILLO, M., DE LASA, H., **FCC gasoline desulfurization using a ZSM-5 catalyst** **Interactive effects of sulfur containing species and gasoline components**, *Fuel* 90 (2011) 2016–2025

JIA, C., BEAUNIER, P., MASSIANI, P., **Comparison of conventional and solid-state ion exchange procedures for the incorporation of lanthanum in H-beta zeolite**, *Microporous and Mesoporous Materials* 24 (1998) 69–82

JIANG, M., NG, F. T. T., **Adsorption of benzothiophene on Y zeolites investigated by infrared spectroscopy and flow calorimetry**, *Catalysis Today* 116 (2006) 530–536

JIMÉNEZ-GARCÍA, G., AGUILAR-LÓPEZ, R., MAYA-YESCAS, R., **The fluidized-bed catalytic cracking unit building its future environment**, *Fuel* 90 (2011) 3531–3541

JOLLY, S., SAUSSEY, J., BETTAHAR, M.M., LAVALLEY, J.C., BENAZZI, E., **Reaction mechanisms and kinetics in the n-hexane cracking over zeolites**, *Applied Catalysis A: General* Volume 156, Issue 1, (1997) 71-96

JONES, C. J., **A química dos elementos dos blocos d e f**, 1ª edição, Bookman Companhia Ed., Porto Alegre, (2002)

KALE, G. R., KULKARNI, B. D., **An alternative process for gasoline fuel processors**, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 2118-2127

KANAI, J., KAWATA, N., **Aromatization of N-Hexane over ZnO/H-ZSM-5**, *Journal of Catalysis* 114 (1988) 284-290

KARTHIKEYANI, A.V., ANANTHARAMAN, N., PRABHU, K.M., KUMARESAN, L., PULIKOTTIL, C. A., RAMAKUMAR, S.S.V., **In situ FCC gasoline sulfur reduction using spinel based additives**, *international journal of hydrogen energy*, in press (2017), <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.006>, ACESSADO: 24 de agosto de 2017

KAZANSKY, V.B. in: OHLMANN, G., PFEIFER, H., FRICKE, R., **Catalysis and Adsorption by Zeolites**, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, (1991) 117–131

KAMARUDIN, N. H. N., JALIL, A. A., TRIWAHYONO, S., MUKTI, R. R., AZIZ, M. A. A., SETIABUDI, H. D., MUHID, M. N. M., HAMDAN, H., **Interaction of Zn²⁺ with extraframework aluminum in HBEA zeolite and its role in enhancing n-pentane isomerization**, *Applied Catalysis A: General* Volume 431– 432 (2012) 104– 112

KARAKHANOV, E. A., GLOTOV, A. P., NIKIFOROVA, A. G., VUTOLKINA, A. V., IVANOV, A. O., KARDASHEV, S. V., MAKSIMOV, A. L., LYSENKO, S. V., **Catalytic cracking additives based on mesoporous MCM-41 for sulfur removal**, *Fuel Processing Technology* 153 (2016) 50–57

KATKAR, S. S., MOHITE, P. H., GADEKAR, L. S., VIDHATE, K. N., LANDE, M. K., **ZnO-beta zeolite: As an effective and eco-friendly heterogeneous catalyst for the synthesis of benzothiazole derivatives**, *Chinese Chemical Letters* 21 (2010) 421–425

KING, D. L., LI, L., **Removal of sulfur components from low sulfur gasoline using copper exchanged zeolite Y at ambient temperature**, *Catalysis Today* 116 (2006) 526–529

KINGER, G., LUGSTEIN, A., SWAGERA, R., EBEL, M., JENTYS, A., VINEK, H., **Comparison of impregnation, liquid- and solid-state ion exchange procedures for the incorporation of nickel in HMFI, HMOR and HBEA Activity and selectivity in n-nonane hydroconversion**, *Microporous and Mesoporous Materials* 39 (2000) 307-317

- KNOTT, B. C., NIMLOS, C. T., ROBICHAUD, D. J., NIMLOS, M. R., KIM, S., GOUNDER, R., **Consideration of the Aluminum Distribution in Zeolites in Theoretical and Experimental Catalysis Research**, ACS Catalysis 8 (2018) 770–784
- KOMATSU, T., ISHIHARA, H., FUKUI, Y., YASHIMA, T., **Selective formation of alkenes through the cracking of n-heptane on Ca²⁺-exchanged ferrierite**, Applied Catalysis A: General 214, Issue 1 (2001) 103–109
- KOTREL, S.; LUNSFORD, J.H.; KNÖZINGER, H., **Characterizing Zeolite Acidity by Spectroscopic and Catalytic Means: A Comparison**, The Journal of Physical Chemistry B 105, issue 18 (2001) 3917-3921
- KUMAR, H., RANI, R., **Structural and Optical Characterization of ZnO Nanoparticles Synthesized by Microemulsion Route**, International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy Volume 14 (2013) 26–36
- LAPPAS, A. A., IATRIDIS, D. K., PAPAPETROU, M. C., KOPALIDOU, E. P., VASALOS, I. A., **Feedstock and catalyst effects in fluid catalytic cracking – Comparative yields in bench scale and pilot plant reactors**, Chemical Engineering Journal 278 (2015) 140-149
- LEE, K. X., VALLA, J. A., **Investigation of metal-exchanged mesoporous Y zeolites for the adsorptive desulfurization of liquid fuels**, Applied Catalysis B: Environmental Volume 201 (2017) 359–369
- LEFLAIVE, P., LEMBERTON, J. L., PÉROT, MIRGAIN, C., CARRIAT, J. Y., COLIN, J. M., **On the origin of sulfur impurities in fluid catalytic cracking gasoline - Reactivity of thiophene derivatives and of their possible precursors under FCC conditions**, Applied Catalysis A: General, 227 (2002) 201-215
- LI, B., GUO, W., YUAN, S., HU, J., WANG, J., JIAO, H., **A theoretical investigation into the thiophene-cracking mechanism over pure Brønsted acidic zeolites**, Journal of Catalysis 253 (2008) 212–220
- LIANG, M., KANG, W., XIE, K., **Comparison of reduction behavior of Fe₂O₃, ZnO and ZnFe₂O₄ by TPR technique**, Journal of Natural Gas Chemistry Volume 18, (2009) 110–113
- LIMPO, J. L., LUIS, A., **Solubility of zinc chloride in ammoniacal ammonium chloride solutions**, Hydrometallurgy 32, issue 2 (1993) 247–260
- LIU, H., BAO, S., CAI, Z., XU, T., LI, N., WANG, L., CHEN, H., LU, W., CHEN, W., **A novel method for ultra-deep desulfurization of liquid fuels at room temperature**, Chemical Engineering Journal 317 (2017) 1092–1098
- LOBO, R., **Introduction to the Structural Chemistry of Zeolites, Handbook of Zeolite Science and Technology**, John Wiley&Sons, Nova Iorque (2003)
- LUKYANOV, D.B., **A Test Method for Quantitative Characterization of Zeolite Hydrogen Transfer Activity**, Journal of Catalysis Volume 145, Issue 1 (1994) 54-57
- LUKYANOV, D. B., SHTRAL, V. I., KHADZHIEV, S. N., **A kinetic model for the hexane cracking reaction over H-ZSM-5**, Journal of Catalysis Volume 146, Issue 1, (1994) 87-92
- LUNA, F., SCHCHARDT, U., **Modificação de zeólitas para uso em catálise**, Química Nova, 24, 6 (2001), 885-892

MA, X., SUN, L., SONG, C., **A new approach to deep desulfurization of gasoline, diesel fuel and jet fuel by selective adsorption for ultra-clean fuels and for fuel cell applications**, *Catalysis Today* 77 (2002) 107–116

MALAMIS, S., KATSOU, E., **A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms**, *Journal of Hazardous Materials* Volume 252–253 (2013) 428–461

MALVESTI, A. L., MIGNONI, M. L., SCHERER, R. P., PENHA, PERGHER, F. G., S. B. C., **Estudos da adsorção de compostos sulfurados empregando zeólitas contendo zinco**, *Química Nova* volume 32, nº 6 (2009) 1491-1494

MAO, X., SUN, Y., PEI, S., **A theoretical investigation into thiophenic derivative cracking mechanism over acidic and cation-exchanged beta zeolites**, *Computational and Theoretical Chemistry* 1074 (2015) 112–124

MARTENS, J.A., JACOBS, P.A., **Introduction to acid catalysis with zeolites in hydrocarbon reactions**, *Studies in Surface Science and Catalysis* Volume 137, Capítulo 14 (2001) 633–671

MARTINEZ, C.; CORMA, A., **Inorganic molecular sieves: Preparation, modification and industrial application in catalytic processes**, *Coordination Chemistry Reviews* 255 (2011) 1558–1580

MEUSINGER, J., CORMA, A., **Influence of Zeolite Composition and Structure on Hydrogen Transfer Reactions from Hydrocarbons and from Hydrogen**, *Journal of Catalysis* Volume 159 (1996) 353–360

MILLER, J. N., MILLER, J. C., **Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry**, Pearson, Harlow, 2010

MILLINI, R., **Zeolites in refining and petrochemistry, Zeolites and Ordered porous solids: fundamentals and applications**, *Universitat Politecnic de Valencia* (2011) 211-245

MME/EPE - Ministério de Minas e Energia / Empresa de Pesquisa Energética, **Plano Decenal de Expansão de Energia 2026**, Brasília, 2017

MONTEIRO, R. M., AMBROZIN, A. R. P., LIÃO, L. M., BOFFO, E. F., TAVARES, L.A., FERREIRA, M. C., FERREIRA, A. G., **Study of Brazilian Gasoline Quality Using Hydrogen Nuclear Magnetic Resonance (¹H NMR) Spectroscopy and Chemometrics**, *Energy & Fuels* 23 (2009) 272–279

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K., **Desafios da acidez na catálise em estado sólido**, *Química Nova*, Volume 32, Issue 2 (2009) 538-542

MOTA, C. J. A., **Íons carbônio**, *QUÍMICA NOVA* Volume 23, Issue 3 (2000) 338-345

MYRSTAD, T., ENGAN, H., SELJESTOKKEN, B., RYTTER, E., **Sulfur reduction of fluid catalytic cracking (FCC) naphtha by an in situ Zn/Mg(Al)O FCC additive**, *Applied Catalysis A: General* Volume 187, Issue 2, (1999) 207–212

NEWSAM, J. M., TREACY, M. M. J., KOETSIER, W. T., DE GRUYTER, C. B., **Structural Characterization of Zeolite Beta**, *Proceedings of The Royal Society A*, 420 (1988), 375-405

- PAIVA, D. L., LAMPMAN, G. M., KRIZ, G. S., VYVYAN, J. R., **Introdução à Espectroscopia**, 5ª edição, Brooks/Cole, Cengage Learning, Belmont, (2016)
- PAYRA, P., DUTTA, P. K., **Zeolites: A Primer, Handbook of Zeolite Science and Technology**, John Wiley&Sons, Nova Iorque, (2003)
- PENZIEN, J., ABRAHAM, A., BOKHOVEN, J. A., JENTYS, A., MÜLLER, T. E., SIEVERS, C., LERCHER, J. A., **Generation and Characterization of Well-Defined Zn²⁺ Lewis Acid Sites in Ion Exchanged Zeolite BEA**, *The Journal of Physical Chemistry B* Volume 108 (2004) 4116–4126.
- PEREIRA, M. F., SILVA-NETA, A. R., FARIAS, A. F. F., SOUZA, A. G., FONSECA, M. G., PONTES, L. F. B. L., SANTOS, I. M. G., **Pure and Al-doped ZnO obtained by the modified Pechini method applied in ethanolic transesterification of cottonseed oil**, *Cerâmica* Volume 63 (2017) 82–89
- PETROBRAS, **Plano estratégico Petrobras 2030**, Disponível: <http://www.conselhos.org.br/Arquivos/Download/Upload/127.pdf>, Acesso em: 08 de junho de 2017
- PIDKO, E. A., VAN SANTEN, R. A., **Activation of Light Alkanes over Zinc Species Stabilized in ZSM-5 Zeolite: A Comprehensive DFT Study**, *Journal Physical Chemistry C* Volume 111 (2007), 2643-2655
- PINNA, F., **Supported metal catalysts preparation**, *Catalysis Today* 41 (1998) 129-137
- POTAPENKO, O. V., DORONIN, V. P., SOROKINA, **influence of [H]-donating activity of hydrocarbon of transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions**, *Petroleum Chemistry* Volume 52, nº 1 (2012) 55–59
- POTAPENKO, O. V., DORONIN, V. P., SOROKINA, T. P., TALSII, V. P., LIKHOLOBOV, V. A., **Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions**, *Applied Catalysis B: Environmental* 117– 118 (2012) 177– 184
- POTAPENKO, O.V., DORONIN, V.P., SOROKINA, T.P., KROL, O.V., LIKHOLOBOV, V.A., **Hydrogen transfer in transformations of olefin and thiophene compounds for the refining of gasoline fractions**, *Fuel Processing Technology* 128 (2014) 251–256
- POTAPENKO, O.V., DORONIN, V.P., SOROKINA, T.P., KROL, O.V., LIKHOLOBOV, V.A., **A study of intermolecular hydrogen transfer from naphthenes to 1-hexene over zeolite catalysts**, *Applied Catalysis A: General* Volume 516, Issue 25 (2016) 153–159
- POTAPENKO, O.V., DORONIN, V.P., SOROKINA, T.P., GULYAEVA, T. I., DROZDOV, V. A., **Effect of the acid-base properties of additives for a cracking catalyst on the sulfur content in liquid products**, *Catalysis in Industry* Volume 3, Issue 2 (2011) 151–156
- PUSPARATU, HAGA, Y., AOYAMA, K., KOMURA, K., KUBOTA, Y., NISHIMURA, Y., SUGI, Y., **Isomerization and Cracking of Hexane over Beta Zeolites Synthesized by Dry Gel Conversion Method**, *Journal of the Japan Petroleum Institute* 55, issue 2 (2012) 120-131
- QIU, L.; ZOU, K.; XU, G., **Investigation on the sulfur state and phase transformation of spent and regenerated S zorb sorbents using XPS and XRD**, *Applied Surface Science* 266 (2013) 230–234
- RAHIMI, N., KARIMZADEH, R., **Catalytic cracking of hydrocarbons over modified ZSM-5 zeolites to produce light olefins: A review**, *Applied Catalysis A: General* Volume 398, Issues 1–2, (2011) 1–17

