

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Isomerização do n-heptano sobre
catalisadores bifuncionais Pt-Ni suportados em
zeólitas BEA e FAU

Autor: Fabrício Ventura Barsi

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

SÃO CARLOS-SP
2009

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Isomerização do n-heptano sobre
catalisadores bifuncionais Pt-Ni suportados em
zeólitas BEA e FAU

Autor: Fabrício Ventura Barsi

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

Tese de Doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química (PPGEQ) da
Universidade Federal de São
Carlos na área de concentração em
Pesquisa e Desenvolvimento de
Processos Químicos.

SÃO CARLOS-SP
2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

B282is

Barsi, Fabrício Ventura.

Isomerização do n-heptano sobre catalisadores
bifuncionais Pt-Ni suportados em zeólitas BEA e FAU /
Fabrício Ventura Barsi. -- São Carlos : UFSCar, 2010.
136 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2009.

1. Catálise. 2. Catalisadores bimetálicos. 3. Zeólita. 4.
Isomerização. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
FABRÍCIO VENTURA BARSÍ, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE
SÃO CARLOS EM 09 DE DEZEMBRO DE 2009.

BANCA EXAMINADORA:



Dilson Cardoso
orientador, UFSCar



Antonio José Gomez Cobo
UNICAMP



Carlos Minoru Nascimento Yoshioka
UFES



José Luiz Zotin
PETROBRAS



Patrícia Moreira Lima
UnB



Elisabete Moreira Assaf
USP

BREVE CURRÍCULO DO AUTOR

Fabrizio Ventura Barsi nasceu na cidade de Santos, Estado de São Paulo, no dia 13 de janeiro de 1977.

Em 1996 ingressou no curso de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

Durante o período em que foi aluno de graduação participou de trabalho de iniciação científica, na área de Engenharia Bioquímica – Fermentação, no período de janeiro de 1998 a julho de 2002, cujo tema desenvolvido foi “Estudo de correlações para Estimativa da Concentração Celular de *Streptomyces clavuligerus* em Meio Contendo Sólidos em Suspensão” apresentado no V Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica e no II Congresso de Pós-Graduação da UFSCar, sob orientação do Prof. Dr. Alberto Colli Badino Jr.

Concluiu o curso de graduação em dezembro de 2003 obtendo o título de Engenheiro Químico.

Em agosto de 2003 ingressou no mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSCar, na área de Catálise Heterogênea sob orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso. Defendendo sua dissertação intitulada “Isomerização de n-hexano sobre Pt-Ni/USY empregando zeólita com alto teor de Al” e obtendo o título preterido em 3 de agosto de 2005.

Em agosto de 2005 ingressou no doutorado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSCar, na área de Catálise Heterogênea sob orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso. Em 09 de dezembro de 2009, o autor foi submetido ao exame de defesa de tese de Doutorado intitulada “Isomerização do n-heptano sobre catalisadores bifuncionais Pt-Ni suportados em zeólitas BEA e FAU” no qual foi aprovado seu doutoramento.

PUBLICAÇÕES DECORRENTES DO TRABALHO

- **Artigos Completos Publicados em Periódicos**

BARSI, F.V.; CARDOSO, D. Bimetallic Pt-Ni catalysts supported on USY zeolite for n-hexane isomerization. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2009.

- **Publicação em Congresso Internacional**

LIMA, P.M.; BARSI, F.V.; CAVALCANTE Jr., C.L.; CARDOSO, D. Isomerização de n-parafinas sobre Pt-Ni suportados na zeólita beta nanocristalina . XXI Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 2008, Málaga-Espanha.

BARSI, F.V., CARDOSO, D. Influence of metal content in the isomerization of n-heptane with Pt-Ni catalysts supported in H-BEA zeolite. 5º Congresso de Catálise do Mercosul, Armação de Búzios – RJ.

- **Publicações em Congressos Nacionais**

BARSI, F. V., CARDOSO, D. Otimização da Preparação de Metais Suportados em Zeólita In: VIII Encontro Regional de Catálise. VIII Encontro Regional de Catálise, Campinas – SP.

BARSI, F.V., CARDOSO, D. Influence of Metal Content in the Isomerization of n-heptane with Pt-Ni Catalysts Supported in H-BEA Zeolite. 15º Congresso Brasileiro de Catálise, Armação de Búzios – RJ.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi verificar a influência da carga metálica nas propriedades de catalisadores bimetálicos, formados por Pt e Ni, suportados na zeólita HUSY e HBEA. Outro objetivo desse trabalho foi o de inferir possíveis mecanismos e caminhos de reação.

Nesse sentido, foram comparados catalisadores que contenham diferentes teores molares e diferentes proporções dos metais, na reação de isomerização de n-heptano e caracterizados por microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), quimissorção de hidrogênio, redução à temperatura programada (RTP).

Os resultados mostram que o catalisador com teor metálico de $180 \mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ foi o mais ativo, sugerindo que existe uma relação ótima entre sítios ácidos e sítios metálicos. O aumento do teor de metal no sólido a partir desse valor diminui a atividade do mesmo, possivelmente devido à diminuição da dispersão da fase metálica no catalisador. Neste, a atividade aumenta com a porcentagem de platina, até o valor de 50%. Aumentando a porcentagem de platina acima desse valor, há uma ligeira diminuição na atividade do catalisador. Os catalisadores com maior atividade foram praticamente 100% seletivos à reação de isomerização.

Através de MET e quimissorção de H₂ verificou-se uma melhor dispersão metálica no catalisador 50Pt50Ni/HBEA com 180 μmol de Me.g_{cat}⁻¹ concordando com os resultados catalíticos.

Por análise EDX realizada durante a caracterização por microscopia eletrônica de varredura verificou-se a presença do níquel, que não foi encontrado pela análise de EDX na microscopia eletrônica de transmissão, indicando que esse elemento (metálico ou catiônico) está disperso na matriz zeolítica.

Nos resultados de RTP, verificou-se uma maior redutibilidade dos cátions Ni²⁺ quando este está na presença da Pt, evidenciado pelo deslocamento do pico de redução para menores temperaturas nos catalisadores bimetálicos frente aos monometálicos. Os resultados mostraram também que o processo de redução rápida não reduziu completamente os cátions Pt²⁺ e Ni²⁺ nos catalisadores.

Realizou-se ainda um estudo da influência do tempo de contato dos reagentes (n-hexano e n-heptano) com o catalisador e também a isomerização do 2-metil-hexano visando o estudo do mecanismo da isomerização.

ABSTRACT

The objective of this paper was to study the influence of metal loading content on the properties of bimetallic catalysts, formed by Pt and Ni, supported on zeolite HUSY and HBEA. Another objective of this study was to infer possible mechanisms and reaction pathways.

In this sense, were compared catalysts containing different contents and percentage of metals in the isomerization of n-heptane and characterized by transmission electron microscopy (TEM), scanning electron microscopy (SEM), hydrogen chemisorption, temperature-programmed reduction (TPR).

The results show that the catalyst with the total metal content of 180 $\mu\text{mol of Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ was the most active, suggesting that there is an optimum relationship between acid sites and metallic sites. The increase in total metal content of the solid from this value decreases the activity of the same, possibly due to decreased dispersion of metallic phase in the catalyst. In this content, the activity increases with the percentage of platinum, until the value of 50%. Increasing the percentage of platinum above this value, there is a slight decrease in activity of the catalyst. The catalysts with higher activity were almost 100% selective to the isomerization reaction.

Through TEM and chemisorption of H_2 there was a better metal dispersion on the catalyst 50Pt50Ni/HBEA with 180 $\mu\text{mol of Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ in agreement with the catalytic results.

By EDX analysis performed during the characterization by scanning electron microscopy verified the presence of nickel, which was not found by EDX analysis in transmission electron microscopy, indicating that this element (metal or cationic) is dispersed in the zeolite matrix.

The results of TPR, there was a greater reduction of Ni^{2+} ions when it is in the presence of Pt, evidenced by the shift reduction peak to lower temperatures in front of the bimetallic catalysts monometallic. The results also showed that the process of rapid reduction has not reduced completely cations Pt^{2+} and Ni^{2+} in the catalysts.

It was realized a study of the influence of contact time of reagents (n-hexane and n-heptane) with the catalyst and also the isomerization of 2-methylhexane in order to study the mechanism of isomerization.

SUMÁRIO

Breve Currículo do Autor.....	i
Publicações Decorrentes do Trabalho.....	iii
Resumo.....	iv
Abstract.....	vii

CAPÍTULO I

1- INTRODUÇÃO.....	Erro! Indicador não definido.
1.1- Motivação	1
1.2- Objetivos do trabalho	3

CAPÍTULO II

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1- Zeólitas	4
2.1.1- Conceitos Gerais	4
2.1.2- Propriedades das Zeólitas	5
2.1.3- Zeólita USY	6
2.1.4- Zeólita BEA	7
2.2- Preparação dos Catalisadores Bifuncionais.....	9
2.2.1- Troca Iônica	9
2.2.2- Troca Iônica Competitiva	10
2.2.3- Processo de Calcinação	12
2.2.4- Processo de Redução dos Cátions de Transição.....	14
2.3- Isomerização de Alcanos Lineares.....	17
2.3.1- Mecanismo de Isomerização de Alcanos Lineares.....	20
2.3.2- Mecanismo de Isomerização do n-heptano	21

2.3.3- Equilíbrio termodinâmico entre os isômeros do n-hexano e do n-heptano.....	23
2.4- Isomerização de n-heptano com catalisadores zeolíticos	24
2.5- Sistemas de Catalisadores Bifuncionais e Bimetálicos	31
2.5.1- Sistema bimetálico Pt-Ni suportado em zeólita.....	32
2.6- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET e EDX).....	45

CAPÍTULO III

3- MATERIAIS E MÉTODOS	51
3.1- Preparação dos Catalisadores	51
3.1.1- Catalisadores Pt-Ni/HBEA e Pt-Ni/HUSY	51
3.1.2- Sais de Níquel e Platina Utilizados	53
3.1.3- Troca das zeólitas com cátion NH_4^+	54
3.1.4- Troca Iônica dos Complexos Metálicos	55
3.1.5- Processo de Calcinação	55
3.1.6- Processo de Redução	57
3.2- Condições para a Caracterização das Amostras	58
3.2.1- Avaliação Catalítica	58
3.2.2- Preparação da Amostra para Análise Química	62
3.2.3- Preparação da Amostra por Microtomia	62
3.2.4- Microscopia Eletrônica de Transmissão	63
3.2.5- Microscopia Eletrônica de Varredura	64
3.2.6- Redução a Temperatura Programada	64
3.2.7- Quimissorção de Hidrogênio	66

CAPÍTULO IV

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
--	-----------

4.1- Eficiência das Trocas Iônicas	68
4.2- Estudo do Método de Calcinação	68
4.3- Ensaio Catalítico com o n-heptano	71
4.3.1- Conversão do n-heptano	71
4.3.2- Atividade Catalítica.....	71
4.3.3- Seletividade a Isômeros Mono-ramificados	80
4.3.4- Seletividade a Isômeros Bi-ramificados.....	81
4.3.5- Seletividade a Isômeros Tri-ramificados.....	84
4.3.6- Influência da Temperatura na Isomerização de n-heptano	84
4.3.8- Comparação dos Catalisadores na Isomerização de Alcanos Lineares com Diferentes Comprimentos de Cadeia	86
4.3.9- Influência do Tempo de Contato na Isomerização	87
4.3.10- Isomerização de 2-metil-hexano	93
4.4- Microscopia Eletrônica de Transmissão	96
4.5- Microscopia Eletrônica de Varredura	104
4.6- Quimissorção de Hidrogênio	109
4.7- Redução a Temperatura Programada	111

CAPÍTULO V

5- CONCLUSÕES.....	119
---------------------------	------------

CAPÍTULO VI

6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	121
---	------------

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118
----------------------------------	-----

ANEXOS	123
--------------	-----

Lista de Tabelas.....	131
-----------------------	-----

Lista de Figuras.....	133
-----------------------	-----

CAPÍTULO I

1- INTRODUÇÃO

1.1- Motivação

O interesse em melhorar a qualidade da gasolina nos motores automotivos consolidou-se no meio científico nesses últimos anos ^[1], e uma das maneiras de se melhorar essa eficiência é aumentar a octanagem da gasolina, visando a obtenção de um combustível com maior resistência à detonação. A alternativa ambientalmente mais aceita, quando comparada a outras tecnologias que visam aumentar a proporção no combustível de componentes oxigenados, é a isomerização de alcanos lineares a ramificados. Quanto maior esse número de alcanos ramificados maior a resistência dessa gasolina à detonação ^[2].

A isomerização de alcanos lineares se transformou em uma reação de grande importância para a indústria de refino do petróleo, devido à proibição do uso de chumbo tetraetila e à necessidade de adequação às especificações futuras mais severas, que visam uma menor agressão ambiental. A Tabela 1.1 apresenta as especificações e as metas para a gasolina em diversos países ^[3,4].

Tabela 1.1. Especificações e Metas para a Gasolina ^[3,4].

País	S (ppm)	Aromáticos (%vol)	Olefinas (%vol)	Previsão (a)
Argentina	350	42		2006
	50	35		Atual
Brasil	1300 (b)	40	30	2008
	50 (c)	40	25	Atual
Europa (d)	50	35	18	2005
	10	35	14	Atual
Japão	50			Atual

Notas: (a) previsão de entrada no mercado, (b) gasolina tipo C comum (portaria ANP nº 309 de 27/12/2001), (c) proposta ANP – Fase 5, (d) baseado na norma EU-15.

Na indústria, as isomerizações de compostos com cinco e seis carbonos são realizadas usando catalisadores monometálicos de platina suportados em alumina clorada e na zeólita mordenita. Porém, o cloreto de alquila, permanentemente adicionado à corrente de alimentação acarreta problemas de corrosão para a linha de reação.

Através dos anos tem sido verificado que catalisadores suportados em zeólitas apresentam uma densidade de sítios ácidos de 10 a 1000 vezes maior do que suportes de alumina amorfa e sílica-alumina ^[5].

Vários estudos relatam o uso de catalisadores monometálicos de platina ou paládio suportados em vários tipos de zeólitas. Esses estudos apresentam resultados de atividade, seletividade e estabilidade dos catalisadores na isomerização de alcanos, variando as condições de preparação desses catalisadores, as condições de reação e o tipo de zeólita ^[2,6-12].

Visando aumentar a viabilidade desse processo para as indústrias de refino de petróleo, na isomerização de alcanos lineares podem ser utilizados catalisadores bimetálicos e bifuncionais, contendo sítios metálicos e sítios ácidos.

Em trabalhos realizados neste laboratório, LabCat do DEQ/UFSCar, foram estudados catalisadores bimetálicos (Pt-Ni, Pt-Cu e Pt-Co) suportados em zeólitas (HUSY e HBEA). Neles, relatou-se que a inserção de um segundo metal no sólido zeolítico (formando catalisadores bimetálicos) acarreta expressivos acréscimos na atividade dos catalisadores e na seletividade aos isômeros ramificados ^[1,4,5,13-22].

A maior parte dos estudos com os catalisadores bimetálicos foi realizada a teor mássico constante ^[1,14-16,18,20-22], o que não garantiria a mesma quantidade proporcional de Pt e Ni, em função de que, no caso do par Pt-Ni, o peso atômico de ambos metais é muito

diferente (195,09 versus 58,71) ^[5]. Todos os trabalhos realizados neste laboratório admitiram o n-hexano como molécula modelo da gasolina e para esse trabalho admitiu-se o n-heptano por ser uma molécula mais próxima a realidade da composição da gasolina.

1.2- Objetivos do trabalho

Assim sendo, o objetivo deste trabalho foi o de estudar o comportamento de catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportados na zeólita BEA e FAU visando dar continuidade a trabalhos prévios realizados no LabCat do DEQ/UFSCar^[1,4,5,13,16,17,18,19,22]. Neste trabalho foi usado como reagente modelo o n-heptano, comparando os resultados catalíticos (atividade, seletividade e estabilidade) com os resultados obtidos na isomerização do n-hexano realizados neste laboratório. Para esse trabalho foram variados o teor total de metal e a proporção de platina e níquel no catalisador.

Esse trabalho também teve como objetivo o de inferir os possíveis mecanismos da reação de isomerização. Utilizando para isso a isomerização do 2-metil-hexano e o estudo da influência do tempo de contato dos reagentes (n-hexano e n-heptano) com o catalisador na isomerização.

CAPÍTULO II

2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1- Zeólitas

2.1.1- Conceitos Gerais

A história das zeólitas começou com a descoberta feita pelo mineralogista sueco Axel Crönstedt em 1756 da primeira peneira molecular conhecida com estrutura ordenada, essa zeólita recebeu o nome de estilbita. O termo zeólita tem origem grega e significa “pedra que ferve” e refere-se ao grande poder de adsorção desses sólidos, que aparentava fervura na presença de água ^[23].

Zeólitas são aluminosilicatos cristalinos constituídos pela combinação tridimensional de tetraedros de AlO_4 e SiO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio. Os átomos de alumínio e silício ocupam o centro do tetraedro enquanto os átomos de oxigênio ocupam os vértices. A combinação desses tetraedros que permite a formação de canais e cavidades na zeólita.

Os átomos de silício apresentam uma valência de 4+ enquanto os átomos de alumínio apresentam valência 3+, essa diferença de valência entre os dois constituintes que permite a existência de um desbalanceamento de cargas na estrutura zeolítica. Esse desbalanceamento de cargas na estrutura torna necessário o uso de cátions de compensação na zeólita ^[1].

A Figura 2.1 mostra um desenho esquemático de uma rede zeolítica em um plano.

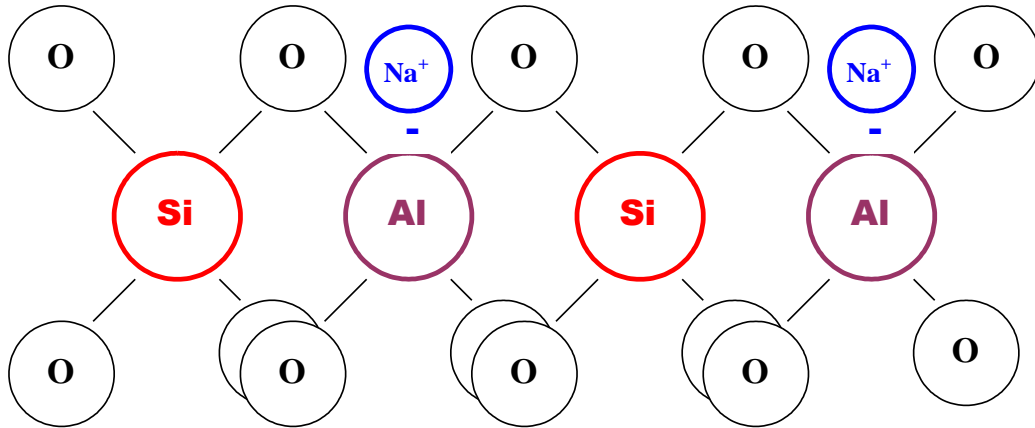


Figura 2.1. Desenho esquemático planar da rede de uma zeólita.

2.1.2- Propriedades das Zeólitas

As zeólitas possuem uma grande vantagem em comparação a outros suportes, pois possuem uma série de propriedades diferentes ^[1,23-25]. As propriedades das zeólitas são:

- Estrutura microporosa, o que garante uma maior superfície interna do que externa;
- Estrutura de canais e cavidades regulares e uniformes, conferindo as zeólitas a propriedade de seletividade de forma;
- Existência de cátions de compensação e de moléculas de água, os quais permitem as propriedades de troca iônica e desidratação;
- Acidez interna;
- Alta estabilidade térmica;

Na Tabela 2.1 são apresentadas algumas aplicações de zeólitas utilizadas como catalisadores na indústria atual.

Tabela 2.1. Aplicações industriais das zeólitas [26].

Processo	Alimentação	Produtos/Objetivos	Catalisador
Craqueamento Catalítico (FCC)	Destilados	Gasolina e Olefinas Leves	15-40% HFAU + MFI
Hidrocraqueamento	Gasóleos de vácuo	Gasolina e Destilados Médios	Pd/HFAU
Isomerização	nC ₄ -nC ₅	iC ₄ -iC ₅	Pt/HMOR

2.1.3- Zeólita USY

A zeólita ultra estabilizada Y é pertencente à família das faujasitas e possui um sistema de arranjo cristalino tridimensional cúbico. Esta zeólita apresenta um parâmetro de cela unitária que varia entre 24,18 e 25,00 Å quando a mesma se encontra na forma sódica e hidratada, dependendo da razão Si/Al [23].

A rede cristalina da estrutura faujasita pode ser descrita como um arranjo espacial combinando dois tipos de poliedros:

- Prismas hexagonais, formados pela união de anéis duplos oriundos de seis tetraedros;
- Octaedro truncado, formado pela combinação de vinte e quatro tetraedros.

Essa estrutura é conhecida na zeólita como cavidade sodalita;

A união dos prismas hexagonais com quatro das faces hexagonais da sodalita forma um poliedro dentro do qual se encontra a supercavidade α . A estrutura cristalina da família das faujasitas é mostrada na Figura 2.2.

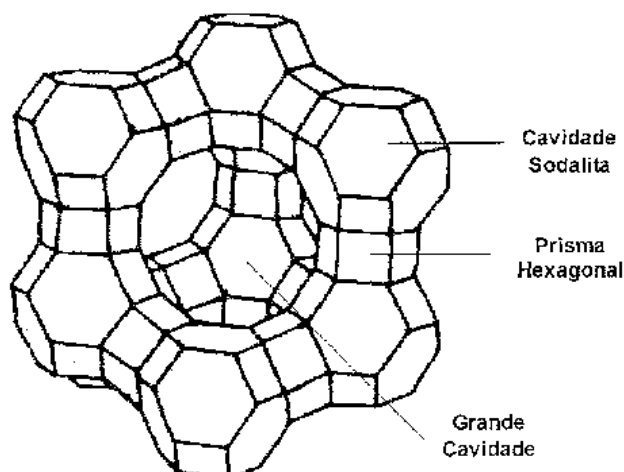


Figura 2.2. Estrutura cristalina da zeólita Y.

A supercavidade α apresenta um diâmetro interno de 12,5 Å e está conectada ao sistema interno de canais por aberturas constituídas de anéis de 12 átomos de oxigênio, que apresentam um diâmetro de 7,8 Å. Além desses canais existentes entre duas supercavidades α , existe um segundo sistema de canais formado pela conexão alternada de sodalitas e supercavidades α , cuja a entrada desses canais são constituídas por anéis de seis átomos de oxigênio e diâmetro equivalente a 2,2 Å. A sodalita apresenta um diâmetro interno de 6,6 Å.

2.1.4- Zeólita BEA

A zeólita BEA foi a primeira zeólita sintetizada usando direcionadores orgânicos em 1967, mas apesar disso, os estudos dessa zeólita ácida em potenciais aplicações nas indústrias de refino, petroquímica e química fina começaram somente no final da década de 80. Este fato ocorreu devido ao fato de que sua estrutura ter sido tardiamente descrita, sendo determinada somente por Treacy e Newsam ^[27] em 1988. A dificuldade na determinação de sua estrutura aconteceu pelo fato da zeólita BEA ser polimorfa, ou seja, ser formada por duas estruturas diferentes, a estrutura A e B. A estrutura da zeólita BEA é representada na Figura 2.3.

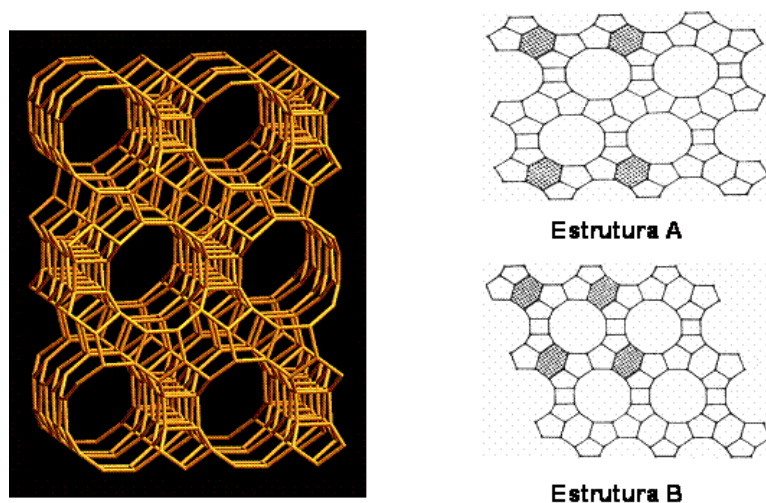


Figura 2.3. Estrutura polimorfa da zeólita BEA, e suas estruturas de construção [28].

A zeólita BEA apresenta uma estrutura tridimensional, e é formada por um sistema de canais com abertura elíptica de anéis de 12 membros e três tipos de canais diferentes com diâmetros variando de 0,55 a 0,76 nm. Esses sistemas de canais estão representados na Figura 2.4.

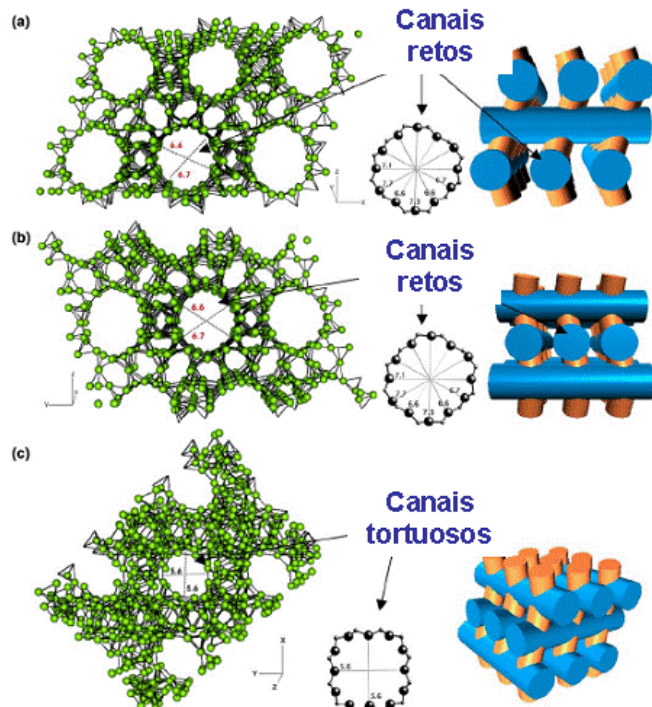


Figura 2.4. Sistemas de canais encontrados na zeólita BEA [27].

Essa peneira molecular é classificada como uma zeólita de poros grandes e poderia ser de grande interesse industrial por causa de sua alta atividade e seu particular sistema de poros.

2.2- Preparação dos Catalisadores Bifuncionais

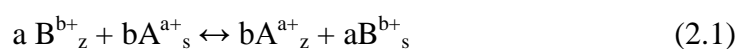
A preparação dos catalisadores engloba três etapas: processo de dispersão dos cátions de metal de transição, o processo de calcinação e o processo de redução dos cátions.

2.2.1- Troca Iônica

Uma das características mais importantes das zeólitas é a sua capacidade de trocar seus cátions de compensação. Essa troca iônica tem como objetivo obter catalisadores contendo átomos de metais ligados ou localizados na estrutura zeolítica.

Na preparação de catalisadores contendo metais de transição e terras raras a troca iônica é frequentemente utilizada. O efeito das condições de preparação na localização dos precursores iônicos, nas ligações a serem constituídas e no tamanho das partículas metálicas a serem formadas após a redução tem sido amplamente investigados na literatura [29].

O processo de troca iônica pode ser representado pela Equação 2.1 [1].



em que, z é a zeólita; s é a solução de troca; B é o cátion compensando carga na zeólita; A é o cátion livre em solução; a e b são as cargas dos cátions de troca A e B, respectivamente.

Segundo Sherman [30], existem diversos fatores que influenciam o processo de troca iônica:

- Natureza, tamanho e carga do cátion de compensação;
- Temperatura;

- pH;
- Concentração do cátion em solução;
- Quantidade de alumínio presente na estrutura zeolítica;

Segundo Giannetto ^[31], essa troca iônica também pode se dar de maneira indireta, com a troca da forma sódica para a forma amoniacal e posterior aumento da temperatura para a decomposição dos íons NH_4^+ originando prótons na zeólita. A presença desses prótons é que confere as propriedades ácidas na zeólita. A grande vantagem da troca iônica indireta sobre a direta (com ácido) é a manutenção da estrutura zeolítica.

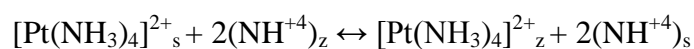
Em catalisadores bifuncionais, o metal é responsável pela função hidrogenante/desidrogenante no catalisador, por essa razão é muito importante uma alta dispersão de metais e homogeneidade em sua distribuição. Visando essa boa dispersão, LePage ^[32] e Ribeiro e Marcilly ^[33] desenvolveram a técnica de troca iônica competitiva.

2.2.2- Troca Iônica Competitiva

O método de troca iônica competitiva permite uma distribuição mais homogênea e melhor dispersão dos metais na zeólita quando comparado ao método convencional de troca iônica. Esse método consiste em introduzir na fase líquida um grande excesso de íons de competição (íons NH_4^+ , por exemplo) com os íons de metal desejado.

Para realizar a troca iônica competitiva neste trabalho, foram utilizados amin complexos $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ e $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ para a troca dos cátions Pt^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. Os amin complexos são utilizados para prevenir a hidrólise dessas soluções ^[29].

A reação para este processo, exemplificada para o complexo de platina suportado na zeólita Y em sua forma amoniacal (NH_4Y) a temperatura ambiente, está esquematizada como se segue:



em que, z é a zeólita; s é a solução de troca;

O excesso de íons NH_4^+ de competição, presentes na solução, desloca o equilíbrio da reação para a esquerda, permitindo uma alta concentração de íons metálicos em solução ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) e conseqüentemente, favorecendo sua difusão e migração para dentro do suporte.

O fator de competição a ser empregado (a razão entre a concentração do cátion de competição e do metal) depende de fatores, tais como:

- Natureza da zeólita: tamanho de poro e razão Si/Al;
- Afinidade do cátion do metal a ser disperso pela zeólita;
- Concentração inicial do metal na solução competitiva;
- Quantidade do metal a ser introduzida na zeólita;

Simões e colaboradores ^[20,21] apresentaram um estudo sobre a eficiência de troca dos metais Ni e Pt com diferentes razões de competição $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$ e $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+}$ para a zeólita NH_4Y , concluindo que a razão mais indicada é a que apresentava uma maior quantidade de cátions amônios em solução ($\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}=20$ e $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+}=10$). As trocas iônicas competitivas foram realizadas por 70 horas.

Yoshioka ^[5] utilizando a mesma razão de competição para o cátion Ni^{2+} ($\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}=20$) proposta por Simões e colaboradores ^[20,21], estudou a cinética de troca iônica para o catalisador monometálico de Ni suportado na zeólita NH_4USY e concluiu que em 10 minutos de troca iônica praticamente todos os cátions Ni^{2+} já tinham sido trocados pelos cátions NH_4^+ . O autor então sugere um tempo de troca iônica de 1 hora para garantir que todos os cátions Ni^{2+} sejam incorporados na zeólita.

Utilizando as mesmas razões de competição propostas por Simões ^[20] $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}=20$ e $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+}=10$ para incorporar cátions Pt^{2+} e Ni^{2+} na zeólita BEA, Lima ^[22] estudou o efeito do pH na troca iônica competitiva e concluiu que para os cátions Pt^{2+} o pH de troca não precisaria ser controlado, pois esse cátion apresenta uma grande afinidade pela zeólita, entretanto para os cátions Ni^{2+} a troca iônica só ocorria com alta eficiência em ambiente básico. Por essa razão a autora sugere uma troca iônica controlada em pH igual a 10 por 5 horas. A Figura 2.5 apresenta o resultado desse estudo de pH.

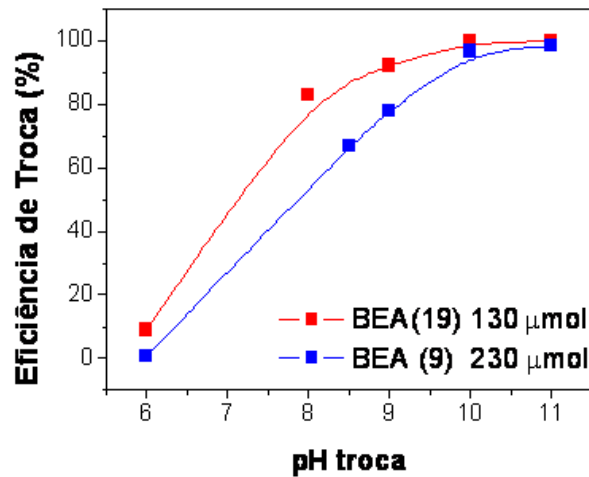
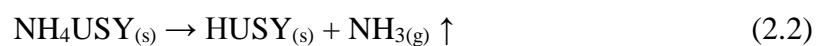


Figura 2.5. Efeito do pH na troca iônica competitiva com cátions metálicos na zeólita zeólita BEA ^[4].

Com base nestes estudos, as trocas iônicas realizadas neste trabalho foram realizadas com as mesmas razões propostas por Simões ^[20]: $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+} = 20$ e $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+} = 10$ para as duas zeólitas. Para a zeólita USY o tempo de troca iônica competitiva foi o mesmo utilizado por Yoshioka ^[5], ou seja, 1 hora e essa troca foi realizada a pH autógeno. Para a zeólita BEA foi utilizada a mesma condições de Lima ^[4] onde o pH da troca iônica competitiva foi controlado em 10 e essa troca se deu por 5 horas.

2.2.3- Processo de Calcinação

O processo de calcinação da zeólita, que já se encontra na sua forma amoniacal (NH_4USY), tem como finalidade remover a água adsorvida nos canais das zeólitas ou destruir ligantes presentes em complexos, tais como os grupos aminícos dos íons do cátion complexo $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, deixando um próton, que irá neutralizar a carga da rede zeolítica, conferindo à mesma um caráter ácido. A Reação 2.2 representa o que acontece durante o processo de calcinação para a zeólita na sua forma amoniacal.



Δ

Em duas publicações de 1976, Kerr ^[34] e Bolton ^[35] concluíram que a decomposição da zeólita amoniacal ocorre em duas etapas distintas:

- A primeira etapa acontece na faixa de temperatura entre 150 °C e 250 °C, nessa etapa ocorre a dessorção de água fisissorvida na zeólita;
- A segunda etapa acontece na faixa de temperatura entre 300 °C e 400 °C, onde ocorre a liberação da amônia e a formação da zeólita protônica;

Visando evitar a auto-redução dos íons do metal pelos ligantes NH₃, Gallezot ^[36] verificou que para a calcinação de precursores aminícos deve-se utilizar uma baixa taxa de aquecimento e um alto fluxo de oxigênio. Com essas medidas evita-se também a posterior migração do metal para as cavidades sodalitas ou prismas hexagonais, pois haveria a formação de complexos instáveis de grande mobilidade ^[36] ou ainda haveria a formação de grandes partículas metálicas ^[37,38].

As rotas do processo de auto-redução (Reações 2.3 e 2.4) foram apresentadas por Nováková e colaboradores ^[39] para temperaturas maiores que 200 °C e sob vácuo.



Ozin e colaboradores ^[40] chegaram a conclusão de que a auto-redução, que pode ocorrer no decorrer do processo de calcinação à vácuo, formaria agregados metálicos com diâmetros de partícula que podem variar de 10 a 40 Å.

A condição ótima de calcinação para o complexo de Pt(NH₃)₄Cl₂ é de 300 °C durante 3 horas de acordo com o trabalho de Reagan ^[41].

Entretanto, em um trabalho realizado por Mattos e colaboradores ^[42] utilizando a técnica de EXAFS, os autores mostraram que na temperatura de 360 °C ainda não houve uma decomposição completa do complexo Pt(NH₃)₄Cl₂.

A decomposição térmica do complexo Ni(NH₃)₆Cl₂ ocorre em três etapas: essas etapas ocorrem nas temperaturas de 180, 320 e 360 °C ^[43].

Entretanto, a calcinação também provoca alguns outros efeitos tais como a migração dos íons dos metais, após perderem seus ligantes, para as pequenas cavidades (sodalitas e prismas hexagonais no caso da zeólita FAU). A remoção dos ligantes coordenados aos íons de metais de transição por um processo de calcinação cuidadoso é, portanto, extremamente importante para catalisadores tipo metal/zeólita. O processo de calcinação controla a localização dos cátions e conseqüentemente influencia o mecanismo de crescimento de partículas durante o subsequente processo de redução.

Embora a atmosfera fora da zeólita seja oxidante durante a calcinação, a decomposição dos ligantes aminícos de íons complexos tais como $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ e $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ cria localmente uma atmosfera redutora dentro das cavidades da zeólita, levando à redução dos íons de metais de transição durante a calcinação. Como resultado dessa auto-redução, partículas metálicas e prótons serão gerados, porém essa redução pode levar à formação de partículas de tamanho indesejado. A prevenção à auto-redução de metais em zeólitas durante o processo de calcinação não é fácil, mas pode ser atingido mediante o uso de grande fluxo de oxigênio através do leito zeolítico e baixa taxa de aquecimento ^[13].

Contrariando os trabalhos citados e seguindo a idéia do procedimento de redução rápida desenvolvido por Yoshioka ^[44] no LabCat/DEQ/UFSCar, um estudo para abreviar o tempo do procedimento de calcinação foi realizado. Visando evitar um longo período de exposição do catalisador a altas temperaturas e evitar assim uma possível migração dos cátions metálicos para sítios inacessíveis aos reagentes no interior da zeólita.

2.2.4- Processo de Redução dos Cátions de Transição

O objetivo desse processo de ativação é a redução dos cátions de transição e a regeneração dos sítios ácidos na zeólita (formação do H^+). A redução dos íons metálicos é geralmente conduzida em fluxo de H_2 após a calcinação, conforme a Reação 2.5 ^[1]:



onde, M^{2+} é o cátion metálico com valência 2⁺; M^0 é o metal no estado reduzido;

Alguns íons tais como Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} são relativamente difíceis de serem reduzidos quando estão suportados em zeólitas. Vários são os fatores que têm sido identificados e que explicam a baixa redutibilidade desses cátions. Primeiramente, o mecanismo de redução dos íons obtidos por troca iônica é diferente do mecanismo para a redução de precursores de metais convencionais, como por exemplo, óxidos metálicos em suportes amorfos. Enquanto a redução de um óxido com gás hidrogênio produz água, a redução em atmosfera de hidrogênio de um íon metálico (M^{2+}) leva à formação de prótons [22].

Um segundo fator que explica a dificuldade de redução de íons de metal de transição Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} é a tendência que esses cátions têm, na ausência de água, ocupar preferencialmente as sodalitas e os prismas hexagonais das zeólitas faujasitas de alta razão Si/Al. Nessas pequenas cavidades, os íons M^{2+} ficam coordenados por átomos de oxigênio da estrutura, gerando assim uma situação bastante favorável do ponto de vista energético [22].

Um terceiro fator importante seria o fato de que os produtos primários da redução dos cátions Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , são átomos de metal isolados que interagem fortemente com os prótons da zeólita presentes nas pequenas cavidades, ao passo que ligações metal-metal só podem ser formadas após migração desses átomos para fora das pequenas cavidades. A redução de íons na grande cavidade é muito mais favorável uma vez que os produtos primários formados são partículas com fortes ligações metal-metal. Por todas essas razões, a energia de ativação para a redução de íons M^{2+} localizados nos prismas hexagonais de uma faujasita é muito maior do que a redução desses íons quando localizados na grande cavidade [22].