RIBANI, M., BOTTOLI, C. B. G., COLLINS, C. H., JARDIM, I. C. S. F., MELO, L. F. C., **Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos**, Química Nova Volume 27, no 5 (2004) 771-780

RIO, D. D., BASTOS, R., SEDRAN, U., **Commercial additives for sulfur control in FCC gasoline: Overall analysis of their impact on LCO and gasoline**, Catalysis Today 213 (2013) 206-210

RUI, J., LIU, F., WANG, R., LU, Y., YANG, X., **Adsorptive Desulfurization of Model Gasoline by Using Different Zn Sources Exchanged NaY Zeolites**, Molecules Volume 22, Issue 2 (2017) 305-317

SÁ, G. R., **Síntese Seca de Zeólita Beta a Partir de Precursores Mesoporosos tipo SBA-15 com diferentes métodos de carbonização**, Dissertação (Mestrado) – Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, 2017

SADRAMELI, S.M., **Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review**, Fuel 140 (2015) 102–115

SAINTIGNY, X., SANTEN, R. A., CLÉMENDOT, S., HUTSCHKA, F., **A Theoretical Study of the Solid Acid Catalyzed Desulfurization of Thiophene**, Journal of Catalysis 183, 107–118 (1999)

SANDOVAL-DÍAZ, L; E., AMAYA, J. A. G., TRUJILLO, C. A., **General aspects of zeolite acidity characterization**, Microporous and Mesoporous Materials 215 (2015) 229-243

SAZAMA, P., WICHTERLOVÁ, B., SKLENÁK, Š., PARVULESCU, V. I., CANDU, N., SÁDOVSKÁ, G., DEDECEK, J., KLEIN, P., PASHKOVA, V., ŠTASTNY, P., **Acid and redox activity of template-free Al-rich H-BEA* and Fe-BEA* zeólitas**, Journal of Catalysis 318 (2014) 22–33

SCHMIDT, S. A., KUMAR, N., SHCHUKAREV, A., ERÄNEN, K., MIKKOLA, J., MURZIN, D. Y., SALMI, T., **Preparation and characterization of neat and ZnCl₂ modified zeolites and alumina for methyl chloride synthesis**, Applied Catalysis A: General Volume 468 (2013) 120–134

SHAN, H. H., LI, C. Y., YANG, C. H., ZHAO, H., ZHAO, B. Y., ZHANG, J. F., **Mechanistic studies on thiophene species cracking over USY zeolite**, Catalysis Today 77 (2002) 117–126

SHEN, X., KANG, J., NIU, W., WANG, M., ZHANG, Q., WANG, Y., **Impact of hierarchical pore structure on the catalytic performances of MFI zeolites modified by ZnO for the conversion of methanol to aromatics**, Catalysis Science & Technology 7 (2017) 3598 -3612

SHI, Y., ZHANG, W., ZHANG, H., TIAN, F., JIA, C., CHEN, Y., **Effect of cyclohexene on thiophene adsorption over NaY and LaNaY zeolites**, Fuel Processing Technology 110 (2013) 24–32

SHIMADA, I., TAKIZAWA, K., FUKUNAGA, H., TAKAHASHI, N., TAKATSUKA, T., **Catalytic cracking of polycyclic aromatic hydrocarbons with hydrogen transfer reaction**, Fuel 161 (2015) 207–214

SIDDIQUI, M.A. B., AHMED, S., AITANI, A. M.; DEAN, C.F., **Sulfur reduction in FCC gasoline using catalyst additives**, Applied Catalysis A: General 303 (2006) 116–120

SIDDIQUI, M.A. B., AITANI, **FCC Gasoline Sulfur Reduction by Additives: A Review**, Petroleum Science and Technology 25 (2007) 299–313

SKOOG, D. A., WEST, D. M., HOLLER, F. J., CROUCH, S. R., **Fundamentals of Analytical Chemistry**, 9^a edição, Brooks/Cole, Cengage Learning, Belmont, (2014)

SMIEŠKOVÁ, A., ROJASOVÁ, E., HUDEC, P., ŠABO, L., LIDEK, Z., **Influence of the amount and the type of Zn species in ZSM-5 on the aromatisation of n-hexane**, *Studies in Surface Science and Catalysis Volume 142* (2002) 855-862

SMIRNIOTIS, P. G, RUCKENSTEIN, E., **Comparison of the performance of ZSM-5, Beta zeolite, Y, USY, and their composites in the catalytic cracking of n-octane, 2,2,4-trimethylpentane, and 1-octene**, *Industrial Engineering Chemistry Research* 33 (1994) 800-813

SONG, C., **An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel**, *Catalysis Today* 86 (2003) 211–263

SONG, C., MA, X., **Ultra-deep Desulfurization of Liquid Hydrocarbon Fuels: Chemistry and Process**, *International Journal of Green Energy Volume 1, Issue 2* (2004) 167–191

SONG, C., LI, X., ZHUA, X., LIU, S., CHENA, F., LIU, F., XUA, L., **Influence of the state of Zn species over Zn-ZSM-5/ZSM-11 on the coupling effects of cofeeding n-butane with metanol**, *Applied Catalysis A: General* 519 (2016) 48–55

SRIVASTAVA, V. C., **An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels**, *RSC Advances* 2 (2012) 759-783

STEPANOV, A.G., ARZUMANOV, S.S., GABRIENKO, A.A., TOKTAREV, A.V., PARMON, V.N., FREUDE, D., **Zn-promoted hydrogen exchange for methane and ethane on Zn/H-BEA zeolite: In situ 1H MAS NMR kinetic study**, *Journal of Catalysis Volume 253, Issue 1*, (2008) 11–21

SUBHAN, F.; LIU, B.S.; ZHANG, Q.L.; WANG, W.S.; **Production of ultra-low-sulfur gasoline: An equilibrium and kinetic analysis on adsorption of sulfur compounds over Ni/MMS sorbents**, *Journal of Hazardous Materials* 239–240 (2012) 370–380

TAMIYAKUL, S.; UBOLCHAROEN, W.; TUNGASMITA, D. N.; JONGPATIWUT, S., **Conversion of glycerol to aromatic hydrocarbons over Zn-promoted HZSM-5 catalysts**, *Catalysis Today Volume 256* (2015) 325-335

TAUC, J., ABELES, F., **Optical properties of solids**, Volume 372, New York, Academic Press (1972)

TIAN, F., YANG, X., SHI, Y., JIA, C., CHEN, Y., **Adsorptive desulfurization over hierarchical beta zeolite by alkaline treatment**, *Journal of Natural Gas Chemistry* 21 (2012) 647–652

TO, A. T., RESASCO, D. E., **Hydride transfer between a phenolic surface pool and reactant paraffins in the catalytic cracking of m-cresol/hexanes mixtures over an HY zeolite**, *Journal of Catalysis* 329 (2015) 57–68

TOMLINSON, S. R., MCGOWN, T., SCHLUP, J. R., ANTHONY, J. L., **Infrared Spectroscopic Characterization of CIT-6 and a Family of BEA Zeolites**, Hindawi Publishing Corporation, *International Journal of Spectroscopy* (2013) 1-7

TOTTEN, G. E.; WESTBROOK, S. R., SHAH, R. J., **Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance, and Testing**, ASTM International, 2003

TRANCA, D. C., ZIMMERMAN, P. M., GOMES, J., LAMBRECHT, D., KEIL, F. J., HEAD-GORDON, M., BELL, A. T., **Hexane Cracking on ZSM-5 and Faujasite Zeolites: a QM/MM/QCT Study**, *The Journal Physical Chemistry C* Volume 119, Issue 52 (2015) 28836–28853

VALLA, J. A., LAPPAS, A. A., VASALOS, I. A., KUEHLER, C. W., GUDDE, N. J., **Feed and process effects on the in situ reduction of sulfur in FCC gasoline**, *Applied Catalysis A: General*, 276 (2004) 75-87

VALLA, J. A., LAPPAS, A. A., VASALOS, **Catalytic cracking of thiophene and benzothiophene: Mechanism and kinetics**, *Applied Catalysis A: General*, 297 (2006) 90-101

VICHAPHUND, S., AHT-ONG, D., SRICHAROENCHAIKUL, V., ATONG, D., **Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods**, *Renewable Energy* Volume 79 (2015) 28–37

VIMONT, A., THIBAUT-STARZYK, F., LAVALLEY, J. C., **Infrared Spectroscopic Study of the Acidobasic Properties of Beta Zeolite**, *The Journal of Physical Chemistry B* Volume 104, (2000) 286–291

VOGT, E. T. C., WECKHUUSEN, B. M., **Fluid catalytic cracking: recent developments on the grand old lady of zeolite catalysis**, *Chemical Society Review* Volume 20, Issue 20 (2015) 7342-7370

WALL, D., **Higher tier: tier 3 low sulfur gasoline regulations and their effects**, *Hydrocarbon Engineering*, Setembro (2013) 30-36

WANG, Y., YOKOI, T., NAMBA, S., TATSUMI, T., **Effects of Dealumination and Desilication of Beta Zeolite on Catalytic Performance in n-Hexane Cracking**, *Catalysts* Volume 6, Issue 1 (2016) 1-19

WECKHUUSEN, B. M., YU, J., **Recent advances in zeolite chemistry and catalysis**, *Chemical Society Reviews* Volume 40, Issue 20 (2015) 7022-7024

WIELERS, A. F. H., VAARKAMP, M., POST, M. F. M., **Relation between Properties and Performance of Zeolites in Paraffin Cracking**, *Journal of Catalysis* 127 (1991) 51-66

WEITKAMP, J., **Zeolites and catalysis**, *Solids State Ionics*, 131 (2000) 175-188

WIEDEMANN, L. S. M., D'AVILA, L. A., AZEVEDO, D. A., **Brazilian Gasoline Quality: Study of Adulteration by Statistical Analysis and Gas Chromatography**, *Journal of the Brazilian Chemical Society* Volume 16, Issue 2 (2005) 139-146

WILLIAMS, B.A., JI, W., MILLER, J.T., SNURR, R.Q., KUNG, H.H., **Evidence of different reaction mechanisms during the cracking of n-hexane on H-USY zeolite**, *Applied Catalysis A: General* 203 (2000) 179–190

XU, Y., XUAN, W., ZHANG, M., MIRAS, H. N., SONG, Y. F., **A multicomponent assembly approach for the design of deep desulfurization heterogeneous catalysts**, *Dalton Transactions* Volume 45 (2016) 19511-19518

YAMAGUCHI, A., JIN, D., IKEDA, T., SATO, K., HIYOSHI, N., HANAOKA, T., MIZUKAMI, F., SHIRAI, M., **Deactivation of ZSM-5 zeolite during catalytic steam cracking of n-hexane**, *Fuel Processing Technology* 126 (2014) 343–349

YANG, R. T., **Adsorbents: Fundamentals and Applications**, John Wiley&Sons, Nova Jersey, 2003

YANG, R. T., MALDONADO, A. J. H., YANG, F. H., **Desulfurization of transportation fuels with zeolites under ambient conditions**, Science (2003) 79-81.