A redução de um íon de metal de transição pouco redutível pode ser significativamente aumentada pelo auxílio de metais nobres redutíveis, como foi observado em alguns sistemas bimetálicos: Pd-Ni [45], Pd-Co [29] e Pt-Ni [1,4,13,17].

Yoshioka e colaboradores [44] desenvolveram um novo método de redução para partículas metálicas em zeólitas (no caso estudado pelos autores Pt-Ni/HUSY), esse método foi chamado pelos autores de “método de redução rápida”. Esse método consiste em diminuir o tempo dos catalisadores em altas temperaturas, para isso os autores usaram uma taxa de aquecimento alta e deixaram os catalisadores o menor tempo possível na temperatura final de redução. A vantagem desse método é a expressiva diminuição do tempo de redução sem comprometer e em alguns casos melhorando a atividade, seletividade e estabilidade dos

catalisadores na isomerização de n-hexano. Os autores acham que é bem provável que esse comportamento se apresente por dois motivos: uma menor sinterização das partículas formadas o que acarretaria em uma maior dispersão da fase metálica e uma outra possível razão seria uma menor migração dos cátions de metal de transição para posições inacessíveis pelo hidrogênio (prismas hexagonais e unidades sodalitas da zeólita Y). Com esse método o tempo de redução diminuiu de 10 horas para menos de 1 hora.

Lima ^[4] também estudou o “método de redução rápida”, aplicando esse método para sistemas bimetálicos Pt-Ni suportados na zeólita BEA, os resultados encontrados pela autora são semelhantes aos encontrados por Yoshioka ^[44] com a zeólita USY. Os resultados de atividade, seletividade e estabilidade na isomerização de n-hexano dos catalisadores reduzidos com o novo método de redução rápida são pelo menos iguais aos obtidos pelos catalisadores reduzidos pelo método tradicional. Os resultados desse estudo comparativo da atividade inicial para diferentes métodos de redução são apresentados na Figura 2.6.

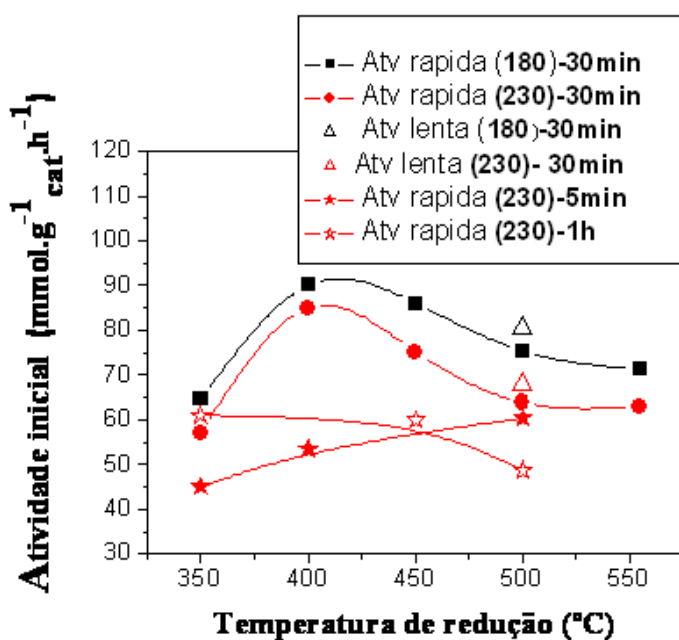


Figura 2.6 Atividade inicial de catalisadores 60Pt-40Ni/HBEA com dois teores de metal diferentes em função da temperatura e tempo de redução^[4].

A máxima atividade inicial se deu nos catalisadores reduzidos a 400°C e 30 minutos. Segundo a autora para temperaturas maiores de reduções a atividade diminui devido ao aumento das partículas metálicas, causado pela sinterização e conseqüente queda na dispersão metálica. Para o tempo de permanência de 5 minutos na temperatura de redução as

atividades foram mais baixas provavelmente devido à redução incompleta dos cátions de transição. Já para um tempo de redução de 1 hora, a atividade foi mais baixa devido a formação de partículas metálicas de diâmetro maiores, diminuindo a dispersão metálica. Em comparação ao método tradicional de redução, não se percebe grande diferença na atividade inicial dos catalisadores reduzidos por métodos diferentes, dessa forma, o processo de ativação rápida se mostrou bastante vantajoso em relação ao processo tradicional, principalmente pelo menor tempo gasto na redução.

2.3- Isomerização de Alcanos Lineares

A isomerização de n-parafinas é o processo no qual alcanos lineares têm suas moléculas transformadas estruturalmente para a formação de isômeros (que são substâncias formadas pelos mesmos átomos, só que rearranjadas geometricamente). A finalidade da isomerização é de se obter substâncias com propriedades químicas de maior interesse comercial.

O processo de isomerização foi amplamente aplicado na década de 70 nas indústrias de refinamento de petróleo devido à progressiva evolução no suprimento de óleos crus e na demanda de produtos leves ^[46].

Foi proibida, por razões ambientais, a adição de aditivos (aromáticos e compostos contendo chumbo) na gasolina com o intuito de aumentar a octanagem da mesma. Por essa razão, a isomerização de alcanos lineares é uma rota que tem ganhado importância atualmente em virtude da demanda por combustíveis de maior qualidade e devido ao fato dos isômeros obtidos por meio desta reação apresentarem um alto número de octanas.

Esta importância da isomerização tem se refletido na literatura aberta com um crescente número de publicações. Em um recente levantamento (Figura 2.7), nas principais bases de periódicos: “Science Direct Online”, “Web of Science” e “Scopus” utilizando na busca a palavra “hydroisomerization” pode-se comprovar este crescimento de interesse. A base de periódicos “Science Direct Online” apresenta resultados muito diferentes das outras duas, isso se deve pois essa base de periódicos é menos seletiva à palavra usada na busca, ou seja, leva em conta o aparecimento da palavra de busca no texto.

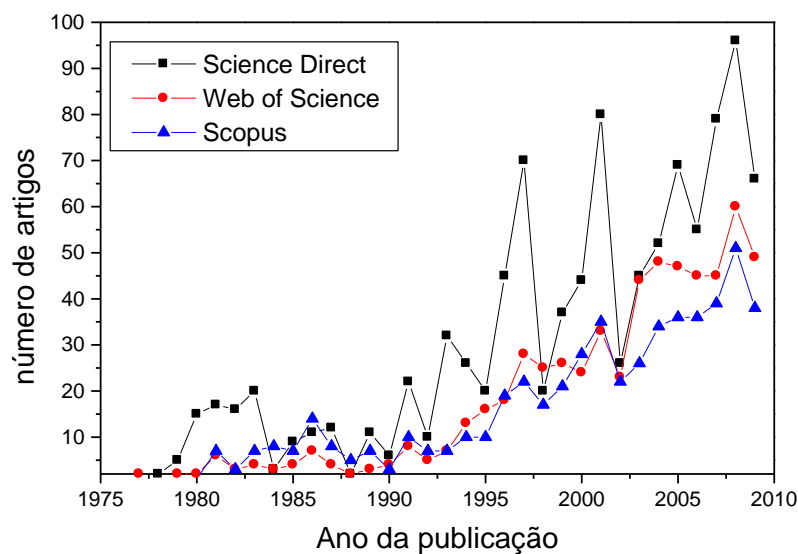


Figura 2.7. Levantamento do número de publicações sobre isomerização de n-parafinas nas bases de periódicos “Science Direct Online”, “Web of Science” e “Scopus”.

O motivo para o aumento da octanagem da gasolina é a de otimizar a eficiência nos motores de combustão. Uma elevação na octanagem da gasolina aumentaria também a sua resistência a detonação que está diretamente relacionado com o número de octanas. Quanto maior essa resistência a detonação, melhor a qualidade da gasolina.

O número de octanas ou octanagem da gasolina tem como definição original dois compostos de referência: o n-heptano e o isoctano, que representam valor de número de octanos igual a 0 e 100, respectivamente. Alguns compostos podem apresentar uma octanagem superior a 100, devido a um poder anti-detonante intrínseco maior que o do isoctano ^[47].

O número de octanas faz uma relação de equivalência à resistência de detonação de uma mistura percentual de isoctano e n-heptano. Por exemplo, a gasolina “Podium” da PETROBRAS apresenta na especificação 95 octanas, o que significa que o poder anti-detonante dessa gasolina é equivalente ao de uma mistura com 95% de isoctano e 5% de n-heptano ^[3].

Para a avaliação do número de octanas são utilizados dois métodos: “Motor Octane Number” (MON) e “Research Octane Number” (RON). O método MON avalia a resistência à detonação da gasolina em condições de funcionamento do motor mais exigentes e em rotações elevadas, enquanto o método RON avalia a resistência à detonação da gasolina em condições de funcionamento do motor mais suaves e em baixa rotação ^[48].

É muito comum em alguns países a utilização do Índice Anti-Detonante (IAD) para representar o desempenho anti-detonante da gasolina. Esse índice é definido como a média aritmética entre MON e RON. Como apresentado na Equação 2.6:

$$IAD = \frac{MON + RON}{2} \quad (2.6)$$

Na Tabela 2.2, são apresentados os hexanos e seus respectivos números de octanas (RON).

Tabela 2.2. Produtos da isomerização do n-hexano e seus respectivos números de octanas (RON) ^[1].

Produto	Abreviações	RON
n-hexano	n-C6	24,8
2-metil-pentano	2 m-C5	74,5
3-metil-pentano	3 m-C5	73,4
2,2-dimetil-butano	2,2 dm-C4	91,8
2,3-dimetil-butano	2,3 dm-C4	102

Na Tabela 2.3, são apresentados o heptanos e seus respectivos números de octanas (RON).

Tabela 2.3. Produtos da isomerização do n-heptano e seus respectivos números de octanas (RON) ^[49].

Produto	Abreviações	RON
n-heptano	n-C7	0,0
2-metil-hexano	2 m-C6	42,4
3-metil-hexano	3 m-C6	52,0
3-etil-pentano	3 etil-C5	65,0
2,2-dimetil-pentano	2,2 dm-C5	92,8
3,3-dimetil-pentano	3,3 dm-C5	80,8
2,3-dimetil-pentano	2,3 dm-C5	91,1
2,4-dimetil-pentano	2,4 dm-C5	83,1
2,2,3-trimetil-butano	2,2,3 tm-C4	112,1

2.3.1- Mecanismo de Isomerização de Alcanos Lineares

A isomerização de alcanos lineares sobre catalisadores bifuncionais apresenta um esquema peculiar da isomerização, devido à presença de dois tipos de sítios: ácidos e metálicos. Nesses sítios que irão ocorrer as reações químicas envolvidas ^[22].

O mecanismo da isomerização de alcanos lineares pode ser esquematizado como na Figura 2.8.

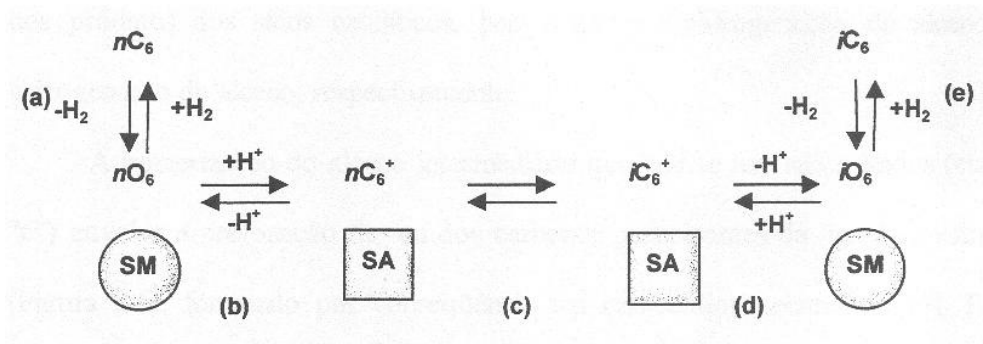


Figura 2.8. Esquema da isomerização sobre catalisadores bifuncionais ^[22].

sendo, nC_6 : n-parafina; nO_6 : n-olefina; nC_6^+ : carbocátion; iC_6^+ : carbocátion isomerizado; iO_6 : olefina isomerizada; iC_6 : parafina isomerizada; SM: sítio metálico; SA: sítio ácido;

As etapas apresentadas na Figura 2.8. são detalhadas a seguir:

Etapa a: Adsorção e desidrogenação da n-parafina que ocorre nos sítios metálicos, dando origem a uma n-olefina;

Etapa b: Transporte da n-olefina dos sítios metálicos para os sítios ácidos, nesta etapa ocorrerá a formação de um carbocátion com a cadeia da n-parafina inicial;

Etapa c: Isomerização do carbocátion nos sítios ácidos. Nesta etapa pode ocorrer a reação de craqueamento;

Etapa d: Desprotonação do carbocátion isomerizado formando uma olefina isomerizada e transporte dessa olefina do sítio ácido para o sítio metálico;

Etapa e: Hidrogenação da olefina isomerizada formando uma parafina isomerizada e posterior dessorção dessa parafina;

A “força motriz” dessa reação aconteceria na Etapa c com a formação de um carbocátion secundário. Depois, este carbocátion secundário sofreria um rearranjo para a sua forma mais estável, o carbocátion terciário. Sendo justamente esse rearranjo que levaria ao aparecimento de uma ramificação na cadeia principal, o que gera uma parafina ramificada no final do processo. Para exemplificar, a Figura 2.9 ilustra o mecanismo de formação do 2-metilpentano através da isomerização de n-hexano.

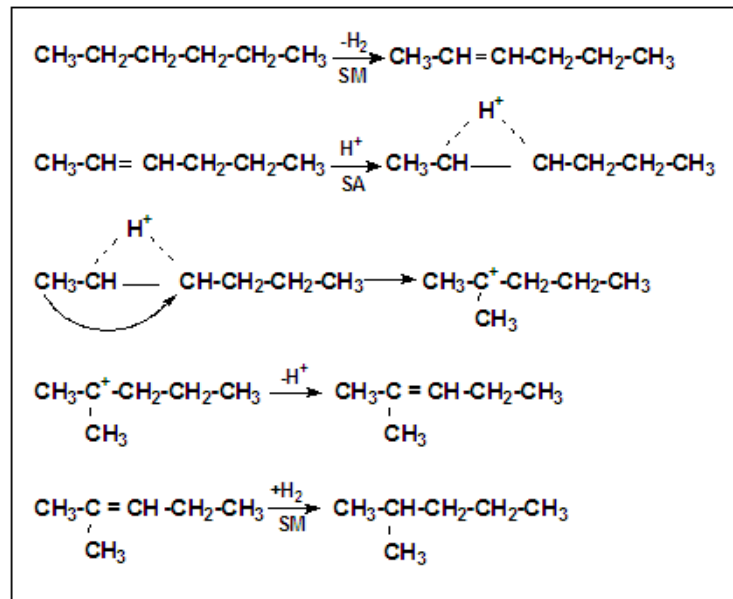


Figura 2.9. Desenho esquemático das etapas da isomerização para o n-hexano ^[50,51].

A isomerização de alcanos lineares pode ainda ser realizada através de um mecanismo monofuncional (contendo apenas sítios metálicos), Gates ^[52] apresenta detalhadamente esse mecanismo.

Dautzenberg e Platteeuw ^[53] e Páal e colaboradores ^[54], com catalisadores de Pt suportados em sistemas sem acidez na isomerização e n-hexano em condições de altas temperaturas de reação (440°C e 330°C, respectivamente) percebe-se que esse mecanismo mono-funcional apresenta uma seletividade a formação de isômeros muito baixa (80 e 40%, respectivamente) e é desvantajoso do ponto de vista energético.

2.3.2- Mecanismo de Isomerização do n-heptano

Blomsma e colaboradores ^[2] apresentam dois possíveis mecanismos da isomerização do n-heptano sobre catalisadores bifuncionais (Pd suportado na zeólita BEA)

propostos através da distribuição de isômeros obtidos. Os mecanismos propostos são: o bimolecular caracterizado pela ausência dos isômeros geminais (2,2-dimetil-pentano e 3,3-dimetil-pentano) e o monomolecular convencional que pode formar todos os isômeros do n-heptano. Na Figura 2.10 são apresentados esses mecanismos.

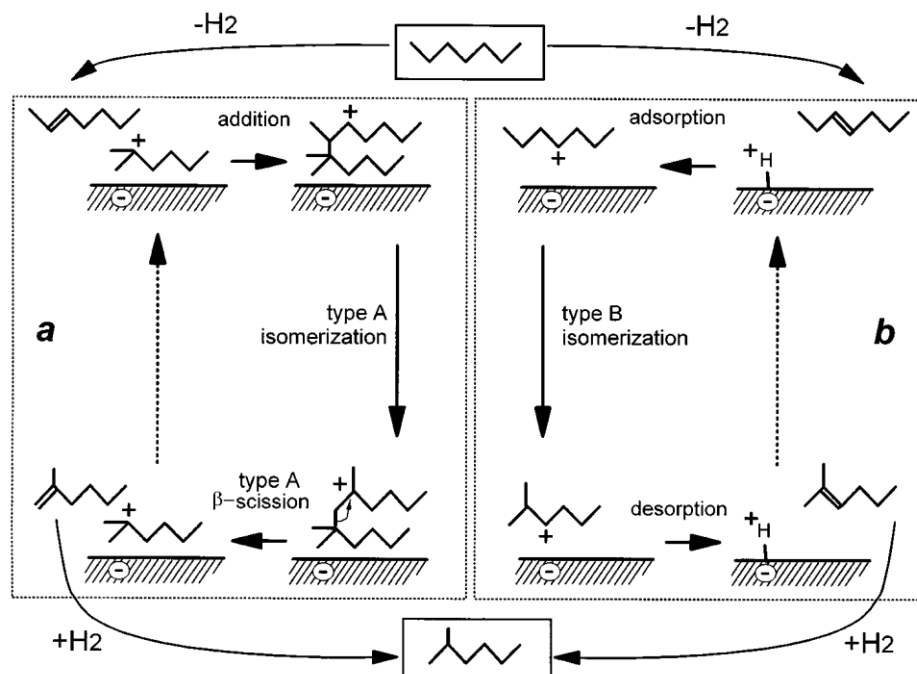


Figura 2.10. Mecanismo bimolecular (a) e mecanismo convencional monomolecular (b) na isomerização do n-heptano a 2-metil-hexano em catalisadores bifuncionais ^[2].

Blomsma e colaboradores ^[2] também apresentam no mesmo trabalho o mecanismo monomolecular da isomerização do heptano ilustrando a formação dos isômeros 2-metil-hexano e 3-metil-hexano a partir do n-hepteno (n-heptano desidrogenado no sítio metálico). Esse mecanismo é apresentado na Figura 2.11.

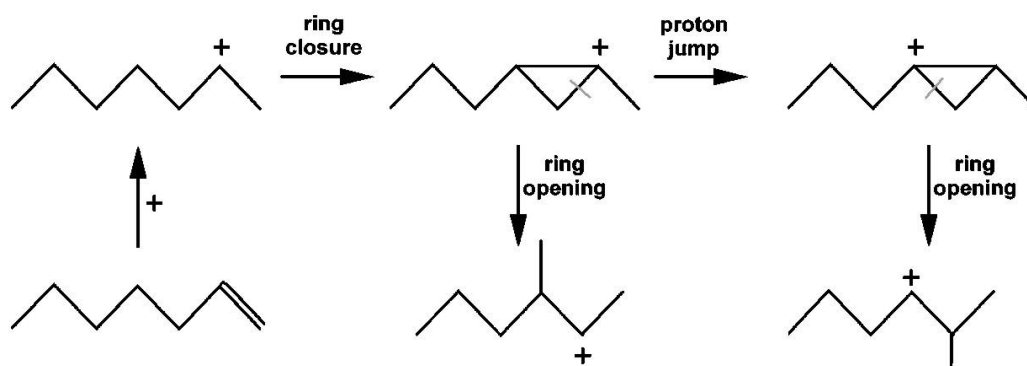


Figura 2.11. Mecanismo monomolecular convencional da isomerização do n-hepteno na formação 2-metil-hexano e 3-metil-hexano ^[2].

2.3.3- Equilíbrio termodinâmico entre os isômeros do n-hexano e do n-heptano

Gomes e colaboradores ^[55] apresentam nas Figuras 2.12 e 2.13, as composições de equilíbrio termodinâmico entre os isômeros de n-hexano e n-heptano, respectivamente. Essas composições de equilíbrio foram estimadas em função da temperatura de reação utilizando a ferramenta ASPEN PLUS.

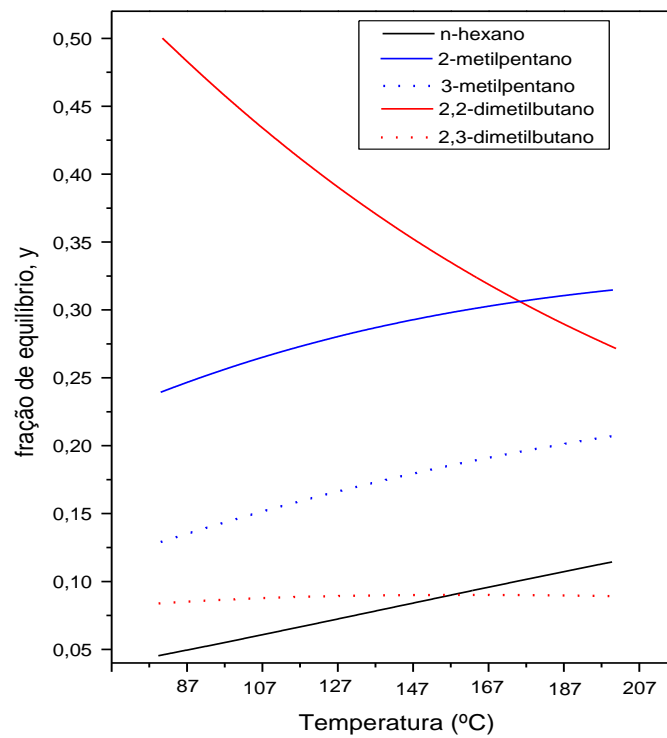


Figura 2.12. Composição de equilíbrio termodinâmico entre os isômeros do n-hexano ^[55].

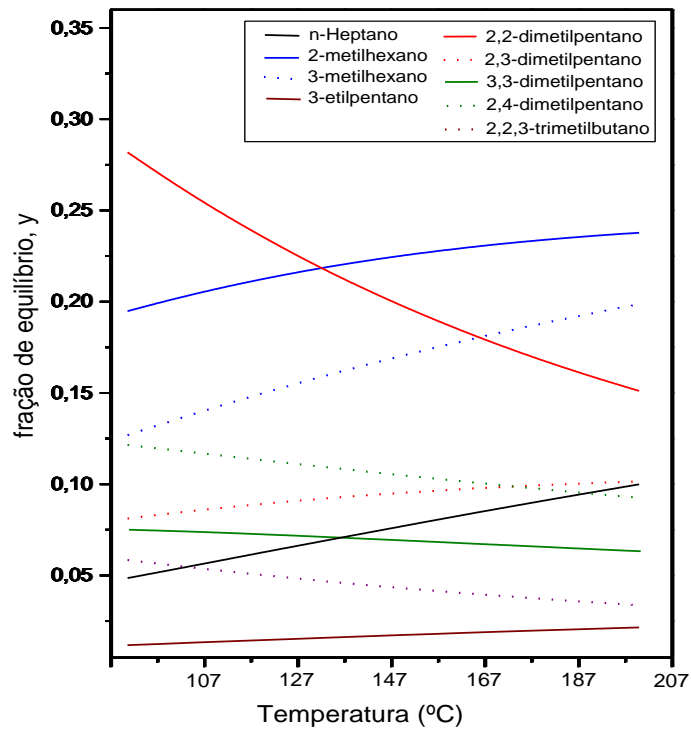


Figura 2.13. Composição de equilíbrio termodinâmico entre os isômeros do n-heptano ^[55].

2.4- Isomerização de n-heptano com catalisadores zeolíticos

Vários estudos vêm sendo realizados utilizando o n-heptano como molécula modelo representante da gasolina. Dos quais, muitos dos catalisadores estudados na isomerização de n-heptano são metais suportados em zeólitas. A seguir apresenta-se alguns resultados obtidos por esses trabalhos.

Blomsma e colaboradores ^[8] prepararam catalisadores bimetálicos Pd-Pt suportados em zeólitas USY e BEA, com razões Si/Al de 5,45 e 12,5, respectivamente. Os metais nobres foram inseridos nas zeólitas por dois métodos diferentes: troca iônica ou via impregnação úmida. Foram utilizados catalisadores com diferentes quantidades de metal, para a platina (0,5 ou 1 % em massa) e para o paládio (0, 0,1, 0,25 e 0,5 % em massa). Esses catalisadores então foram testados na isomerização de n-heptano. Na Tabela 2.4 são apresentados os resultados de atividade e rendimento a isomerização em cada temperatura estudada.

Tabela 2.4. Atividade catalítica (A) e rendimento a isomerização (Yiso) com catalisadores monometálicos de Pt e catalisadores bimetálicos PtPd/H-Beta e PtPd/HY na conversão de n-heptano ^[8].

Catalyst	T [°C]	A [mol · h ⁻¹ · kg ⁻¹]	Yiso [%]
0.50 Pt ^(EX) H-Beta	225	9.5	69.3
0.50 Pt 0.10 Pd ^(EX) H-Beta	225	13.1	74.0
0.43 Pt 0.07 Pd ^(EX) H-Beta	225	13.6	74.8
0.50 Pd ^(IM) H-Beta	225	9.8	73.1
1.00 Pt ^(EX) H-Beta	218	7.0	70.5
1.00 Pt 0.10 Pd ^(EX) H-Beta	218	12.1	72.3
1.00 Pt ^(EX) USY	235	2.1	71.3
1.00 Pt 0.10 Pd ^(EX) USY	235	2.5	73.2

Note. P = 0.3 MPa; X_{C7} = 82.5%; H₂/C₇ = 60.

Os autores concluíram que os catalisadores bimetálicos PtPd/H-Beta apresentam uma maior atividade catalítica, maior rendimento a isomerização de n-heptano e também maior rendimento a isômeros multi-ramificados, quando comparados aos catalisadores monometálicos de Pt/H-Beta e Pd/H-Beta. Os autores justificam que os catalisadores bimetálicos são melhores pois a adição de paládio melhora significativamente a dispersão da platina no catalisador.

Para os autores a diferença de atividade entre os catalisadores suportados na zeólita BEA e na zeólita USY, mesmo comparados em temperaturas tão diferentes, mas em isoconversão (82,5%), se deve ao fato da zeólita BEA ter uma acidez maior quando comparada a zeólita USY.

Wang e colaboradores ^[56] relataram um estudo de diversos parâmetros (temperatura de reação, tempo de contato, tempo de reação, teor de metal, razão Si/Al da zeólita) na isomerização de n-heptano sobre catalisadores platina suportados na zeólita Y (razão Si/Al de 7), Mordenita (razão Si/Al de 13) e BEA com várias razões Si/Al (18, 21, 23 e 30). A platina foi incorporada à zeólita por troca iônica.

Na Tabela 2.5 são apresentados os resultados obtidos na isomerização de n-heptano a 230°C por 1 hora comparando os catalisadores de Pt suportados em diferentes zeólitas. O catalisador Pt/HBEA21 foi o que apresentou a maior conversão e atividade, porém também foi o que mais craqueou, comparando com as outras zeólitas. Segundo os autores, esse comportamento se deve ao fato de que a zeólita BEA apresenta sítios ácidos mais fortes.

Tabela 2.5. Isomerização de n-heptano sobre catalisadores Pt suportado em zeólitas ^[56].

Catalyst	Conversion (%)	Selectivity to isomers (C-%)	Yield of isomers (C-%)	Isomer distribution (%)	
				Mono-	Multi-
Pt/HY7	32.6	97.2	31.7	81.9	18.1
Pt/HM13	15.2	28.9	4.4	72.9	27.1
Pt/H β 21	92.9	33.1	30.7	67.9	32.1

Conditions: react. temp., 230°C; H₂/C₇ molar ratio, 7.5; W/F, 3.2 g h mol⁻¹; content of Pt, 0.5 wt%.

Os resultados obtidos pelos autores da dependência da isomerização de n-heptano com a temperatura são mostrados na Figura 2.14. Com o aumento da temperatura a conversão de n-heptano aumenta enquanto a seletividade à isomerização diminui. O rendimento a isomerização passa por um máximo a 210°C, indicando o consumo de produtos isomerizados na reação consecutiva de craqueamento a temperaturas maiores.

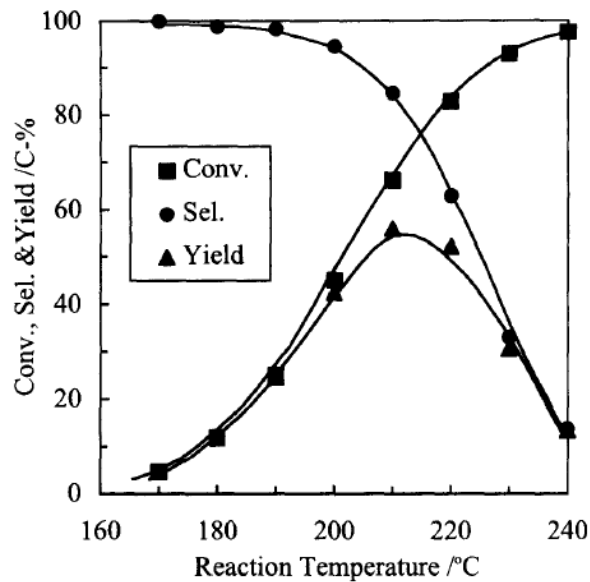


Figura 2.14. Efeito da temperatura de reação na isomerização de n-heptano: 0,5 % em massa Pt/HBEA21; W/F : 3,2 g.h.mol⁻¹; razão molar H₂/C₇= 7,5 ^[56].

No estudo da variação do tempo de contato (W/F) em uma temperatura de reação constante de 220°C para um catalisador contendo 0,5% em massa de platina suportado na zeólita HBEA com razão Si/Al de 21. Na Figura 2.15 são apresentados os resultados desse estudo.

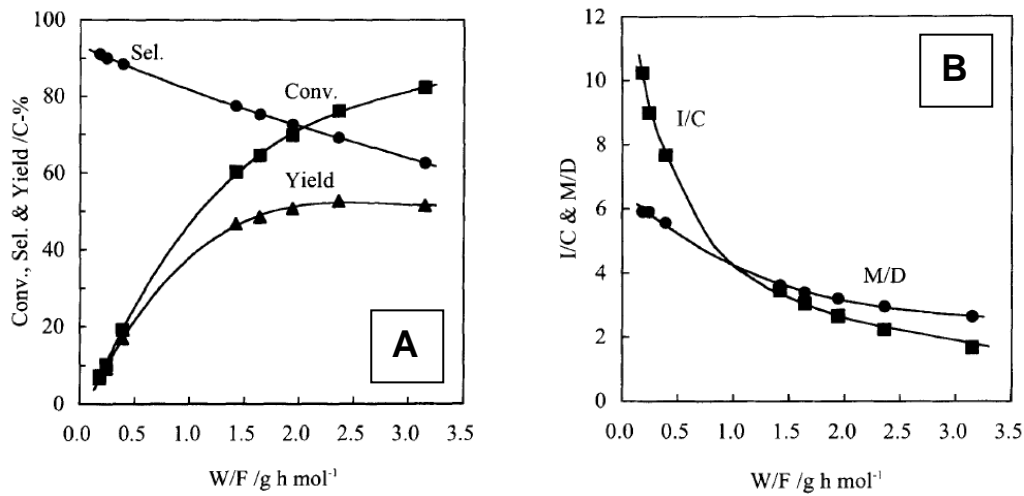


Figura 2.15.A. Efeito do tempo de contato (W/F) na isomerização de n-heptano.

Figura 2.15.B. Razão da formação de produtos isomerizados e craqueados do n-heptano (I/C) e a razão de isômeros mono e multi-ramificados (M/D) em função do tempo de contato. As condições são idênticas para os dois gráficos: 0,5 % em massa Pt/HBEA21; temperatura de reação: 220°C; razão molar H₂/C₇ = 7,5 [56].

A conversão de n-heptano aumenta com o tempo de contato enquanto a seletividade à isomerização decresce, o rendimento a isomerização cresce rapidamente e depois estabiliza (Figura 2.15.A). Na Figura 2.15.B percebe-se que a razão de produtos isomerizados por produtos craqueados diminui com o tempo de contato e que a razão de produtos mono-ramificados por produtos multi-ramificados também decresce com W/F, ou seja, com a conversão de n-heptano. Segundo os autores esses resultados indicam primeiramente que a isomerização ocorre antes do craqueamento e que a isomerização forma os produtos mono-ramificados para posteriormente formação de produtos multi-ramificados.

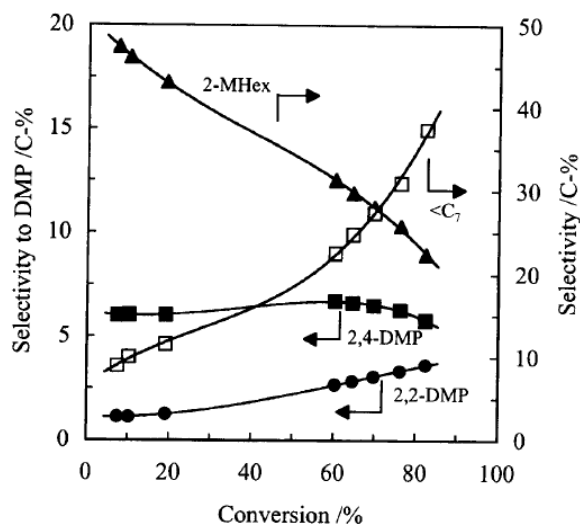


Figura 2.16. Seletividade a produtos em função da conversão de n-heptano: 0,5 % em massa Pt/HBEA21; temperatura de reação: 220°C; razão molar H₂/C₇ = 7,5 [56].

A partir de um gráfico de seletividade de isômeros mono-ramificados, multi-ramificados e produtos de craqueamento pela conversão de n-heptano apresentado aqui na Figura 2.16, os autores notaram que a seletividade a 2,4-DMP (2,4-dimetilpentano) foi constante a conversões mais baixas e apresentou uma significativa diminuição a altas conversões. Os valores de seletividades a 2,2-DMP (2,2-dimetilpentano) e a produtos craqueados aumentaram monotonicamente com a conversão, enquanto a seletividade a 2-MHex (2-metilhexano) diminuiu monotonicamente. A partir desses resultados os autores sugeriram que os produtos de craqueamento se originam principalmente do 2,4-DMP (2,4-dimetilpentano) e 2-MHex (2-metilhexano). Os autores ainda propõem uma rota para transformação de n-heptano sobre catalisadores Pt/HBEA, omitindo os carbocátions intermediários, essa rota simplificada é apresentada na Figura 2.17.

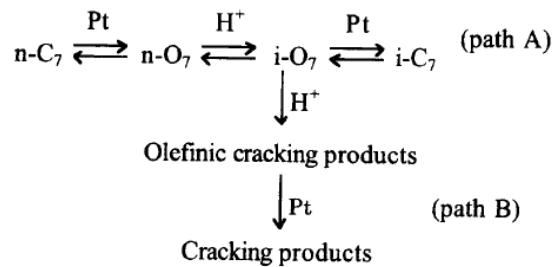


Figura 2.17. Rota simplificada da transformação de n-heptano sobre catalisadores Pt/HBEA, onde O representa uma olefina intermediária e H⁺ um sítio ácido ^[56].

No estudo da variação da quantidade de platina foram utilizados catalisadores contendo em massa (0,1, 1,0, 1,5, 2,5 e 3,0 %) de Pt suportados na zeólita HBEA com razão Si/Al de 23 em uma temperatura de reação constante de 230°C. Na Figura 2.18 são apresentados os resultados desse estudo.

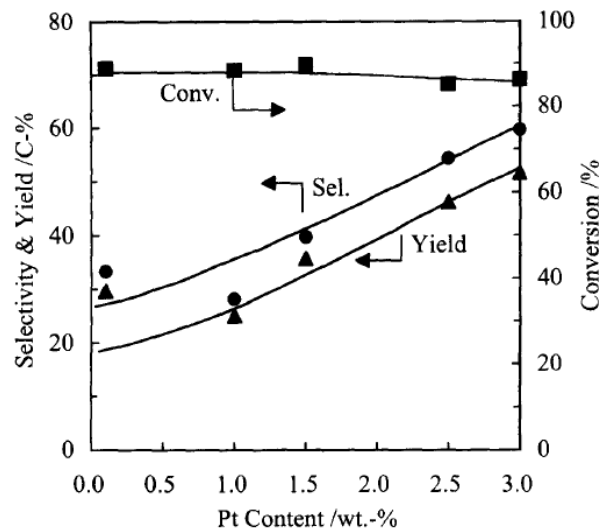


Figura 2.18. Efeito do teor de platina na isomerização de n-heptano: 0,5 % em massa Pt/HBEA21; W/F : 3,2 g.h.mol⁻¹; temperatura de reação = 230°C, razão molar H₂/C₇ = 7,5^[56].

Wang e colaboradores^[56] concluíram que a conversão de n-heptano não foi influenciada pela quantidade de platina no catalisador e que quanto mais alto o teor de platina mais alta será a sua seletividade a isomerização.

Arribas e Martinez^[57] estudaram a influência do tamanho do cristal da zeólita BEA na isomerização de n-heptano. Para isso sintetizaram zeólitas BEA com diferentes razões Si/Al e diferentes tamanhos de cristais denominadas NB e FB, com 8 e 13 e com 10 a 20nm e 500-1000nm, respectivamente. A incorporação da platina foi feita através de impregnação e a dispersão de Pt na superfície da zeólita foi estimada com ajuda da quimissorção de H₂, e foi de 25% para a BEA nano-cristalina (NB) e de 13% para a de cristais maiores (FB).

A Figura 2.19 apresenta a seletividade à isomerização em relação ao tempo de reação, comparando os catalisadores Pt/NB e Pt/FB. Pode-se notar que o catalisador Pt/NB é mais seletivo a reação de isomerização do que o catalisador Pt/FB.

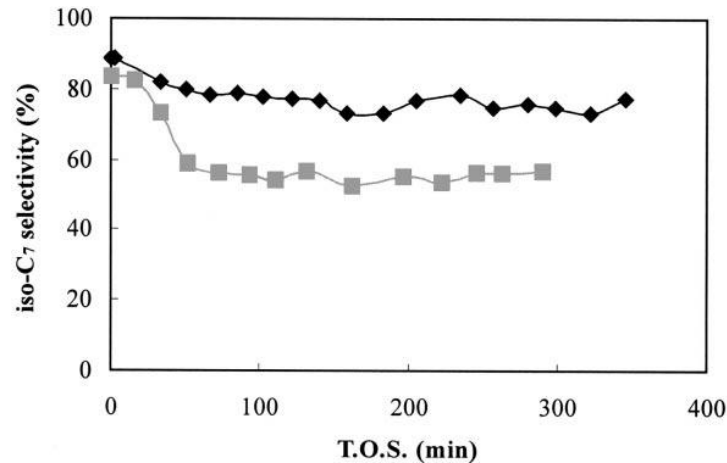


Figura 2.19. Variação da seletividade a isomerização com relação ao tempo de reação para os catalisadores Pt/NB (♦) e Pt/FB (□) na presença de 200 ppm de enxofre^[57].

Segundo os autores essa maior seletividade à isomerização apresentado em catalisadores suportados na zeólita BEA nano-cristalina pode ser atribuída devido a uma difusão mais rápida dos produtos de isomerização de n-heptano através dos pequenos cristalitos evitando assim que as reações de craqueamento ocorram.