YU, M., LI, Z., XIA, Q., XI, H., WANG, S., **Desorption activation energy of dibenzothiophene on the activated carbons modified by different metal salt solutions**, Chemical Engineering Journal 132 (2007) 233–239

YU, S. Y., LI, W., IGLESIA, E., **Desulfurization of Thiophene via Hydrogen Transfer from Alkanes on Cation-Modified H-ZSM5**, Journal of Catalysis volume 187 (1999), 257–261

YUN, Z., YU-CAI, Q., XIONG-HOU, G., ZHOU-SHENG, M., LEI, Z., XIAO-TONG, Z., LI-JUAN, S., **Mechanism of thiophene conversion over the modified Y zeolites under catalytic cracking conditions**, Journal of Fuel Chemistry and Technology Volume 43, Issue 7 (2015) 862–869

ZAFARI, R., KHARAT, A. N., **Application of Zeolitic Additives in the Fluid Catalytic Cracking (FCC)**, Journal of nanostructure Volume 3, Issue 2 (2013) 209-217

ZHANG, Z. Y., SHI, T. B., JIA, C. Z., JI, W. J., CHEN, Y., HE, M. Y., **Adsorptive removal of aromatic organosulfur compounds over the modified Na-Y zeolites**, Applied Catalysis B: Environmental volume 82 (2008) 1–10

ZHAO, L., CHEN, Y., GAO, J., CHEN, Y., **Desulfurization mechanism of FCC gasoline: A review**, Frontiers of Chemical Engineering in China Volume 4, Issue 3 (2010) 314–321

ZHAO, X., ZHANG, F., XU, S., EVANS, D. G., DUAN, X., **From Layered Double Hydroxides to ZnO-based Mixed Metal Oxides by Thermal Decomposition: Transformation Mechanism and UV-Blocking Properties of the Product**, Chemistry of Materials Volume 22 (2010) 3933–3942

ZANJANCHI, M. A., HEMMATI, M., **Verification of extra-framework aluminum in zeolite L by acetylacetone**, Materials Chemistry and Physics 85 (2004) 334–339

ZANJANCHI, M. A., RAZAVI, A., **Identification and estimation of extra-framework aluminium in acidic mazzite by diffuse reflectance spectroscopy**, Spectrochimica Acta Part A 57 (2001) 119–127

APÊNDICES

APÊNDICE A

Figura AP. A 1 - Fotografia da Unidade teste catalítica

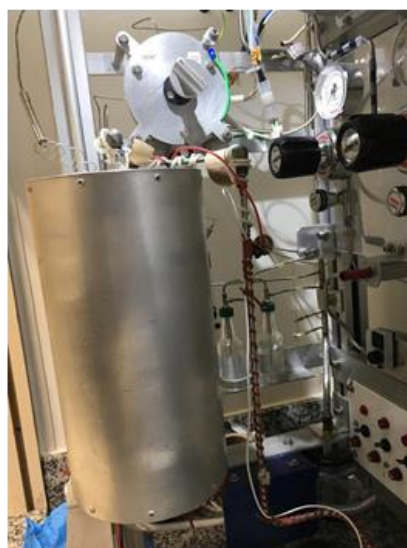
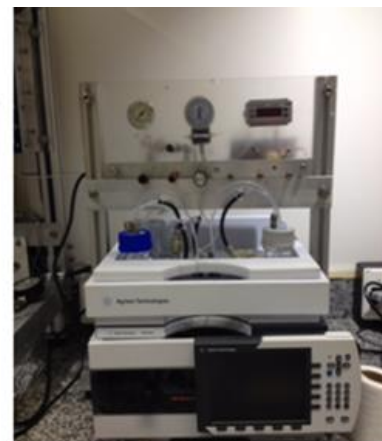
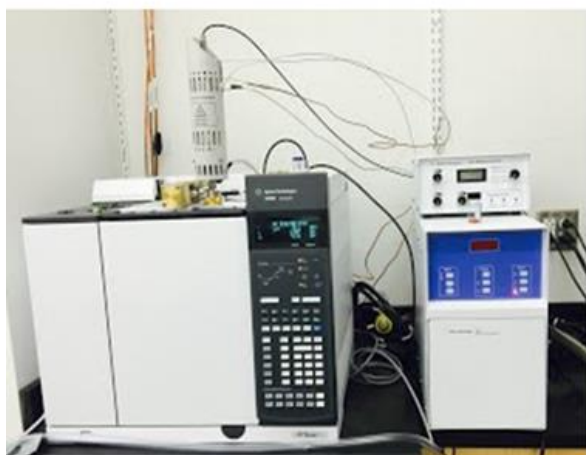
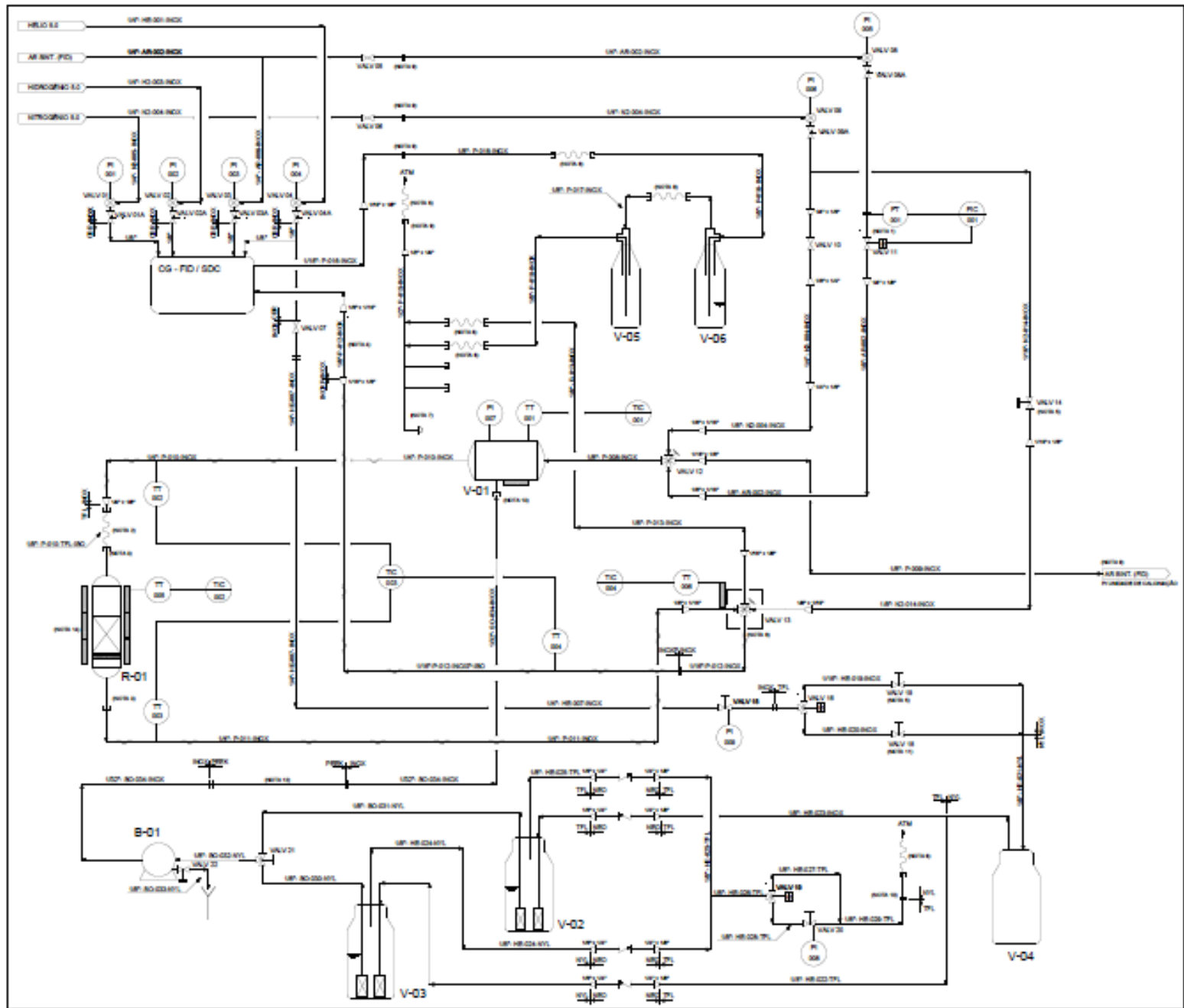


Figura AP. A 2 - Desenho esquemático da Unidade teste catalítica



NOTAS

- 1- BLOCO REPRESENTATIVO DE MEDIDOR DE VAZÃO E ATUADOR COM VÁLVULA DE CONTROLE PARA ILUSTRAR O *FLOW METER*.
- 2- TRECHO COM TUBO DE TEFLON REVESTIDO COM CONDUITE E AQUECIDO COM RESISTENCIA.
- 3- ENGATE DO REATOR, APERTO MANUAL, TUBO DE VIDRO 1/4".
- 4- NIPLES DA ENTRADA DO CG.
- 5- VÁLVULA COM PARA FUSO DE AJUSTE (COR VERMELHA)
- 6- TUBO DE SILICONE PARA VENT.
- 7- TUBO COLETOR PARA VENT.
- 8- MANGUEIRA DE SILICONE - CONEXÃO DO FRASCO BORBULHADOR.
- 9- LIMITE DA UNIDADE - TESTE CATALÍTICO.
- 10- LIMITE DA UNIDADE - DESGASEITIFICAÇÃO.
- 11- VÁLVULA MICROMÉTRICA.
- 12- TUBO DE PEEK - ELEVAÇÃO DO DELTA P DA DESCARGA DA BOMBA.
- 13- ENGATE COM SEPTO.
- 14- FORNO DO REATOR DE RESISTENCIA ELÉTRICA COM ISOLAMENTO.

LEGENDA

	VÁLVULA GENÉRICA		CHECK VALVE
	FECHÉ RÁPIDO OU AJUSTE MANUAL		REDUÇÃO OU EXPANSÃO, NIPLE, SOLDA, ETC.
	ATUADOR SOLENÓIDE		CAP
	VÁLVULA DE TRÊS VIAS		TUBO FLEXÍVEL
	VÁLVULA DE QUATRO VIAS		NIPLE (DESTAQUE)
	LINHA AQUECIDA		VÁLVULA REDUTORA DE PRESSÃO COM VÁLVULA AGULHA NA SAÍDA
	DRENO		CAP
	FILTRO		ISOLAMENTO

MATERIAIS E FLUIDOS

INOX - AÇO INOXIDÁVEL
 CBR - LIGA DE COBRE
 TFL - TEFLON
 NYL - NYLON
 NEO - BORRACHA (NEOPRENE)
 PEEK - PEEK

HE - HÉLIO
 AR - AR SINTÉTICO
 N2 - NITROGÊNIO
 H2 - HIDROGÊNIO
 P - PROCESSO
 SO - SOLVENTE (REAGENTE LÍQUIDO)

Figura AP. A 3 - Desenho esquemático do reator de vidro

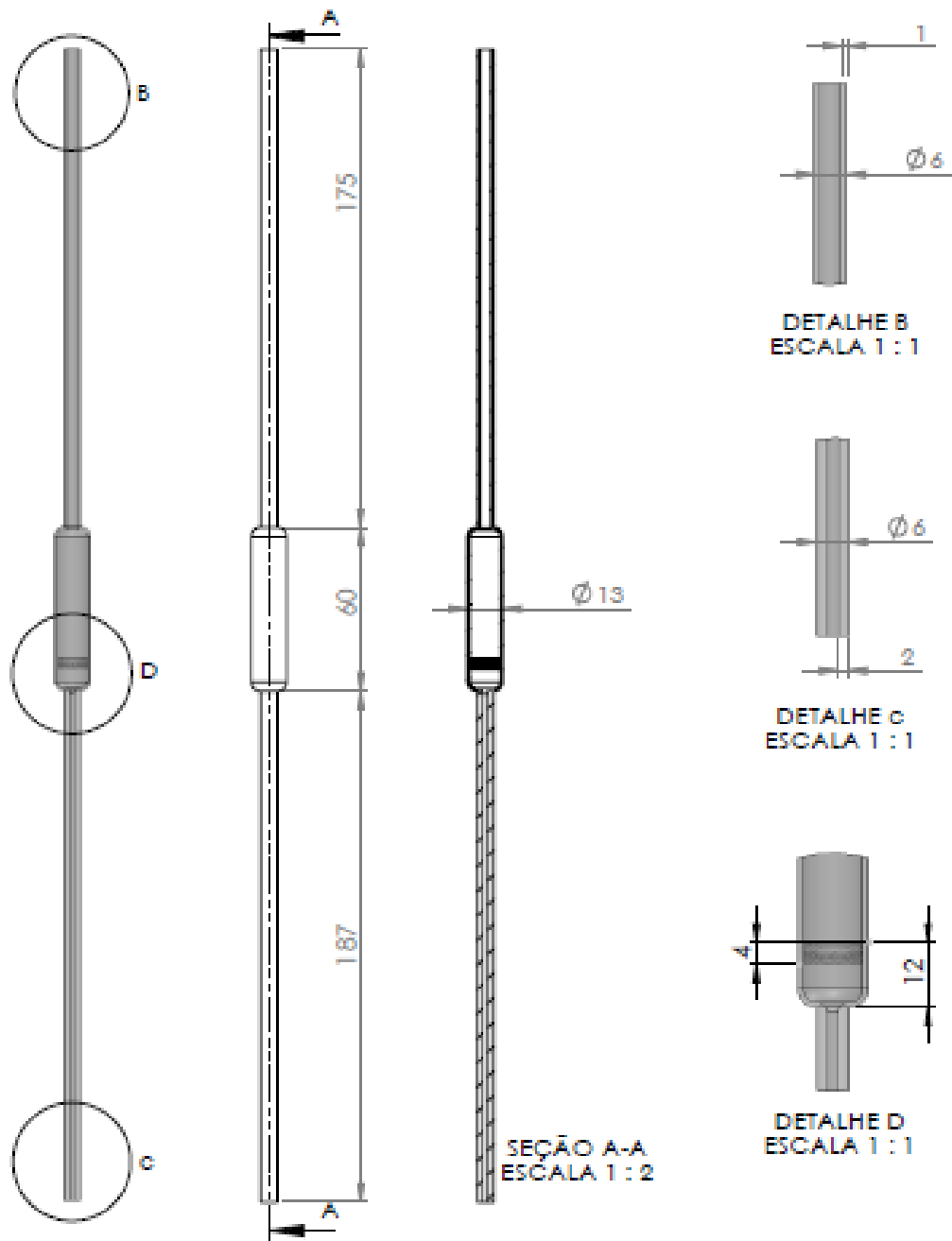


Figura AP. A 4 - Vaso de armazenamento de reagente



Figura AP. A 5 - Cromatograma obtido da reação de craqueamento do hexano

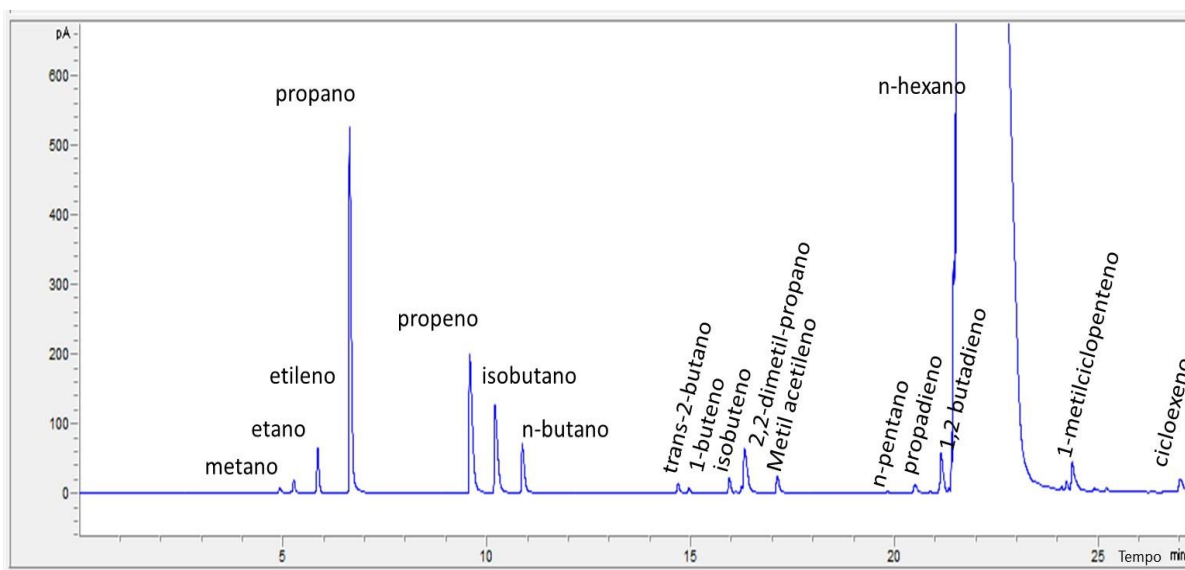


Figura AP. A 6 - Cromatograma obtido da reação de craqueamento do tiofeno

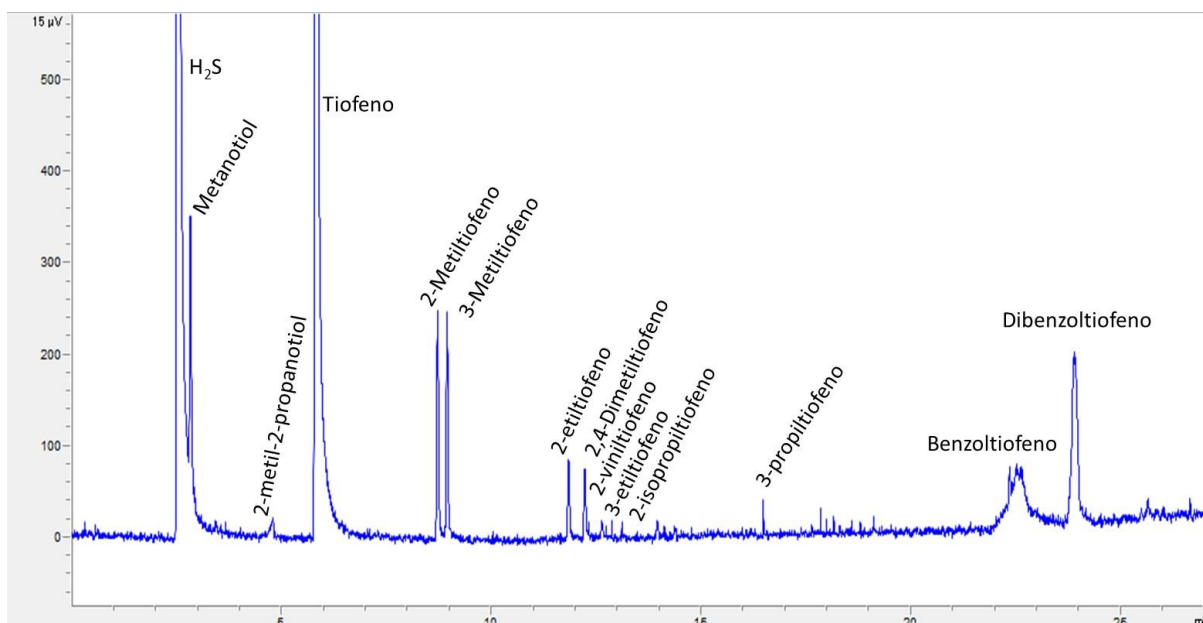


Tabela AP. A 1 - Produtos detectados no craqueamento de hexano

nº de carbonos	Componente	Formula
C1	metano	CH ₄
C2	etano	C ₂ H ₆
C2	etileno	C ₂ H ₄
C3	propano	C ₃ H ₈
C3	propeno	C ₃ H ₆
C3	metil-acetileno	C ₃ H ₄
C3	propadieno	C ₃ H ₄
C4	isobutano	C ₄ H ₁₀
C4	n-butano	C ₄ H ₁₀
C4	trans-2-buteno	C ₄ H ₈
C4	1-buteno	C ₄ H ₈
C4	isobuteno	C ₄ H ₈
C4	1,2 butadieno	C ₄ H ₆
C4	1,3 butadieno	C ₄ H ₆
C5	2,2-dimetil-propano	C ₅ H ₁₂
C5	2-metil-1,3-butadieno	C ₅ H ₈
C5	3-metil-1,2-butadieno	C ₅ H ₈
C5	3-Metilciclopenteno	C ₆ H ₁₀
C5	2,3-Dimetil-1,3-butadieno	C ₆ H ₁₀
C5	1,3-pentadieno	C ₅ H ₈
C5	1-Metilciclopenteno	C ₆ H ₁₀
C6	2,2-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄
C6	2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄
C6	2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄
C6	2-metil-1,4-pentadieno	C ₆ H ₁₀
C6	3-metilpentano	C ₆ H ₁₄
C6	Metilciclopentano	C ₆ H ₁₂
C6	Cicloexano	C ₆ H ₁₂
C6	Cicloexeno	C ₆ H ₁₀

Tabela AP. A 2 - Distribuição de produtos (em %) na reação de craqueamento hexano a 400 °C

Nº de carbonos	BEA	Zn/BEA (TC)	Zn/BEA (2%)	Zn/BEA (8%)
C ₁	0,69	0,94	0,76	0,50
C ₂	4,67	3,88	3,38	1,56
C ₃	38,48	25,48	18,88	4,75
C ₄	10,66	6,29	4,21	1,66
C ₅	1,81	1,50	0,83	1,25
C ₆	42,10	60,15	71,61	89,57
TOTAL (%)	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela AP. A 3 - Distribuição de produtos (% molar) na reação de craqueamento hexano a 500 °C

Nº de carbonos	BEA	Zn/BEA (TC)	Zn/BEA (2%)	Zn/BEA (8%)
C ₁	4,08	3,89	3,97	4,71
C ₂	14,43	12,48	12,97	11,76
C ₃	43,81	40,08	37,65	19,75
C ₄	13,63	11,18	11,27	7,84
C ₅	0,77	2,60	0,51	1,67
C ₆	22,25	28,32	33,02	53,39
TOTAL (%)	100,0	100,0	100,0	100,0

Tabela AP. A 4 - Produtos detectados no craqueamento do tiofeno

nº de carbonos	Componente	Formula
0	ácido sulfídrico	H ₂ S
C1	Metanotiol	CH ₃ SH
C2	Etanotiol	CH ₃ CH ₂ SH
C3	1-propanotiol	C ₃ H ₈ S
C3	2-propanotiol	C ₃ H ₈ S
C4	1- Butanotiol	C ₄ H ₁₀ S
C4	3- tiofenotiol	C ₄ H ₄ S ₂
C4	tetraidrotiofeno	C ₄ H ₈ S
C4	Tiofeno	C ₄ H ₄ S
C5	2-Metil-3-tiofenotiol	C ₅ H ₆ S ₂
C5	2-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S
C5	3-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S
C5	5-Metil-2,3 dihidrotiofeno	C ₅ H ₈ S
C5	Pentanotiol	C ₅ H ₁₂ S
C6	2,4-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S
C6	2,5-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S
C6	2-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S
C6	3-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S
C7	2,3,5-trimetiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S
C7	2-eteno-5 metiltiofeno	C ₇ H ₈ S
C7	2-etil-4 metiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S
C7	2-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S
C7	2-Propiltio-tiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂
C7	3-Isopropiltio-tiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂
C7	3-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S
C8	2- butil tiofeno	C ₈ H ₁₂ S
C8	4-Metil-2-propiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S
C8	benzotiofeno	C ₈ H ₆ S
C9	2-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S
C9	3-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S
C12	dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S
C13	3-metildibenzotiofeno	C ₁₃ H ₁₀ S

Tabela AP. A 5 - Avaliação de reprodutibilidade

Teste de reprodutibilidade
Cada teste feito com parada de planta e troca da amostra do catalisador (mesmo lote)

amostragem	Tempo (min)	conversão tiofeno		
		TESTE 1	TESTE 2	TESTE 3
1	4	94,0	95,2	94,3
2	30	79,2	82,1	81,8
3	60	77,4	79,8	78,3
4	90	77,9	80,9	78,2
5	120	81,5	81,6	83,5
6	150	76,1	83,2	85,8
7	180	82,8	82,1	84,9
8	210	81,0	84,6	85,8
	MÉDIA	79,4	82,0	82,6
	DESVIO PADRÃO	2,4	1,5	3,3
	Desvio %	3%	2%	4%

Obs: desprezando o ponto 1

Velocidade espacial (s^{-1}) = 0,02

Temperatura = 450 °C

Pressão atmosférica

Figura AP. A 7 - Resultado de XPS para os catalisadores

Catalisador	Identifíer	Name	Position (eV)	FWHM (eV)	Area	At.Conc. %
Zn/BEA (TC)	Zn ²⁺	2p _{3/2}	1023,7	2,8	4643,6	0,9
	O	1s	533,0	2,6	94860,5	71,7
	C	1s	284,8	2,6	3276,6	5,7
	C	1s	287,3	2,6	353,1	0,6
	Si	2p	103,7	2,4	12838,1	18,9
	Al	2p	75,2	2,8	883,9	2,1
Zn/BEA (2%)	ZnO	2p _{3/2}	1022,5	1,9	1030,6	0,2
	Zn ²⁺	2p _{3/2}	1023,9	1,9	3216,6	0,6
	O Bulk (Zeolite)	1s	532,9	2,3	90665,4	67,1
	O ZnO	1s	533,5	2,5	6308,6	4,7
	C	1s	284,8	2,4	3250,5	5,5
	C	1s	286,6	2,7	620,9	1,1
	C	1s	290,1	2,7	236,1	0,4
	Si	2p	103,6	2,2	12503,3	18,1
	Al	2p	75,2	2,5	998,7	2,3
Zn/BEA (8%)	ZnO	2p _{3/2}	1022,5	2,4	5249,6	1,1
	Zn ²⁺	2p _{3/2}	1023,9	2,4	11971,3	2,6
	O Bulk (Zeolite)	1s	532,7	2,5	75964,2	61,5
	O ZnO	1s	533,4	2,5	10899,6	8,8
	C	1s	284,8	2,5	2679,0	5,0
	C	1s	287,4	2,8	316,2	0,6
	C	1s	290,7	2,8	189,8	0,4
	Si	2p	103,5	2,4	11182,3	17,7
	Al	2p	74,9	2,6	931,4	2,4