Patrigeon e colaboradores^[58] relataram o estudo com catalisadores monometálicos de Pt (1% em massa) suportados nas zeólitas BEA (duas razões Si/Al, 13 e 94) e USY. Os catalisadores foram preparados via impregnação úmida, calcinados sob ar por 4 horas a 420°C e a redução foi realizada em atmosfera de H₂ a 450°C. As temperaturas de reação foram variadas pelos autores entre 190 e 320°C.

Os autores realizaram um estudo para determinar o caminho da reação. Fizeram isso através de um gráfico de rendimento a isômeros (mono-ramificados, multi-ramificados) e produtos de craqueamento. Esse gráfico obtido é apresentado na Figura 2.20.

Os autores argumentam que a baixas conversões, os isômeros mono-ramificados são predominantes, eles são claramente produtos primários da reação. Quando a conversão de n-heptano aumenta, o rendimento a mono-ramificados alcançam um máximo (54%) e então diminui. O rendimento a multi-ramificados que é muito baixo a baixas conversões também cresce com a conversão passando por um máximo (25%) e então decresce. O máximo rendimento a multi-ramificados é deslocado em direção a altas conversões comparadas ao rendimento máximo à mono-ramificados, mostrando que a formação de isômeros multi-ramificados é consecutiva a formação de isômeros mono-

ramificados. Os produtos craqueados aparecem a conversão média de 50% e aumentam acentuadamente a altas conversões. Sendo claramente produtos de uma reação secundária.

Segundo os autores, os resultados encontrados mostram que o caminho tomado pela reação de isomerização de n-heptano com catalisadores Pt/HBEA é consecutivo, indicando que a função hidrogenante provavelmente não é limitante. Na Figura 2.20, também é apresentado o caminho da isomerização de n-heptano proposto pelos autores.

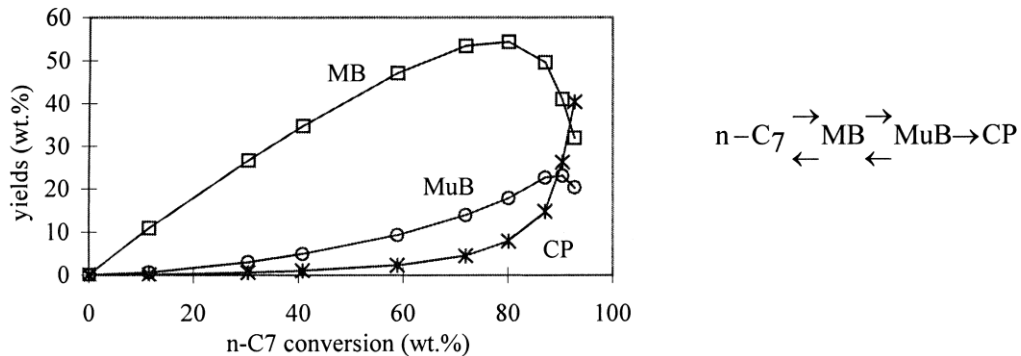


Figura 2.20. Rendimento a isômeros mono-ramificados, multi-ramificados e produtos de craqueamento no catalisador Pt/H-BEA(13) na conversão de n-heptano a 210°C e o aparente caminho da reação proposto pelos autores^[58].

2.5- Sistemas de Catalisadores Bifuncionais e Bimetálicos

São chamados de catalisadores bifuncionais aqueles que contribuem com dois tipos diferentes de sítios ativos para uma determinada reação, por exemplo, sítios metálicos e sítios ácidos que são importantes no mecanismo da reação de isomerização^[1]. Esses tipos de catalisadores são os mais utilizados na isomerização de hidrocarbonetos devido a existência de duas funções distintas: a hidrogenação/desidrogenação (sítios metálicos) e a isomerização (sítios ácidos). Pelo fato do catalisador ser formado por dois metais também podem ser chamados de catalisadores bimetálicos.

Os sistemas bimetálicos podem ser definidos como uma mistura de dois metais na forma de ligas ou na forma de um agregado metálico contendo ambos os metais^[59].

O interesse em se estudar catalisadores bimetálicos está nos resultados apresentados para vários sistemas estudados, como Pt-Ir, Ni-Mo, Pt-Co e Pt-Ni. Todos esses sistemas se mostraram mais ativos e mais seletivos em diferentes reações quando comparado aos catalisadores monometálicos, indicando que os catalisadores bimetálicos apresentam propriedades diferentes dos monometálicos^[1].

Sinfelt ^[46] trabalhando com catalisadores Pt-Ir suportados em sílica e com auxílio da difração de raios-X percebeu a presença de partículas agregadas Pt-Ir. Catalisadores bimetálicos Pt-Ir suportados em zeólita HY também foram estudados por Yang e colaboradores ^[60], e se mostraram altamente seletivos para hidrocarbonetos de maior octanagem quando se tinha a mesma proporção em massa de Pt-Ir.

Em dois trabalhos publicados no mesmo ano, Guzzi ^[61,62] apresenta algumas observações sobre o efeito catalítico de catalisadores bimetálicos, uma delas é que a formação de partículas bimetálicas com efeitos ligantes e efeitos de tamanho de partículas: mudanças no calor de adsorção devidas à formação de uma liga são conhecidas como efeitos ligantes. O efeito de tamanho de partícula é considerado quando partículas entre 10 a 100 nm são formadas e uma liga está presente. Na superfície das partículas bimetálicas, um componente deve estar enriquecido, conseqüentemente, cobrindo os sítios ativos do outro metal e outra importante observação é a melhoria da dispersão dos metais na matriz;

Vazquez e colaboradores ^[63] trabalharam com o sistema bimetálico Ni-Mo/HY na isomerização e craqueamento de n-heptano. Os autores observaram que o teor de níquel exerce uma influência na atividade. A máxima atividade foi obtida pelo catalisador com razão Ni/Ni+Mo = 0,5.

2.5.1- Sistema bimetálico Pt-Ni suportado em zeólita

Jao e colaboradores ^[64] estudaram catalisadores Pt e Pt-Ni suportados em mordenita na isomerização de alcanos leves. Utilizando técnicas de caracterização diversas (RTP, DTP e testes catalíticos) e combinando os resultados obtidos, os autores puderam concluir que ocorreu uma interação entre os dois metais.

Arai e colaboradores ^[65] estudaram catalisadores Pt-Ni suportados em sílica-gel, variando o teor de metal de 1 a 5% na reação de hidrogenação da acetonitrila. Os autores concluíram que catalisadores bimetálicos são mais ativos e seletivos do que os monometálicos de Pt e Ni, não importando o método de preparação utilizado para a obtenção dos catalisadores bimetálicos.

Malyala e colaboradores ^[66] estudaram catalisadores Pt-Ni suportados na zeólita USY, variando a quantidade de platina no catalisador na reação de hidrogenação de acetofenona. O mesmo comportamento foi encontrado pelos autores, ou seja, os catalisadores bimetálicos apresentaram maior atividade do que os monometálicos, e a atividade aumentava com o aumento do teor de platina. Esse comportamento foi explicado pela grande quantidade de partículas Pt-Ni disponível na superfície e pela formação de partículas de Pt independentes.

Eswaramoorthi e Lingappan ^[67] estudaram catalisadores Pt-Ni/SAPO-5 e Pt-Ni/SAPO-11 na isomerização de n-hexano e concluíram que a adição de Ni aumenta a conversão do n-hexano, seletividade à isomerização e seletividade a bi-ramificados.

Rynkowski e colaboradores ^[68] trabalharam com catalisadores Pt-Ni/TiO₂, Pt-Ni/SiO₂ e Pt-Ni/SiO₂-TiO₂ na hidrogenação do tolueno. Os autores chegaram às seguintes conclusões:

- Resultados de RTP sugerem que há formação de partículas bimetálicas Pt-Ni durante a redução;
- Catalisadores bimetálicos Pt-Ni contendo 0,5% em massa de Pt são mais ativos do que os catalisadores monometálicos de Pt;

Fúnez e colaboradores ^[69] trabalharam com catalisadores Pt/BEA, Ni/BEA e Pt-Ni/BEA preparados por impregnação de Pt(NH₃)₄(NO₃)₂ e Ni(NO₃)₂ na isomerização de alcanos com sete e oito carbonos e utilizando análises de RTP (Figura 2.21).

Na Figura 2.21 os autores obtiveram claramente dois picos de redução para todos os catalisadores bimetálicos. Segundo os autores o primeiro pico a 400°C é referente à redução de NiO e espécies Pt²⁺ e o segundo pico seria referente à redução de espécies Ni²⁺ mais estáveis. Em outro trabalho, Cañizares ^[70] utilizando catalisadores monometálicos de Pt suportados em zeólita BEA apresentou somente um pico de redução na temperatura de 390°C que foi atribuído pelos autores como redução de Pt²⁺ a Pt⁰.

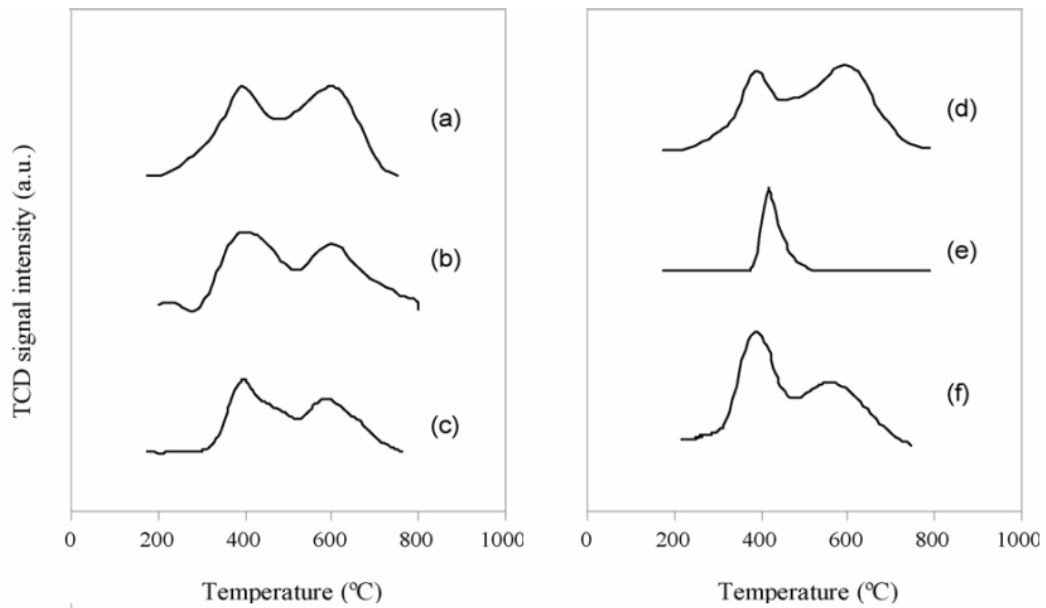


Figura 2.21. Perfis de RTP para os catalisadores: (a) NiBETA, (b) 0.25Pt0.75NiBETA, (c) 0.50Pt0.50NiBETA, (d) 0.75Pt0.25NiBETA, (e) PtBETA e (f) uma mistura física entre PtBETA e NiBETA.^[69]

Trabalhos envolvendo o sistema Pt-Ni foram realizados anteriormente nas dependências do Labcat do Departamento da Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. A seguir, discutiremos algumas dessas pesquisas.

O estudo desse tema começou com Simões^[20] trabalhando com catalisadores monometálicos de Ni e Pt, e também com bimetálicos, todos suportados em zeólita comercial Y ultra-estabilizada na sua forma protônica (HUSY) de razão Si/Al reticular igual a 11 e aplicados na isomerização de n-hexano.

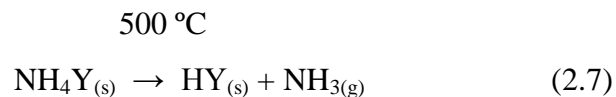
Simões^[20], citando Corma^[71], indica a importância do uso de catalisadores fortemente ácidos, sendo preferidos os catalisadores suportados em zeólita que aqueles suportados em alumina clorada devido a maior resistência das zeólitas a envenenamento por enxofre e água, pelo fato de que a isomerização pode ser limitada pelo equilíbrio termodinâmico.

O autor realizou trocas iônicas para se obter um precursor contendo 1% em massa de Ni, variando a razão de competição em cada permuta. O valor ótimo obtido para esse razão de competição foi igual a 20, uma vez que nestas condições foi constatado que o pH do meio de troca não decaía durante o processo de troca iônica e que a eficiência de troca

se situava acima de 98% para teores de Ni no sólido acima de 1%. Para valores abaixo de 1% de Ni no sólido, a eficiência de troca diminuía devido à diminuição do pH do meio.

Em relação à troca iônica da zeólita amoniacal (NH₄USY) com cátions de Pt²⁺, foi constatada uma eficiência de troca acima de 99% para qualquer teor de Pt no sólido, ou seja, os cátions de Pt apresentaram uma maior afinidade com a estrutura zeolítica.

Por meio de caracterização por difração de raios X (DRX) e espectroscopia de absorção na região do infravermelho, Simões ^[20] pôde comprovar que não ocorria nenhuma mudança de ordem estrutural na zeólita amoniacal (NH₄USY) submetida aos processos de troca iônica. Os catalisadores então foram calcinados na temperatura de 500 °C em atmosfera oxidante. Esse processo permitiu a conversão da zeólita amoniacal novamente para a sua forma protônica (HUSY) através da Reação 2.7:



A partir de ensaio catalítico, Simões ^[20] pôde avaliar o desempenho dos catalisadores monometálicos de Ni e de Pt e os catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportados na zeólita HUSY. A reação utilizada foi a de isomerização do n-hexano a temperatura de 250 °C, sob 1 atm e uma razão molar de alimentação (H₂/n-C₆H₁₄) igual a 9. O tempo estudado de reação foi de 6 horas.

A partir dos resultados com catalisadores bimetálicos, Simões ^[20] observou que o catalisador contendo 0,2% de Pt e 0,8% de Ni (teor total de metal igual a 1%) apresentava a maior atividade inicial dentre todos os catalisadores bimetálicos com diferentes composições do teor de Ni e Pt. O autor pôde constatar também, uma maior atividade desse catalisador comparando com o catalisador monometálico de Pt com um teor de metal no sólido de 1%. Para explicar a maior atividade do catalisador bimetálico frente o monometálico de Pt, haveria a hipótese de que o Ni estaria aumentando a dispersão das partículas de Pt, ou seja, o Ni seria um suporte para os átomos de Pt. O catalisador bimetálico contendo 0,2% de Pt e 0,8% de Ni foi ainda o mais seletivo à formação de isômeros bi-ramificados (de 19 a 20%), segundo estimativa para o tempo zero de reação.

Seguindo a mesma linha de pesquisa, Jordão ^[1] também trabalhou com catalisadores monometálicos de Ni e Pt e catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportados em duas zeólitas HUSY de diferentes razões Si/Al reticular: a primeira, de razão Si/Al igual a 11 e que corresponde à zeólita utilizada por Simões ^[20], denominada zeólita Y11, e a segunda de razão Si/Al igual a 30, denominada zeólita Y30. A autora também avaliou o comportamento desses catalisadores na isomerização do n-hexano utilizando as mesmas condições utilizadas por Simões ^[20].

Para o catalisador monometálico de Ni com teor de 1% da massa do sólido suportado na zeólita Y30, Jordão ^[1] pôde observar uma desativação rápida e constante durante todo o tempo de reação, quando então a atividade observada era de aproximadamente 50% da atividade inicial. Para o catalisador monometálico de Pt suportado na zeólita Y30 com teor de metal de 1% da massa do sólido, houve desativação (queda de cerca de 10% da atividade inicial) do catalisador durante apenas a primeira hora de reação, permanecendo a atividade constante até o tempo final de reação. Para os catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportados na zeólita Y11 com um teor total de metal de 2%, a autora observou uma estabilidade maior dos catalisadores à medida que se aumentava o teor de Pt no sólido, resultados semelhantes aos obtidos por Simões ^[20].

Os resultados de atividades iniciais obtidos por Jordão ^[1] para os catalisadores bimetálicos com um teor total de metal no sólido de 2 e 3 % apontaram um mesmo comportamento que o observado nos catalisadores bimetálicos de teor total no sólido de 1%, em concordância com os resultados de Simões ^[20]. Para o catalisador monometálico de Ni a atividade inicial era pequena, mas à medida que se aumentava o teor de Pt no catalisador era observado um aumento também na atividade inicial.

O catalisador monometálico de Ni foi o menos seletivo (aproximadamente 70%) à formação de isômeros, dando outros produtos provenientes das reações paralelas de hidrogenólise e craqueamento. Os catalisadores bimetálicos contendo 20% de Pt e 80% de Ni, dentro do teor total de metal no sólido, apresentaram-se mais seletivos à formação de isômeros (seletividade maior que 95%) do que os catalisadores monometálicos de Pt.

Posteriormente, na mesma linha de pesquisa, Yoshioka ^[13] também estudou catalisadores monometálicos de Ni e Pt e bimetálicos Pt-Ni suportados em zeólitas HUSY de razão Si/Al igual a 11 testados na isomerização de n-hexano. Os trabalhos anteriores com

catalisadores bimetálicos foram realizados a teor mássico constante, o que pode dificultar as conclusões, em função de que, no caso do par Pt-Ni, a massa molar dos metais é muito diferente entre si (195,09 da Pt versus 58,71 do Ni). A grande diferença no trabalho do autor é o uso de catalisadores que continham um teor atômico constante de metais.

Yoshioka ^[13] preparou três séries de catalisadores: a primeira com a quantidade total de átomos de $30 \cdot 10^{-6}$ atg de Me/g_{cat}, a segunda com $130 \cdot 10^{-6}$ atg de Me/g_{cat} e a terceira com $180 \cdot 10^{-6}$ atg de Me/g_{cat}. Em todos os catalisadores os resultados obtidos pelo autor foram similares aos obtidos em trabalhos anteriores.

A Figura 2.22 apresenta o comportamento da atividade inicial dos catalisadores bimetálicos (Pt-Ni/HUSY) estudados na isomerização de n-hexano.

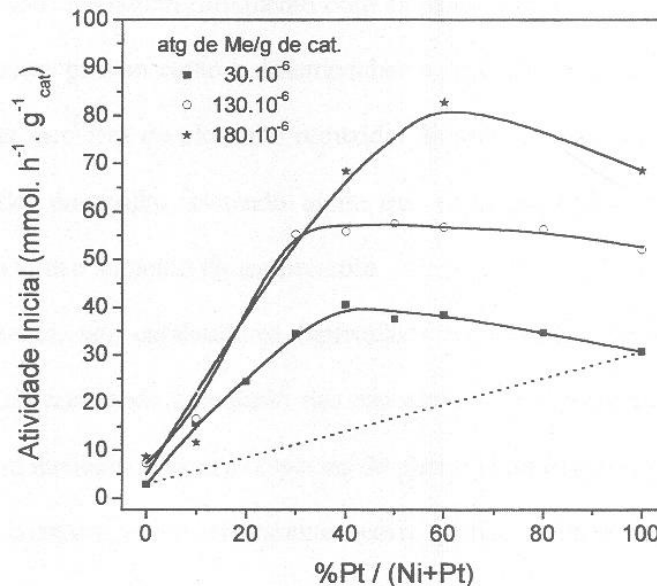


Figura 2.22. Atividade inicial (A_0) dos catalisadores mono e bimetálicos, com teores de metal total de 30, 130 e $180 \cdot 10^{-6}$ atg de Me.g⁻¹_{cat}, em função do teor de Pt ^[13].

A Figura 2.22 mostra que nos catalisadores com baixa proporção de platina, a atividade aumenta quase que linearmente ao se aumentar o teor desse metal no sólido, comportamento observado em todos os teores metálicos totais. Segundo o autor esse comportamento se deve, à maior atividade da platina, comparada ao níquel, para a isomerização do n-hexano. No entanto, se a atividade fosse resultado simplesmente da soma das propriedades do níquel e da platina, ela deveria percorrer a linha pontilhada como é mostrado na mesma.

Yoshioka ^[13] destaca um comportamento interessante que ocorre quando cerca de 40% ou mais de átomos de Ni são substituídos por átomos de Pt: a atividade desses catalisadores passa por um máximo e começa a decrescer lentamente. Esse resultado já tinha sido observado anteriormente por Simões ^[20] e Jordão ^[1], e acredita-se que, durante o processo de redução, a formação da platina metálica é influenciada pela presença do níquel, resultando na diminuição do tamanho médio de partículas, ou seja, catalisadores bimetálicos Pt-Ni/HUSY possuem partículas metálicas com diâmetro menor, quando comparados aos monometálicos, seja Ni/HUSY ou Pt/HUSY. Então, os catalisadores bimetálicos apresentam uma maior dispersão para a função metálica, tendo assim uma maior atividade na isomerização do n-hexano. Além disso, o autor diz que os sistemas bimetálicos poderiam apresentar também propriedades químicas diferentes dos sistemas monometálicos. O autor também cita que Jordão ^[1] com o auxílio de caracterização de microscopia eletrônica de transmissão (MET), levantou a hipótese de que as partículas de platina estariam recobrando as de níquel como uma “casca de ovo” ou havendo a formação de uma solução sólida dos metais. Estas hipóteses mostrariam que há uma interação entre as duas espécies metálicas e a zeólita. Dessa forma, poderia se pensar que os átomos de platina, ao estarem se acomodando na estrutura do níquel, teriam uma maior energia superficial, os tornando mais ativos nos sistemas bimetálicos.

Com relação a seletividade à isomerização e conversão, Yoshioka ^[13] obteve resultados similares ao de Jordão ^[1], ou seja, os catalisadores contendo maior teor de níquel dentro da quantidade de metal total são os menos seletivos à formação dos isômeros do n-hexano e são os que promovem uma menor conversão do reagente. À medida que se aumenta o teor de platina dentro da quantidade de metal total, maior se torna a conversão do reagente e mais a seletividade a isomerização aumenta. Esse resultado é atribuído a um fraco poder hidrogenante do Ni.

O autor constatou que os catalisadores monometálicos de Ni tendem a desativar completamente, e que a estabilidade aumenta com o aumento do teor de Pt. Foi observado também que a estabilidade aumenta com o teor total de metal, neste caso, uma boa estabilidade ($E \approx 100\%$) quando o teor de Pt está em torno de 50%.

Barsi ^[17] também estudou catalisadores monometálicos de Ni e Pt e bimetálicos Pt-Ni suportados em zeólitas HUSY de razão Si/Al igual a 4,6 testados na isomerização de n-hexano.

A Figura 2.23 apresenta o comportamento da atividade inicial dos catalisadores Pt-Ni/HUSY estudados na isomerização de n-hexano.

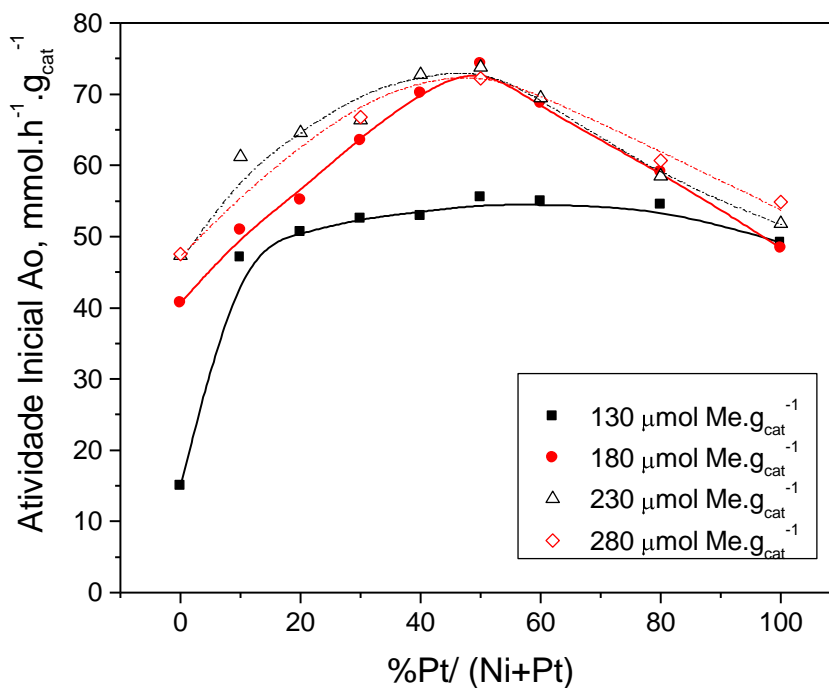


Figura 2.23. Atividade inicial dos catalisadores bimetálicos Pt-Ni/HUSY na isomerização de n-hexano ^[17].

O comportamento observado pelo autor foi o mesmo obtido anteriormente por Jordão ^[1] e Yoshioka ^[13].

A Figura 2.24 mostra os resultados da seletividade aos produtos bi-ramificados em função do teor de platina presente no sólido para os teores de metal total de 130, 230 e 280.10⁻⁶ atg de Me.g_{cat}⁻¹.

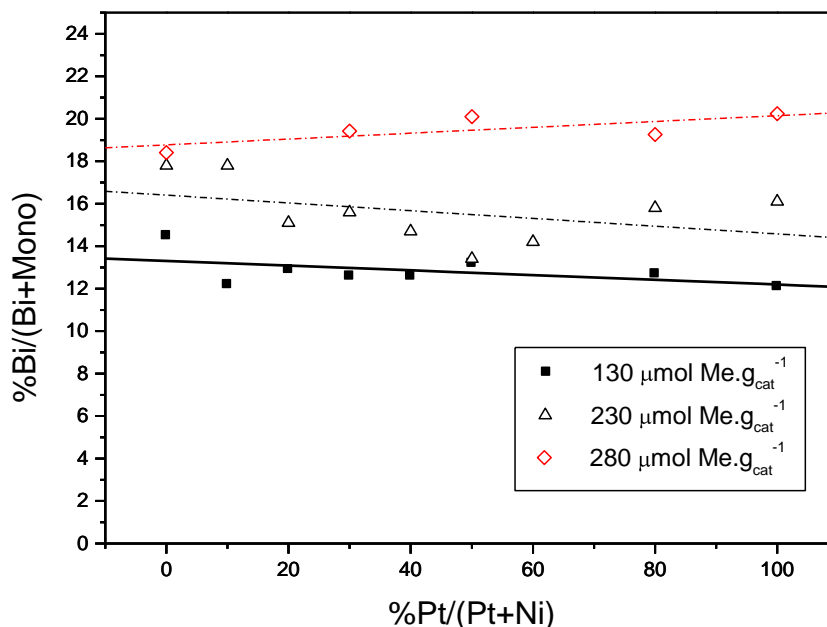


Figura 2.24. Seletividade aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e proporção de Pt no sólido ^[17].

O autor notou que comparando catalisadores com teores diferentes a seletividade a produtos bi-ramificados aumenta com o teor de metal total dos catalisadores ($280 > 230 > 130 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$). Esse comportamento também foi percebido por Yoshioka ^[13], para os teores de metal total de 130 e $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

A Figura 2.25 mostra os resultados da estabilidade dos catalisadores em função da porcentagem de platina presente no sólido para os teores de metal total de 130, 180, 230 e $280 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

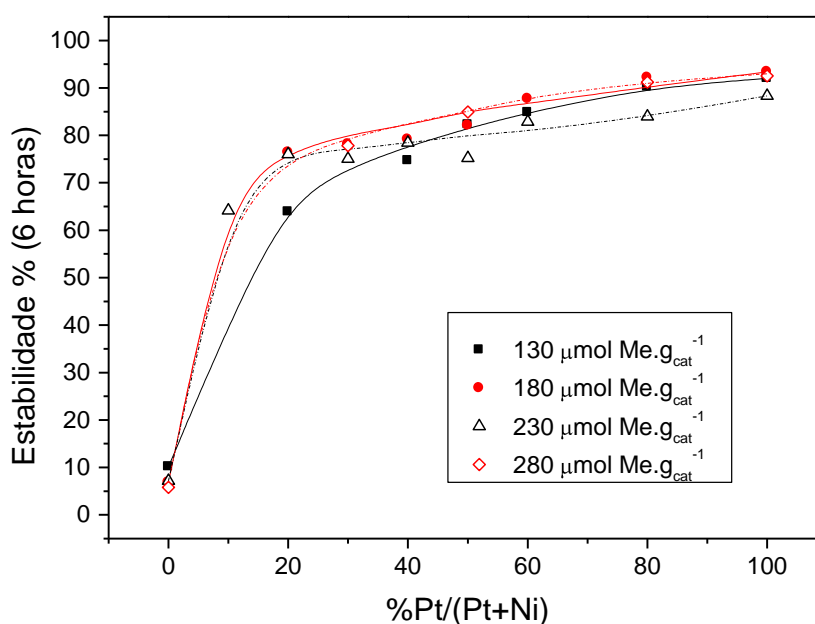


Figura 2.25. Estabilidade dos catalisadores em função dos cátions totais e proporção de Pt no sólido ^[17].

O autor notou que a estabilidade não depende do teor total de metal no intervalo estudado.

Na Figura 2.26, Barsi ^[17] apresenta os resultados de rendimento aos isômeros bi-ramificados dos catalisadores mono e bimetálicos, no tempo zero de reação, em função do teor de platina presente no sólido para os teores de metal total de 130, 180, 230 e 280 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

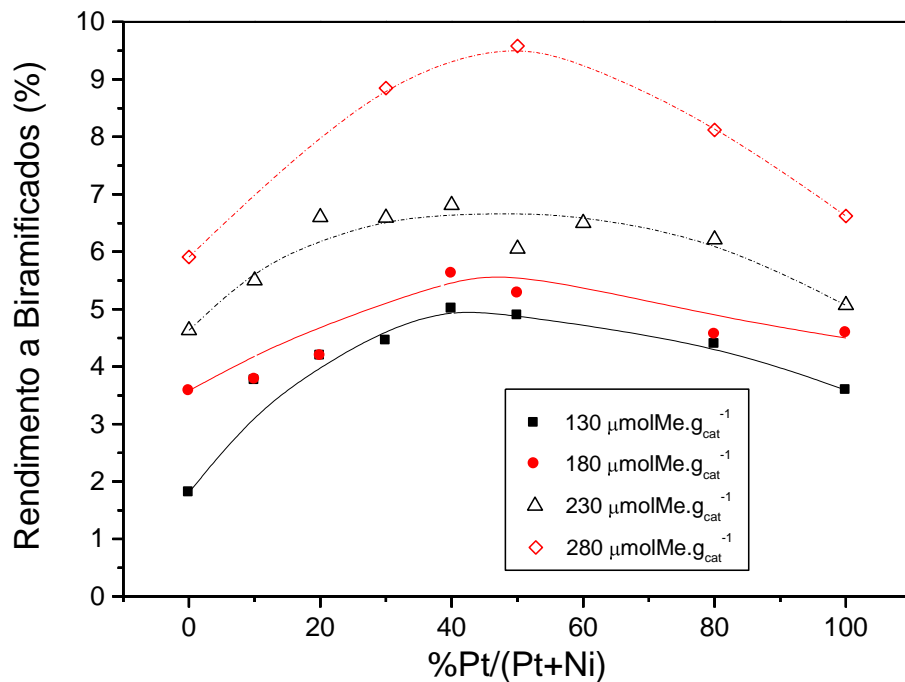


Figura 2.26. Rendimento aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e proporção de Pt no sólido, no tempo zero de reação ^[17].

O autor evidencia a influência sofrida pelo rendimento a bi-ramificados do teor de metal total do sólido e do teor de platina presente na quantidade de metal total do sólido. O valor de máximo rendimento em torno de 40-50% de Pt também foi obtido por Yoshioka ^[13] e se dá quando os metais se encontram em proporções similares no catalisador.

Segundo Barsi ^[17] o resultado de rendimento a isômeros bi-ramificados é bastante promissor, pois existe uma grande diferença de octanagem entre os isômeros bi-ramificados e os mono-ramificados. O autor sugere que mesmo não havendo mais vantagem em se aumentar o teor de metal total do catalisador visando um aumento na atividade catalítica, compensaria ainda aumentar a carga metálica total para se obter uma maior quantidade de isômeros bi-ramificados.

Yoshioka, Jordão e Cardoso ^[44] depositaram uma patente sobre o “método de redução rápida”, que já foi anteriormente descrito no item 2.2.4. Yoshioka ^[44] analisa o comportamento da atividade inicial dos catalisadores Pt-Ni/HUSY reduzidos pelo processo “redução rápida” em função do teor de platina no sólido variando o teor de metal total, como mostra a Figura 2.27.

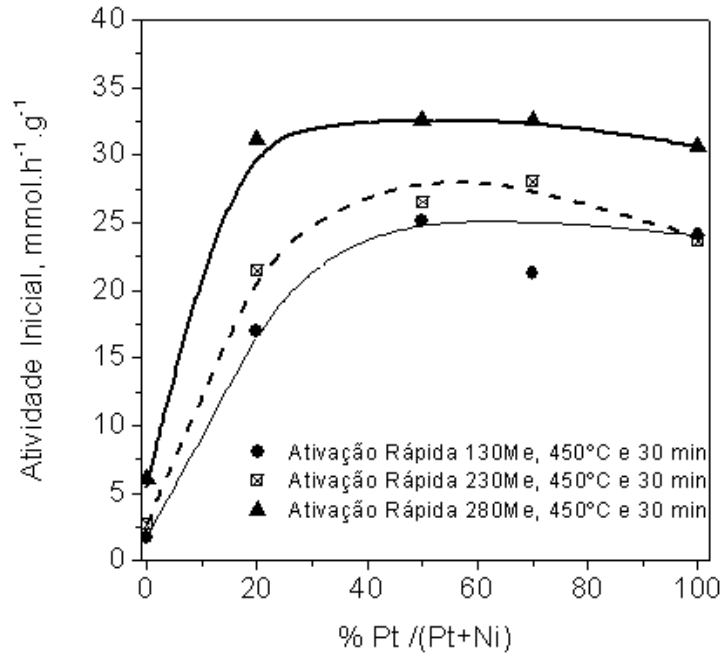


Figura 2.27. Atividade inicial dos catalisadores bimetalícos Pt-Ni/HUSY na isomerização de n-hexano ^[44].

Yoshioka ^[72] através de quimissorção de H₂ caracterizou o catalisador com teor de metal total de 130 μmol de Me.g_{cat}⁻¹ e proporção de 50Pt50Ni suportado na zeólita HUSY, esse catalisador previamente reduzido por 30 minutos, esse resultado é apresentado na Figura 2.28.

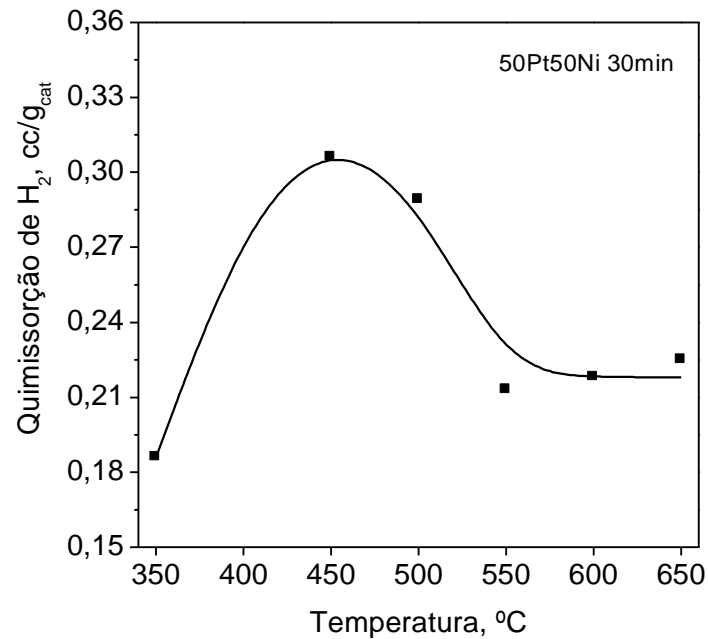


Figura 2.28. Consumo de H₂ do catalisador 50Pt50Ni/HUSY com 130 μmol Me.g_{cat}⁻¹ em função da temperatura final de redução [72].

Na Figura 2.28 o comportamento observado por Yoshioka é similar aos trabalhos anteriormente citados, o resultado obtido por quimissorção de H₂ foi muito interessante, pois podemos ter uma idéia da dispersão da fase metálica na zeólita, o comportamento da curva de quimissorção revela uma maior quantidade de H₂ quimissorvido quando o catalisador é mais ativo, ou seja, inferindo que a atividade está diretamente relacionada com a melhor dispersão do metal no catalisador.

Lima [4] também estudou a influência do teor de platina na atividade inicial de catalisadores mono e bimetálicos (Pt, Ni e Pt+Ni) suportados na zeólita BEA e USY na isomerização de n-hexano . A Figura 2.29 apresenta os resultados desse estudo.

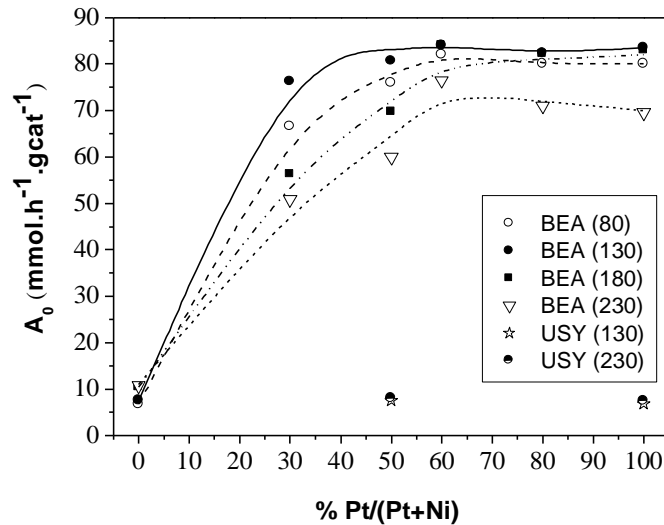


Figura 2.29. Atividade inicial dos catalisadores Pt-Ni suportados nas zeólitas HBEA e HUSY em função do teor de platina ^[4].

Nos resultados de atividade inicial em função do teor de Pt apresentados na Figura 2.29, Lima ^[4] notou que os catalisadores 60Pt-40Ni/HBEA são mais ativos que os catalisadores 50Pt-50Ni/HUSY. Com o auxílio de resultados de difusividade de alcanos na zeólita BEA determinados pelo método Cromatográfico da Coluna de Comprimento Zero (ZLC) ^[4,73], a autora propõe que esse comportamento pode ser explicado pelo tamanho muito pequeno de seus cristais (14 nm), facilitando assim a difusão das moléculas. Lima ^[4,73] também indica que como os cristais são muito pequenos, podem existir mesoporos interparticulares e a superfície desses mesoporos (superfície externa dos cristalitos) pode conter sítios ativos, ocorrendo assim uma isomerização secundária. Além disso, os nanocristais da zeólita BEA, facilitariam a difusão das moléculas de H₂, o que resulta em cátions reduzidos mais facilmente durante o processo de redução nos catalisadores suportados na zeólita BEA.

Outros fatores que explicam as melhores propriedades catalíticas dos catalisadores suportados na zeólita BEA frente aos suportados na zeólita USY, segundo Lima ^[4,73], são a maior dispersão metálica e em menor grau a maior força dos sítios ácidos da BEA, observados por quimissorção de H₂ e espectroscopia de IV com adsorção de piridina, respectivamente.

A Figura 2.30 apresenta os resultados de seletividade inicial aos isômeros bi-ramificados obtidos em função de teor de platina.