APÊNDICE B

Quadros de seletividade do craqueamento do hexano e do craqueamento do tiofeno (em %)

QUADRO AP-B.1 -Seletividade da reação de craqueamento do tiofeno BEA a 400 °C

Cadeia	Componente	Formula	
H ₂ S	ácido sulfídrico	H ₂ S	85%
Mercaptanas	Metanotiol	CH ₃ SH	3%
Mercaptanas	Etanotiol	CH ₃ CH ₂ SH	0%
Mercaptanas	2-propanotiol	C ₃ H ₇ S	0%
Mercaptanas	2-metil-2-propanotiol	C ₄ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	Pentanotiol*	C ₅ H ₁₂ S	0%
Tiofeno	Tiofeno	C ₄ H ₄ S	
Mercaptanas	1- Butanotiol	C ₄ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	1-propanotiol	C ₃ H ₇ S	0%
C ₁ tiofeno	2-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	4%
C ₁ tiofeno	3-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	4%
hidrotiofeno	tetrahidrotiofeno	C ₄ H ₈ S	0%
hidrotiofeno	5-Metil-2,3 dihidrotiofeno	C ₅ H ₈ S	0%
Metil tiofeno	2,5-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₂ tiofeno	2-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S	1%
C ₁ tiofeno	2,4-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₂ tiofeno	2-viniltiofeno	C ₆ H ₆ S	1%
C ₂ tiofeno	3-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
Mercaptanas	tiofeno -2- tiol	C ₄ H ₄ S ₂	0%
Mercaptanas	3- tiofenotiol	C ₄ H ₄ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	2-isopropiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₂ tiofeno	2-etil-4 metiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₁ tiofeno	2,3,5-trimetiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₃ tiofeno	2-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₂ tiofeno	2-eteno-5 metiltiofeno	C ₇ H ₈ S	0%
hidrotiofeno	2,3,5-trimetiltetrahidrotiofeno	C ₇ H ₁₄ S	0%
Mercaptanas	2-tetrahidrotiofenotiol	C ₄ H ₈ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	3-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	2-Metil-2-tetrahidrotiofenotiol	C ₅ H ₁₀ S ₂	0%
Mercaptanas	2-Metil-3-tiofenotiol	C ₅ H ₈ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	4-Metil-2-propiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
C ₂ tiofeno	2-Etil-3,5-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
C ₂ tiofeno	5-Etil-2,3-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
Mercaptanas	2- butil tiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
Mercaptanas	2-Etil-tiotiofeno	C ₆ H ₈ S ₂	0%
Mercaptanas	3-Isopropiltio-tiotiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂	0%
Mercaptanas	2-Propiltio-tiotiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂	0%
benzotiofeno	benzotiofeno	C ₈ H ₆ S	0%
C ₁ benzotiofeno	2-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	3-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	5-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	6-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	4-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
dibenzotiofeno	dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S	0%
C ₁ dibenzotiofeno	3-metildibenzotiofeno	C ₁₃ H ₁₀ S	0%

QUADRO AP-B.2 -Seletividade da reação de craqueamento do tiofeno Zn/BEA (TC) a 400 °C

Cadeia	Componente	Formula	
H ₂ S	ácido sulfídrico	H ₂ S	91%
Mercaptanas	Metanotiol	CH ₃ SH	4%
Mercaptanas	Etanotiol	CH ₃ CH ₂ SH	0%
Mercaptanas	2-propanotiol	C ₃ H ₇ S	0%
Mercaptanas	2-metil-2-propanotiol	C ₄ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	Pentanotiol*	C ₅ H ₁₂ S	0%
Tiofeno	Tiofeno	C ₄ H ₄ S	
Mercaptanas	1- Butanotiol	C ₄ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	1-propanotiol	C ₃ H ₇ S	0%
C ₁ tiofeno	2-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	1%
C ₁ tiofeno	3-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	1%
hidrotiofeno	tetrahidrotiofeno	C ₄ H ₈ S	0%
hidrotiofeno	5-Metil-2,3 dihidrotiofeno	C ₅ H ₈ S	0%
Metil tiofeno	2,5-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₂ tiofeno	2-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₁ tiofeno	2,4-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₂ tiofeno	2-viniltiofeno	C ₆ H ₆ S	0%
C ₂ tiofeno	3-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
Mercaptanas	tiofeno -2- tiol	C ₄ H ₄ S ₂	0%
Mercaptanas	3- tiofenotiol	C ₄ H ₄ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	2-isopropiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₂ tiofeno	2-etil-4 metiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₁ tiofeno	2,3,5-trimetiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₃ tiofeno	2-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₂ tiofeno	2-eteno-5 metiltiofeno	C ₇ H ₈ S	0%
hidrotiofeno	2,3,5-trimetiltetrahidrotiofeno	C ₇ H ₁₄ S	0%
Mercaptanas	2-tetrahidrotiofenotiol	C ₄ H ₈ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	3-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	2-Metil-2-tetrahidrotiofenotiol	C ₅ H ₁₀ S ₂	0%
Mercaptanas	2-Metil-3-tiofenotiol	C ₅ H ₆ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	4-Metil-2-propiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
C ₂ tiofeno	2-Etil-3,5-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
C ₂ tiofeno	5-Etil-2,3-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
Mercaptanas	2- butil tiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
Mercaptanas	2-Etil-tiotiofeno	C ₆ H ₈ S ₂	0%
Mercaptanas	3-Isopropiltio-tiotiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂	0%
Mercaptanas	2-Propiltio-tiotiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂	0%
benzotiofeno	benzotiofeno	C ₈ H ₆ S	0%
C ₁ benzotiofeno	2-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	3-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	5-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	6-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	4-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
dibenzotiofeno	dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S	0%
C ₁ dibenzotiofeno	3-metildibenzotiofeno	C ₁₃ H ₁₀ S	0%

QUADRO AP-B.3 -Seletividade da reação de craqueamento do tiofeno Zn/BEA (2%) a 400 °C

Cadeia	Componente	Formula	
H ₂ S	ácido sulfídrico	H ₂ S	91%
Mercaptanas	Metanotiol	CH ₃ SH	6%
Mercaptanas	Etanotiol	CH ₃ CH ₂ SH	0%
Mercaptanas	2-propanotiol	C ₃ H ₇ S	0%
Mercaptanas	2-metil-2-propanotiol	C ₄ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	Pentanotiol*	C ₅ H ₁₂ S	0%
Tiofeno	Tiofeno	C ₄ H ₄ S	
Mercaptanas	1- Butanotiol	C ₄ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	1-propanotiol	C ₃ H ₇ S	0%
C ₁ tiofeno	2-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	1%
C ₁ tiofeno	3-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	1%
hidrotiofeno	tetrahidrotiofeno	C ₄ H ₈ S	0%
hidrotiofeno	5-Metil-2,3 dihidrotiofeno	C ₅ H ₈ S	0%
Metil tiofeno	2,5-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₂ tiofeno	2-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₁ tiofeno	2,4-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₂ tiofeno	2-viniltiofeno	C ₆ H ₆ S	0%
C ₂ tiofeno	3-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
Mercaptanas	tiofeno -2- tiol	C ₄ H ₄ S ₂	0%
Mercaptanas	3- tiofenotiol	C ₄ H ₄ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	2-isopropiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₂ tiofeno	2-etil-4 metiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₁ tiofeno	2,3,5-trimetiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₃ tiofeno	2-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₂ tiofeno	2-eteno-5 metiltiofeno	C ₇ H ₈ S	0%
hidrotiofeno	2,3,5-trimetiltetrahidrotiofeno	C ₇ H ₁₄ S	0%
Mercaptanas	2-tetrahidrotiofenotiol	C ₄ H ₈ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	3-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	2-Metil-2-tetrahidrotiofenotiol	C ₅ H ₁₀ S ₂	0%
Mercaptanas	2-Metil-3-tiofenotiol	C ₅ H ₈ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	4-Metil-2-propiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
C ₂ tiofeno	2-Etil-3,5-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
C ₂ tiofeno	5-Etil-2,3-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
Mercaptanas	2- butil tiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
Mercaptanas	2-Etil-tiotiofeno	C ₆ H ₈ S ₂	0%
Mercaptanas	3-Isopropiltio-tiotiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂	0%
Mercaptanas	2-Propiltio-tiotiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂	0%
benzotiofeno	benzotiofeno	C ₈ H ₆ S	0%
C ₁ benzotiofeno	2-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	3-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	5-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	6-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	4-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
dibenzotiofeno	dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S	0%
C ₁ dibenzotiofeno	3-metildibenzotiofeno	C ₁₃ H ₁₀ S	0%

QUADRO AP-B.4 -Seletividade da reação de craqueamento do tiofeno Zn/BEA (8%) a 400 °C

Cadeia	Componente	Formula	
H ₂ S	ácido sulfídrico	H ₂ S	90%
Mercaptanas	Metanotiol	CH ₃ SH	1%
Mercaptanas	Etanotiol	CH ₃ CH ₂ SH	0%
Mercaptanas	2-propanotiol	C ₃ H ₇ S	0%
Mercaptanas	2-metil-2-propanotiol	C ₄ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	Pentanotiol*	C ₅ H ₁₂ S	0%
Tiofeno	Tiofeno	C ₄ H ₄ S	
Mercaptanas	1- Butanotiol	C ₄ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	1-propanotiol	C ₃ H ₇ S	0%
C ₁ tiofeno	2-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	2%
C ₁ tiofeno	3-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	2%
hidrotiofeno	tetrahidrotiofeno	C ₄ H ₈ S	0%
hidrotiofeno	5-Metil-2,3 dihidrotiofeno	C ₅ H ₈ S	0%
Metil tiofeno	2,5-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₂ tiofeno	2-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₁ tiofeno	2,4-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₂ tiofeno	2-viniltiofeno	C ₆ H ₆ S	0%
C ₂ tiofeno	3-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
Mercaptanas	tiofeno -2- tiol	C ₄ H ₄ S ₂	0%
Mercaptanas	3- tiofenotiol	C ₄ H ₄ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	2-isopropiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₂ tiofeno	2-etil-4 metiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₁ tiofeno	2,3,5-trimetiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₃ tiofeno	2-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₂ tiofeno	2-eteno-5 metiltiofeno	C ₇ H ₈ S	0%
hidrotiofeno	2,3,5-trimetiltetrahidrotiofeno	C ₇ H ₁₄ S	0%
Mercaptanas	2-tetrahidrotiofenotiol	C ₄ H ₈ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	3-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	2-Metil-2-tetrahidrotiofenotiol	C ₅ H ₁₀ S ₂	0%
Mercaptanas	2-Metil-3-tiofenotiol	C ₅ H ₆ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	4-Metil-2-propiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
C ₂ tiofeno	2-Etil-3,5-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
C ₂ tiofeno	5-Etil-2,3-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
Mercaptanas	2- butil tiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
Mercaptanas	2-Etil-tiofeno	C ₆ H ₈ S ₂	0%
Mercaptanas	3-Isopropiltio-tiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂	0%
Mercaptanas	2-Propiltio-tiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂	0%
benzotiofeno	benzotiofeno	C ₈ H ₆ S	1%
C ₁ benzotiofeno	2-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	3-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	5-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	6-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	4-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
dibenzotiofeno	dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S	1%
C ₁ dibenzotiofeno	3-metildibenzotiofeno	C ₁₃ H ₁₀ S	0%

QUADRO AP-B.5 -Seletividade da reação de craqueamento do tiofeno BEA a 500 °C

Cadeia	Componente	Formula	
H ₂ S	ácido sulfídrico	H ₂ S	88%
Mercaptanas	Metanotiol	CH ₃ SH	10%
Mercaptanas	Etanotiol	CH ₃ CH ₂ SH	0%
Mercaptanas	2-propanotiol	C ₃ H ₇ S	0%
Mercaptanas	2-metil-2-propanotiol	C ₄ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	Pentanotiol*	C ₅ H ₁₂ S	0%
Tiofeno	Tiofeno	C ₄ H ₄ S	
Mercaptanas	1- Butanotiol	C ₄ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	1-propanotiol	C ₃ H ₇ S	0%
C ₁ tiofeno	2-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	1%
C ₁ tiofeno	3-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	1%
hidrotiofeno	tetrahidrotiofeno	C ₄ H ₈ S	0%
hidrotiofeno	5-Metil-2,3 dihidrotiofeno	C ₅ H ₈ S	0%
Metil tiofeno	2,5-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₂ tiofeno	2-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₁ tiofeno	2,4-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₂ tiofeno	2-viniltiofeno	C ₆ H ₆ S	0%
C ₂ tiofeno	3-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
Mercaptanas	tiofeno -2- tiol	C ₄ H ₄ S ₂	0%
Mercaptanas	3- tiofenotiol	C ₄ H ₄ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	2-isopropiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₂ tiofeno	2-etil-4 metiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₁ tiofeno	2,3,5-trimetiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₃ tiofeno	2-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₂ tiofeno	2-eteno-5 metiltiofeno	C ₇ H ₈ S	0%
hidrotiofeno	2,3,5-trimetiltetrahidrotiofeno	C ₇ H ₁₄ S	0%
Mercaptanas	2-tetrahidrotiofenotiol	C ₄ H ₈ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	3-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	2-Metil-2-tetrahidrotiofenotiol	C ₅ H ₁₀ S ₂	0%
Mercaptanas	2-Metil-3-tiofenotiol	C ₅ H ₆ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	4-Metil-2-propiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
C ₂ tiofeno	2-Etil-3,5-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
C ₂ tiofeno	5-Etil-2,3-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
Mercaptanas	2- butil tiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
Mercaptanas	2-Etil-tiotiofeno	C ₆ H ₈ S ₂	0%
Mercaptanas	3-Isopropiltio-tiotiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂	0%
Mercaptanas	2-Propiltio-tiotiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂	0%
benzotiofeno	benzotiofeno	C ₈ H ₆ S	0%
C ₁ benzotiofeno	2-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	3-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	5-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	6-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	4-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
dibenzotiofeno	dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S	0%
C ₁ dibenzotiofeno	3-metildibenzotiofeno	C ₁₃ H ₁₀ S	0%

QUADRO AP-B.6 -Seletividade da reação de craqueamento do tiofeno Zn/BEA (TC) a 500 °C

Cadeia	Componente	Formula	
H ₂ S	ácido sulfídrico	H ₂ S	95%
Mercaptanas	Metanotiol	CH ₃ SH	4%
Mercaptanas	Etanotiol	CH ₃ CH ₂ SH	0%
Mercaptanas	2-propanotiol	C ₃ H ₇ S	0%
Mercaptanas	2-metil-2-propanotiol	C ₄ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	Pentanotiol*	C ₅ H ₁₂ S	0%
Tiofeno	Tiofeno	C ₄ H ₄ S	
Mercaptanas	1- Butanotiol	C ₄ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	1-propanotiol	C ₃ H ₇ S	0%
C ₁ tiofeno	2-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	1%
C ₁ tiofeno	3-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	1%
hidrotiofeno	tetrahidrotiofeno	C ₄ H ₈ S	0%
hidrotiofeno	5-Metil-2,3 dihidrotiofeno	C ₅ H ₈ S	0%
Metil tiofeno	2,5-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₂ tiofeno	2-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₁ tiofeno	2,4-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₂ tiofeno	2-viniltiofeno	C ₆ H ₆ S	0%
C ₂ tiofeno	3-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
Mercaptanas	tiofeno -2- tiol	C ₄ H ₄ S ₂	0%
Mercaptanas	3- tiofenotiol	C ₄ H ₄ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	2-isopropiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₂ tiofeno	2-etil-4 metiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₁ tiofeno	2,3,5-trimetiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₃ tiofeno	2-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₂ tiofeno	2-eteno-5 metiltiofeno	C ₇ H ₈ S	0%
hidrotiofeno	2,3,5-trimetiltetrahidrotiofeno	C ₇ H ₁₄ S	0%
Mercaptanas	2-tetrahidrotiofenotiol	C ₄ H ₈ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	3-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	2-Metil-2-tetrahidrotiofenotiol	C ₅ H ₁₀ S ₂	0%
Mercaptanas	2-Metil-3-tiofenotiol	C ₅ H ₈ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	4-Metil-2-propiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
C ₂ tiofeno	2-Etil-3,5-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
C ₂ tiofeno	5-Etil-2,3-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
Mercaptanas	2- butil tiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
Mercaptanas	2-Etil-tiotiofeno	C ₈ H ₈ S ₂	0%
Mercaptanas	3-Isopropiltio-tiotiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂	0%
Mercaptanas	2-Propiltio-tiotiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂	0%
benzotiofeno	benzotiofeno	C ₈ H ₆ S	0%
C ₁ benzotiofeno	2-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	3-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	5-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	6-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	4-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
dibenzotiofeno	dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S	0%
C ₁ dibenzotiofeno	3-metildibenzotiofeno	C ₁₃ H ₁₀ S	0%

QUADRO AP-B.7 -Seletividade da reação de craqueamento do tiofeno Zn/BEA (2%) a 500 °C

Cadeia	Componente	Formula	
H ₂ S	ácido sulfídrico	H ₂ S	96%
Mercaptanas	Metanotiol	CH ₃ SH	4%
Mercaptanas	Etanotiol	CH ₃ CH ₂ SH	0%
Mercaptanas	2-propanotiol	C ₃ H ₇ S	0%
Mercaptanas	2-metil-2-propanotiol	C ₄ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	Pentanotiol*	C ₅ H ₁₂ S	0%
Tiofeno	Tiofeno	C ₄ H ₄ S	
Mercaptanas	1- Butanotiol	C ₄ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	1-propanotiol	C ₃ H ₇ S	0%
C ₁ tiofeno	2-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	1%
C ₁ tiofeno	3-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	1%
hidrotiofeno	tetrahidrotiofeno	C ₄ H ₈ S	0%
hidrotiofeno	5-Metil-2,3 dihidrotiofeno	C ₅ H ₈ S	0%
Metil tiofeno	2,5-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₂ tiofeno	2-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₁ tiofeno	2,4-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₂ tiofeno	2-viniltiofeno	C ₆ H ₆ S	0%
C ₂ tiofeno	3-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
Mercaptanas	tiofeno -2- tiol	C ₄ H ₄ S ₂	0%
Mercaptanas	3- tiofenotiol	C ₄ H ₄ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	2-isopropiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₂ tiofeno	2-etil-4 metiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₁ tiofeno	2,3,5-trimetiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₃ tiofeno	2-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₂ tiofeno	2-eteno-5 metiltiofeno	C ₇ H ₈ S	0%
hidrotiofeno	2,3,5-trimetiltetrahidrotiofeno	C ₇ H ₁₄ S	0%
Mercaptanas	2-tetrahidrotiofenotiol	C ₄ H ₈ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	3-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	2-Metil-2-tetrahidrotiofenotiol	C ₅ H ₁₀ S ₂	0%
Mercaptanas	2-Metil-3-tiofenotiol	C ₅ H ₈ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	4-Metil-2-propiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
C ₂ tiofeno	2-Etil-3,5-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
C ₂ tiofeno	5-Etil-2,3-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
Mercaptanas	2- butil tiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
Mercaptanas	2-Etil-tiofeno	C ₆ H ₈ S ₂	0%
Mercaptanas	3-Isopropiltio-tiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂	0%
Mercaptanas	2-Propiltio-tiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂	0%
benzotiofeno	benzotiofeno	C ₈ H ₆ S	0%
C ₁ benzotiofeno	2-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	3-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	5-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	6-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	4-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
dibenzotiofeno	dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S	0%
C ₁ dibenzotiofeno	3-metildibenzotiofeno	C ₁₃ H ₁₀ S	0%

QUADRO AP-B.8 -Seletividade da reação de craqueamento do tiofeno Zn/BEA (8%) a 500 °C

Cadeia	Componente	Formula	
H ₂ S	ácido sulfídrico	H ₂ S	69%
Mercaptanas	Metanotiol	CH ₃ SH	3%
Mercaptanas	Etanotiol	CH ₃ CH ₂ SH	0%
Mercaptanas	2-propanotiol	C ₃ H ₇ S	0%
Mercaptanas	2-metil-2-propanotiol	C ₄ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	Pentanotiol*	C ₅ H ₁₂ S	0%
Tiofeno	Tiofeno	C ₄ H ₄ S	0%
Mercaptanas	1- Butanotiol	C ₄ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	1-propanotiol	C ₃ H ₇ S	0%
C ₁ tiofeno	2-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	12%
C ₁ tiofeno	3-Metiltiofeno	C ₅ H ₆ S	13%
hidrotiofeno	tetrahidrotiofeno	C ₄ H ₈ S	0%
hidrotiofeno	5-Metil-2,3 dihidrotiofeno	C ₅ H ₈ S	0%
Metil tiofeno	2,5-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₂ tiofeno	2-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₁ tiofeno	2,4-Dimetiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
C ₂ tiofeno	2-viniltiofeno	C ₆ H ₆ S	0%
C ₂ tiofeno	3-etiltiofeno	C ₆ H ₈ S	0%
Mercaptanas	tiofeno -2- tiol	C ₄ H ₄ S ₂	0%
Mercaptanas	3- tiofenotiol	C ₄ H ₄ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	2-isopropiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₂ tiofeno	2-etil-4 metiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₁ tiofeno	2,3,5-trimetiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₃ tiofeno	2-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
C ₂ tiofeno	2-eteno-5 metiltiofeno	C ₇ H ₈ S	0%
hidrotiofeno	2,3,5-trimetiltetrahidrotiofeno	C ₇ H ₁₄ S	0%
Mercaptanas	2-tetrahidrotiofenotiol	C ₄ H ₈ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	3-propiltiofeno	C ₇ H ₁₀ S	0%
Mercaptanas	2-Metil-2-tetrahidrotiofenotiol	C ₅ H ₁₀ S ₂	0%
Mercaptanas	2-Metil-3-tiofenotiol	C ₅ H ₆ S ₂	0%
C ₃ tiofeno	4-Metil-2-propiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
C ₂ tiofeno	2-Etil-3,5-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
C ₂ tiofeno	5-Etil-2,3-Dimetiltiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
Mercaptanas	2- butil tiofeno	C ₈ H ₁₂ S	0%
Mercaptanas	2-Etil-tiotiofeno	C ₆ H ₈ S ₂	0%
Mercaptanas	3-Isopropiltio-tiotiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂	0%
Mercaptanas	2-Propiltio-tiotiofeno	C ₇ H ₁₀ S ₂	0%
benzotiofeno	benzotiofeno	C ₈ H ₆ S	0%
C ₁ benzotiofeno	2-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	3-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	5-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	6-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
C ₁ benzotiofeno	4-Metil-1-benzotiofeno	C ₉ H ₈ S	0%
dibenzotiofeno	dibenzotiofeno	C ₁₂ H ₈ S	1%
C ₁ dibenzotiofeno	3-metildibenzotiofeno	C ₁₃ H ₁₀ S	0%

QUADRO AP-B.9 -Seletividade da reação de craqueamento do hexano BEA a 400 °C

Cadeia	Componente	Formula	
C1	metano	CH₄	1%
C2	etano	C₂H₆	1%
C2	etileno	C₂H₄	4%
C3	propano	C₃H₈	25%
C3	ciclopropano	C₃H₆	0%
C3	propeno	C₃H₆	10%
C4	isobutano	C₄H₁₀	5%
C2	acetileno*	C₂H₂	0%
C4	n-butano	C₄H₁₀	3%
C4	Etil acetileno*	C₄H₆	0%
C4	ciclobutano	C₄H₈	0%
C4	trans-2-buteno	C₄H₈	0%
C4	1-buteno	C₄H₈	0%
C4	isobuteno	C₄H₈	0%
C4	cis-2-buteno	C₄H₈	1%
C5	2,2-dimetil-propano	C₅H₁₂	0%
C3	metil-acetileno	C₃H₄	3%
C5	n-pentano	C₅H₁₂	2%
C3	propadieno	C₃H₄	0%
C4	1,2 butadieno	C₄H₆	0%
C5	2-metil-1,3-butadieno	C₅H₈	0%
C4	1,3 butadieno	C₄H₆	1%
C6	2,2-Dimetilbutano	C₆H₁₄	0%
C5	3-metil-1,2-butadieno	C₅H₈	0%
C6	2,3-Dimetilbutano	C₆H₁₄	0%
C6	2-metilpentano	C₆H₁₄	17%
C6	2,3-Dimetilbutano	C₆H₁₄	3%
C6	2-metil-1,4-pentadieno	C₆H₁₀	0%
C6	3-metilpentano	C₆H₁₄	17%
C6'	Hexano	C₆H₁₄	0%
C6	3-Metilciclopenteno	C₆H₁₀	0%
C6	2,3-Dimetil-1,3-butadieno	C₆H₁₀	0%
C5	1,3-pentadieno	C₅H₈	0%
C6	Metilciclopentano	C₆H₁₂	0%
C6	1-Metilciclopenteno	C₆H₁₀	1%
C6	Cicloexano	C₆H₁₂	4%
C6	Cicloexeno	C₆H₁₀	0%
	Outros		2%