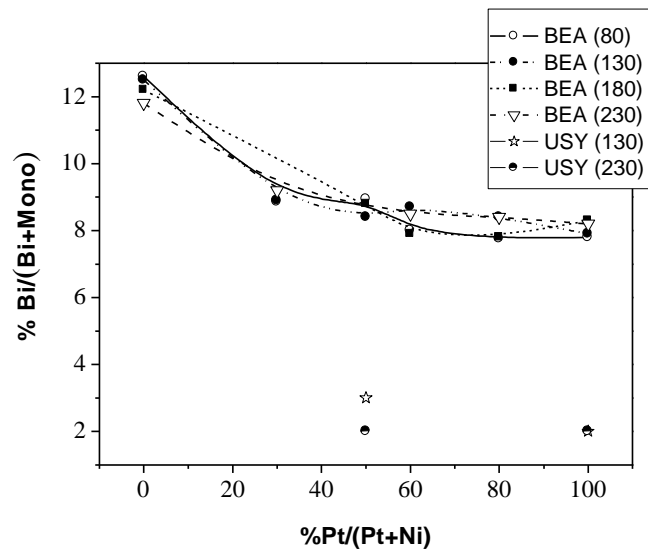


Figura 2.30. Seletividade inicial dos catalisadores Pt-Ni suportados nas zeólitas HBEA e HUSY em função do teor de platina ^[4].

Lima ^[4] notou que os valores de seletividade aos isômeros bi-ramificados diminuem de 12 pra 8% com o aumento de teor de platina, não variando muito com o teor de metal total no sólido, para os catalisadores suportados na zeólita BEA. Segundo a autora a seletividade aos produtos bi-ramificados pode ser aumentada com o objetivo de aumentar a octanagem dos produtos, através do aumento da conversão. É salientado também que os catalisadores suportados na zeólita BEA são mais seletivos a isômeros bi-ramificados do que os suportados na zeólita USY. A autora ainda salienta que nas condições utilizadas ($T = 230^{\circ}\text{C}$ e $P = 1\text{atm}$) a seletividade a isomerização é superior a 98%, ou seja, praticamente não houve produtos de craqueamento na isomerização de n-hexano.

2.6- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET e EDX)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é utilizada para se obter informações sobre o interior de um determinado material além de permitir a identificação de uma micro-estrutura utilizando a técnica de difração de Raios X ou a imagem obtida em alta resolução.

O microscópio eletrônico de transmissão é composto por um sistema de iluminação e um sistema de formação e projeção da imagem. Esse microscópio consegue atingir um alto poder de resolução com valores na faixa de 0,2 nm. O seu princípio de funcionamento está relacionado com o fato dos elétrons atravessarem a amostra ^[1].

Outra vantagem da análise de MET é a utilização da técnica de microanálise (EDX) que permite a identificação química de pequenas partículas visualizadas pelo microscópio através de emissões de raios X característicos específicos para cada elemento.

A técnica de MET é muito importante para catalisadores para a obtenção de informação sobre dispersão, distribuição de tamanho de partícula e interação entre dois metais.

Jordão ^[1] utilizou a técnica de MET em alta resolução e de microanálise EDX para a caracterização de catalisadores monometálicos (Pt e Ni) e catalisadores bimetálicos (Pt-Ni) suportados na zeólita HY11.

Para os catalisadores monometálicos, Jordão ^[1] realizou micrografias, da amostra contendo 2% de Pt na qual se observou partículas em torno de 20 Å e da amostra 2% de Ni na qual observou partículas em torno de 100 Å. Através de uma análise de EDX dessas regiões a autora confirmou a presença de Pt e Ni na composição dos catalisadores.

Para os catalisadores bimetálicos, Jordão ^[1] realizou micrografia da amostra contendo 1,8Pt+1,2Ni. A autora observou uma maior quantidade de partículas quando comparado à amostra contendo somente Ni, indicando que na amostra monometálica de Ni, apenas parte dos cátions Ni²⁺ deve estar reduzida, e que na presença da platina sua redução é facilitada. Nessa micrografia, a autora observou partículas com diâmetros variando entre 18-109 Å.

Através da análise pontual de EDX de várias partículas a autora observou que as partículas de menor tamanho (39 Å) são formadas pela mistura dos dois metais e que as partículas de maior tamanho (92 Å) são formadas apenas por um metal. Essa micrografia e microanálise EDX são mostradas na Figura 2.31.

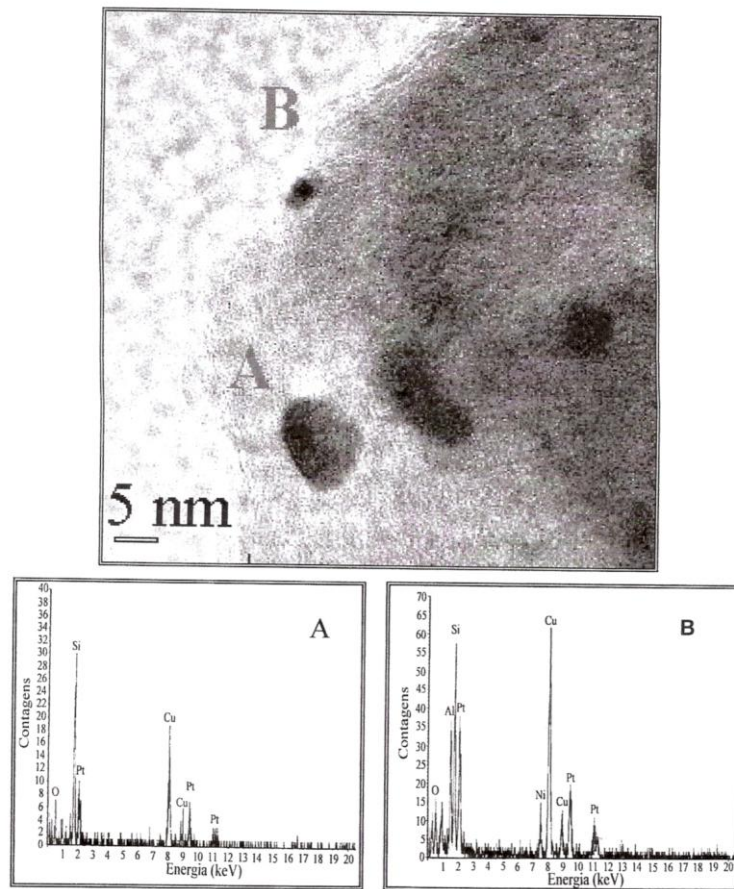


Figura 2.31. Micrografia da amostra (1,8Pt+1,2Ni) HY11 e análise por EDX das partículas A e B ^[1].

Yoshioka ^[72] obteve micrografias por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução para os catalisadores bimetálicos 50Pt50Ni/HUSY com teor de metal total de $130\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ reduzidos com redução rápida a diferentes temperaturas de redução e os mesmos catalisadores reduzidos com o processo de redução tradicional. As Figuras 2.32 e 2.33, apresentam as micrografias para os catalisadores reduzidos com o processo de redução tradicional e rápida, respectivamente.

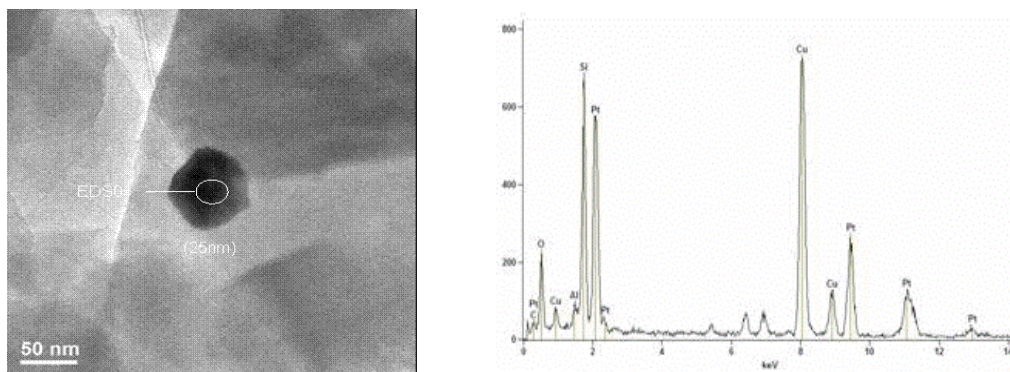


Figura 2.32. Micrografia da amostra 50Pt50Ni/HUSY reduzida com o método de redução tradicional e análise por EDS da partícula ^[72].

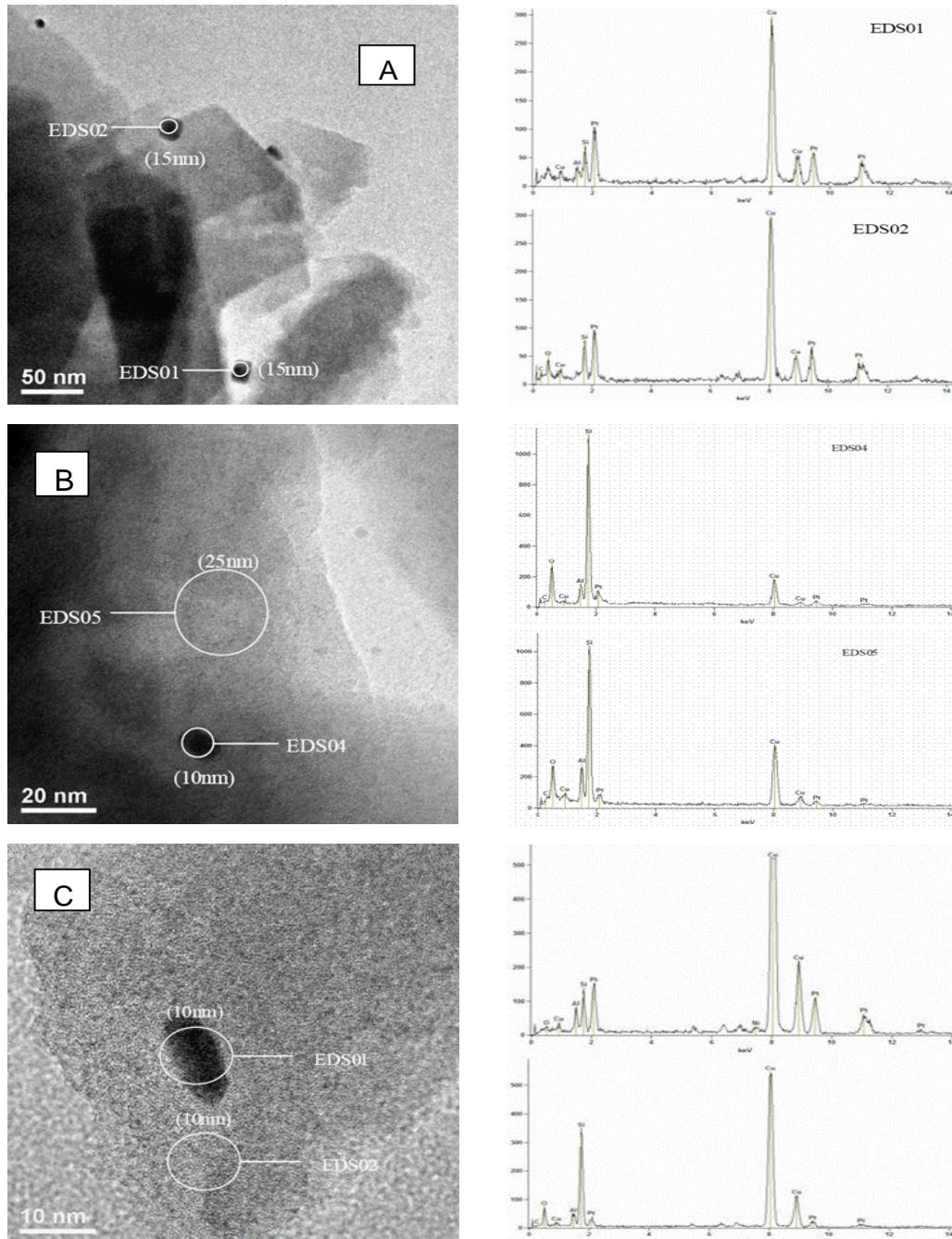


Figura 2.33. Micrografias da amostra 50Pt50Ni/HUSY reduzidas com o método de redução rápida e análises por EDS das partículas em diferentes temperaturas de redução, A: 350°C, B: 450°C e C: 500°C [72].

Segundo Yoshioka [72], o menor tamanho de partícula é encontrado no catalisador 50Pt50Ni/HUSY com redução rápida e temperatura final de redução de 450°C, associando assim a alta atividade apresentada por esse catalisador com a sua maior dispersão metálica devido ao menor diâmetro e a maior quantidade de partículas metálicas.

Lima [4], através de micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução para os catalisadores bimetálicos 60Pt40Ni/HBEA com teor

de metal total de 180 e 230 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ reduzidos com redução rápida na temperatura final de 450°C, determinou o diâmetro médio das partículas metálicas para um total de 70 partículas contadas. Na Figura 2.34 é mostrada a micrografia obtida para o catalisador bimetalico com teor de metal total de 180 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ e na Tabela 2.6 estão apresentados os valores de diâmetro médio determinados.

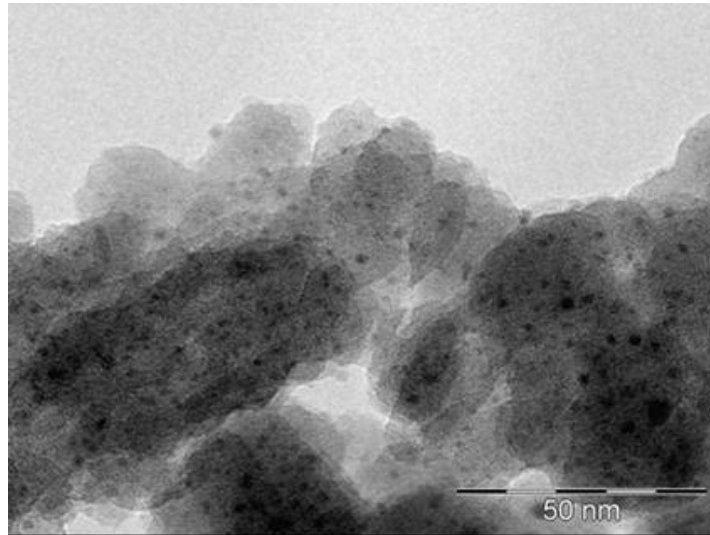


Figura 2.34. Micrografias da amostra 60Pt40Ni/HBEA com 180 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ reduzidas com o método de redução rápida a 450°C [4].

Tabela 2.6. Diâmetro das partículas metálicas no catalisador 60Pt40Ni/HBEA obtidos pelo método de redução rápida [4].

Catalisador ($\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$)	T (°C)	t (min)	$d_{\text{Mín}}$ (nm)	$d_{\text{Máx}}$ (nm)	d_{m} (nm)
230	350	30	1,5	43	6,6
230	450	30	1,0	48	12
230	550	30	0,9	51	16
230	450	60	1,0	100	31,7
180	450	30	0,7	14	3,8

A autora observou um aumento do diâmetro médio de partículas com o aumento da temperatura e do tempo de ativação. O catalisador com menor teor metálico (180 $\mu\text{mol.g}_{\text{cat}}^{-1}$) apresentou partículas com diâmetros menores e conseqüentemente melhor dispersas na estrutura.

Lima [4] obteve micrografias por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRMET) da zeólita BEA (razão Si/Al = 9,0) sem metais de transição. Essas micrografias são apresentadas na Figura 2.35.

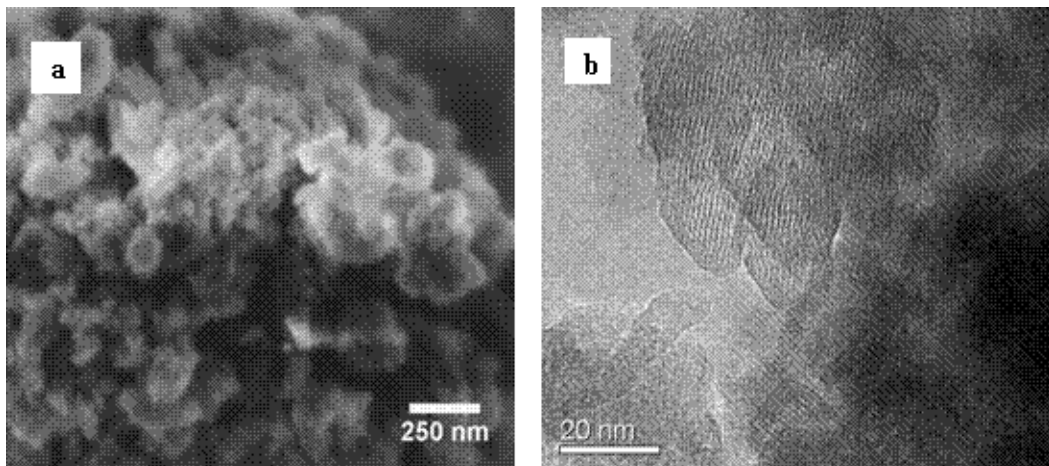


Figura 2.35. Micrografias da zeólita BEA, A: MEV e B: HRMET ^[4].

Segundo Lima ^[4], a análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) mostra que os grãos da zeólita Beta são formados por agregados de partículas com diâmetros entre 100 e 200 nm (Figura 2.35a). E a micrografia de MET em ultra-alta-resolução, apresentadas na Figura 2.35b mostra que estas partículas são formadas por cristalitos entre 20 e 30 nm, alguns deles com morfologia octaédrica, típica da zeólita Beta ^[74]. A autora afirma que os catalisadores bimetálicos Pt-Ni/HBEA são mais ativos que os catalisadores bimetálicos Pt-Ni/HUSY devido a que os cristalitos da Beta são muito menores que os da HUSY, permitindo uma difusão muito mais rápida de reagentes e produtos, conforme foi observado pelas curvas de dessorção obtidas pelo método ZLC.

CAPÍTULO III

3- MATERIAIS E MÉTODOS

3.1- Preparação dos Catalisadores

3.1.1- Catalisadores Pt-Ni/HBEA e Pt-Ni/HUSY

Com o intuito de verificar a influência da Pt nas propriedades de catalisadores bimetálicos suportados em zeólita HBEA, prepararam-se cinco séries de catalisadores, com diferentes porcentagem de platina e com cargas de metal total diferentes: 130, 180, 230, 280 e 330 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$. Foram também preparados catalisadores bimetálicos suportados em zeólita HUSY com teores de metal total de 130 e 230 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$. Foram preparados ainda catalisadores com 50% de platina e 50% de níquel suportado na zeólita BEA com teor de metal total de 30 e 80 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ para visualizar mais claramente a influência do teor total de metal no sólido.

A escolha dos teores totais de metal usadas neste trabalho foi feita com base no trabalho de Yoshioka ^[13], que na escolha dos teores metálicos tomou como ponto de partida a máxima atividade obtida por Jordão ^[1] do catalisador monometálico de Pt (0,6 %m). As Tabelas 3.1 e 3.2 apresentam os teores molares dos catalisadores monometálicos preparados neste trabalho.

Tabela 3.1. Teores molares e mássicos dos catalisadores monometálicos de Pt preparados.

Metal	Pt				
Zeólita	BEA e FAU*				
Teor Total de Metal ($\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$)	130	180	230	280	330
Teor mássico (%)	2,5	3,5	4,5	5,5	6,4

* somente preparados os teores de 130 e 230 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$

Tabela 3.2. Teores molares e mássicos dos catalisadores monometálicos de Ni preparados.

Metal	Ni				
Zeólita	BEA e FAU*				
Teor Total de Metal ($\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$)	130	180	230	280	330
Teor mássico (%)	0,8	1,1	1,4	1,6	1,9

* somente preparados os teores de 130 e 230 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$

As Tabelas 3.3, 3.4, 3.5, 3.6 e 3.7 apresentam as composições molares e mássicas dos catalisadores bimetálicos preparados neste trabalho.

Tabela 3.3. Teores molares e mássicos dos catalisadores bimetálicos preparados com teor de metal total de 130 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Zeólita	BEA e FAU				
Teor Total de Metal	130 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$				
Composição	Pt + Ni				
Teor molar ($\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$)	13 + 117	26 + 104	52 + 78	65 + 65	104 + 26
Teor mássico (%)	0,25 + 0,69	0,51 + 0,61	1,01 + 0,46	1,27 + 0,38	2,03 + 0,15

Tabela 3.4. Teores molares e mássicos dos catalisadores bimetálicos preparados com teor de metal total de 180 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Zeólita	BEA				
Teor Total de Metal	180 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$				
Composição	Pt + Ni				
Teor molar ($\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$)	18 + 162	36 + 144	72 + 108	90 + 90	144 + 36
Teor mássico (%)	0,35 + 0,95	0,70 + 0,84	1,40 + 0,63	1,75 + 0,53	2,80 + 0,21

Tabela 3.5. Teores molares e mássicos dos catalisadores bimetálicos preparados com teor de metal total de 230 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Zeólita	BEA e FAU				
Teor Total de Metal	230 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$				
Composição	Pt + Ni				
Teor molar ($\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$)	23 + 207	46 + 184	92 + 138	115 + 115	184 + 46
Teor mássico (%)	0,45 + 1,21	0,90 + 1,08	1,80 + 0,81	2,25 + 0,67	3,60 + 0,27

Tabela 3.6. Teores molares e mássicos dos catalisadores bimetálicos preparados com teor de metal total de 280 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Zeólita	BEA				
Teor de Metal Total	280 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$				
Composição	Pt + Ni				
Teor molar ($\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$)	28 + 252	56 + 224	112 + 168	140 + 140	224 + 56
Teor mássico (%)	0,55 + 1,48	1,09 + 1,31	2,18 + 0,99	2,75 + 0,82	4,37 + 0,33

Tabela 3.7. Teores molares e mássicos dos catalisadores bimetálicos preparados com teor de metal total de 330 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Zeólita	BEA				
Teor Total de Metal	330 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$				
Composição	Pt + Ni				
Teor molar ($\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$)	33 + 297	66 + 264	132 + 198	165 + 165	264 + 66
Teor mássico (%)	0,64 + 1,74	1,29 + 1,55	2,57 + 1,16	3,20 + 0,97	5,15 + 0,39

3.1.2- Sais de Níquel e Platina Utilizados

Segundo levantamento da literatura realizado por Simões^[20], concluiu-se que os sais contendo grupos complexos aminícos são os melhores precursores para obter uma melhor dispersão de metais de transição na zeólita^[75]. Por esse motivo, foram utilizados como fonte de Ni e Pt, os complexos $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ e $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, respectivamente.

O complexo de platina utilizado foi o comercial fabricado pela Aldrich, e o complexo de níquel, foi preparado segundo a metodologia sugerida por Brauer ^[76]. A metodologia de preparação foi a mesma descrita por Jordão ^[1].

3.1.3- Troca das zeólitas com cátion NH_4^+

Neste trabalho as zeólitas de partida foram a zeólita BEA comercial (CP-814N) fabricada pela Zeolyst, na forma amoniacal, com razão Si/Al global igual a 9 e a zeólita FAU ultraestabilizada comercial (EZ-190P) fabricada pela Engelhard, na forma protônica, com razão Si/Al de rede igual a 11.

Segundo Simões ^[20] fez-se necessária uma modificação nas zeólitas para garantir que estas se apresentem na sua forma amoniacal (NH_4USY e NH_4BEA), mesmo que a zeólita já esteja em sua forma amoniacal, como é o caso da zeólita BEA. Essa modificação foi realizada através do processo de troca iônica, esse procedimento ocorreu antes de se realizar a dispersão dos cátions metálicos (Pt^{2+} e Ni^{2+}) com o intuito de aumentar a eficiência da incorporação desses cátions nas zeólitas. Simões ^[20] verificou que uma troca direta com as zeólitas em sua forma protônica aumentaria a concentração de íons H^+ em solução diminuindo o pH durante o processo de troca iônica e esse aumento de acidez do meio de troca diminuiria a eficiência do processo de dispersão dos metais (Pt^{2+} e Ni^{2+}) na zeólita.

Assim, foram realizadas duas trocas iônicas amoniacais com as zeólitas. A zeólita na forma protônica foi trocada com uma solução de 1 mol.L^{-1} de NH_4Cl . O volume utilizado de NH_4Cl foi de 14 mL de solução para cada grama de zeólita ^[20]. Essa suspensão foi agitada por 24 horas, após esse tempo de agitação a solução foi filtrada sob vácuo e o sólido lavado com água deionizada e seco em estufa a 110°C por 2 horas.

O processo de lavagem do sólido com água deionizada durante a filtração teve como objetivo remover os íons Cl^- da zeólita. Para isso utilizou-se cerca de 2 L de água deionizada. A total remoção dos íons Cl^- foi comprovada com a adição de 2 gotas de uma solução de $AgNO_3$. Se houvesse turbidez indicaria ainda a presença de íons Cl^- no filtrado e a lavagem do sólido com água deionizada deveria continuar até que o filtrado não se apresentasse turvo.

3.1.4- Troca Iônica dos Complexos Metálicos

Para a incorporação dos cátions metálicos nas zeólitas utilizou-se o método de troca iônica competitiva, explicado no item 2.2.2. Na troca iônica competitiva foram utilizadas as seguintes razões molares sugeridas no procedimento descrito por Simões ^[20] para o excesso de cátions NH_4^+ na solução de troca, $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+} = 10$ e $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+} = 20$.

Inicialmente, foram preparadas soluções estoques de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ e $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$, $0,01\text{mol.L}^{-1}$ e $0,05\text{mol.L}^{-1}$, com valores de pH em torno de 5,5 e 8,5, respectivamente.

Na preparação dos catalisadores monometálicos, calculava-se o volume de solução estoque necessário para 2 gramas de zeólita e o volume água para que a concentração dos cátions fosse de $0,005\text{mol.L}^{-1}$. A zeólita era suspensa e agitada nesse volume de água e então a solução estoque do metal era adicionada a temperatura ambiente. Para os catalisadores bimetálicos Pt-Ni, as soluções dos complexos metálicos foram misturadas na proporção necessária para a formação de cada teor metálico. Ao final da adição das soluções de complexo metálico, houve uma diferenciação entre os processos de troca iônica competitiva para a zeólita BEA e a zeólita USY. Para a zeólita USY, a solução foi agitada por 1 hora, a temperatura ambiente e pH autógeno. Para os catalisadores suportados na zeólita BEA, a solução foi agitada por 5 horas, a temperatura ambiente e pH controlado em 10. Posteriormente, para ambas as zeólitas, as suspensões foram filtradas e as zeólitas foram lavadas com água deionizada e seca em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.

3.1.5- Processo de Calcinação

O processo de calcinação é o primeiro passo do processo de ativação dos catalisadores, que tem como objetivo a decomposição dos complexos e os cátions NH_4^+ presentes na zeólita amoniacal (NH_4USY e NH_4BEA) e a formação de sítios ácidos de Brönsted. Ao final do processo de calcinação obteve-se as zeólitas nas suas formas protônicas (HUSY e HBEA).

Para este trabalho foi realizado um estudo variando o procedimento de calcinação. Essa idéia foi baseada em um estudo semelhante realizado por Yoshioka ^[44] para

diferentes procedimentos de redução de catalisadores bimetálicos. O objetivo desse novo procedimento é evitar a migração de cátions de transição para posições inacessíveis da zeólita e evitar a sinterização das partículas metálicas, utilizando alta taxa de aquecimento e um período menor de tempo de permanência em altas temperaturas.

Com esse propósito, foram realizados testes comparativos entre diferentes procedimentos de calcinação, empregando um catalisador bimetálico com proporção de 50Pt-50Ni suportado na zeólita HUSY com razão Si/Al de rede igual a 4,6 e com carga de metal total de $130 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$. Os catalisadores ativados de formas diferenciadas tiveram suas atividades iniciais comparadas através de ensaios catalíticos realizados na isomerização de n-hexano. Para todos os ensaios catalíticos foi utilizado o processo de redução rápida. Os diferentes procedimentos de calcinação estudados são apresentados na Tabela 3.8:

Tabela 3.8. Procedimentos de calcinação estudados (T inicial = 25°C).

	Vazão de Ar Sintético ($\text{mL.min}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	T final (°C)	Taxa de Aquecimento (°C.min ⁻¹)	Tempo na Temperatura Final (min)
C1	100	350	30	30
C2	100	400	30	30
C3	300	400	30	30
C4	100	450	30	30
C5	100	500	30	30
C6	100	550	30	30
C7	100	500	20	30
C8	100	500	30	60
C9	100	500	10	30
C10	100	500	30	120
C11*	--	--	--	--

* O catalisador C11 foi calcinado através do método tradicional apresentado a seguir.

C11) Calcinação Tradicional

Etapa 1

Fluxo de N₂: $100 \text{ mL.min}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
 Temperatura Inicial: T ambiente
 Temperatura Final: 200 °C
 Taxa de Aquecimento: $10^\circ\text{C.min}^{-1}$
 Tempo na Temperatura Final: 1 hora

Etapa 2

Fluxo de Ar Sintético: $100 \text{ mL.min}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$
 Temperatura Inicial: 200 °C
 Temperatura Final: 500 °C
 Taxa de Aquecimento: 2°C.min^{-1}
 Tempo na Temperatura Final: 2 horas

Na Figura 3.1 são representados graficamente todos os processos de calcinação estudados. Os processos de calcinação C2 e C3 só diferem entre si na vazão de ar sintético (100 e 300 mL.min⁻¹.g_{cat}⁻¹, respectivamente).

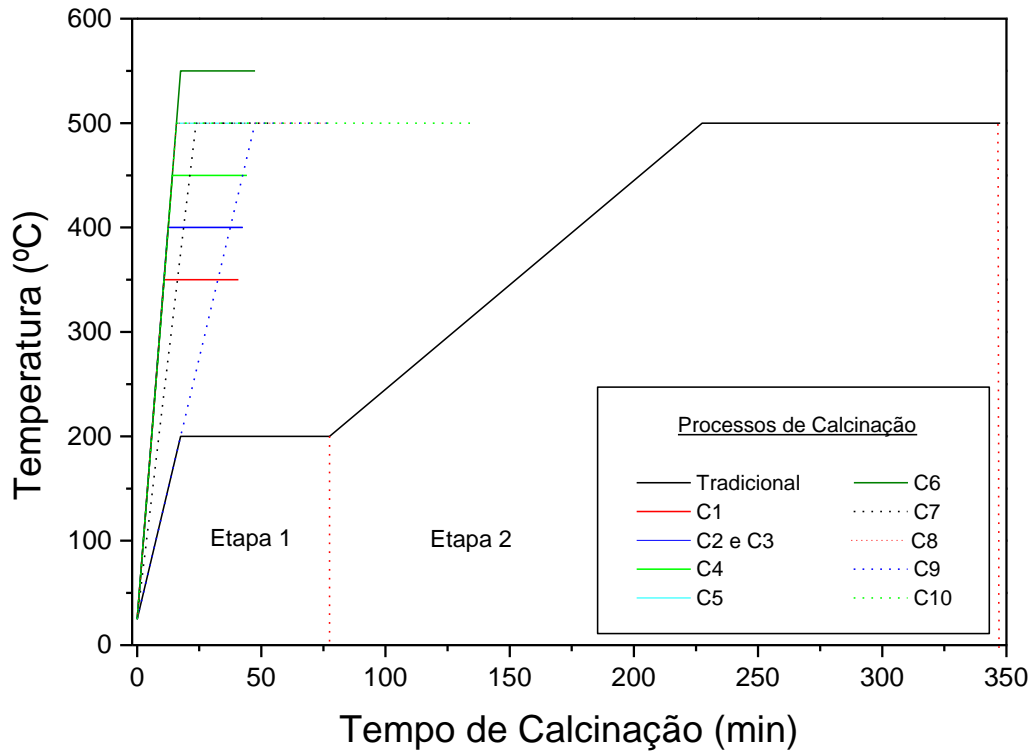


Figura 3.1. Processos de calcinação estudados.

3.1.6- Processo de Redução

Continuando a ativação dos catalisadores foi utilizado o processo de redução rápida desenvolvido por Yoshioka^[44]. O processo de redução rápida foi realizado “in situ” no reator utilizado para o ensaio catalítico. Colocaram-se as amostras previamente calcinadas no reator aquecendo-se da temperatura ambiente, a uma taxa de aquecimento de 30 °C.min⁻¹, sob fluxo de H₂ de 100 mL.min⁻¹.g_{cat}⁻¹ até 400 °C, permanecendo nesta temperatura por 30 minutos.

O desenho esquemático do processo de redução rápida é representado na Figura 3.2.

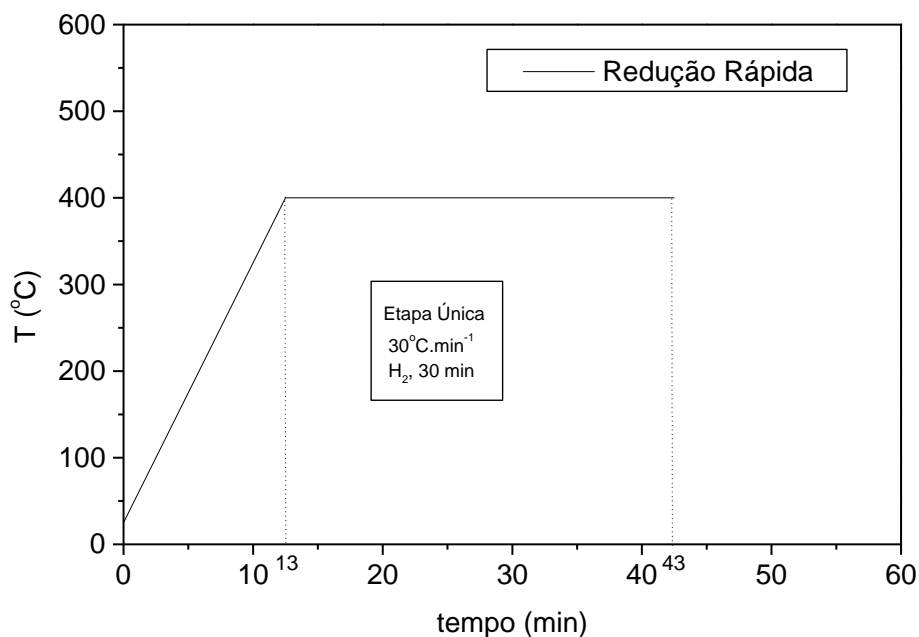


Figura 3.2. Representação Gráfica do Processo de Redução Rápida.

Para a continuação desse trabalho, os catalisadores foram ativados através dos métodos de calcinação rápida e redução rápida.

3.2- Condições para a Caracterização das Amostras

3.2.1- Avaliação Catalítica

A avaliação catalítica das amostras foi realizada com o intuito de determinar a atividade, seletividade, estabilidade e rendimento dos catalisadores monometálicos (Pt/HBEA, Ni/HBEA, Ni/HUSY e Pt/HUSY) e bimetálicos (Pt-Ni/HBEA e Pt-Ni/HUSY).

A atividade do catalisador foi calculada pela Equação 3.1 que é explicada no anexo C:

$$A = \frac{X_A \cdot F_{A_0}}{m_{cat}} \quad (3.1)$$

onde:

X_A : conversão do reagente A;

F_{A_0} : vazão molar de alimentação do n-hexano ou n-heptano (mol.h^{-1});

m_{cat} : massa de catalisador (g);

Para os testes realizados com o processo de calcinação, foi utilizada a isomerização de n-hexano. E para os demais ensaios catalíticos deste trabalho a reação utilizada foi a isomerização de n-heptano, pois para averiguar as propriedades catalíticas dos catalisadores estudados utilizou-se uma molécula modelo mais próxima da gasolina.

Todos os ensaios catalíticos desse trabalho foram realizados em reator de vidro borossilicato de leito fixo por um período de reação de 130 minutos e 1 atm. A alimentação de hidrogênio e de reagente em fase líquida (n-hexano ou n-heptano) no reator foram de 55 mL.min^{-1} e 2 mL.h^{-1} , respectivamente, mantendo assim uma razão molar de alimentação de 9:1 (hidrogênio:reagente). Diferentemente do que foi feito por Lima ^[4] e visando aumentar a precisão das medidas neste trabalho, a quantidade de amostra utilizada para todos os ensaios foi aumentada de 50 para 100 mg. A outra diferença dos ensaios catalíticos envolvendo o n-heptano, foi na temperatura de reação, que foi diminuída de 230 °C para 200 °C, pelo fato de ser uma molécula mais reativa que o n-hexano.

As amostras foram reduzidas “*in situ*” antes do início dos ensaios catalíticos utilizando o processo de redução rápida. Para isso, as amostras foram aquecidas no próprio reator da temperatura ambiente até 400 °C, com uma taxa de aquecimento de 30 $^{\circ}\text{C.min}^{-1}$, sob fluxo de H_2 de 100 mL.min^{-1} , para que os íons metálicos fossem reduzidos por 30 minutos.

Somente após esse processo de redução é que se iniciou a reação. A reação foi realizada na temperatura de 230 °C (para o n-hexano) e 200 °C (para o n-heptano). Com o auxílio de uma bomba de infusão, n-hexano ou n-heptano na fase líquida era injetado por meio de uma agulha acoplada ao topo do reator; após o primeiro indício de injeção do reagente no interior do reator, mantinha-se a bomba funcionando e esperava-se 0,5 min para se fazer uma amostragem do efluente gasoso, para análise cromatográfica. Esse tempo de espera era suficiente para que o sistema entrasse em regime permanente.

Após a injeção do efluente gasoso no cromatógrafo, a alimentação do reagente líquido foi interrompida por um tempo de cerca de 18 minutos para a completa análise cromatográfica dos produtos da reação, mantendo-se sempre a passagem de H_2 . Repetia-se esse procedimento por mais 6 vezes, o que tornou possível fazer 7 análises cromatográficas nos primeiros 21 minutos de alimentação (“time on stream”), o que gerava um perfil inicial da curva de atividade em função do tempo para melhor acompanhar a desativação nos minutos iniciais da reação.

Após esses primeiros minutos de reação, a alimentação de reagente não era mais interrompida, a maioria dos catalisadores estavam quase estáveis, permitindo-se que a reação ocorresse simultaneamente às análises dos produtos da mesma. Esse procedimento foi realizado até que se completasse 130 minutos de reação.

Um esquema da linha utilizada na realização dos ensaios catalíticos é mostrado na Figura 3.3.

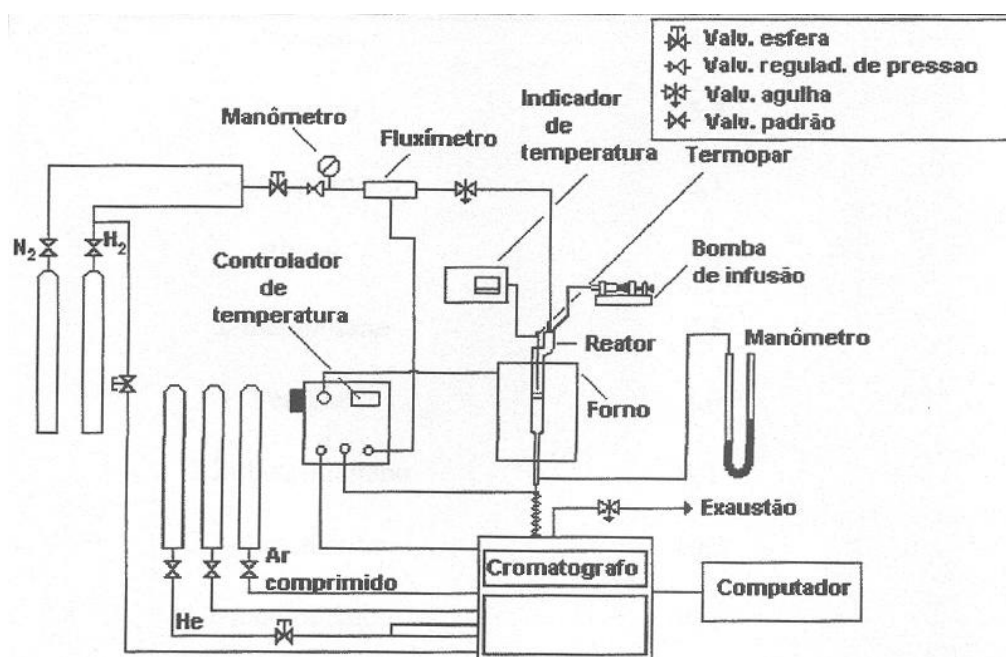


Figura 3.3. Desenho esquemático do sistema catalítico usado na isomerização de n-hexano ^[13].

Os produtos resultantes da reação foram analisados em um cromatógrafo para avaliação de efluentes gasosos do tipo VARIAN modelo STAR 3400 com detector de

ionização de chama (FID). As condições utilizadas no cromatógrafo e as especificações das colunas cromatográficas são apresentadas a seguir:

Condições utilizadas no cromatógrafo

Temperatura do Injetor:	200 °C
Temperatura do Auxiliar:	210 °C
Temperatura do Detector (FID):	125 °C
Temperatura da Coluna (n-hexano) :	45 °C
Temperatura da Coluna (n-heptano) :	75 °C
Temperatura Final da Coluna:	150 °C
Pressão da Coluna:	14 psi
Gás de Arraste:	Hélio
Vazão de Split:	30 mL.min ⁻¹

Vazões dos gases de alimentação do FID

Hidrogênio:	30 mL.min ⁻¹
Hélio:	30 mL.min ⁻¹
Ar Comprimido:	300 mL.min ⁻¹

Especificações da coluna cromatográfica (CPSil CB5)

Fase Ativa:	Dimetilpolisiloxano
Comprimento:	50 m
Diâmetro Interno:	0,25 mm
Espessura da Coluna:	0,6 µm

Os picos obtidos pela análise cromatográfica foram identificados com base no tempo de retenção de cada produto de isomerização do n-hexano e n-heptano, através dos valores das áreas de cada pico. O tempo de retenção foi determinado através de substâncias padrões. No Anexo A e B são apresentados os tempos de retenção dos produtos da isomerização do n-hexano e do n-heptano, bem como um cromatograma típico do catalisador mais ativo na isomerização do n-heptano.

3.2.2- Preparação da Amostra para Análise Química

As análises químicas foram realizadas por Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente que se encontra no CCDM do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar.

Para a análise química do sólido fez-se necessário a digestão do mesmo em uma solução de ácido clorídrico (1 mol.L^{-1}).

3.2.3- Preparação da Amostra por Microtomia

O processo de preparação da amostra por microtomia visa a detecção do níquel no interior da matriz zeolítica do catalisador através da análise de EDX para isso escolheu-se o catalisador bimetálico com maior teor de níquel.

Foi realizada medida de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o catalisador com o maior teor total de metal e igual proporção entre platina e níquel 50Pt50Ni/HBEA ($330 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$) previamente preparado através do processo de microtomia. A preparação da amostra no microtomo foi realizada no Departamento de Biologia Celular da Faculdade de Medicina da USP/Ribeirão Preto.

Na etapa de preparação da amostra, o catalisador foi previamente reduzido e transferido para um frasco de Eppendorf contendo n-heptano. Esse procedimento foi realizado visando evitar a oxidação do catalisador durante o transporte do mesmo.

Para preparação da cápsula Pin, cerca de 100 mg do catalisador foi mantido por 4 horas em vácuo para a evaporação do n-heptano. Em seguida foi adicionado à resina na proporção de 1:1 em massa e colocados em um molde (cápsula Bin – Figura 3.4) para a fixação da amostra. A mistura entre a resina e o catalisador foi levado para uma estufa por 72 horas na temperatura de 60°C para a polimerização da mesma. A composição da resina utilizada foi de 13mL de EPON, 10mL de DDSA, 9mL de NMA e 0,64mL DMP-30-2% (v/v).



Figura 3.4. Cápsula Bin (molde de plástico) para a fixação do catalisador na resina.

Durante o processo de polimerização o catalisador decanta e se aglomera na ponta da cápsula Bin, conforme mostrado e indicado por setas na Figura 3.6. Com o catalisador já fixado na resina (Figura 3.5 e Figura 3.6) foram obtidas lascas através do micrótomo utilizando para isso lâminas de vidro que obtinham um corte com espessura de 60nm, tal como se fosse apontando um lápis com estilete. Essas lascas de catalisador e resina foram então suportadas nas gradinhas para a posterior análise de microscopia eletrônica de varredura.



Figura 3.5. Cápsula Bin e catalisador fixado em resina.

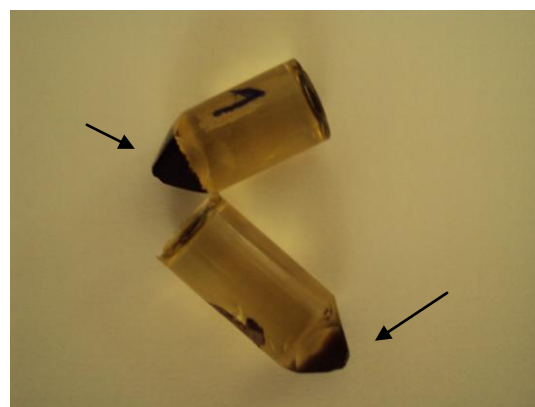


Figura 3.6. Catalisador 50Pt50Ni/HBEA com 330 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ fixado em resina.

3.2.4- Microscopia Eletrônica de Transmissão

Foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para os catalisadores 50Pt50Ni/HBEA (130, 180 e 330 $\mu\text{mol de me.g}_{\text{cat}}^{-1}$) e o catalisador 50Pt50Ni/HUSY (230 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$). As análises foram realizadas no Instituto de

Química da UNESP/Araraquara em um Microscópio Eletrônico de Transmissão Philips, modelo CM 200, operando a 200kV com filamento de tungstênio.

Também foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para os catalisadores monometálicos 100Pt0Ni/HBEA e 0Pt100Ni/HBEA com 180 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$. Essas análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar em um Microscópio Eletrônico de Transmissão Philips, modelo CM 120, operando a 120kV com filamento de tungstênio.

Na etapa de preparação da amostra, os catalisadores foram previamente reduzidos e transferidos para um frasco de Eppendorf contendo n-heptano. Esse procedimento foi realizado visando evitar a oxidação do catalisador durante o transporte do mesmo.

3.2.5- Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o catalisador 50Pt50Ni/HBEA contendo 330 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ preparado por microtomia. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar em um Microscópio Eletrônico de Varredura Phillips FEG, modelo XL 30 TMP, com 30kV.

3.2.6- Redução a Temperatura Programada

As análises de Redução a Temperatura Programada (RTP) com hidrogênio foram realizadas em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705, com detector de condutividade térmica com saída de dados para um computador, instalado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar).

Para as análises de RTP, foram utilizadas 150 mg de amostra, colocadas em um reator tubular de quartzo em forma de U (Figura 3.7), com o leito de sustentação previamente preparado.

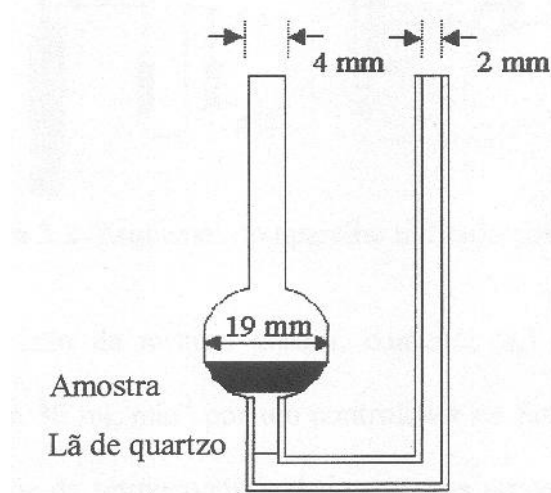


Figura 3.7. Esquema do reator de quartzo empregado para os ensaios de RTP^[12].

Esse reator de quartzo foi então acoplado ao equipamento utilizado nas medidas de RTP.

As análises por RTP foram realizadas em dois grupos diferentes de catalisadores: catalisadores previamente reduzidos (visando obter informações sobre os cátions possivelmente não reduzidos durante o processo de redução rápida) e catalisadores sem redução prévia (visando obter informações sobre a redutibilidade das espécies catiônicas presentes na zeólita).

Anteriormente ao processo de redução todas as amostras passaram por um pré-tratamento sob fluxo de nitrogênio de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, aquecendo-se a amostra até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, permanecendo nessa temperatura por 1 hora. A finalidade desse pré-tratamento é a de remover toda a água adsorvida nos canais da zeólita.

Para as amostras que foram reduzidas previamente, após o pré-tratamento, essas amostras foram reduzidas em fluxo de hidrogênio puro de $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, iniciando-se o aquecimento da amostra, da temperatura ambiente até $400 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $30 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantendo-se nessa temperatura por 30 minutos. Esse processo de redução ocorreu no próprio equipamento.

Para todas as amostras, esperava-se o forno resfriar até a temperatura ambiente e o hidrogênio puro era trocado por uma mistura gasosa contendo 5,1% (v/v) de nitrogênio em hidrogênio e só então se estabilizava o detector de condutividade térmica. Quando a amostra entrava em equilíbrio se alcançava a estabilidade no detector e iniciava-se a análise.

Para a análise, o fluxo da mistura gasosa era ajustado em $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, iniciando-se o aquecimento da amostra, da temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantendo-se nessa temperatura por 1 minuto. Os resultados de consumo de hidrogênio durante o aquecimento eram coletados no computador instantaneamente.

Foram realizadas medidas de Redução a Temperatura Programada (RTP) para os catalisadores 50Pt50Ni/HBEA (30, 80, 130, 180, 230, 280 e $330 \mu\text{mol de Me}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) e os catalisadores monometálicos (100Pt0Ni/HBEA e 0Pt100Ni/HBEA) com o teor total de metal de $180 \mu\text{mol de Me}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

3.2.7- Quimissorção de Hidrogênio

As análises de Quimissorção de Hidrogênio foram realizadas em um equipamento Micromeritics Autochem II 2920, instalado no Instituto de Investigaciones Catálisis y Petroquímica (INCAPE), localizado em Santa Fé, Argentina.

A análise foi realizada pelo método de quimissorção de pulsos, onde pequenas injeções de quantidades conhecidas do gás são realizadas em pulsos até a amostra ser completamente saturada. Um detector de condutividade térmica (DCT) que monitora a quantidade de gás que não foi quimissorvido pelos sítios metálicos. Essa quantidade foi subtraída da quantidade de cada injeção. Esses valores, enfim, foram somados para se determinar a quantidade total de H_2 quimissorvido pela amostra. As injeções foram feitas utilizando uma seringa ou por um sistema automatizado de válvulas o qual injeta o gás em quantidades exatas até o ponto de saturação ^[4].

Para as análises de quimissorção, foram utilizadas 100 mg de amostra previamente calcinadas e reduzidas “in situ” através do processo de redução rápida já descrito no item 2.2.4. Após a redução dos catalisadores, as amostras foram resfriadas sob fluxo de argônio ($70 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$). A análise foi realizada a 40°C com pulsos de 0,5 mL contendo uma mistura gasosa de 5% de hidrogênio em argônio, repetidamente injetados até a completa saturação, quando a quimissorção entra em equilíbrio. O volume total de hidrogênio quimissorvido foi estimado adicionando a fração de hidrogênio consumido em cada pulso.

Para calcular a dispersão metálica desses catalisadores utilizou-se a Equação

3.2:

$$\text{Dispersão Metálica (\%)} = \frac{2 \times \text{mol } H_2 \text{ Quimissorvido}}{\text{Teor Total de Metal}} \quad (3.2)$$

CAPÍTULO IV

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1- Eficiência das Trocas Iônicas

Foi realizada a análise química apenas para a amostra 50Pt50Ni/HBEA com 180 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$. Em trabalhos anteriores [4,13,17,72] já foi através da análise de fase líquida bem estabelecido que o procedimento de troca iônica com a zeólita FAU e BEA leva a uma eficiência de cerca de 100%. No caso da zeólita FAU, a análise da fase sólida confirmou um alto grau de eficiência. No entanto para confirmar esse resultado também na zeólita BEA, foram realizadas análises das duas fases do processo de troca iônica: o filtrado e a fase sólida.

A partir da análise química do filtrado, obtido após a troca iônica da zeólita BEA amoniacal (NH_4BEA) com os complexos metálicos de platina e níquel, foi possível calcular a eficiência de troca iônica, obtendo um resultado de 99,9% e 98,1%, para a Pt e o Ni, respectivamente.

A análise química do sólido, digerido em ácido, permitiu determinar a quantidade percentual da platina e do níquel no sólido. Obteve-se para a eficiência de troca iônica os valores de 99,0% de platina e 97,8% de níquel nesse catalisador.

Assim concluiu-se que praticamente todo Pt^{2+} e Ni^{2+} que foram utilizados na troca iônica encontram-se no sólido.

4.2- Estudo do Método de Calcinação

Conforme visto no item 3.1.5, um dos objetivos preliminares deste trabalho foi o de otimizar o processo de calcinação visando diminuir o tempo total desta etapa, até então com duração de 6 horas (vide Figura 3.1).

As amostras calcinadas nas condições especificadas na Tabela 3.8 foram então submetidas à avaliação catalítica na isomerização do n-hexano, usando 100mg de catalisador e uma vazão de n-hexano de $2\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$, em uma temperatura de reação de 250°C .

A Figura 4.1 mostra o comportamento típico da atividade do catalisador (50Pt50Ni/HUSY com razão Si/Al de rede igual a 4,6 e com carga de metal total de $130\ \mu\text{mol}$ de $\text{Me}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) em função do tempo.

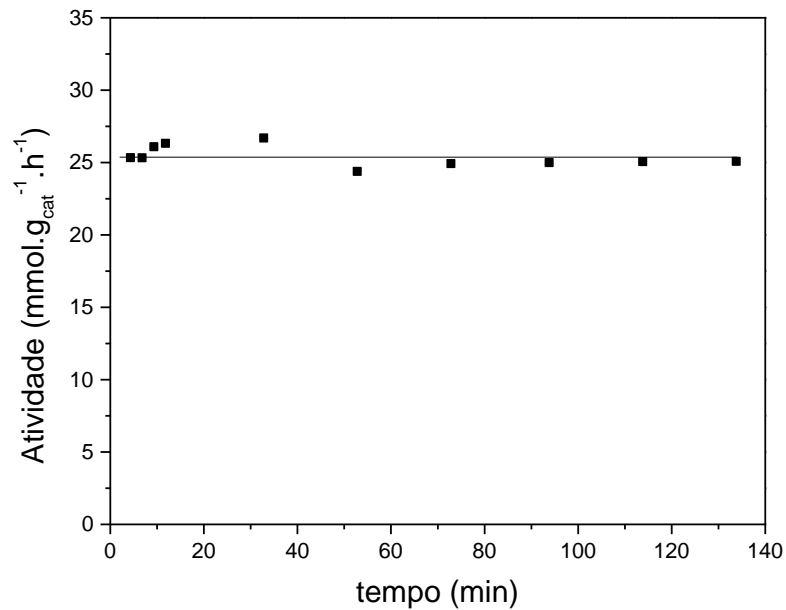


Figura 4.1. Atividade do catalisador 50Pt50Ni/HUSY com teor total de metal no sólido de $130\ \mu\text{mol}$ de $\text{Me}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ durante 130 minutos de reação (catalisador C2).

Como há uma ligeira desativação do catalisador, a atividade no tempo zero de reação foi obtida por extrapolação da curva de atividade (Figura 4.1) a tempo zero de uso do catalisador utilizando para isso a função de decaimento exponencial de 2ª ordem ($y = y_0 + A_1\cdot e^{-X/t_1} + A_2\cdot e^{-X/t_2}$) com o auxílio do software Origin 7.0.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados de atividade no tempo zero de reação (A_0) e o tempo total gasto para os diferentes procedimentos de calcinação utilizados, descritos na Tabela 3.8.

Tabela 4.1. Resultados de atividade no tempo zero de reação (A_0) para diferentes procedimentos de calcinação.

Amostras	Tempo Total de Calcinação (min)	A_0 (mmol.g_{cat}⁻¹.h⁻¹)
C1	41	19,4
C2	43	26,0
C3	43	24,9
C4	44	26,8
C5	46	24,6
C6	48	21,3
C7	54	25,5
C8	76	18,3
C9	117	28,5
C10	136	16,5
C11	347	22,9
C12*	347	17,4

* Amostra avaliada em um ensaio catalítico utilizando o processo de calcinação tradicional e redução tradicional.

Com base na Tabela 4.1, utilizando A_0 e o tempo total de calcinação como parâmetros de avaliação, pode-se verificar que dos diferentes métodos estudados, os catalisadores ativados com os métodos de calcinação com taxa de aquecimento elevada são em geral 10% mais ativos do que os catalisadores que passaram pelo método de calcinação tradicional, com a vantagem do processo de calcinação rápida serem 8 vezes mais rápido. Portanto, os processos de calcinação rápida foram de grande importância para o decorrer desse trabalho, pois produziram catalisadores mais ativos em menor tempo.

Para a continuação desse trabalho, todos os catalisadores foram ativados através dos métodos de redução rápida e calcinação rápida. O procedimento de calcinação rápida escolhido foi o utilizado na amostra C2, que apresenta um bom valor de atividade no tempo zero de reação, e atinge uma temperatura final de calcinação de 400 °C e leva um total de 43 minutos. A Figura 4.2 representa o desenho esquemático do processo de calcinação rápida comparado ao tradicional.

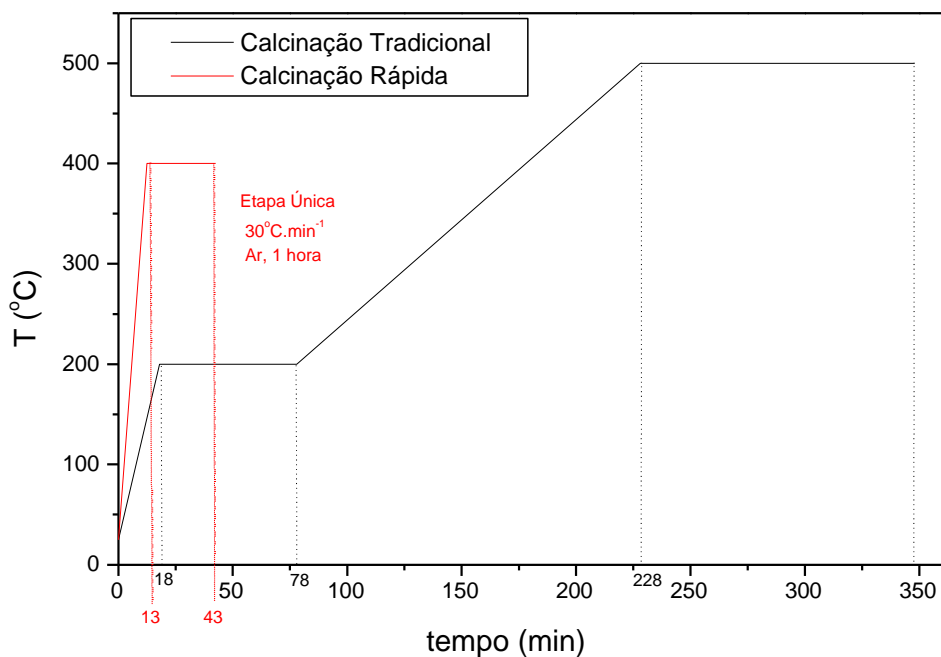


Figura 4.2. Desenho esquemático do processo de calcinação rápida com a calcinação tradicional.

4.3- Ensaios Catalíticos com o n-heptano

4.3.1- Conversão do n-heptano

Todos os catalisadores foram estudados em conversões mais baixas possíveis para avaliar melhor as diferenças entre suas propriedades. Apesar desse critério, nas condições aqui utilizadas obtiveram-se conversões de até 44%, mostrando que no conjunto haviam catalisadores muito ativos e que é possível abrandar as condições de reação, por exemplo, temperatura.

4.3.2- Atividade Catalítica

As Figuras 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7 apresentam a atividade dos catalisadores mono e bimetálicos suportados na zeólita HBEA, conforme definida pela Equação 3.1, durante 130 minutos de reação com o n-heptano, contendo teores de metal total de 130, 180, 230, 280 e 330 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, respectivamente.

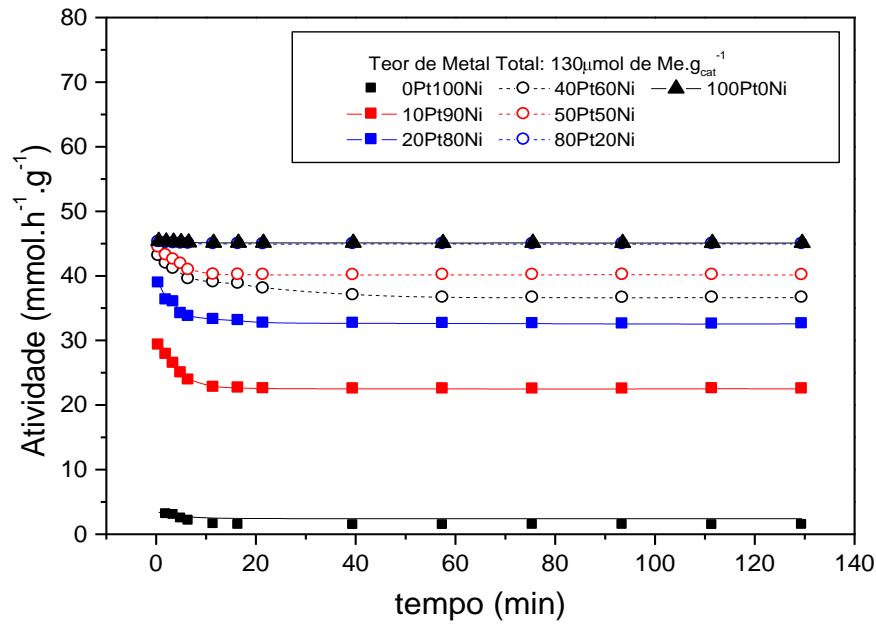


Figura 4.3. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos suportados na zeólita HBEA com teor total de metal no sólido de $130\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ total durante 130 minutos de reação.

Pode-se observar com o auxílio da Figura 4.3 que o catalisador monometálico de níquel (0Pt100Ni) apresenta uma baixa atividade na isomerização do n-heptano.

Essa baixa atividade dos catalisadores monometálicos de níquel pode ser explicada pelo fato do níquel não possuir uma grande capacidade desidrogenante ^[13], e como a reação estudada é composta por uma etapa desidrogenante, haveria uma limitação na atividade dos catalisadores monometálicos de Ni na isomerização do n-heptano.

Observa-se também através da Figura 4.3 o comportamento da estabilidade dos catalisadores em relação ao tempo de reação. Nota-se que há um aumento da estabilidade do catalisador de acordo com o aumento do teor de platina no mesmo. A baixa estabilidade dos catalisadores com maior teor de níquel pode ser explicada pela tendência que o Ni apresenta em polimerizar olefinas formadas na reação e formar coque. Esse comportamento também foi encontrado em trabalhos anteriores ^[1,4,13,17,72].

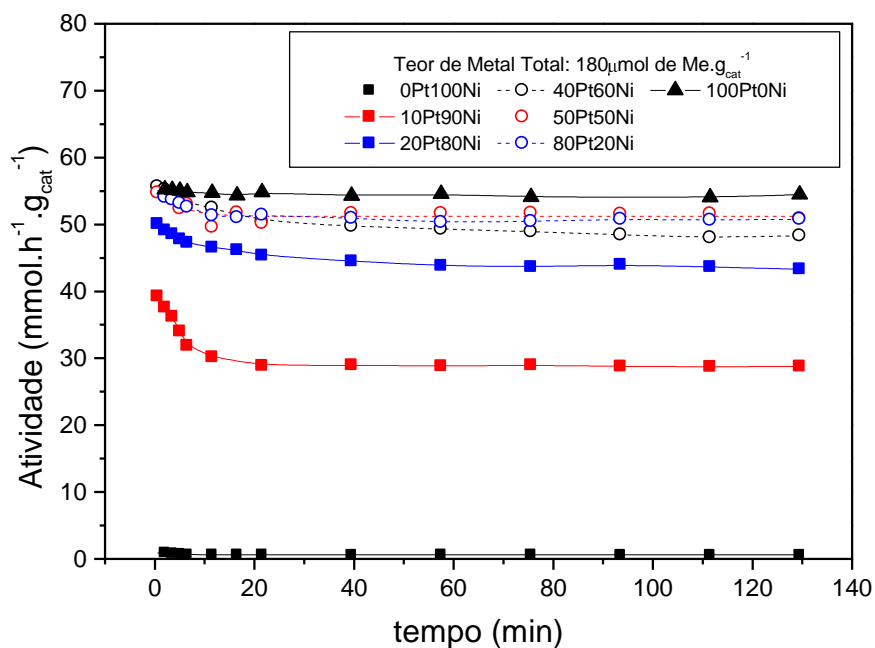


Figura 4.4. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos suportados na zeólita HBEA com teor total de metal no sólido de $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ total durante 130 minutos de reação.

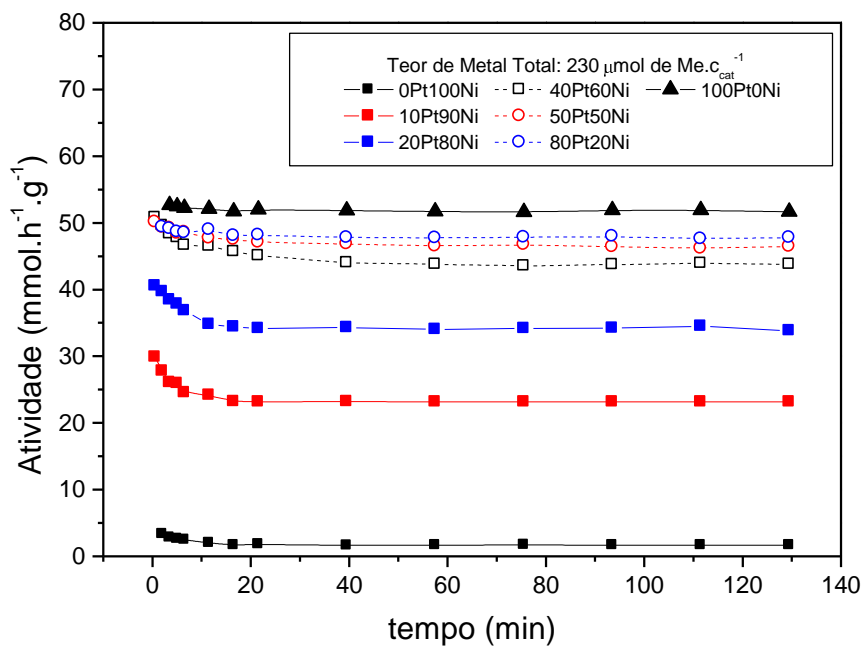


Figura 4.5. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos suportados na zeólita HBEA com teor total de metal no sólido de $230 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ total durante 130 minutos de reação.

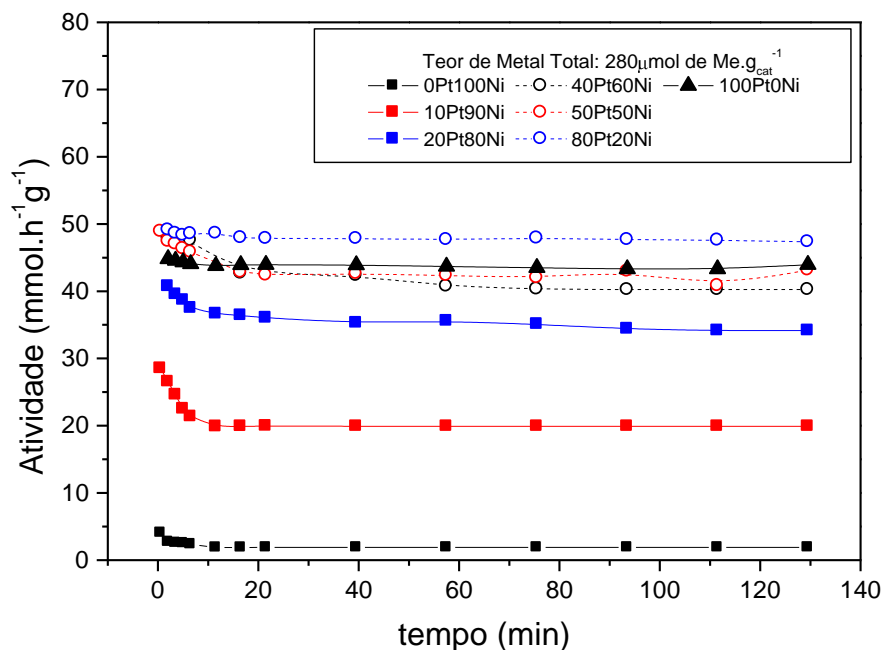


Figura 4.6. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos suportados na zeólita HBEA com teor total de metal no sólido de $280\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ total durante 130 minutos de reação.

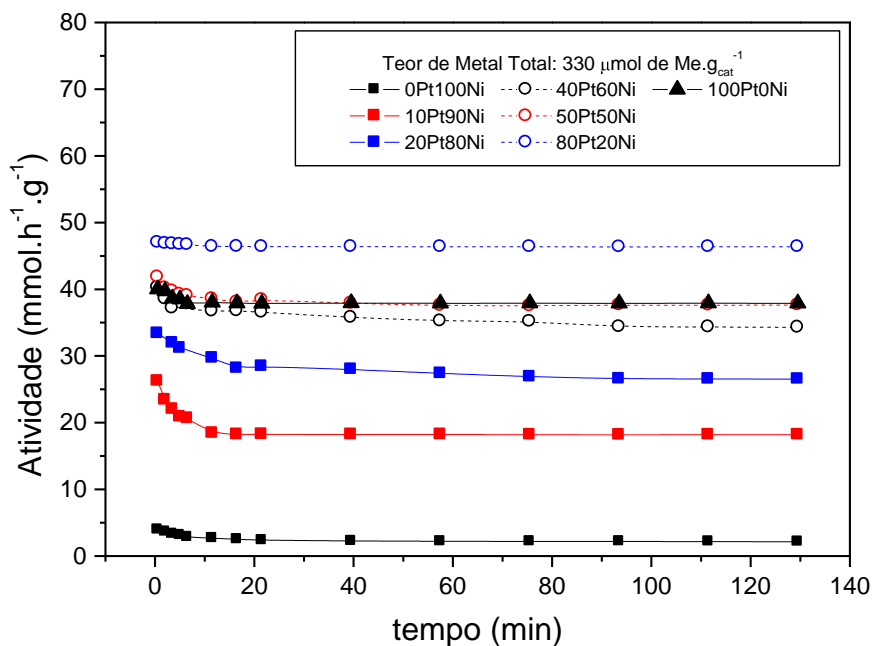


Figura 4.7. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos suportados na zeólita HBEA com teor total de metal no sólido de $330\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ total durante 130 minutos de reação.

Como podemos observar nas Figuras 4,4, 4.5, 4.6 e 4.7, o comportamento dos catalisadores contendo maiores cargas metálicas é similar ao mostrado na Figura 4.3, com mudanças no entanto no valor da atividade.

As atividades dos catalisadores bimetálicos suportados na zeólita HUSY durante 130 minutos de isomerização do n-heptano, com teores de metal total de 130 e 230 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ são apresentadas nas Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente.

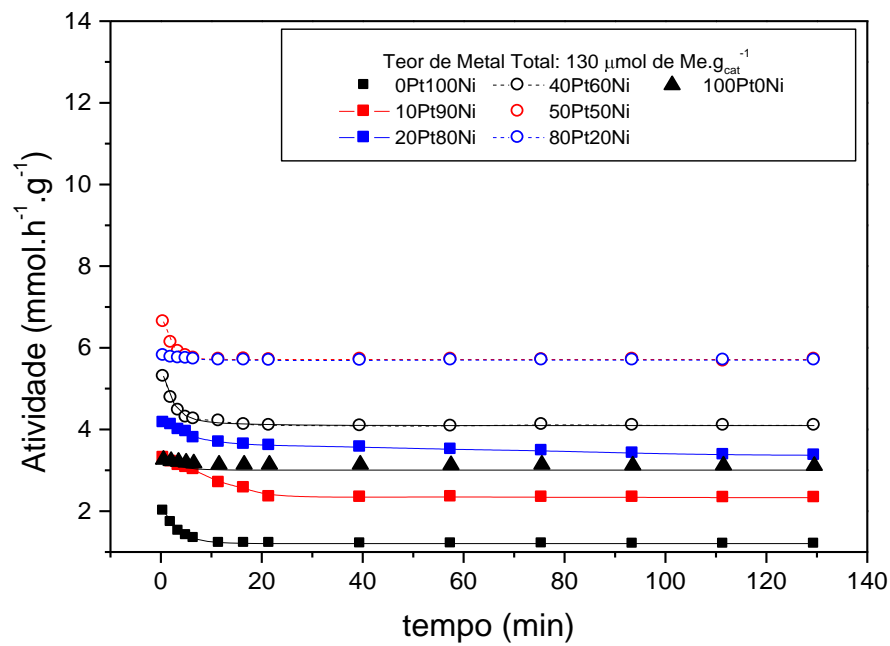


Figura 4.8. Atividade dos catalisadores mono e bimetalicos suportados na zeólita HUSY com teor total de metal no sólido de $130\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ total durante 130 minutos de reação.

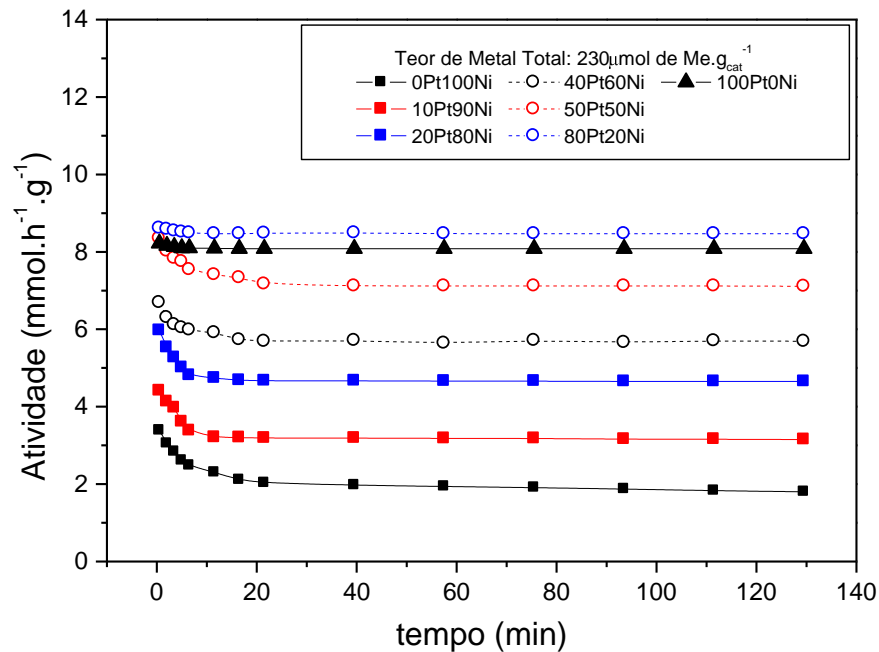


Figura 4.9. Atividade dos catalisadores mono e bimetalicos suportados na zeólita HUSY com teor total de metal no sólido de $230\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ total durante 130 minutos de reação.

Percebe-se através das Figuras 4.8 e 4.9, o comportamento das curvas é bastante similar ao obtidos para os catalisadores suportados na zeólita BEA, no entanto a atividade dos catalisadores suportados na zeólita USY é muito menor. Os motivos dessa atividade inferior dos catalisadores suportados na zeólita USY serão explicados mais adiante.

Na Figura 4.10 são apresentados os resultados da atividade no tempo zero de reação dos catalisadores Pt-Ni/HBEA com teores de metal total de 130, 180, 230, 280 e 330

$\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$. Esses valores de atividade no tempo zero de reação foram obtidos por extrapolação das curvas de atividade (Figura 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7) da mesma maneira citada anteriormente (item 4.2). A maioria das curvas incluídas nas Figuras 4.3 até 4.9 foram calculadas com a função já citada ($y = y_0 + A_1.e^{-X/t_1} + A_2.e^{-X/t_2}$) demonstrando um bom ajuste dos resultados experimentais ($R^2 > 98,6 \%$). A atividade no tempo zero de reação é apresentada em função da porcentagem de platina em relação à quantidade de metal total presente no sólido.

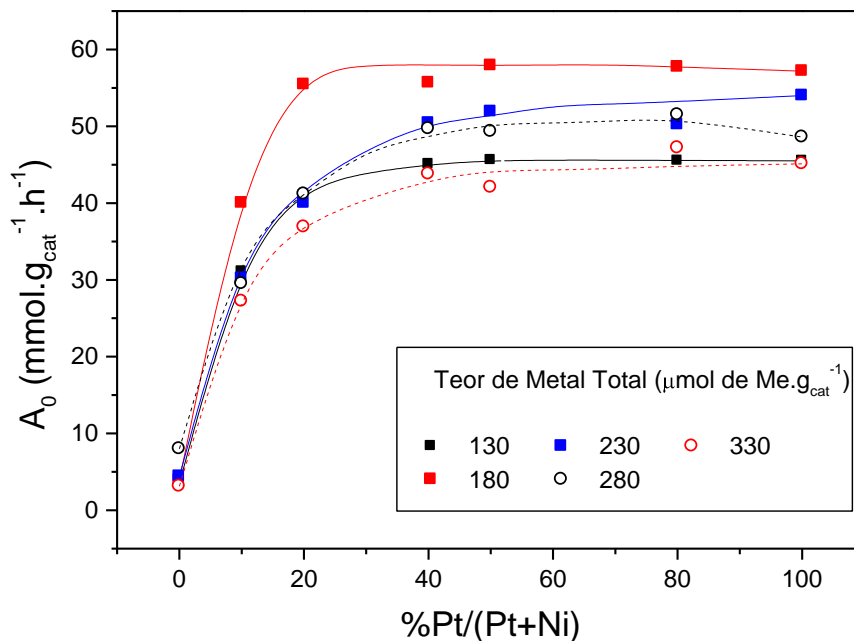


Figura 4.10. Atividade no tempo zero de reação (A_0) dos catalisadores monometálicos e bimetálicos Pt-Ni/HBEA na isomerização de n-heptano.

Nessa figura nota-se que os catalisadores mais ativos são os que contêm um teor total de metal de $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ uma possível explicação para esse resultado será apresentada no item 4.4.

Na Figura 4.10 também podemos destacar um comportamento interessante dos catalisadores bimetálicos em relação aos catalisadores monometálicos, como já observado anteriormente (Figuras 4.3, 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7): os catalisadores monometálicos de níquel apresentam baixa atividade na isomerização do n-heptano, essa atividade tende a aumentar com o aumento do teor de platina em relação ao teor de metal total no sólido, portanto, era de se esperar que os catalisadores monometálicos de platina fossem os mais ativos. Mas não é isso que se observa realmente: a atividade sofre um aumento com pequenas quantidades de platina no sólido até chegar a um teor máximo de platina no catalisador, em torno de 50%. A

partir desse momento nota-se que a atividade inicial não muda mais, mesmo acrescentando platina no catalisador. Esse comportamento é observado em todos os teores metálicos totais estudados para a zeólita HBEA (130, 180, 230, 280 e 330 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$). Resultados similares foram observados em trabalhos anteriores para a isomerização de n-hexano ^[1,13,17,22], e segundo Melo ^[22], a presença de duas espécies metálicas suportados em zeólita leva à obtenção de sólidos com desempenho catalítico no mínimo semelhante do que um catalisador monometálico, mesmo esse metal sendo um metal nobre. Esses resultados indicam que os catalisadores bimetálicos apresentam um grande potencial de aproveitamento industrial devido ao fato de ser mais barato e tão ativo quanto o catalisador composto só de metal nobre.