QUADRO AP-B.10 -Seletividade da reação de craqueamento do hexano Zn/BEA (TC) a 400 °C

Cadeia	Componente	Formula	
C1	metano	CH ₄	1%
C2	etano	C ₂ H ₆	1%
C2	etileno	C ₂ H ₄	3%
C3	propano	C ₃ H ₈	15%
C3	ciclopropano	C ₃ H ₆	0%
C3	propeno	C ₃ H ₆	9%
C4	isobutano	C ₄ H ₁₀	2%
C2	acetileno*	C ₂ H ₂	0%
C4	n-butano	C ₄ H ₁₀	2%
C4	Etil acetileno*	C ₄ H ₆	0%
C4	ciclobutano	C ₄ H ₈	0%
C4	trans-2-buteno	C ₄ H ₈	0%
C4	1-buteno	C ₄ H ₈	0%
C4	isobuteno	C ₄ H ₈	0%
C4	cis-2-buteno	C ₄ H ₈	0%
C5	2,2-dimetil-propano	C ₅ H ₁₂	0%
C3	metil-acetileno	C ₃ H ₄	2%
C5	n-pentano	C ₅ H ₁₂	1%
C3	propadieno	C ₃ H ₄	0%
C4	1,2 butadieno	C ₄ H ₆	0%
C5	2-metil-1,3-butadieno	C ₅ H ₈	0%
C4	1,3 butadieno	C ₄ H ₆	0%
C6	2,2-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	0%
C5	3-metil-1,2-butadieno	C ₅ H ₈	0%
C6	2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	0%
C6	2-metilpentano	C ₆ H ₁₄	18%
C6	2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	0%
C6	2-metil-1,4-pentadieno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	3-metilpentano	C ₆ H ₁₄	39%
C6'	Hexano	C ₆ H ₁₄	0%
C6	3-Metilciclopenteno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	2,3-Dimetil-1,3-butadieno	C ₆ H ₁₀	0%
C5	1,3-pentadieno	C ₅ H ₈	0%
C6	Metilciclopentano	C ₆ H ₁₂	0%
C6	1-Metilciclopenteno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	Cicloexano	C ₆ H ₁₂	3%
C6	Cicloexeno	C ₆ H ₁₀	0%
	Outros		2%

QUADRO AP-B.11 -Seletividade da reação de craqueamento do hexano Zn/BEA (2%) a 400 °C

Cadeia	Componente	Formula	
C1	metano	CH ₄	1%
C2	etano	C ₂ H ₆	1%
C2	etileno	C ₂ H ₄	2%
C3	propano	C ₃ H ₈	10%
C3	ciclopropano	C ₃ H ₆	0%
C3	propeno	C ₃ H ₆	8%
C4	isobutano	C ₄ H ₁₀	1%
C2	acetileno*	C ₂ H ₂	0%
C4	n-butano	C ₄ H ₁₀	1%
C4	Etil acetileno*	C ₄ H ₆	0%
C4	ciclobutano	C ₄ H ₈	0%
C4	trans-2-buteno	C ₄ H ₈	0%
C4	1-buteno	C ₄ H ₈	0%
C4	isobuteno	C ₄ H ₈	0%
C4	cis-2-buteno	C ₄ H ₈	0%
C5	2,2-dimetil-propano	C ₅ H ₁₂	1%
C3	metil-acetileno	C ₃ H ₄	1%
C5	n-pentano	C ₅ H ₁₂	0%
C3	propadieno	C ₃ H ₄	0%
C4	1,2 butadieno	C ₄ H ₆	0%
C5	2-metil-1,3-butadieno	C ₅ H ₈	0%
C4	1,3 butadieno	C ₄ H ₆	0%
C6	2,2-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	0%
C5	3-metil-1,2-butadieno	C ₅ H ₈	0%
C6	2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	0%
C6	2-metilpentano	C ₆ H ₁₄	42%
C6	2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	0%
C6	2-metil-1,4-pentadieno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	3-metilpentano	C ₆ H ₁₄	26%
C6'	Hexano	C ₆ H ₁₄	0%
C6	3-Metilciclopenteno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	2,3-Dimetil-1,3-butadieno	C ₆ H ₁₀	0%
C5	1,3-pentadieno	C ₅ H ₈	0%
C6	Metilciclopentano	C ₆ H ₁₂	0%
C6	1-Metilciclopenteno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	Cicloexano	C ₆ H ₁₂	2%
C6	Cicloexeno	C ₆ H ₁₀	0%
	Outros		0%

QUADRO AP-B.12 -Seletividade da reação de craqueamento do hexano Zn/BEA (8%) a 400 °C

Cadeia	Componente	Formula	
C1	metano	CH ₄	0%
C2	etano	C ₂ H ₆	1%
C2	etileno	C ₂ H ₄	1%
C3	propano	C ₃ H ₈	1%
C3	ciclopropano	C ₃ H ₆	0%
C3	propeno	C ₃ H ₆	3%
C4	isobutano	C ₄ H ₁₀	0%
C2	acetileno*	C ₂ H ₂	0%
C4	n-butano	C ₄ H ₁₀	0%
C4	Etil acetileno*	C ₄ H ₆	0%
C4	ciclobutano	C ₄ H ₈	0%
C4	trans-2-buteno	C ₄ H ₈	0%
C4	1-buteno	C ₄ H ₈	0%
C4	isobuteno	C ₄ H ₈	0%
C4	cis-2-buteno	C ₄ H ₈	0%
C5	2,2-dimetil-propano	C ₅ H ₁₂	0%
C3	metil-acetileno	C ₃ H ₄	0%
C5	n-pentano	C ₅ H ₁₂	0%
C3	propadieno	C ₃ H ₄	0%
C4	1,2 butadieno	C ₄ H ₆	0%
C5	2-metil-1,3-butadieno	C ₅ H ₈	0%
C4	1,3 butadieno	C ₄ H ₆	0%
C6	2,2-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	0%
C5	3-metil-1,2-butadieno	C ₅ H ₈	0%
C6	2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	0%
C6	2-metilpentano	C ₆ H ₁₄	68%
C6	2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	0%
C6	2-metil-1,4-pentadieno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	3-metilpentano	C ₆ H ₁₄	19%
C6'	Hexano	C ₆ H ₁₄	0%
C6	3-Metilciclopenteno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	2,3-Dimetil-1,3-butadieno	C ₆ H ₁₀	0%
C5	1,3-pentadieno	C ₅ H ₈	1%
C6	Metilciclopentano	C ₆ H ₁₂	0%
C6	1-Metilciclopenteno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	Cicloexano	C ₆ H ₁₂	2%
C6	Cicloexeno	C ₆ H ₁₀	0%
	Outros		1%

QUADRO AP-B.13 -Seletividade da reação de craqueamento do hexano BEA a 500 °C

Cadeia	Componente	Formula	
C1	metano	CH ₄	4%
C2	etano	C ₂ H ₆	4%
C2	etileno	C ₂ H ₄	10%
C3	propano	C ₃ H ₈	15%
C3	ciclopropano	C ₃ H ₆	0%
C3	propeno	C ₃ H ₆	26%
C4	isobutano	C ₄ H ₁₀	4%
C2	acetileno*	C ₂ H ₂	0%
C4	n-butano	C ₄ H ₁₀	3%
C4	Etil acetileno*	C ₄ H ₆	0%
C4	ciclobutano	C ₄ H ₈	0%
C4	trans-2-buteno	C ₄ H ₈	2%
C4	1-buteno	C ₄ H ₈	1%
C4	isobuteno	C ₄ H ₈	0%
C4	cis-2-buteno	C ₄ H ₈	2%
C5	2,2-dimetil-propano	C ₅ H ₁₂	0%
C3	metil-acetileno	C ₃ H ₄	3%
C5	n-pentano	C ₅ H ₁₂	0%
C3	propadieno	C ₃ H ₄	0%
C4	1,2 butadieno	C ₄ H ₆	0%
C5	2-metil-1,3-butadieno	C ₅ H ₈	0%
C4	1,3 butadieno	C ₄ H ₆	1%
C6	2,2-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	0%
C5	3-metil-1,2-butadieno	C ₅ H ₈	0%
C6	2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	0%
C6	2-metilpentano	C ₆ H ₁₄	8%
C6	2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	0%
C6	2-metil-1,4-pentadieno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	3-metilpentano	C ₆ H ₁₄	12%
C6'	Hexano	C ₆ H ₁₄	0%
C6	3-Metilciclopenteno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	2,3-Dimetil-1,3-butadieno	C ₆ H ₁₀	0%
C5	1,3-pentadieno	C ₅ H ₈	0%
C6	Metilciclopentano	C ₆ H ₁₂	0%
C6	1-Metilciclopenteno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	Cicloexano	C ₆ H ₁₂	1%
C6	Cicloexeno	C ₆ H ₁₀	0%
	Outros		1%

QUADRO AP-B.14 -Seletividade da reação de craqueamento do hexano Zn/BEA (TC) a 500 °C

Cadeia	Componente	Formula	
C1	metano	CH ₄	4%
C2	etano	C ₂ H ₆	4%
C2	etileno	C ₂ H ₄	8%
C3	propano	C ₃ H ₈	10%
C3	ciclopropano	C ₃ H ₆	0%
C3	propeno	C ₃ H ₆	29%
C4	isobutano	C ₄ H ₁₀	2%
C2	acetileno*	C ₂ H ₂	0%
C4	n-butano	C ₄ H ₁₀	2%
C4	Etil acetileno*	C ₄ H ₆	0%
C4	ciclobutano	C ₄ H ₈	0%
C4	trans-2-buteno	C ₄ H ₈	2%
C4	1-buteno	C ₄ H ₈	1%
C4	isobuteno	C ₄ H ₈	2%
C4	cis-2-buteno	C ₄ H ₈	1%
C5	2,2-dimetil-propano	C ₅ H ₁₂	2%
C3	metil-acetileno	C ₃ H ₄	1%
C5	n-pentano	C ₅ H ₁₂	0%
C3	propadieno	C ₃ H ₄	0%
C4	1,2 butadieno	C ₄ H ₆	0%
C5	2-metil-1,3-butadieno	C ₅ H ₈	1%
C4	1,3 butadieno	C ₄ H ₆	0%
C6	2,2-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	0%
C5	3-metil-1,2-butadieno	C ₅ H ₈	0%
C6	2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	0%
C6	2-metilpentano	C ₆ H ₁₄	12%
C6	2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	1%
C6	2-metil-1,4-pentadieno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	3-metilpentano	C ₆ H ₁₄	10%
C6'	Hexano	C ₆ H ₁₄	0%
C6	3-Metilciclopenteno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	2,3-Dimetil-1,3-butadieno	C ₆ H ₁₀	1%
C5	1,3-pentadieno	C ₅ H ₈	0%
C6	Metilciclopentano	C ₆ H ₁₂	0%
C6	1-Metilciclopenteno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	Cicloexano	C ₆ H ₁₂	4%
C6	Cicloexeno	C ₆ H ₁₀	0%
	Outros		1%

QUADRO AP-B.15 -Seletividade da reação de craqueamento do hexano Zn/BEA (2%) a 500 °C

Cadeia	Componente	Formula	
C1	metano	CH ₄	4%
C2	etano	C ₂ H ₆	4%
C2	etileno	C ₂ H ₄	9%
C3	propano	C ₃ H ₈	9%
C3	ciclopropano	C ₃ H ₆	0%
C3	propeno	C ₃ H ₆	26%
C4	isobutano	C ₄ H ₁₀	2%
C2	acetileno*	C ₂ H ₂	0%
C4	n-butano	C ₄ H ₁₀	2%
C4	Etil acetileno*	C ₄ H ₆	2%
C4	ciclobutano	C ₄ H ₈	0%
C4	trans-2-buteno	C ₄ H ₈	2%
C4	1-buteno	C ₄ H ₈	2%
C4	isobuteno	C ₄ H ₈	0%
C4	cis-2-buteno	C ₄ H ₈	1%
C5	2,2-dimetil-propano	C ₅ H ₁₂	0%
C3	metil-acetileno	C ₃ H ₄	3%
C5	n-pentano	C ₅ H ₁₂	0%
C3	propadieno	C ₃ H ₄	0%
C4	1,2 butadieno	C ₄ H ₆	0%
C5	2-metil-1,3-butadieno	C ₅ H ₈	0%
C4	1,3 butadieno	C ₄ H ₆	0%
C6	2,2-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	0%
C5	3-metil-1,2-butadieno	C ₅ H ₈	0%
C6	2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	1%
C6	2-metilpentano	C ₆ H ₁₄	0%
C6	2,3-Dimetilbutano	C ₆ H ₁₄	17%
C6	2-metil-1,4-pentadieno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	3-metilpentano	C ₆ H ₁₄	10%
C6'	Hexano	C ₆ H ₁₄	0%
C6	3-Metilciclopenteno	C ₆ H ₁₀	0%
C6	2,3-Dimetil-1,3-butadieno	C ₆ H ₁₀	1%
C5	1,3-pentadieno	C ₅ H ₈	0%
C6	Metilciclopentano	C ₆ H ₁₂	0%
C6	1-Metilciclopenteno	C ₆ H ₁₀	3%
C6	Cicloexano	C ₆ H ₁₂	0%
C6	Cicloexeno	C ₆ H ₁₀	0%
	Outros		1%