Uma das hipóteses para explicar esse comportamento dos catalisadores bimetálicos frente aos monometálicos, refere-se ao fato que nos catalisadores bimetálicos os cátions de Pt^{2+} facilitaram a redução dos cátions de Ni^{2+} , o que pôde ser percebido em vários trabalhos através da caracterização por redução a temperatura programada (RTP) ^[1,4,13,17,72].

A existência de um máximo de atividade e de uma estabilização da mesma quando se aumenta o teor de platina acima de 50%, pode ser relacionada com a dispersão dos metais na zeólita. Assim como foi observado em trabalhos anteriores na isomerização de n-hexano ^[1,4,13,17,20,72], acredita-se que durante o processo de redução, a formação da platina metálica é influenciada pela presença do níquel, resultando numa diminuição do tamanho médio de partículas.

Por esse motivo, os catalisadores bimetálicos Pt-Ni/USY possuem partículas menores do que os catalisadores monometálicos Ni/HUSY e Pt/HUSY e possuem uma maior dispersão para a função metálica, o que explicaria a sua maior atividade na isomerização do n-heptano.

Jordão ^[1] através de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para o sistema Pt-Ni/HUSY na isomerização de n-hexano, chegou à conclusão de que os sistemas bimetálicos apresentariam propriedades diferentes dos sistemas monometálicos. A autora obteve um valor para a distância interplanar de uma partícula metálica, utilizando-se MET de alta resolução, correspondente ao plano cristalográfico da estrutura cúbica do níquel. Entretanto, ao fazer uma análise de EDX dessa partícula, a autora constatou a presença de ambos os metais níquel e platina, supondo que partículas de platina estariam recobrando as de níquel como uma “casca de ovo” ou formando uma solução sólida entre os metais.

Resultados encontrados por Jordão ^[1] utilizando várias técnicas de caracterização, indicam que uma interação entre as partículas de platina e níquel é estabelecida, ocasionando mudanças nas propriedades físicas e químicas dos catalisadores. Os resultados de MET sugerem que está havendo a formação de partículas metálicas (Pt-Ni) na qual a estrutura do níquel é preservada. Dessa forma, pode-se pensar que os átomos de platina, ao estarem se acomodando na estrutura do níquel, terão uma maior energia superficial, o que poderia torná-los mais ativos nos sistemas bimetálicos (Pt-Ni).

Na Figura 4.11 são apresentados os resultados da atividade no tempo zero de reação dos catalisadores Pt-Ni/HUSY com teores de metal total de 130 e 230 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$. Esses valores de atividade no tempo zero de reação são obtidos analogamente aos obtidos para os catalisadores suportados na zeólita BEA, por extrapolação das curvas de atividade (Figuras 4.8 e 4.9). A atividade inicial é apresentada em função da fração de platina em relação à quantidade de metal total presente no sólido.

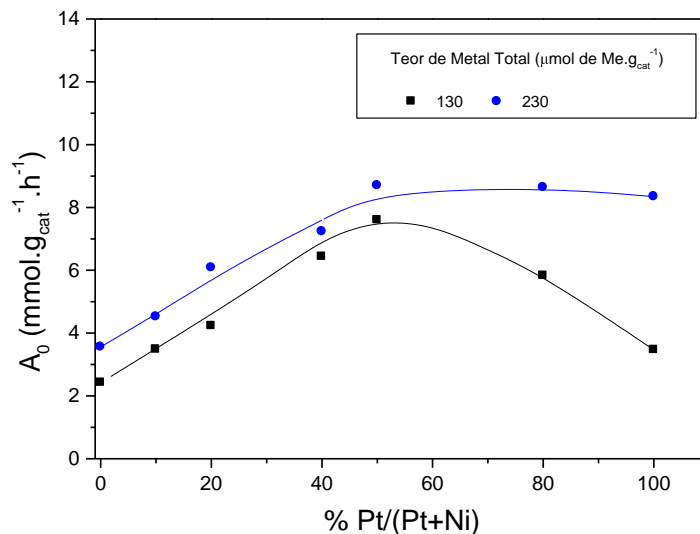


Figura 4.11. Atividade no tempo zero de reação (A_0) dos catalisadores monometálicos e bimetálicos Pt-Ni/HUSY na isomerização de n-heptano.

Pode-se observar nessa figura que um comportamento similar aos dos catalisadores suportados na zeólita BEA foi observado também para o teor mais alto (230 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$) na zeólita HUSY, já para os catalisadores contendo um teor total de metal de 130 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ na zeólita HUSY notou-se uma ligeira queda na atividade a partir da incorporação de 50% de platina na zeólita.

Na Figura 4.12 são comparados os resultados da atividade no tempo zero de reação dos catalisadores Pt-Ni/HBEA e Pt-Ni/HUSY, respectivamente.

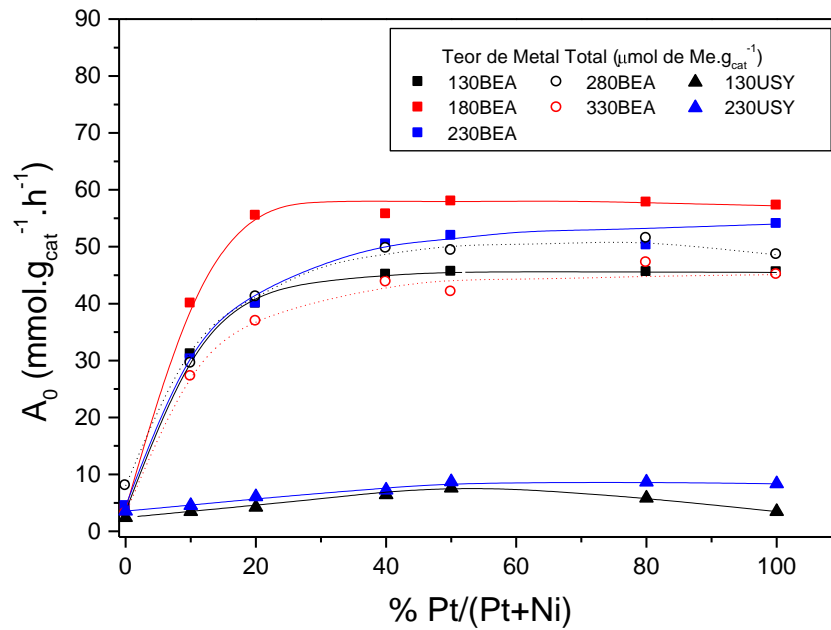


Figura 4.12. Comparação das atividades inicial dos catalisadores bimetalícos Pt-Ni suportados nas zeólitas HBEA e HUSY na isomerização de n-heptano.

Com as informações da Figuras 4.12, pode-se afirmar que os catalisadores suportados na zeólita BEA são muito mais ativos do que os suportados na zeólita HUSY na isomerização de n-heptano, nas condições reacionais estudadas, temperatura da reação de 200°C, tempo de contato de 4,56 min, razão molar de H₂:n-heptano de 9:1, tempo de reação de 130 minutos. Esse resultado também foi obtido por Lima ^[4] recentemente.

Segundo Lima ^[4] essa maior atividade pode ser atribuída ao fato de que a zeólita HBEA possui tamanho de cristais muito menores (14 nm) do que a zeólita HUSY (800nm), o que favorece a velocidade de adsorção de reagentes e dessorção de produtos isomerizados (a difusão das moléculas), aumentando assim a atividade desses catalisadores. Lima e colaboradores ^[4,73] mostraram através do método cromatográfico da coluna de comprimento zero (ZLC) que a dessorção do n-decano na zeólita BEA foi 10 vezes mais rápida quando comparada à dessorção na zeólita USY. Outro fator que influencia nessa maior atividade da zeólita BEA é o menor diâmetro de partículas metálicas presentes nessa zeólita em comparação com as partículas metálicas encontradas na zeólita USY, como será visto na Tabela 4.2, item 4.4.

Na Figura 4.13 é comparada a atividade no tempo zero de reação dos catalisadores 50Pt-50Ni/HBEA para todos os valores de teor total de metal estudados.

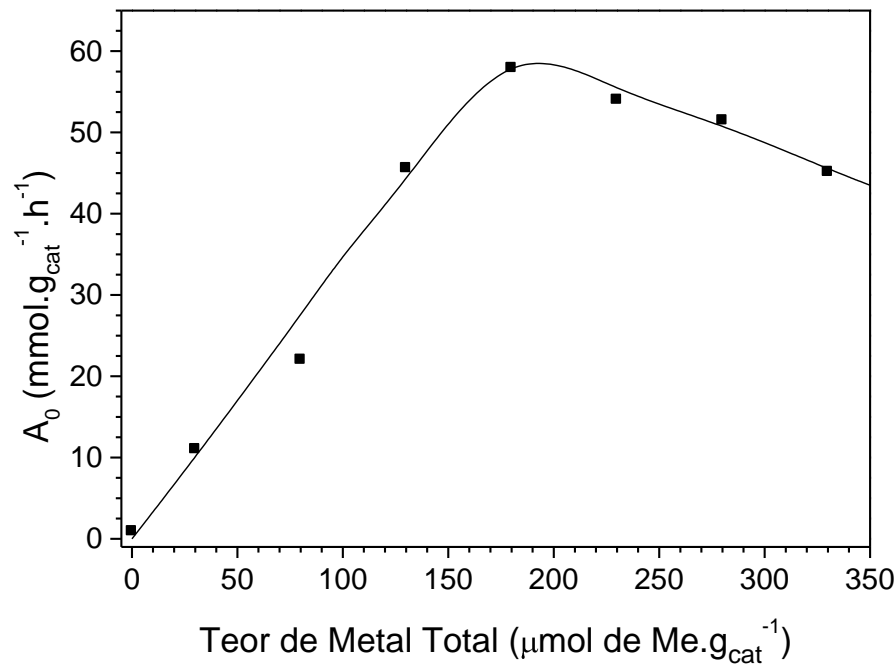


Figura 4.13. Atividade no tempo zero de reação dos catalisadores mais ativos suportados na zeólita HBEA (50Pt-50Ni/HBEA) em função do teor total de metal no catalisador na isomerização de n-heptano.

Pode-se perceber nessa figura que a atividade inicial aumenta quase linearmente com o aumento do teor de metal total presente no catalisador até o valor de 180 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ e depois essa atividade inicial decresce com esse aumento. O possível motivo desse comportamento será explicado mais adiante, no item 4.4.

4.3.3- Seletividade a Isômeros Mono-ramificados

A seletividade à isomerização do n-heptano esteve sempre em torno de 100%, ou seja, praticamente não houve craqueamento do n-heptano nas condições de reação (temperatura de reação de 200°C e pressão de 1 atm) empregadas neste estudo.

Nas Figura 4.14 e 4.15 são apresentados resultados de seletividade a isômeros mono-ramificados em função da proporção de platina na zeólita HBEA e HUSY, respectivamente. Pode-se observar que a seletividade a mono-ramificados não sofre muita influência da quantidade de platina presente no sólido. Todos os catalisadores apresentam alta seletividade a isômeros mono-ramificados atingindo valores superiores de 80%.

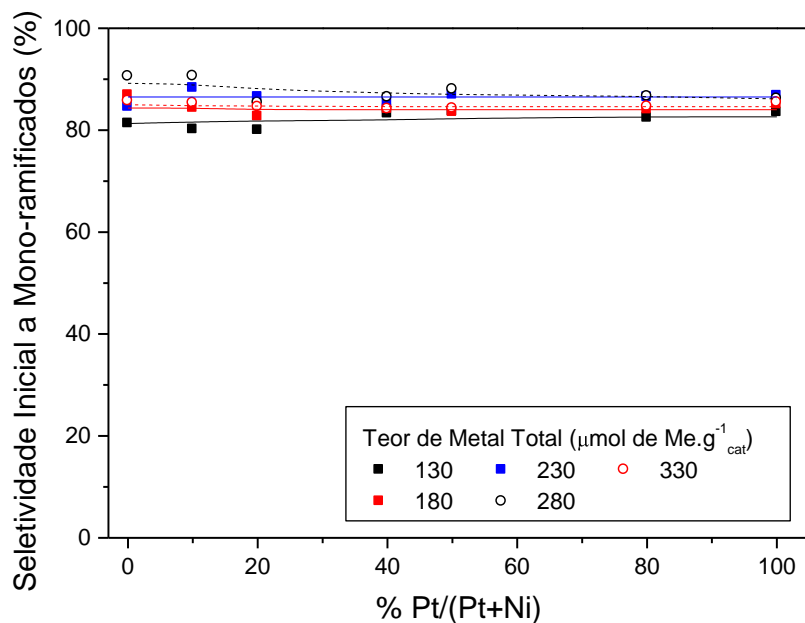


Figura 4.14. Seletividade aos produtos mono-ramificados em função do teor total de cátions e proporção de Pt na zeólita HBEA, no tempo zero de reação.

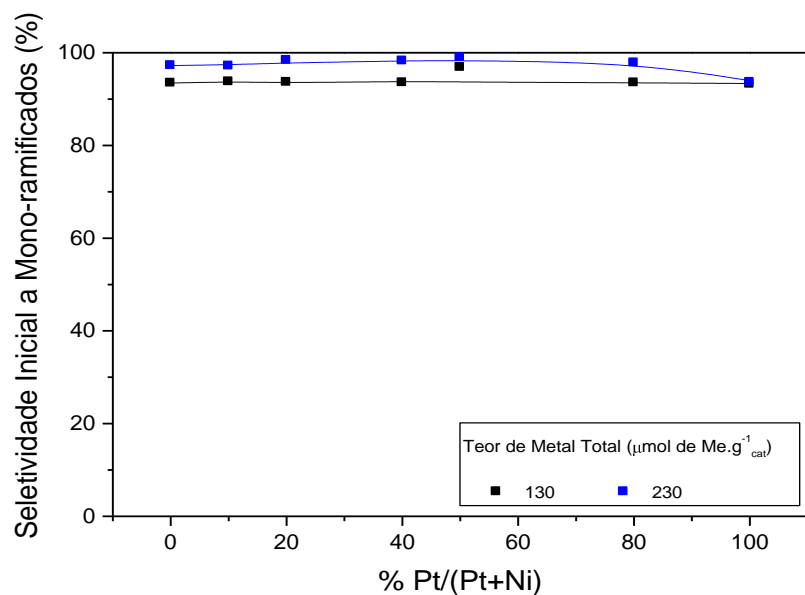


Figura 4.15. Seletividade aos produtos mono-ramificados em função do teor total de cátions e proporção de Pt na zeólita HUSY, no tempo zero de reação.

4.3.4- Seletividade a Isômeros Bi-ramificados

Na Figura 4.16 são apresentados resultados de seletividade a isômeros bi-ramificados em função da proporção de platina na zeólita HBEA. Pode-se observar que a seletividade a isômeros bi-ramificados também não sofre influência da quantidade de platina presente no sólido. Os catalisadores mais seletivos a bi-ramificados atingem

aproximadamente de 15 a 17 % (130 e $180 \mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$). Comparando essas seletividades a bi-ramificados com a de trabalhos utilizando isomerização de n-hexano, onde a seletividade a bi-ramificados atinge valores menores do que 14 %, percebe-se um aumento o que concorda com os resultados obtidos por Sánchez e colaboradores ^[77] de que há um aumento na reatividade dos alcanos com o aumento do comprimento da cadeia.

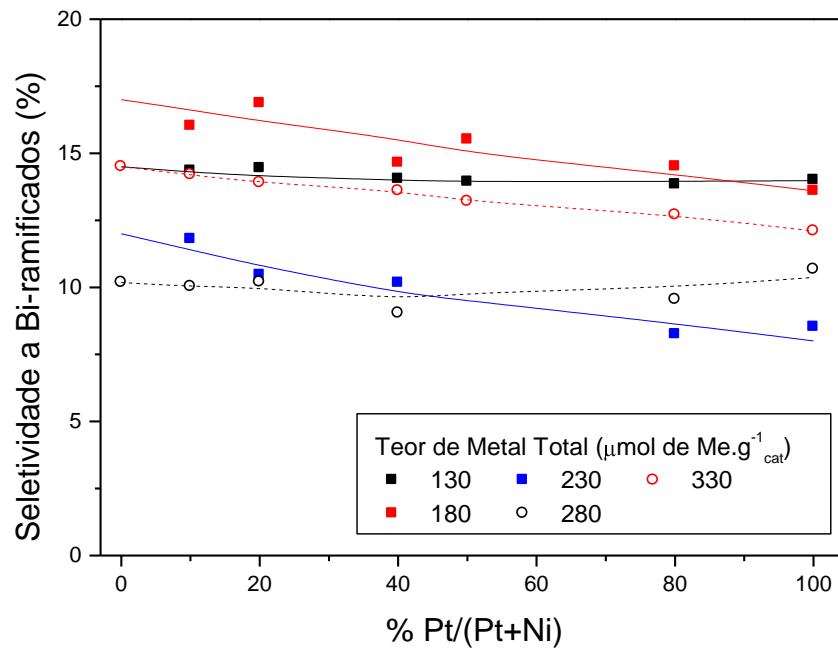


Figura 4.16. Seletividade aos produtos bi-ramificados em função do teor total de cátions e proporção de Pt na zeólita HBEA, no tempo zero de reação.

Na Figura 4.17 são apresentados resultados de seletividade a isômeros bi-ramificados em função da proporção de platina na zeólita HUSY. Pode-se observar que a seletividade a bi-ramificados diminui com o aumento da proporção de platina no sólido. Este comportamento também foi observado por Yoshioka ^[13,72] e Barsi ^[17], mas ainda não há uma explicação para esse comportamento. O catalisador mais seletivo a bi-ramificados atinge aproximadamente 9 % ($130 \mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$).

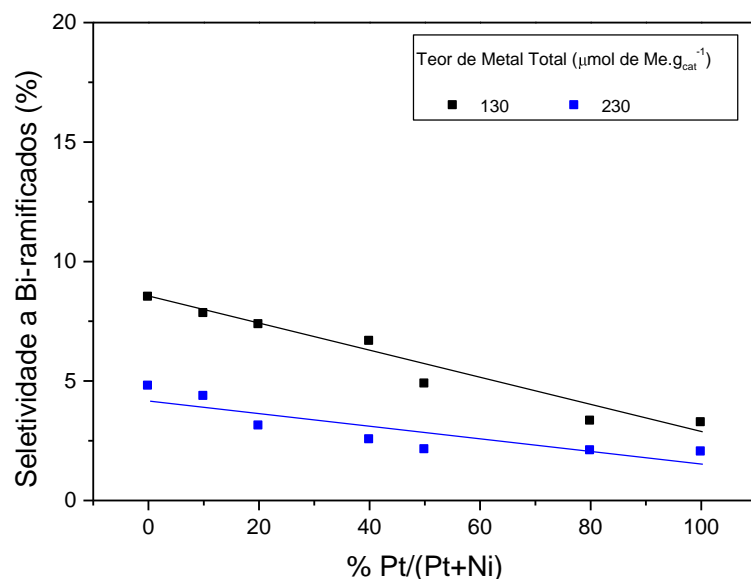


Figura 4.17. Seletividade aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e proporção de Pt na zeólita HUSY, no tempo zero de reação.

Na Figura 4.18 são comparados os resultados de seletividade a isômeros bi-ramificados em função da proporção de platina nas zeólitas HBEA e HUSY. Observa-se que os catalisadores suportados na zeólita HBEA apresentam valores de seletividade a isômeros bi-ramificados muito maiores do que os catalisadores suportados na zeólita HUSY conforme se aumenta a proporção de platina no sólido. Esse comportamento está de acordo com o esperado pelos resultados de atividade inicial, pois quanto maior a atividade do catalisador maior a produção de isômeros mono-ramificados e por consequência maior a produção dos isômeros bi-ramificados.

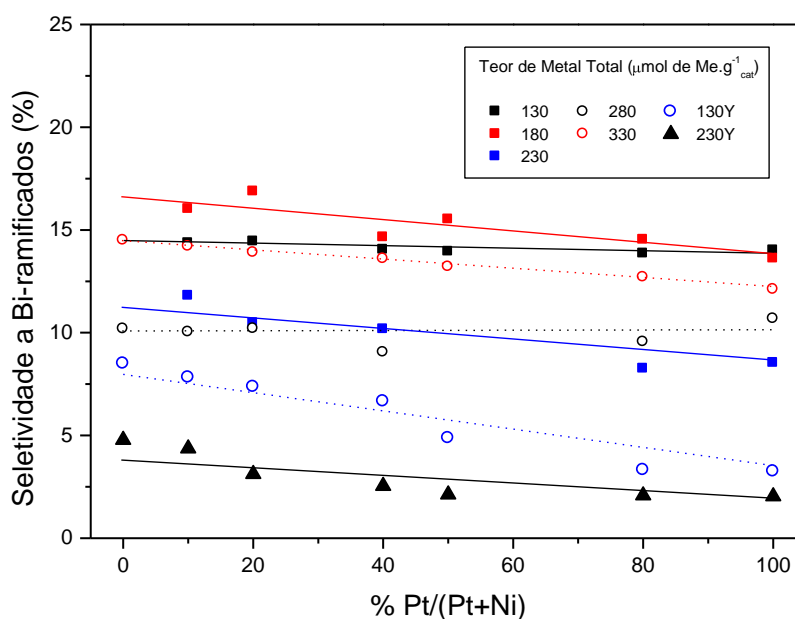


Figura 4.18. Comparação das seletividades aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e proporção de Pt nas zeólitas HBEA e HUSY, no tempo zero de reação.

4.3.5- Seletividade a Isômeros Tri-ramificados

A seletividade a isômeros tri-ramificados atinge aproximadamente 6% ($130 \mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$). Os resultados para a seletividade a isômeros tri-ramificados na zeólita HUSY atingem menores valores quando comparados com a zeólita HBEA.

4.3.6- Influência da Temperatura na Isomerização de *n*-heptano

Na Figura 4.19 são apresentados os resultados da atividade no tempo zero de reação (A_0) dos catalisadores Pt-Ni/HBEA com teores de metal total de 130, 180 e 230 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, em duas temperaturas de reação diferentes: 200 e 230°C. A atividade no tempo zero de reação é apresentada em função à porcentagem de platina em relação à quantidade de metal total presente no sólido.

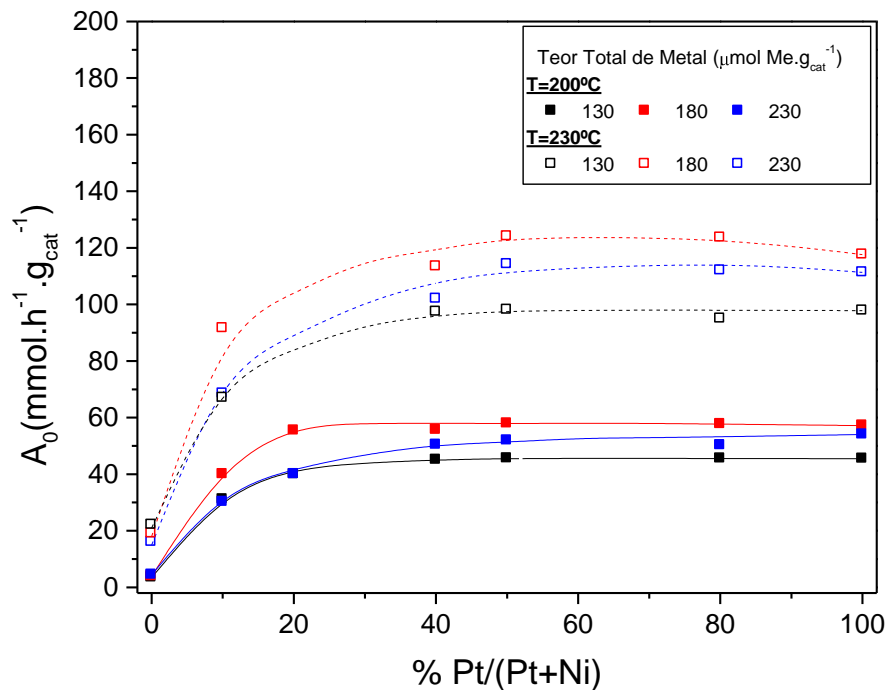


Figura 4.19. Atividade dos catalisadores em duas temperaturas diferentes de reação em função dos cátions totais e proporção de Pt na zeólita HBEA, no tempo zero de reação.

Pode-se observar na Figura 4.19 que em ambas temperaturas de reação, para todos os catalisadores com teor de metal total estudados, o comportamento das curvas são similares e o máximo de atividade foi alcançado quando tem-se cerca de 50% de platina e 50% de níquel no catalisador. Porém percebe-se que quanto maior a temperatura de reação

maior também a atividade do catalisador, considerando que a reação ainda não tenha chegado ao seu equilíbrio termodinâmico. Esse aumento na atividade pode ser facilmente entendido através da Equação de Arrhenius (Equação 4.1), onde o aumento na temperatura leva a um aumento da constante de velocidade da reação (k), levando em consideração que o catalisador altera a energia de ativação (energia necessária para que a reação ocorra).

$$k = k_0 \cdot e^{\frac{-E_a}{R.T}} \quad (4.1)$$

Na Figura 4.20 são comparados os resultados de seletividade à isomerização, dos catalisadores Pt-Ni/HBEA com teores de metal total de 130, 180 e 230 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, em duas temperaturas de reação diferentes: 200 e 230°C. A seletividade à isomerização indica a proporção de isômeros formados na isomerização de n-heptano, frente aos produtos de outras reações, como por exemplo o craqueamento que poderiam ser formados paralelamente. A seletividade à isomerização no tempo zero de reação é apresentada em função à fração de platina em relação à quantidade de metal total presente no sólido.

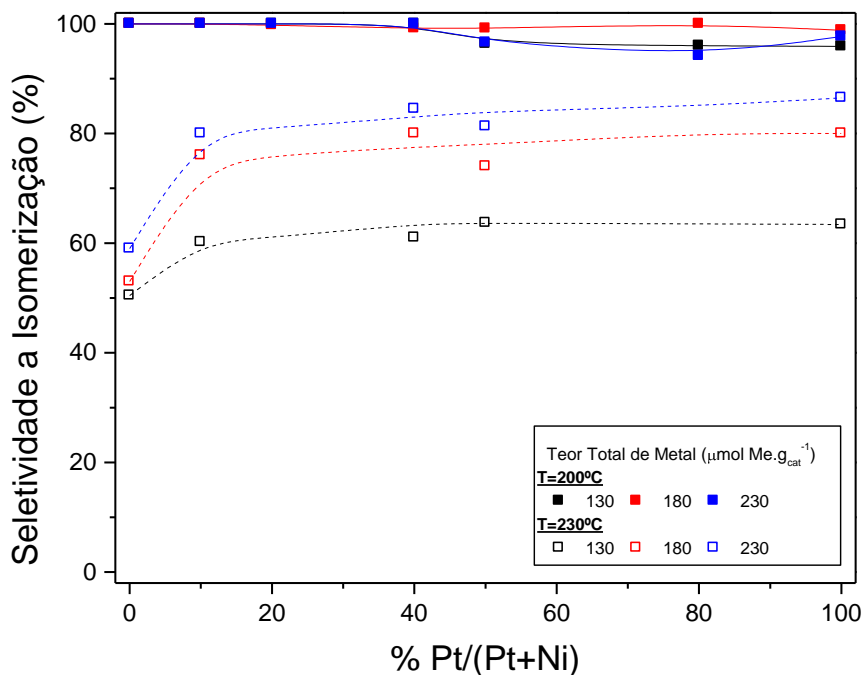


Figura 4.20. Seletividade à isomerização dos catalisadores em duas temperaturas diferentes de reação em função dos cátions totais e proporção de Pt na zeólita HBEA, no tempo zero de reação.

Pode-se observar na Figura 4.20 que um aumento de 30°C na temperatura da reação acarreta em uma perceptível influência na seletividade da reação. Quando a reação é

realizada na temperatura de 200°C praticamente só ocorre a reação de isomerização do n-heptano, obtendo-se valores de seletividade à isomerização superiores a 94%, ou seja, a quantidade de produtos craqueados é inferior a 6% do total de n-heptano convertido durante a reação. Para a temperatura de reação, 230°C, percebe-se uma sensível diminuição na seletividade à isomerização (valores inferiores a 85%), O aumento na quantidade de leves (com menor tempo de retenção cromatográfica) indica um aumento na participação da reação de craqueamento do n-heptano. Esse resultado já é bem conhecido na literatura, com o aumento da temperatura existe a contribuição do craqueamento catalítico que é favorecido.

Pode-se notar também na Figura 4.20 que para a temperatura de 230°C o teor total de metal influencia na seletividade à isomerização. Quanto maior o teor de metal no sólido maior o favorecimento à isomerização de n-heptano: aumentando o teor total de metal de 130 para 230 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, observa-se um aumento no máximo da seletividade à isomerização de 63,7 a 86,5%. Esse comportamento pode ser explicado pela existência de uma maior quantidade de sítios metálicos disponíveis para a desidrogenação e posterior isomerização, lembrando que o craqueamento catalítico ocorre sobre os sítios ácidos da zeólita. Se não houver sítios metálicos suficientes, a reação de craqueamento é beneficiada.

4.3.8- Comparação dos Catalisadores na Isomerização de Alcanos Lineares com Diferentes Comprimentos de Cadeia

Na Figura 4.21 são comparados os resultados de atividade no tempo zero de reação (A_0) dos catalisadores Pt-Ni/HBEA com teores de metal total de 130, 180 e 230 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, utilizando como reagente duas moléculas modelos diferentes: o n-hexano e o n-heptano. Os resultados utilizando o n-hexano foram publicados por Lima ^[4] em sua tese de doutorado. As condições utilizadas durante a preparação do catalisador e isomerização de ambos os reagentes foram as mesmas: mesmo processo de calcinação rápida, redução rápida e temperatura de reação de 230°C. A atividade no tempo zero de reação é apresentada em função da fração de platina em relação à quantidade de metal total presente no sólido.

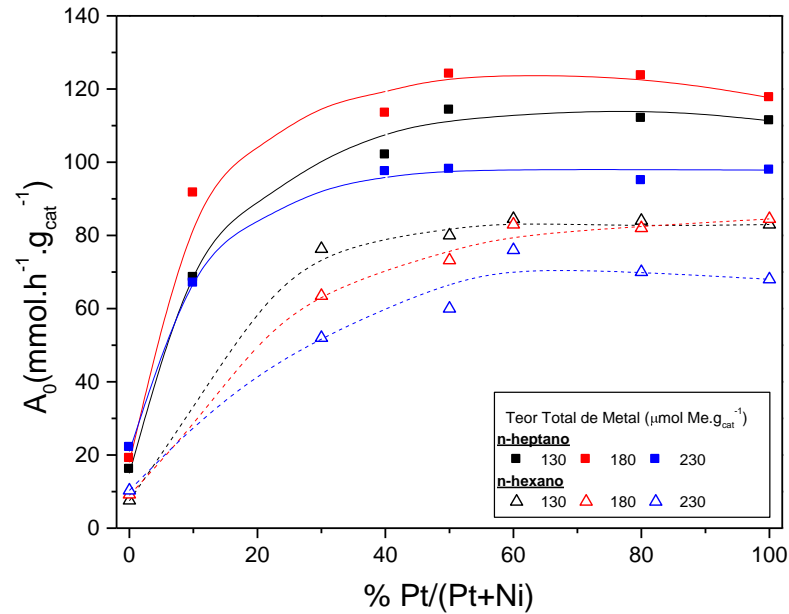


Figura 4.21. Atividade dos catalisadores usando n-hexano e n-heptano como reagentes da isomerização em função dos cátions totais e proporção de Pt na zeólita HBEA, no tempo zero de reação.

Percebe-se na Figura 4.21 que para as mesmas condições de avaliação, o n-heptano é mais reativo n-hexano na reação de isomerização. Observa-se também que a dependência da atividade com o teor de platina é similar em ambos alcanos.

A seletividade aos isômeros bi-ramificados (na Figura 4.18) atingiu até 16%, apresentando pequena dependência do teor de platina, Essa seletividade é maior que a obtida por Lima ^[66] com o n-hexano (em torno de 10%). Também é importante salientar que na temperatura de reação ($T=230^\circ\text{C}$) a seletividade a isomerização do n-hexano é em torno de 100%, o que não ocorre com o n-heptano nessa temperatura (Figura 4.20). Esses resultados também estão de acordo com os resultados de Sánchez e colaboradores ^[77], indicando que quanto maior o comprimento da cadeia de um alcano maior é a sua reatividade.

4.3.9- Influência do Tempo de Contato na Isomerização

Na Figura 4.22 são apresentados os resultados de conversão (X_0), seletividade e rendimento à isomerização de n-hexano no tempo zero de reação, usando o catalisador mais ativo (50Pt-50Ni/HBEA com teor de metal total de 180 $\mu\text{mol de Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$), em função do tempo de contato (w/F_0) do reagente com o catalisador. A temperatura utilizada na isomerização de n-hexano foi de 230°C .

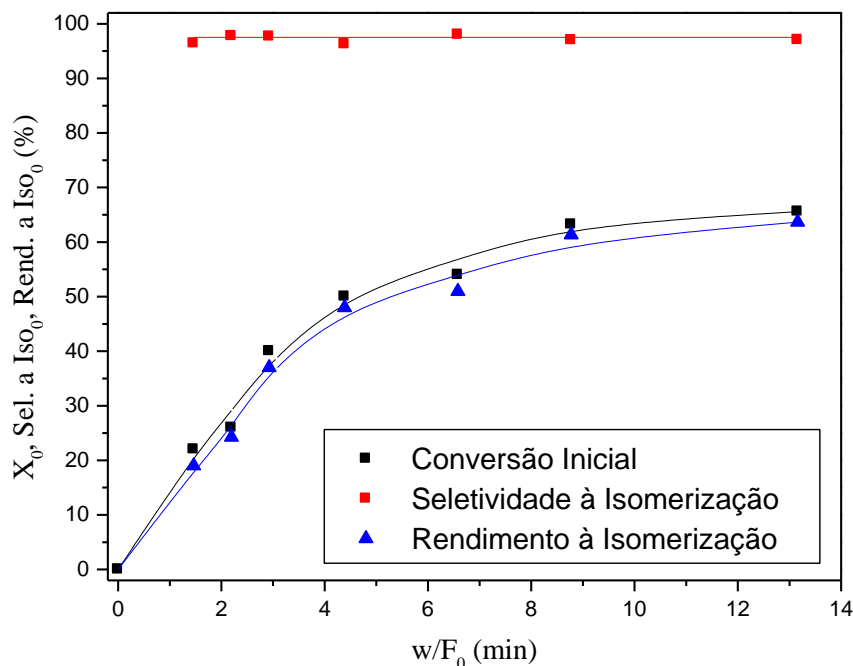


Figura 4.22. Conversão, Seletividade e Rendimento à isomerização em função do tempo de contato (w/F_0) de n-hexano utilizando o catalisador 50Pt50Ni/HBEA com $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, no tempo zero de reação. $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$.

Podemos observar na Figura 4.22 que, para conversões até 60%, quanto maior o tempo de contato do n-hexano com o catalisador 50Pt50Ni/HBEA, maior é a conversão do catalisador e é possível detectar uma pequena diminuição na seletividade à isomerização. A curva de rendimento à isomerização, produto entre a conversão e a seletividade à isomerização, é muito semelhante à de conversão, pois praticamente todo o n-hexano é somente isomerizado. O aumento na conversão pode ser explicado, devido ao fato do reagente ter um tempo maior para isomerizar.

Na Figura 4.23 são apresentados os resultados de seletividade a produtos formados na isomerização de n-hexano no tempo zero de reação do catalisador mais ativo (50Pt-50Ni/HBEA com teor de metal total de $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$), em função do tempo de contato (w/F_0) do reagente com o catalisador.

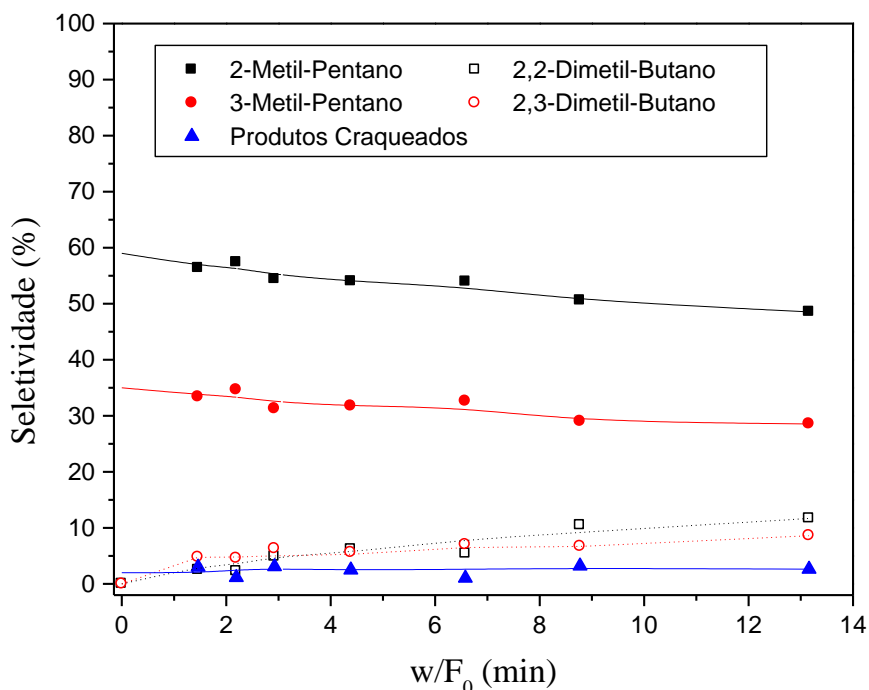


Figura 4.23. Seletividade a produtos formados na isomerização de n-hexano utilizando o catalisador 50Pt50Ni/HBEA com $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ em função do tempo de contato (w/F_0), no tempo zero de reação. $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$.

Nota-se na Figura 4.23 que, em baixos tempos de contato, são formados somente os produtos primários da reação, que são os isômeros mono-ramificados (2-metil-pentano e 3-metil-pentano) pois não há tempo suficiente para que ocorra a continuidade da reação. Aumentando-se o tempo de contato do n-hexano com o catalisador percebe-se um aumento na formação dos isômeros bi-ramificados (2,2-dimetil-butano e 2,3-dimetil-butano) que são os produtos secundários da isomerização de n-hexano. Os produtos de craqueamento também tendem a aumentar com o tempo de contato (w/F_0). Esses resultados se apresentaram de acordo com o equilíbrio termodinâmico que indicam na temperatura de reação a formação preferencial desses produtos, como mostrado na Figura 2.12 do item 2.3.3.

A Figura 4.24 apresenta a razão entre os isômeros bi-ramificados e os mono-ramificados na isomerização de n-hexano utilizando o catalisador mais ativo (50Pt-50Ni/HBEA com teor de metal total de $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$), em função do tempo de contato (w/F_0) do reagente com o catalisador.

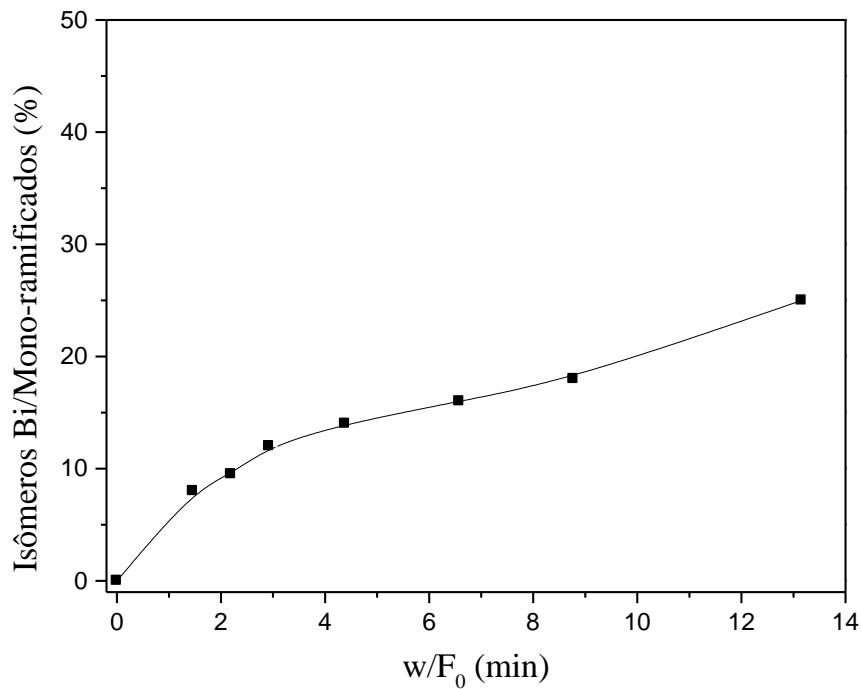


Figura 4.24. Razão entre os isômeros bi e mono-ramificados formados na isomerização de n-hexano utilizando o catalisador 50Pt50Ni/HBEA com $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ em função do tempo de contato (w/F_0), no tempo zero de reação.

Pode-se perceber na Figura 4.24, que os produtos secundários na reação são de fato os isômeros bi-ramificados, ou seja, são formados após o início da reação, pois antes deles é necessário a formação dos isômeros mono-ramificados. Quanto maior o tempo de contato, maior também a formação dos isômeros bi-ramificados, que são interessantes devido ao seu alto número de octanagem. Esses resultados estão de acordo com a literatura ^[78].

Na Figura 4.25 são apresentados os resultados de conversão (X_0), seletividade e rendimento à isomerização de n-heptano no tempo zero de reação, usando o catalisador mais ativo (50Pt-50Ni/HBEA com teor de metal total de $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$) em função do tempo de contato do reagente (w/F_0) com o catalisador. A temperatura utilizada na isomerização de n-heptano foi de 200°C .

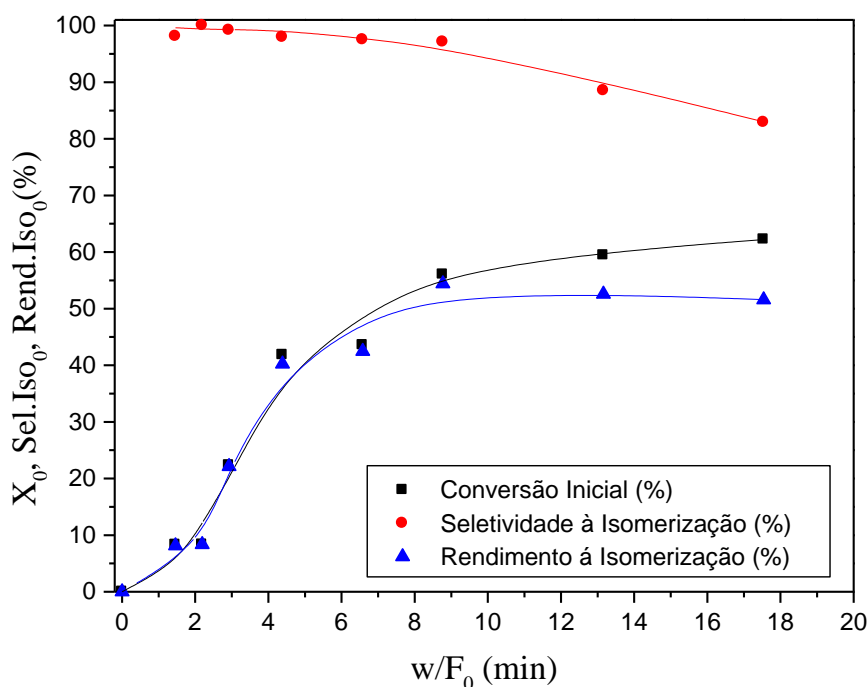


Figura 4.25. Conversão, Seletividade e Rendimento à Isomerização em função do tempo de contato (w/F_0) de n-heptano utilizando o catalisador 50Pt50Ni/HBEA com $180 \mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, no tempo zero de reação. $T = 200^\circ\text{C}$.

Pode-se observar na Figura 4.25 comportamento similar em relação à conversão, do obtido para a isomerização do n-hexano (Figura 4.24): Para a conversões até 50% quanto maior o tempo de contato do n-heptano com o catalisador 50Pt50Ni/HBEA, maior é a conversão. Porém, na reação com o n-heptano, a diminuição na seletividade à isomerização é mais evidente com o aumento no tempo de contato (w/F_0), pois conforme visto anteriormente a molécula de n-heptano é mais reativa que o n-hexano ^[77].

Na Figura 4.26 são apresentados os resultados de seletividade a produtos formados na isomerização de n-heptano no tempo zero de reação do catalisador mais ativo (50Pt-50Ni/HBEA com teor de metal total de $180 \mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$) em função do tempo de contato (w/F_0) do reagente com o catalisador.

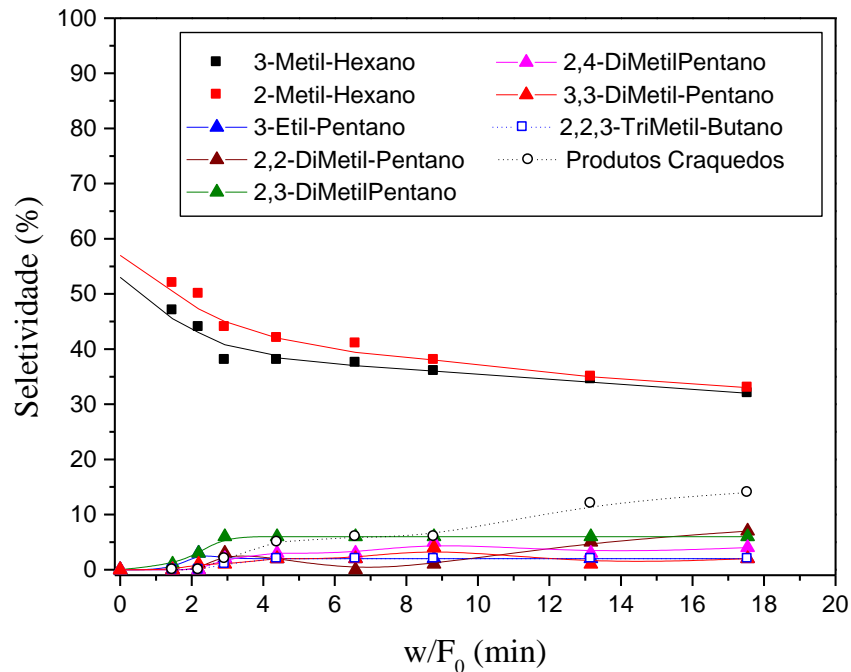


Figura 4.26. Seletividade a produtos formados na reação com o n-heptano, utilizando o catalisador 50Pt50Ni/HBEA com $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ em função do tempo de contato (w/F), no tempo zero de reação. T = 200 °C.

Observa-se na Figura 4.26 comportamento similar ao obtido na isomerização de n-hexano: primeiramente são formados os isômeros mono-ramificados (2-metil-hexano e 3-metil-hexano) conforme mecanismo citado na Figura 2.11 do item 2.3.2, pois o baixo tempo de contato não é suficiente para que ocorra a formação dos produtos secundários (isômeros bi e tri-ramificados). Para a reação com o n-heptano, os produtos de craqueamento tendem a aumentar mais sensivelmente com o tempo de contato (w/F₀) devido a maior reatividade do n-heptano. Esses resultados se apresentaram de acordo com o equilíbrio termodinâmico que indicam na temperatura de reação a formação preferencial desses produtos, como mostrado na Figura 2.13 do item 2.3.3.

A Figura 4.27 apresenta a razão entre os isômeros bi e tri-ramificados e os mono-ramificados na isomerização de n-heptano utilizando o catalisador mais ativo (50Pt-50Ni/HBEA com teor de metal total de $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$) em função do tempo de contato (w/F₀).

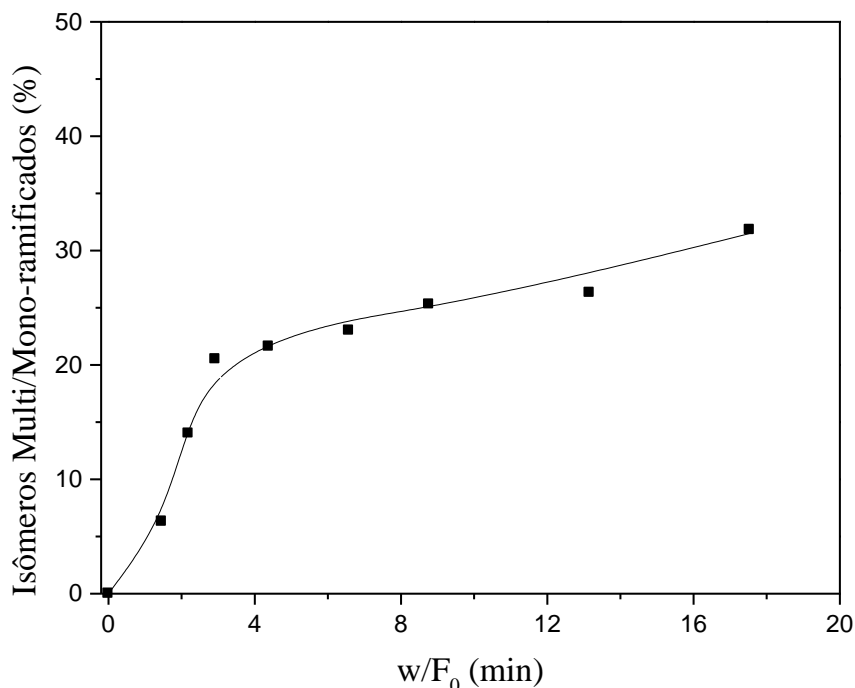


Figura 4.27. Razão entre os isômeros bi e mono-ramificados formados na isomerização de n-heptano utilizando o catalisador 50Pt50Ni/HBEA com $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ em função do tempo de contato (w/F_0), no tempo zero de reação.

Nota-se na Figura 4.27, que a formação dos isômeros bi e tri-ramificados são oriundos dos isômeros mono-ramificados. E quanto maior o tempo de contato, maior também a ramificações dos produtos formados. Esses resultados são semelhantes aos obtidos por Wang *et. al.* ^[56] na isomerização de n-heptano.

4.3.10- Isomerização de 2-metil-hexano

Visando buscar um maior entendimento da isomerização de alcanos lineares e dos produtos formados testou-se o catalisador mais ativo estudado na isomerização de n-heptano (50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal de $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$) na isomerização do 2-metil-hexano (isômero mono-ramificado formado em maior quantidade na isomerização de n-heptano), usado como reagente.

Em ensaios preliminares realizados verificou-se que o 2-metil-hexano é muito mais reativo que o n-heptano, nas mesmas condições de reação ($P = 1 \text{ atm}$ e $T = 230^\circ\text{C}$). Esses

estudos indicaram que nessas condições o 2-metil-hexano apresenta uma conversão muito alta, condição que é desfavorável para a identificação dos seus produtos primários.

Para viabilizar a isomerização de 2-metil-hexano nas condições de baixas conversões, diminuiu-se o tempo de contato (w/F_0) do reagente com o catalisador. Para isso não foi possível o aumento da vazão de reagente (2-metil-hexano) pois seu custo é muito elevado, então optou-se pela diminuição na massa do catalisador, porém diminuindo muito a massa do catalisador haveria um erro de pesagem mais significativo. Tendo em vista esse problema, misturou-se o catalisador em aerossil 380. Essa mistura foi realizada com 50mg de catalisador e 400mg de aerossil 380, essas massas foram misturadas com o auxílio de peneiras para a obtenção de misturas homogêneas. Dessa mistura homogênea, foi utilizada 100mg, ou seja, 12,5mg de catalisador na reação do 2-metil-hexano, usando uma vazão de alimentação de 1mL.h^{-1} .

Na Figura 4.28 são apresentados os resultados de seletividade a produtos formados na reação do 2-metil-hexano com o catalisador mais ativo (50Pt-50Ni/HBEA com teor de metal total de $180\ \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$) em função do tempo de reação. A temperatura utilizada foi de 200°C e a conversão obtida no tempo zero de reação foi de 55% .

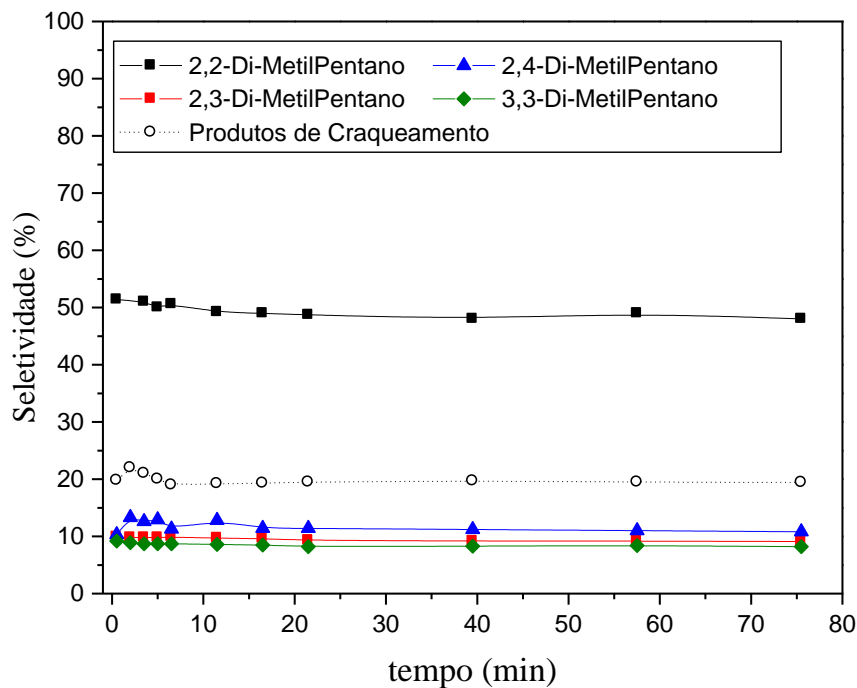


Figura 4.28. Seletividade a produtos formados na isomerização de 2-metil-hexano utilizando o catalisador 50Pt50Ni/HBEA com $180\ \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ em função do tempo de reação.

Observa-se na Figura 4.28 que o principal produto formado a partir da isomerização do 2-metil-hexano é o isômero bi-ramificado (2,2-dimetil-pentano), e em

segundo lugar os produtos de craqueamento. A formação do 2,2-dimetil-pentano também está de acordo com o equilíbrio termodinâmico, como mostrado na Figura 2.13 do item 2.3.3. Esse produto provavelmente se forma através do mecanismo monomolecular proposto na Figura 4.29.

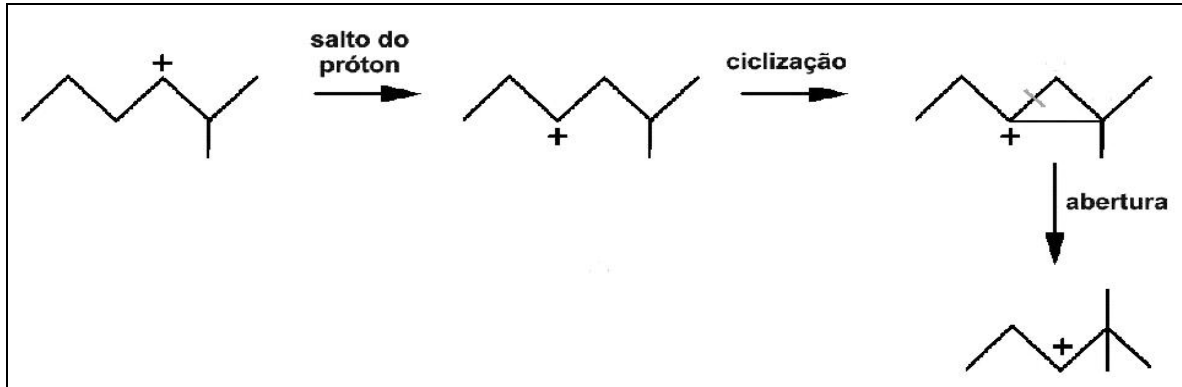


Figura 4.29. Mecanismo monomolecular proposto para a isomerização do 2-metil-hexano à 2,2-dimetil-pentano.

Os outros isômeros bi-ramificados são formados em pequenas quantidades. É importante salientar também a não formação do 3-etil-pentano e o isômero tri-ramificado (2,2,3-trimetil-butano). Pode-se inferir a partir da Figura 4.28 que na isomerização de n-heptano, o 2-metil-hexano (produto primário) deve ser o principal responsável pela formação de 2,2-dimetil-pentano. Portanto, provavelmente, o outro produto primário da isomerização de n-heptano, o 3-metil-hexano (vide Figura 4.26), é o principal responsável pela formação dos outros isômeros bi-ramificados.

Também se pode supor através da Figura 4.28 que o isômero tri-ramificado (2,2,3-trimetil-butano) não seja formado a partir do 2,2-dimetilpentano pois esse isômero representado em grande quantidade e não há a formação do triptano. Pode-se supor então que o isômero 3-metil-hexano seja o precursor dos demais isômeros bi-ramificados (2,3-dimetil-pentano, 2,4-dimetil-pentano, 3,3-dimetilpentano) e o 3-etil-pentano, que por sua vez devem ser os responsáveis pela formação do 2,2,3-trimetil-butano, o isômero de maior interesse devido a sua alta octanagem. Eswaramoorthi e colaboradores ^[79] também estudaram o efeito da temperatura na seletividade dos produtos formados na isomerização de n-heptano observaram que com o aumento da temperatura acontecia simultaneamente a diminuição da seletividade a produtos mono-ramificados e o aumento da seletividade a produtos bi-ramificados, sugerindo que os isômeros multi-ramificados são formados a partir dos isômeros mono-ramificados.

4.4- Microscopia Eletrônica de Transmissão

A caracterização pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRMET) foi realizada para 3 amostras suportadas na zeólita HBEA e 1 amostra suportada na zeólita HUSY, as amostras escolhidas foram as de proporção 50Pt-50Ni para ambas as zeólitas pois eram os catalisadores mais ativos dentro de um mesmo teor metálico. Para a zeólita BEA, foram ainda variadas as cargas metálicas dos catalisadores: 130, 180 e 330 $\mu\text{mol de me.g}_{\text{cat}}^{-1}$. A carga metálica de 230 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ foi a única caracterizada para o catalisador suportado na zeólita USY. Obteve-se imagens de MET utilizando alta-resolução e também foram realizadas análises de EDX nas amostras. As micrografias das amostras em pó são apresentadas nas Figuras 4.30, 4.31, 4.32 (para a zeólita BEA) e 4.33 (para a zeólita USY).

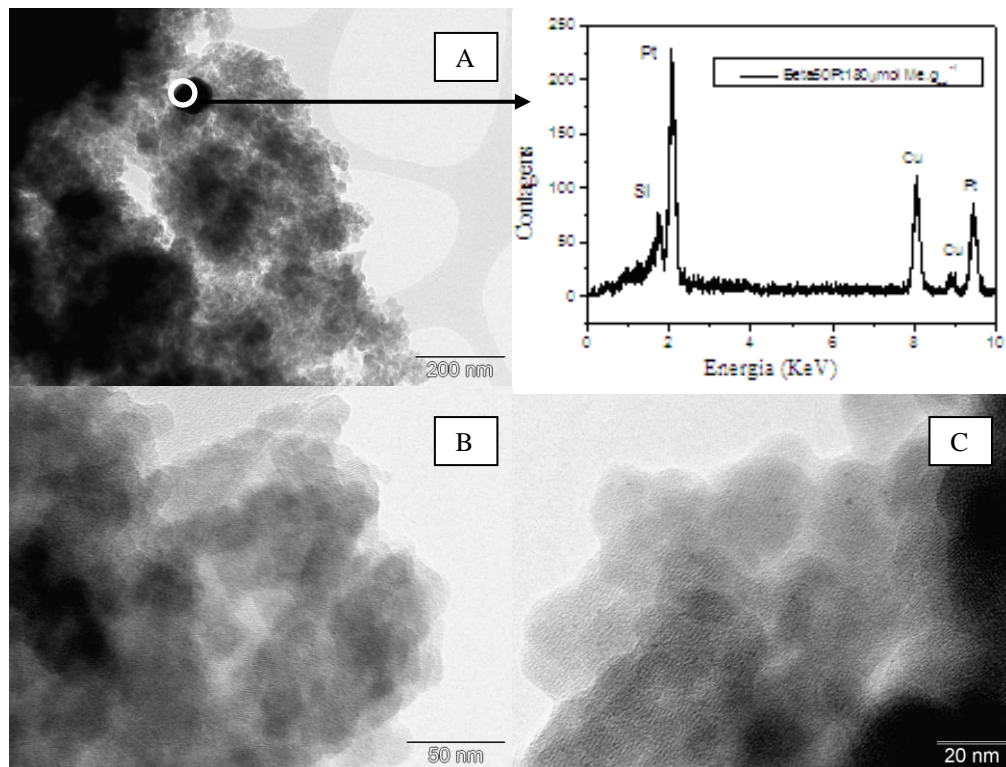


Figura 4.30. Micrografia e EDX da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de 130 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Com o auxílio da análise de EDX realizadas nas regiões escolhidas, percebe-se que para todos os catalisadores analisados as partículas metálicas são sempre partículas de platina, mas possivelmente não são essas as responsáveis pela alta atividade catalítica desse catalisador na isomerização de n-heptano e sim nano-partículas de platina localizada dentro

dos poros das zeólitas, lembrando que a quantidade de platina no sólido é muito pequena. Não foram encontradas partículas de níquel em nenhum lugar do sólido, o níquel não é identificado nem por análises de EDX realizados em regiões mais amplas da zeólita. Uma possível explicação para esse comportamento poderia ser que, como o cátion níquel é mais difícil de reduzir, ele estaria distribuído na matriz zeolítica na forma de cátion de compensação. Consequentemente sua concentração no sólido é baixa e de difícil detecção. O cobre encontrado nas análises se deve ao fato da região analisada estar muito próxima do porta-amostra, constituído por esse metal.

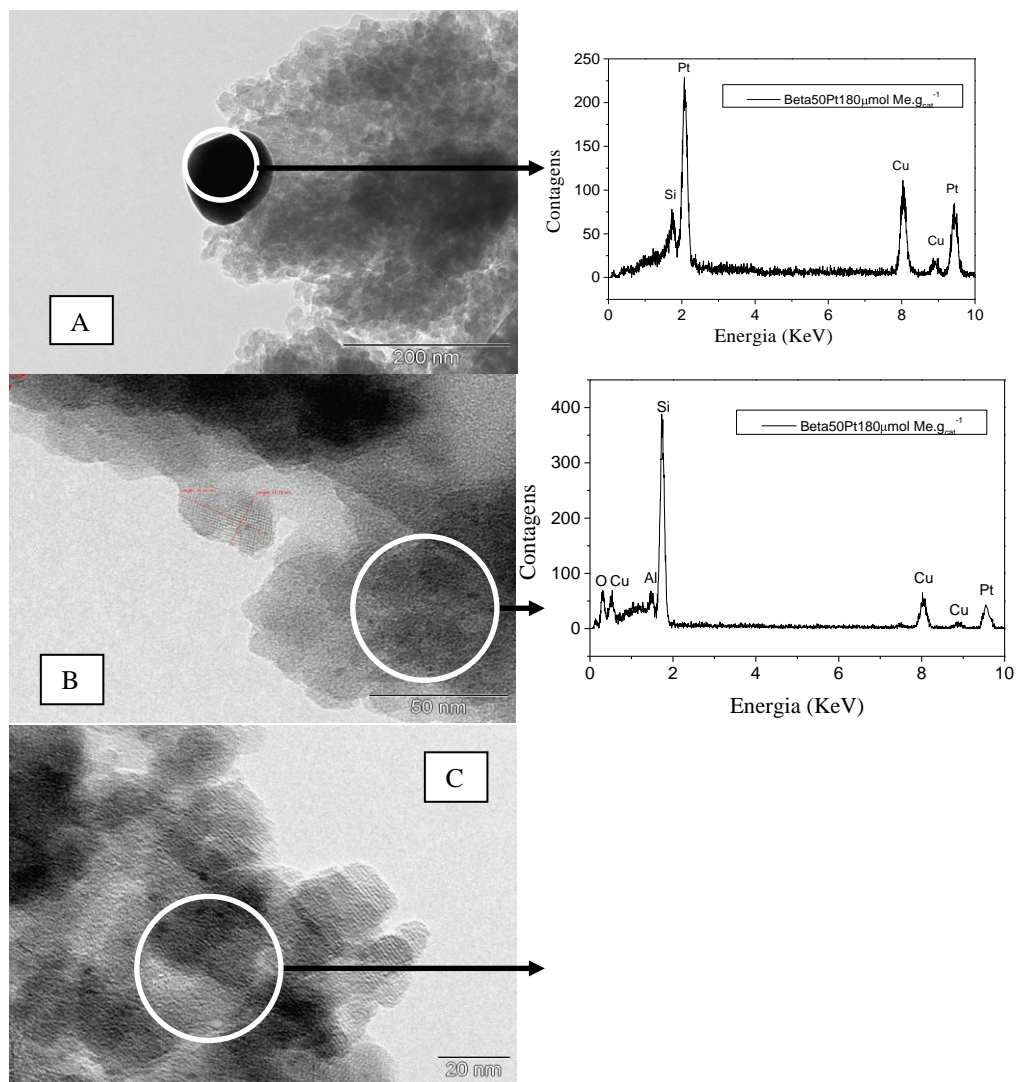


Figura 4.31. Micrografia e EDX da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de 180 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

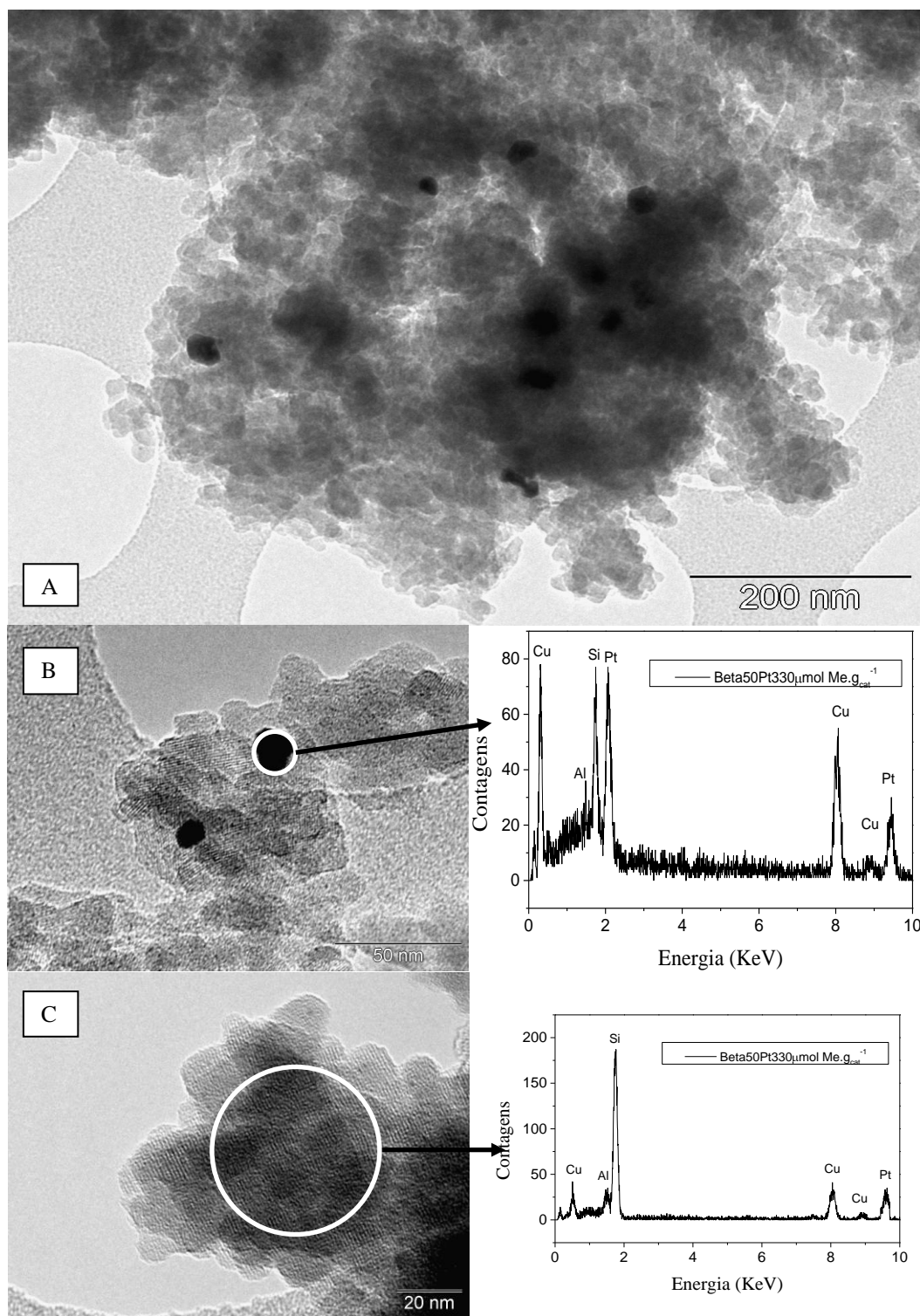


Figura 4.32. Micrografia e EDX da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de $330 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

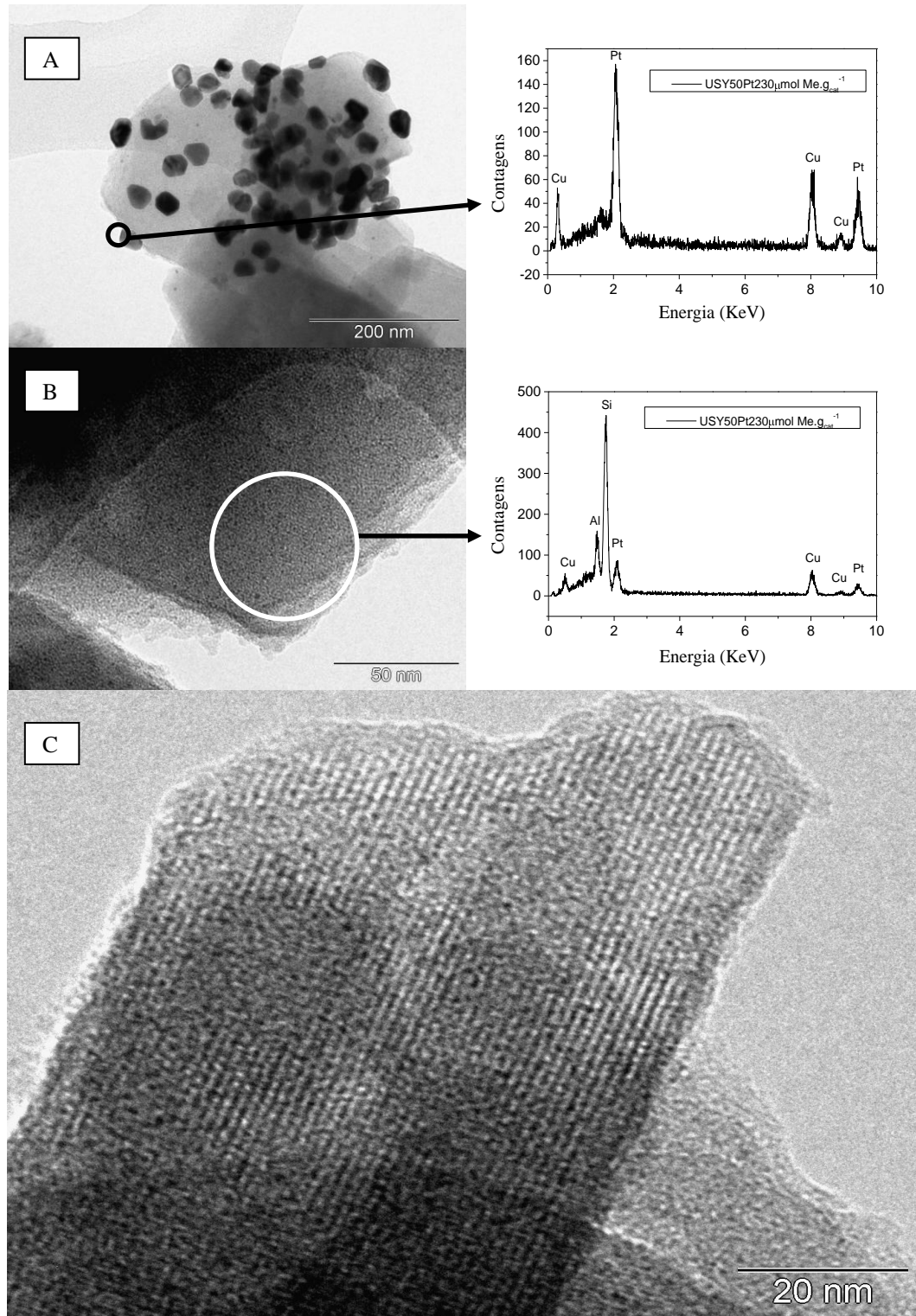


Figura 4.33. Micrografia e EDX da amostra 50Pt50Ni/HUSY com teor total de metal no sólido de $230 \mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

A caracterização pelo método de MET de alta resolução foi realizada também para os catalisadores monometálicos 100Pt0Ni/HBEA e 0Pt100Ni/HBEA com $180 \mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, as amostras com esse teor total de metal foram escolhidas, pois eram os catalisadores monometálicos mais ativos entre todos os teores metálicos. Obteve-se imagens

de MET utilizando alta-resolução e também foi realizada análise de EDX nas amostras. A micrografia é apresentada na Figura 4.34.

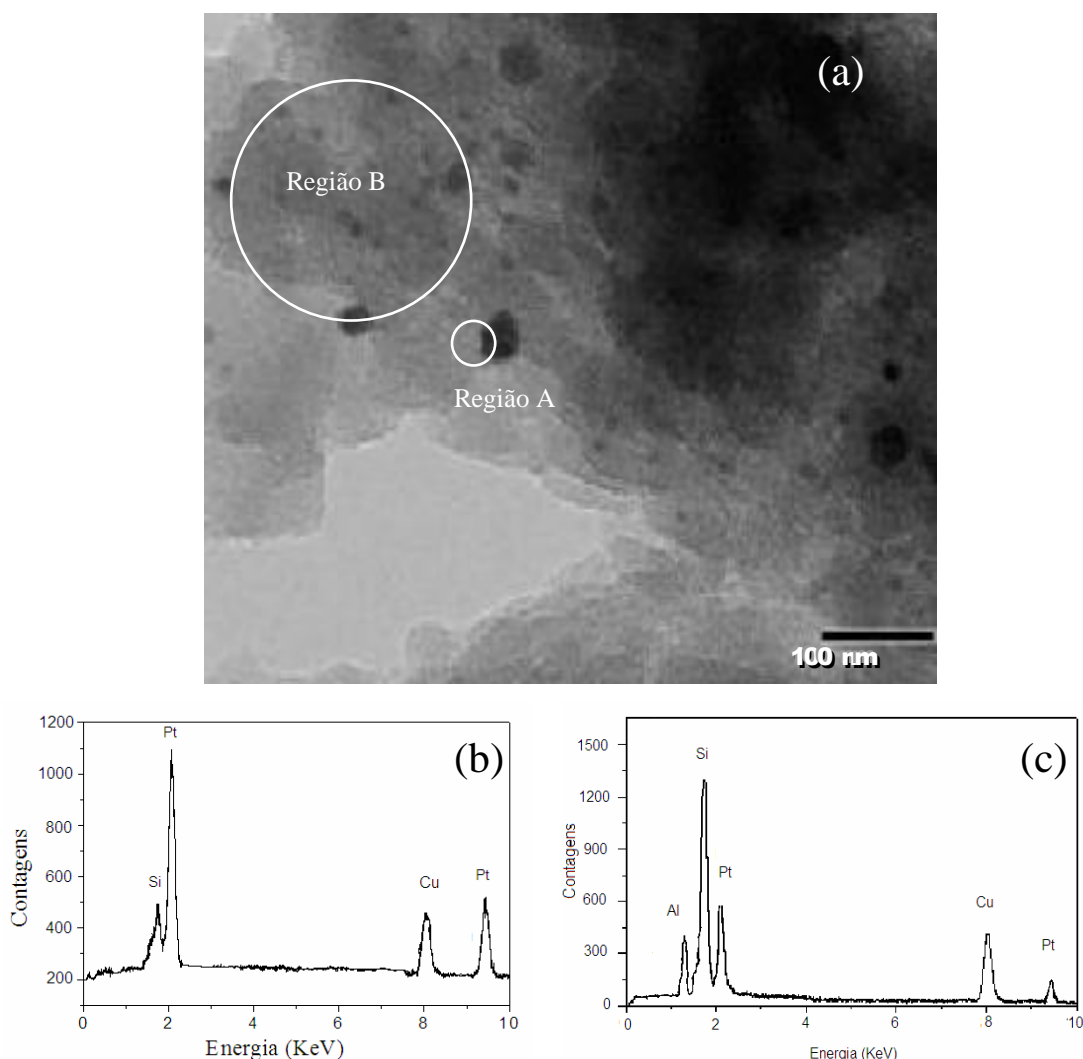


Figura 4.34. Micrografia da amostra 100Pt0Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ (a), EDX relativo à Região A (b) e EDX relativo à Região B (c).

Com o auxílio da análise de EDX realizadas nas regiões A e B da micrografia do catalisador monometálico de platina, percebe-se que a região A apresenta um maior teor de platina, pois se refere a uma partícula de platina metálica, já para a região B o sinal referente à platina é menor e os sinais da matriz zeolítica são intensos (Si e Al), devido à amplitude da região analisada.

Também através da Figura 4.34 pode-se dizer que o catalisador Pt/HBEA parecem apresentar partículas de diâmetros variáveis entre 10 e 40nm. Nesse caso apresentando de uma forma geral partículas maiores ou pelo menos similares quando comparadas às partículas dos catalisadores bimetálicos apresentadas a seguir na Tabela 4.2.

Para os catalisadores monometálicos de níquel (0Pt100Ni/HBEA) não foram encontradas partículas metálicas durante a microscopia eletrônica de transmissão e não foi encontrado o sinal do níquel através da análise de EDX. Esses resultados se devem à não redução do níquel durante o processo de redução (que será mostrado na Figura 4.46.c. no item 4.7).

Na Tabela 4.2 são apresentados os diâmetros médios das partículas metálicas para um total de 100 partículas ou mais, de catalisadores contendo 50% de platina e 50% de níquel, determinados a partir da análise de micrografias obtidas por Microscopia Eletrônica de Transmissão. Para o cálculo do diâmetro médio do catalisador contendo 130 e 180 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ foram consideradas, respectivamente, 99% e 95% das partículas mais representativas, consideradas a partir do diâmetro mais freqüente (1 nm). Este critério foi usado, devido a suas grandes dimensões e baixa freqüência de algumas partículas excluídas, que não devem apresentar uma grande influência na propriedade catalítica do material.

Tabela 4.2. Diâmetro das partículas metálicas nos catalisadores estudados.