QUADRO AP-B.16 -Seletividade da reação de craqueamento do hexano Zn/BEA (8%) a 500 °C

Cadeia	Componente	Formula	
C1	metano	CH_4	5%
C2	etano	C_2H_6	4%
C2	etileno	C_2H_4	8%
C3	propano	C_3H_8	3%
C3	ciclopropano	C_3H_6	0%
C3	propeno	C_3H_6	16%
C4	isobutano	C_4H_{10}	1%
C2	acetileno*	C_2H_2	0%
C4	n-butano	C_4H_{10}	1%
C4	Etil acetileno*	C_4H_6	2%
C4	ciclobutano	C_4H_8	0%
C4	trans-2-buteno	C_4H_8	0%
C4	1-buteno	C_4H_8	2%
C4	isobuteno	C_4H_8	1%
C4	cis-2-buteno	C_4H_8	1%
C5	2,2-dimetil-propano	C_5H_{12}	0%
C3	metil-acetileno	C_3H_4	0%
C5	n-pentano	C_5H_{12}	0%
C3	propadieno	C_3H_4	0%
C4	1,2 butadieno	C_4H_6	0%
C5	2-metil-1,3-butadieno	C_5H_8	0%
C4	1,3 butadieno	C_4H_6	0%
C6	2,2-Dimetilbutano	C_6H_{14}	1%
C5	3-metil-1,2-butadieno	C_5H_8	0%
C6	2,3-Dimetilbutano	C_6H_{14}	0%
C6	2-metilpentano	C_6H_{14}	30%
C6	2,3-Dimetilbutano	C_6H_{14}	0%
C6	2-metil-1,4-pentadieno	C_6H_{10}	0%
C6	3-metilpentano	C_6H_{14}	16%
C6'	Hexano	C_6H_{14}	0%
C6	3-Metilciclopenteno	C_6H_{10}	0%
C6	2,3-Dimetil-1,3-butadieno	C_6H_{10}	0%
C5	1,3-pentadieno	C_5H_8	1%
C6	Metilciclopentano	C_6H_{12}	0%
C6	1-Metilciclopenteno	C_6H_{10}	1%
C6	Cicloexano	C_6H_{12}	5%
C6	Cicloexeno	C_6H_{10}	0%
	Outros		1%

ANEXO

Figura AN. A 1 - Cromatograma padrão de hidrocarbonetos (Supelco)

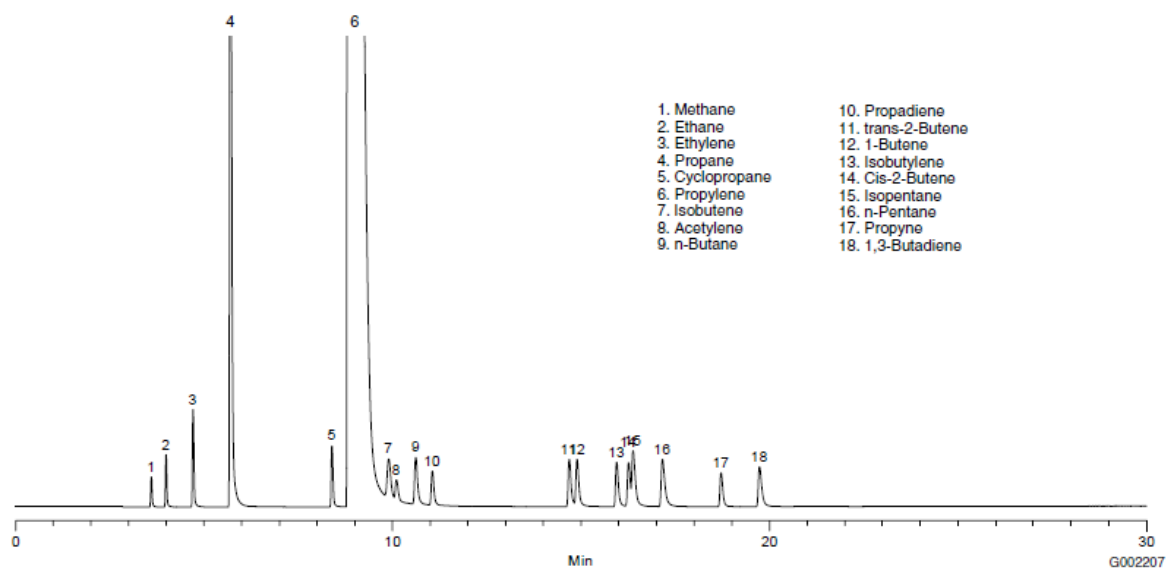


Figura AN. A 2 - Cromatograma padrão de compostos sulfurados (Agilent Technologies)

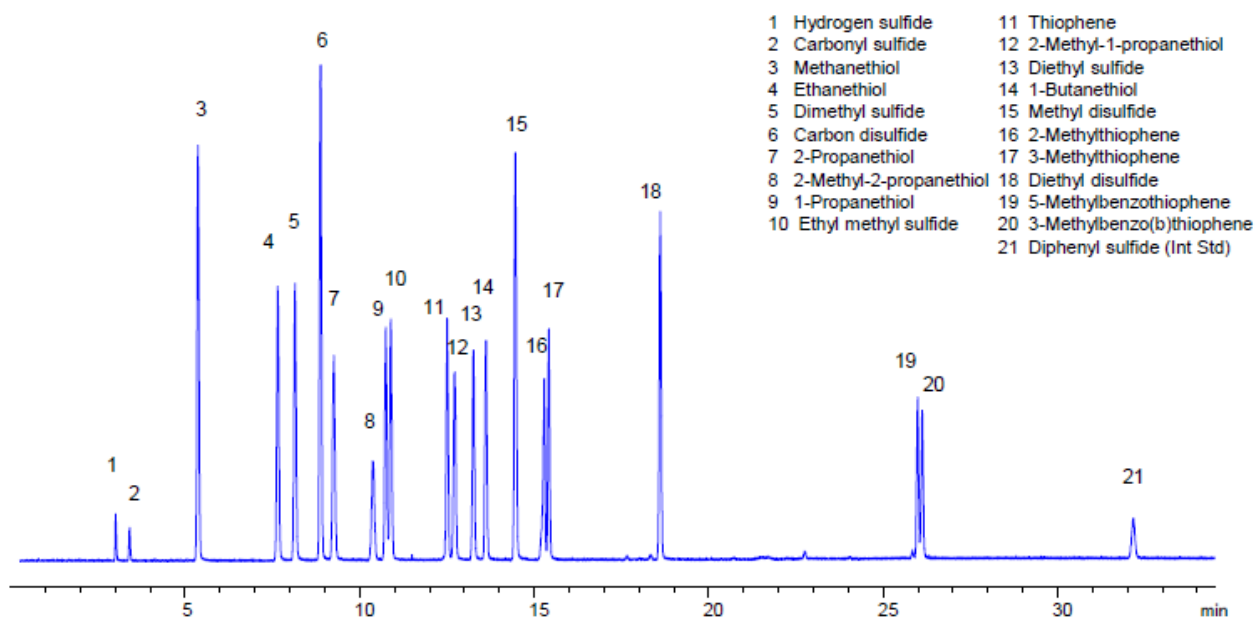
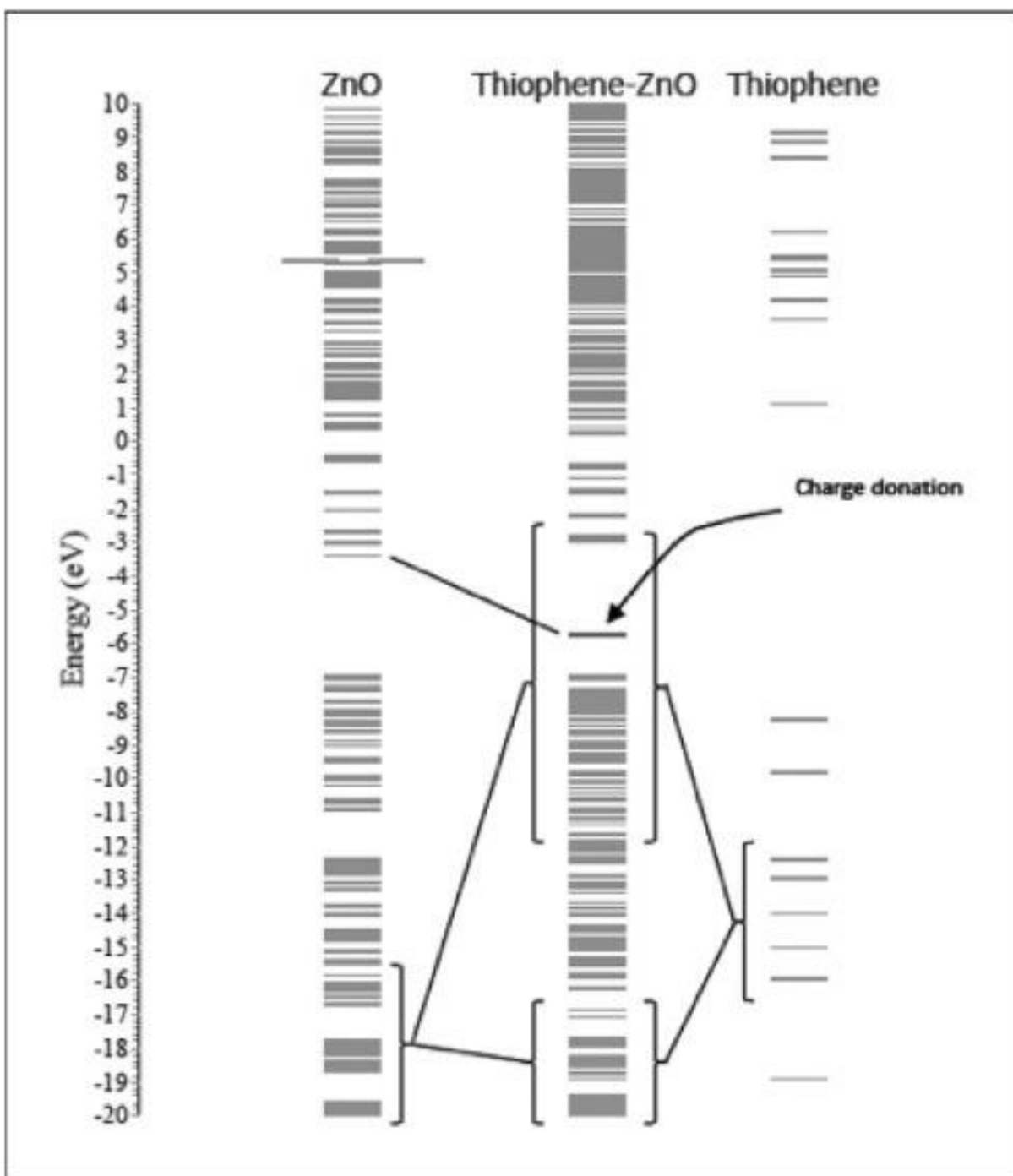


Figura AN. A 3 - Diagrama de energia orbital do tiofeno interagindo com a superfície do ZnO



Fonte: Fouts *et.al.* (2017)

Figura AN. A 4 - Band gap do ZnO

Os elétrons ligados a um átomo, só podem existir em alguns valores discretos de energia de ligação com o núcleo. No entanto, em um sólido cristalino, devido ao grande número de átomos envolvidos, há vários desses valores discretos espaçados de valores muito pequenos entre si. Isso forma uma banda, ou seja, pode ser entendido como uma faixa contínua de valores que o elétron pode ter. Isso dá origem às bandas de condução e de valência, sendo que a banda de condução é onde estão localizados os elétrons responsáveis pela condução de corrente elétrica, e a banda de valência os orbitais vazios. Esta "quantidade" de energia necessária para que o elétron efetue essa transição é chamada de gap de energia (em inglês band gap), ou banda proibida.

O óxido de zinco (ZnO) é um semiconductor do grupo II-VI, do tipo n, com *band gap* de 3,37 eV.