Catalisador	<i>Teor de Metal</i> (μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$)	<i>Diâmetro Médio</i> (nm)
50Pt50Ni /HBEA	130	1,64
	180	2,58
	330	8,17
50Pt50Ni/HUSY	230	10,27

Observa-se na tabela, para os catalisadores suportados na zeólita BEA, um aumento do diâmetro médio de partículas metálicas com o aumento do teor de metal total. Esse comportamento foi encontrado também por Eswaramoorthi e colaboradores ^[79] que utilizando microscopia eletrônica de transmissão perceberam esse aumento do diâmetro médio de partículas com o aumento da quantidade de níquel no catalisador. Na Tabela 4.2 também pode ser observado um maior tamanho das partículas metálicas quando suportadas na zeólita USY em relação à zeólita BEA. Para o catalisador bimetálico mais ativo (50Pt50Ni) suportado na zeólita HUSY e teor de metal total de 230 μmol $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, percebe-se através das micrografias (Figura 4.33) que os diâmetros das partículas metálicas variam entre 1 e 44 nm e

que visualmente são encontradas grandes quantidades de partículas no sólido. Mesmo apresentando uma grande quantidade de partículas, o catalisador 50Pt50Ni/HUSY apresenta uma menor atividade do que todos os catalisadores 50Pt50Ni/HBEA estudados. Esse resultado pode sugerir que um dos motivos para que a zeólita BEA apresente maior atividade catalítica que a zeólita USY seja devido à maior dispersão metálica da platina na BEA. Outra possível explicação para esse comportamento seria o fato da própria zeólita BEA apresentar tamanhos de cristais menores do que os da zeólita USY. Essa mesma hipótese já foi levantada por Arribas ^[57] e Lima ^[4].

Por microscopia eletrônica de transmissão (MET) pode-se confirmar os resultados de atividade catalítica, de que o catalisador com teor de metal total de 180 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ é mais ativo do que o com 130 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, pois apesar do catalisador com 130 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ apresentar partículas metálicas com diâmetro médio menores existe também menos metal nesse catalisador. Para os teores de metal total a partir de 230 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, apesar de termos uma maior quantidade de metal envolvida nesses catalisadores, esse metal está aglomerando em partículas metálicas maiores (sinterizando) o que prejudica uma possível maior atividade. Portanto, os catalisadores com teor de metal de 180 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ devem a sua atividade inicial devido possivelmente a uma relação ótima entre dispersão metálica e quantidade de sítios ácidos existentes neste catalisador, ou segundo Guisnet ^[80] a razão entre sítios ácidos fortes e sítios metálicos acessíveis passou por um ponto de otimização.

Para os catalisadores bimetálicos mais ativos (50Pt50Ni) suportados na zeólita HBEA, percebe-se que as partículas encontradas em todos os teores de metal total analisados apresentam um diâmetro na faixa de 1 a 145 nm e foi possível perceber durante a análise que as partículas metálicas estão bem dispersas e distribuídas por todo o sólido. Pode-se notar visualmente que a quantidade de partículas observadas aumenta com o teor de metal total presente na zeólita, ou seja, o catalisador com teor de metal total de 330 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ apresenta visualmente as maiores quantidades de partículas e o catalisador com teor de metal total de 130 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ apresenta uma maior quantidade de partículas de menor diâmetro.

A Figura 4.35 apresenta a distribuição do diâmetro das partículas para os catalisadores com diferentes cargas metálicas e diferentes suportes, sendo consideradas somente as partículas com diâmetros menores que 40nm. Nas medidas das partículas com formato irregular, considerou-se como diâmetro a sua maior dimensão.

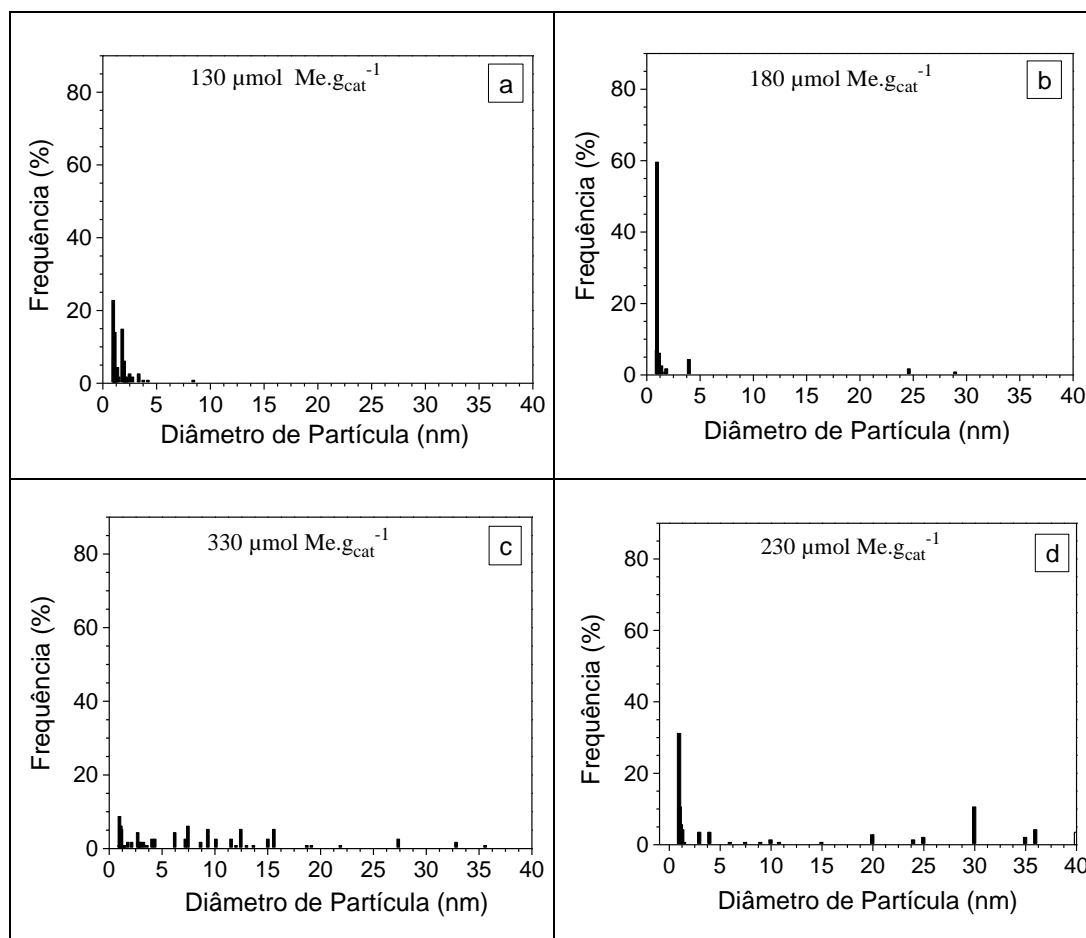


Figura 4.35. Distribuição de diâmetro de partículas para os catalisadores 50Pt50Ni/HBEA com diferentes teores de metal total (a,b,c) e para o catalisador 50Pt50Ni/HUSY com teor de metal total de $230 \mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ (d).

Nessa figura observa-se que ao aumentar-se o teor metálico total de 130 para $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, há um aumento na frequência das partículas com 1 nm, de 23% para 59%. Ao aumentarmos o teor metálico de 180 para $330 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ a distribuição do diâmetro das partículas altera-se substancialmente, diminuindo a frequência das partículas com 1 nm, de 59% para 8% com o conseqüente aparecimento de partículas maiores. Estes resultados estão de acordo com os de dispersão metálica, obtidos por quimissorção de hidrogênio que serão mostrados no item 4.5, ou seja, o catalisador com maior frequência em partículas menores ($180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$) é o que possui maior dispersão por quimissorção. Estes resultados estão de acordo também com a atividade catalítica dessas amostras apresentadas no item 4.3.2. Também notou-se na Figura 4.35 que a distribuição do diâmetro de partículas do catalisador 50Pt50Ni/HUSY com $230 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ é bem heterogênea e apresenta uma frequência de partículas de 1 nm de 32%, mas apesar desse catalisador apresentar uma quantidade superior de partículas menores quando comparados aos

catalisadores suportados na zeólita BEA (130 e 330 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$) as suas propriedades catalíticas são prejudicadas pela diferença apresentada no tamanho de cristal entre as zeólitas, como comprovado por Lima ^[4].

4.5- Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização pela técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (HRMEV) foi realizada para o catalisador com proporção de 50% de platina e 50% de níquel suportado na zeólita HBEA contendo 330 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ preparado através do processo de microtomia. Obtiveram-se imagens de MEV utilizando alta-resolução e também foram realizadas análises de EDX e mapeamento químico das amostras. Essa caracterização foi realizada visando encontrar o níquel disperso na matriz zeolítica através da análise de EDX e principalmente do mapeamento químico. As micrografias e os espectros de EDX são apresentados nas Figuras 4.36, 4.37, 4.38 e 4.39.

Na Figura 4.36 percebeu-se um aglomerado de amostra com cerca de 10 microns lembrando que essa amostra está contida em resina na forma de lasca preparada por microtomia e claramente se faz perceptível a fronteira entre a lasca e uma região de vazio. Na mesma figura é apresentada a análise de EDX na região da micrografia indicando a presença de platina e níquel no catalisador; também é encontrado quantidades expressivas de zinco e cobre devido ao porta amostra utilizado. Por microscopia eletrônica de varredura não é possível a visualização de partículas metálicas, sendo possível somente observar grãos da zeólita BEA formados por agregados de partículas. As partículas metálicas podem estar tanto dispersas na matriz zeolítica como concentradas nesses grandes aglomerados de grãos.

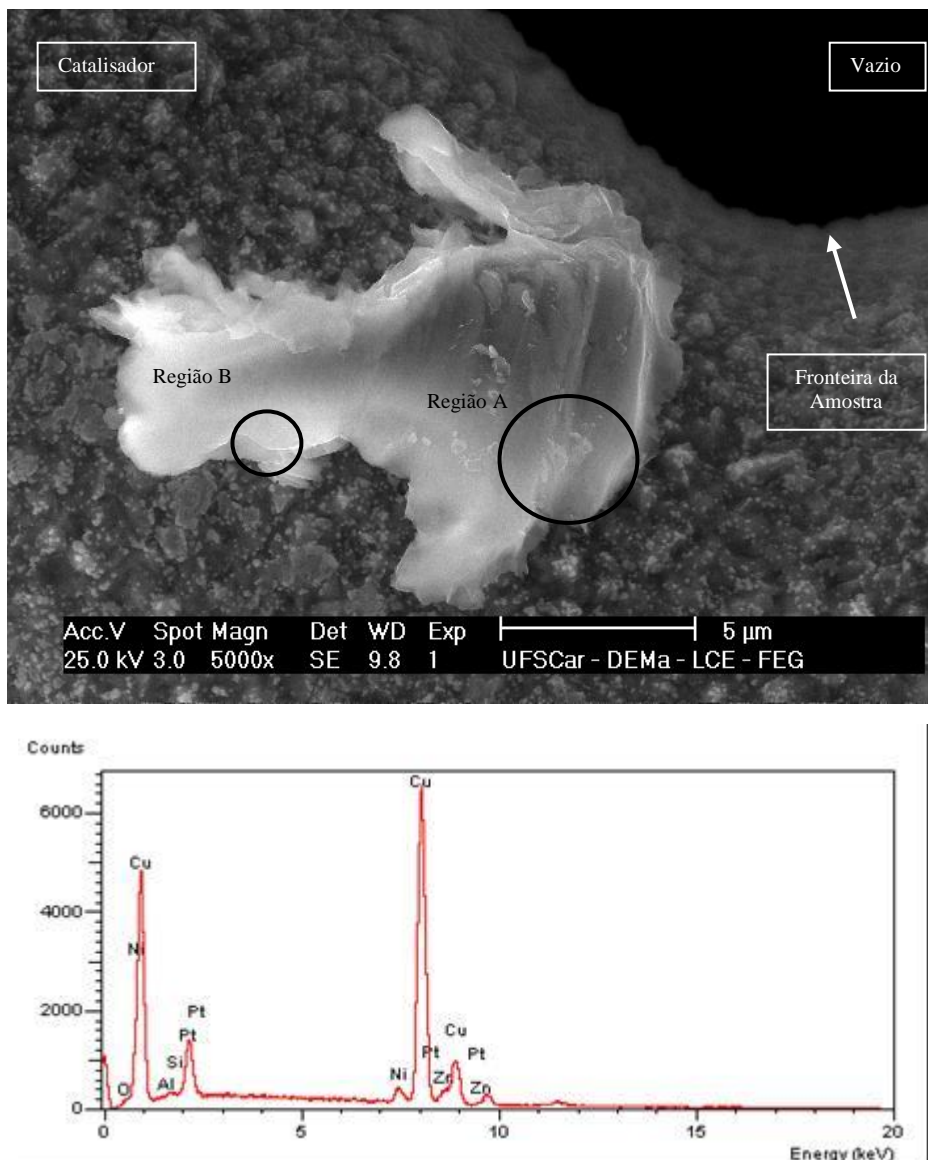


Figura 4.36. Micrografia e EDX obtida por MEV da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de $330\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ preparada por microtomia.

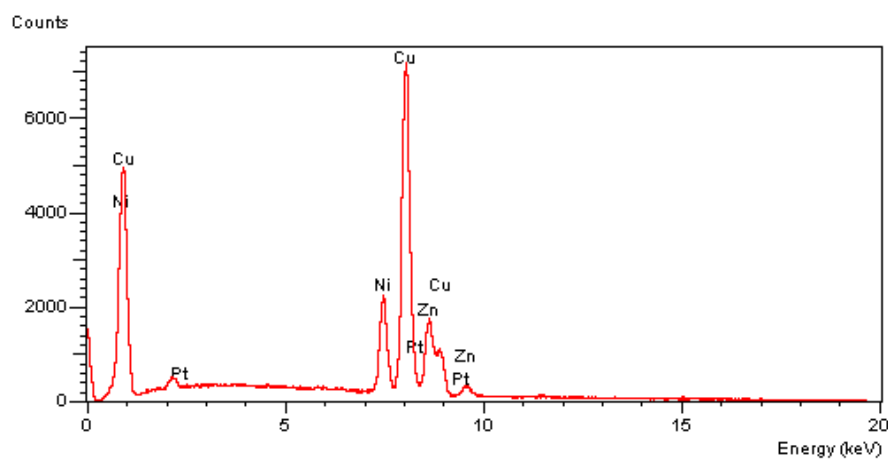
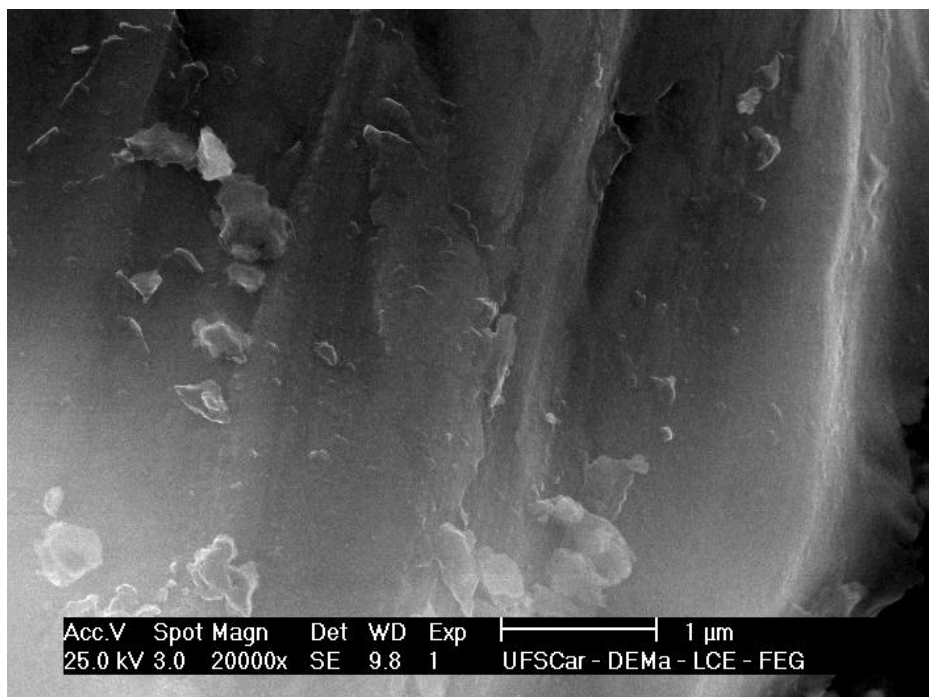


Figura 4.37. Micrografia e EDX obtida por MEV na Região A (Figura 4.36) da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de $330\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ preparada por microtomia.

Na Figura 4.37 é apresentada a micrografia na região A (da Figura 4.36) com um aumento de 20.000 vezes onde percebe-se através da análise de EDX uma maior presença de níquel e uma pequena quantidade de platina na região da micrografia.

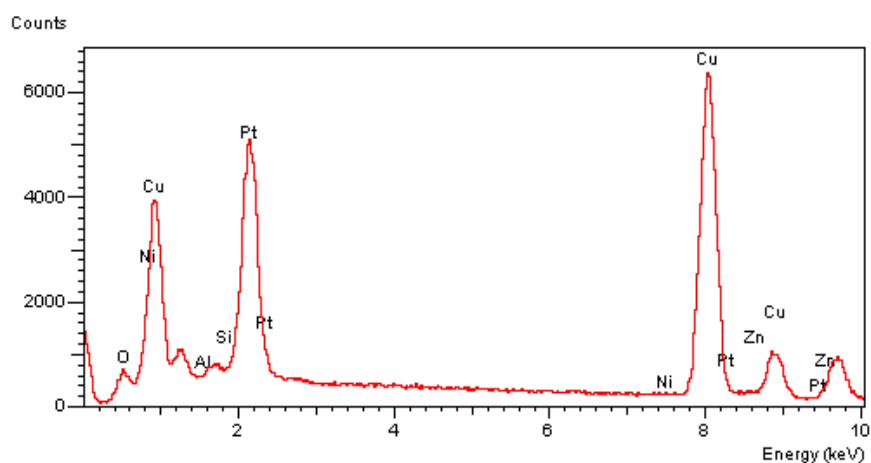
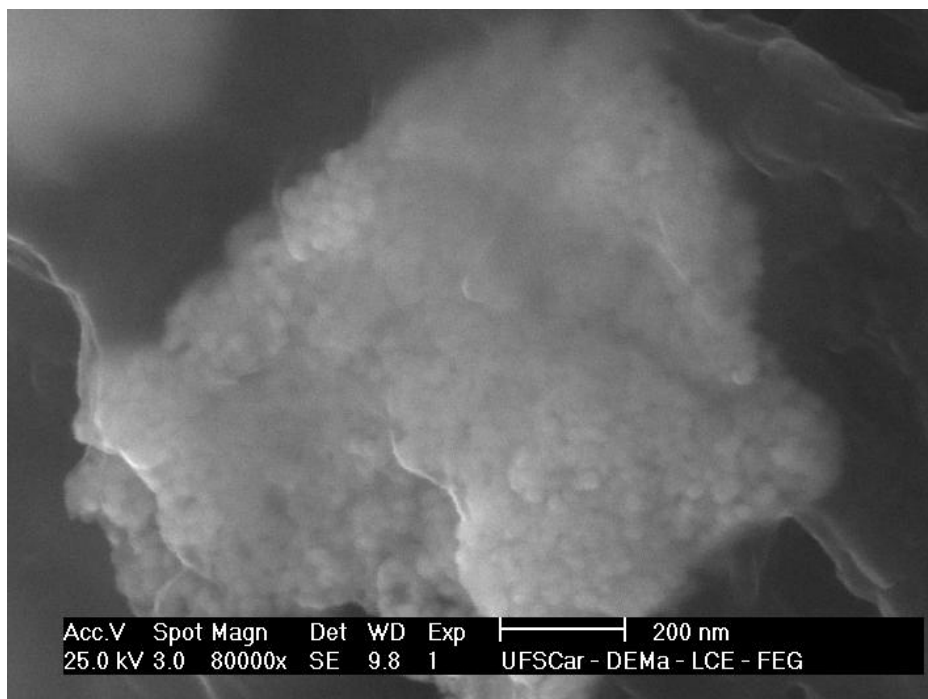


Figura 4.38. Micrografia e EDX obtida por MEV na Região B (Figura 4.36) da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de $330\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ preparada por microtomia.

Na Figura 4.38 é apresentado a micrografia na região B (da Figura 4.36) com um aumento de 80.000 vezes onde nota-se através da análise de EDX somente a presença de platina na região visualizada.

As análises de mapeamento químico são apresentadas nas Figuras 4.39, 4.40 e 4.41.

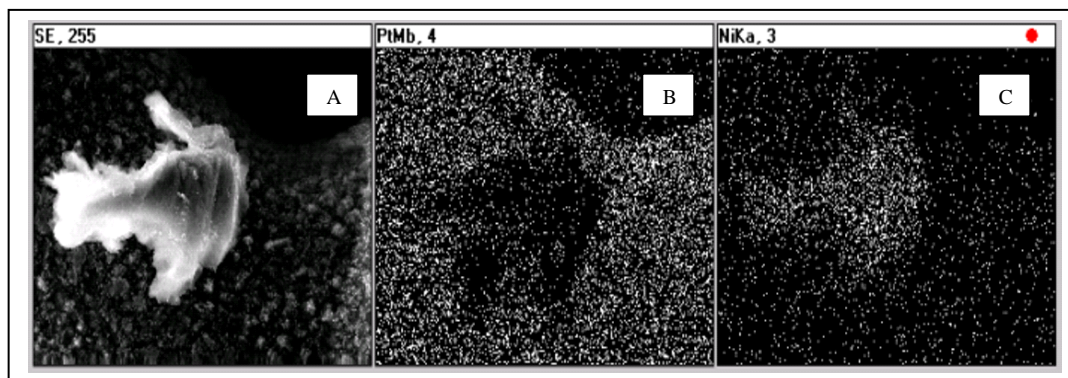


Figura 4.39. Mapeamento químico realizado na micrografia da Figura 4.36 obtida por MEV da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de $330\mu\text{mol}$ de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ preparada por microtomia. A: MEV, B: Pt e C: Ni.

Na Figura 4.39 é representado o mapeamento químico na micrografia da Figura 4.36, para os elementos platina e níquel. Pode-se perceber na Figura 4.39.C., que o níquel é encontrado praticamente somente no aglomerado de amostra com cerca de 13 microns, porém não é possível afirmar que a platina não está presente neste aglomerado, pois o níquel não permitiria uma penetração dos elétrons secundários nessa região, fator que pode estar prejudicando a detecção da platina presente no aglomerado. Na região de vazio da micrografia (indicado na Figura 4.36) não são detectados os metais, sendo visto apenas um ruído. Podemos dizer também que no contorno do aglomerado é percebido claramente o aumento na presença de platina, pois a espessura da amostra é menor.

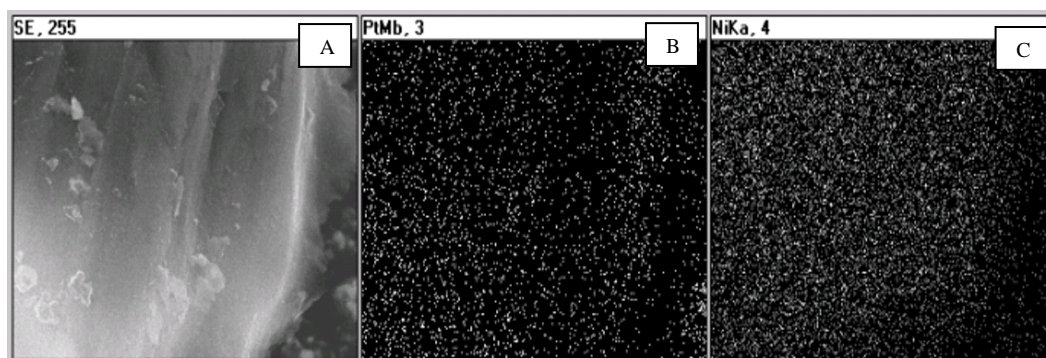


Figura 4.40. Mapeamento químico realizado na micrografia da Figura 4.37 obtida por MEV da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de $330\mu\text{mol}$ de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ preparada por microtomia. A: MEV, B: Pt, C: Ni.

Na Figura 4.40 é representado o mapeamento químico na região A da micrografia da Figura 4.36, para os elementos platina e níquel, pode-se perceber que o níquel é encontrado em maior quantidade do que a platina o que está de acordo com EDX apresentado anteriormente na Figura 4.37.

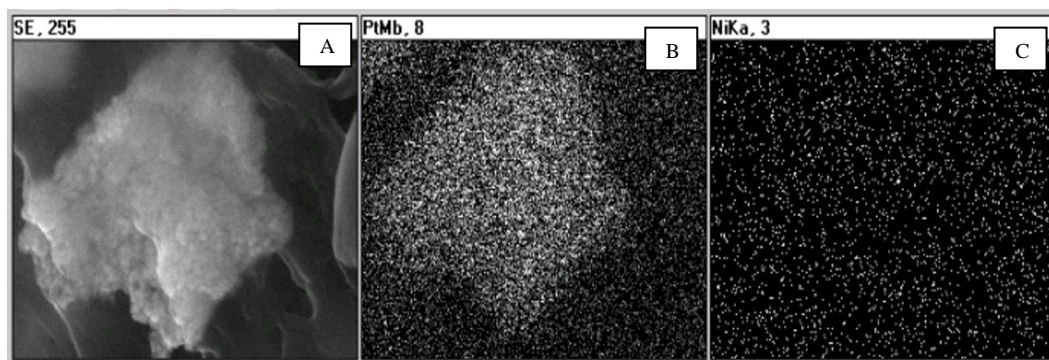


Figura 4.41. Mapeamento químico realizado na micrografia da Figura 4.38 obtida por MEV da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de $330\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ preparada por microtomia. A: MEV, B: Pt, C: Ni.

Na Figura 4.41 é representado o mapeamento químico na região B da micrografia da Figura 4.36, para os elementos platina e níquel, nota-se a presença de platina nessa região o que também está de acordo com EDX apresentado anteriormente na Figura 4.38.

Através da análise de EDX realizadas conjuntamente com a microscopia eletrônica de varredura foi possível a detecção do níquel no catalisador, essa detecção foi possível por se ter realizado a análise em uma região mais ampla do catalisador o que não ocorreu nas análises de EDX realizadas durante a microscopia eletrônica de transmissão, devido à menor amplitude das regiões analisadas. Esse resultado favorece a explicação de que o níquel se encontra espalhado na matriz zeolítica e em grande parte na sua forma catiônica.

4.6- Quimissorção de Hidrogênio

As análises de caracterização por quimissorção de hidrogênio foram realizadas para 7 amostras com 50% de platina e 50% de níquel suportadas na zeólita HBEA, pois estes eram os catalisadores mais ativos para todos os teores metálicos. Foram variadas as cargas metálicas dos catalisadores: 30, 80, 130, 180, 230, 280 e $330\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

A Figura 4.42 apresenta os resultados do consumo de hidrogênio quimissorvido, ou seja, uma estimativa sobre quantidade de partículas metálicas superficiais (Pt ou Ni) em função do teor de metal total.

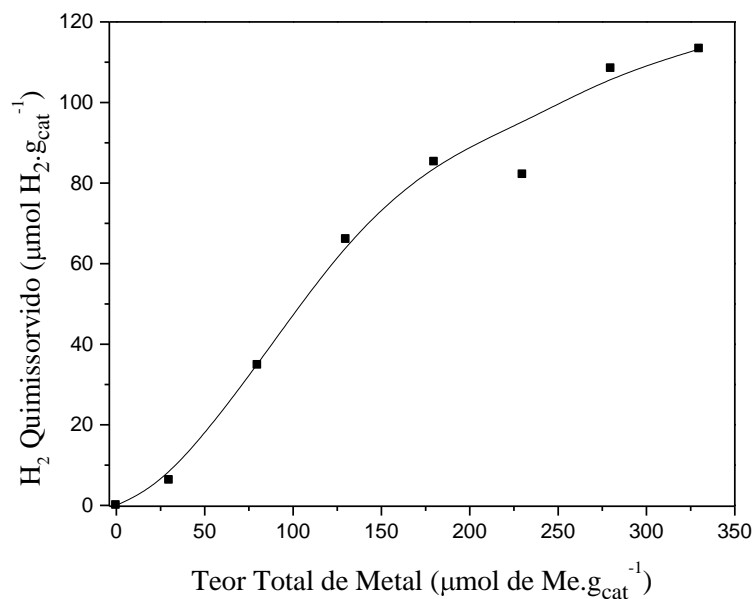


Figura 4.42. Hidrogênio quimissorvido em função do teor de metal total. Amostras formadas por 50% molar de Pt e Ni.

Como se pode verificar nessa figura, à medida que se aumenta o teor de metal total no catalisador, há um aumento na quantidade de hidrogênio quimissorvido. No entanto, a partir de $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, a quantidade de hidrogênio quimissorvido não aumenta tão acentuadamente, sugerindo que a partir desse teor, apesar dos sólidos possuírem uma quantidade maior de metal, o número de sítios de adsorção não aumenta proporcionalmente. Os resultados apresentados na Figura 4.42 foram usados para estimar a dispersão metálica desses catalisadores através da Equação 3.2. Na Figura 4.43 são apresentados os resultados de dispersão metálica em função do teor de metal total do catalisador.

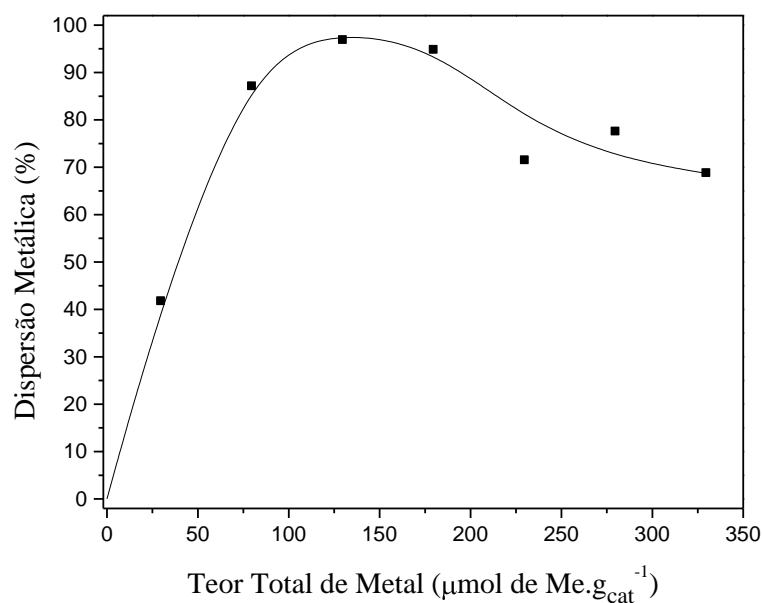


Figura 4.43. Estimativa da dispersão metálica em função do teor de metal total. Amostras formadas por 50% molar de Pt e Ni.

A Figura 4.43 mostra que há um aumento na dispersão metálica com o aumento do teor de metal total até $130 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$. A partir deste teor de metal no catalisador há uma diminuição na dispersão, indicando que as partículas metálicas ficam maiores com o aumento do teor de metal total, diminuindo assim a porcentagem de sítios metálicos disponíveis.

4.7- Redução a Temperatura Programada

Os resultados da caracterização de redução a temperatura programada (RTP) para todos os catalisadores estudados são apresentados a seguir.

A Figura 4.44 apresenta a comparação dos perfis de redução a temperatura programada (RTP) dos catalisadores monometálicos de platina e níquel ($100\text{Pt}0\text{Ni}/\text{HBEA}$ e $0\text{Pt}100\text{Ni}/\text{HBEA}$) e do catalisador bimetálico $50\text{Pt}50\text{Ni}/\text{HBEA}$ com teor de metal total no sólido de $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$) sem prévia redução dos cátions metálicos.

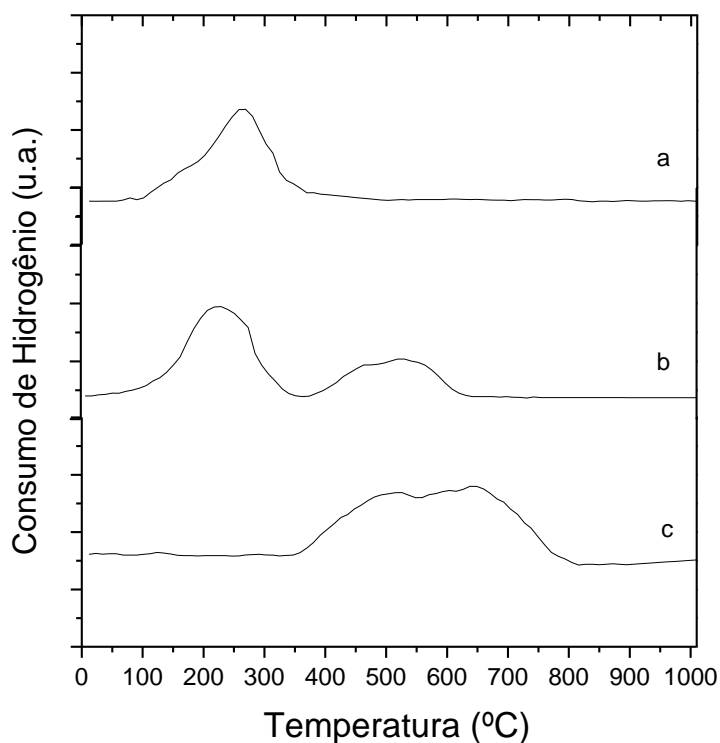


Figura 4.44. Perfis de RTP de catalisadores monometálicos ($100\text{Pt}0\text{Ni}$ [a] e $0\text{Pt}100\text{Ni}$ [c]) e bimetálico ($50\text{Pt}50\text{Ni}$ [b]) suportados na zeólita HBEA, com teor de metal total no sólido de $180 \mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Através da Figura 4.44.[a] percebe-se somente um pico de redução para o catalisador monometálico de Pt em torno de 270°C, esse pico pode ser atribuído à redução de Pt^{2+} para Pt^0 . Na literatura podemos encontrar uma grande variedade de perfis de RTP para catalisadores monometálicos de platina suportados na zeólita BEA, um único pico de redução foi encontrado por Fúnez e colaboradores ^[69] à 390°C e dois picos de redução foram encontrados nos trabalhos de Creighton ^[28] e Ho et. al. ^[81] em temperaturas de redução diversas.

Para o catalisador monometálico de níquel (Figura 4.44.[c]) percebe-se dois picos de redução nas temperaturas de 500 e 650°C, esses picos podem ser atribuídos a Ni^{2+} reduzindo a Ni^0 com diferentes interações com a zeólita BEA. Esses mesmos dois picos também são obtidos por Fúnez *et.al.* ^[69], porém em temperaturas menores (400°C e 610°C).

Comparando-se com o perfil de redução do catalisador monometálico de Ni (Figura 4.44.[c]) pode-se notar que a adição de 50% de platina no catalisador (Figura 4.44.[b]) ajuda no processo de redução do níquel, possivelmente isso acontece devido ao fato de que a platina se reduziria primeiro e criaria sítios metálicos que dissociariam moléculas de hidrogênio em hidrogênio atômico, que conseguiriam reduzir os cátions Ni^{2+} , diminuindo assim a temperatura de redução desses cátions ^[17,72,82].

Comparando-se, os perfis de RTP dos catalisadores monometálicos de Ni (Figura 4.44.[c]) e Pt (Figura 4.44.[a]), observa-se que a platina apresenta uma maior facilidade de redução, comportamento já observado por diversos autores ^[1,4,13,17,72]. Essa maior facilidade de redução é constatada por uma menor temperatura de redução nos catalisadores monometálicos de platina (Pt/HBEA).

A Figura 4.45 apresenta uma comparação entre os perfis de redução a temperatura programada (RTP) dos catalisadores bimetálicos após serem submetidos ao processo de redução rápida, contendo proporção equimolar entre os metais (50Pt50Ni/HBEA) com sete teores de metal no sólido (30, 80, 130, 180, 230, 280 e 330 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$).

A Figura 4.46 apresenta uma comparação entre os perfis de redução a temperatura programada (RTP) dos mesmos catalisadores bimetálicos, mas sem prévia redução dos cátions metálicos.

Como se pode verificar na Figura 4.45, para todos os catalisadores previamente reduzidos no processo de “redução rápida” não houve a completa redução de todos os cátions

metálicos. Em menores teores de metal total, na faixa de 30 até 180 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, a quantidade de hidrogênio consumido após a prévia redução é muito pequena. Aumentando-se o teor de metal total ocorre também o aumento do consumo de hidrogênio. Na Figura 4.46, como era de se esperar a quantidade de hidrogênio consumido aumenta com o teor de metal no sólido.

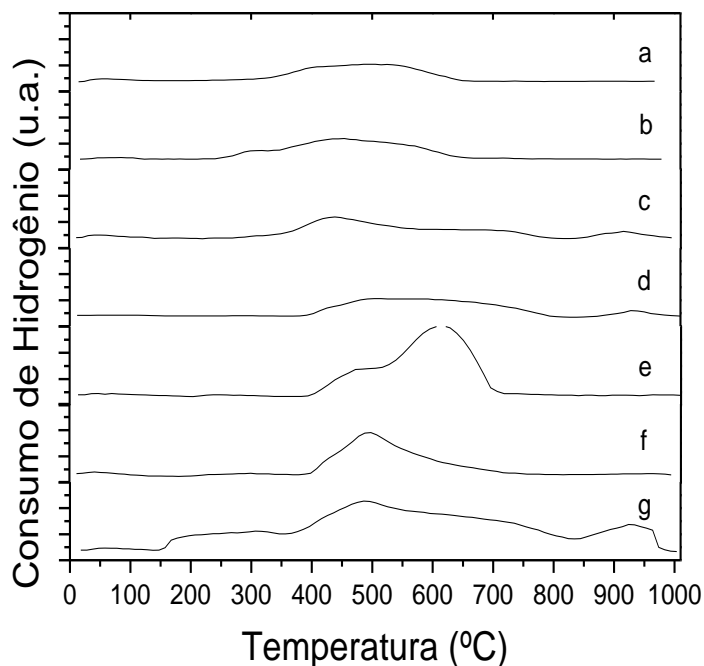


Figura 4.45. Perfis de RTP de catalisadores bimetálicos de 50Pt50Ni/HBEA previamente reduzidos “in situ”, com teores molares no sólido de 30 (a), 80 (b), 130 (c), 180 (d), 230 (e), 280 (f) e 330 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ (g).

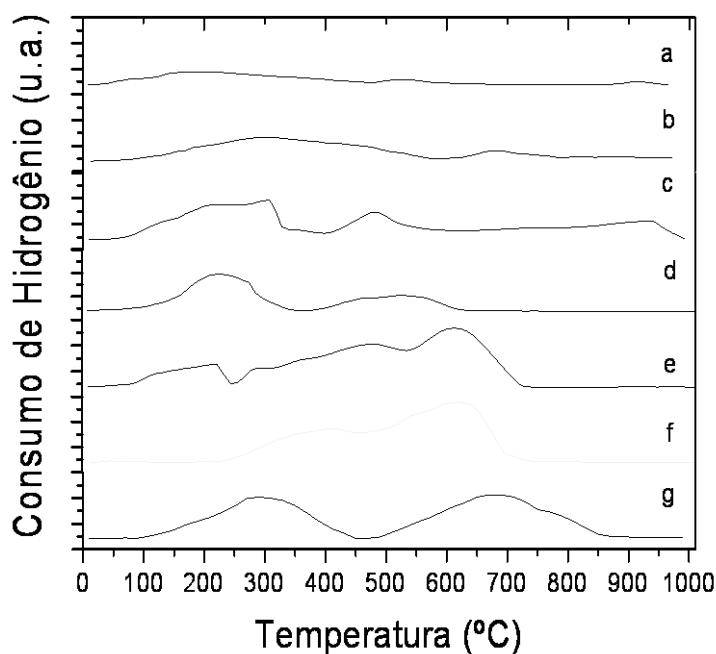


Figura 4.46. Perfis de RTP de catalisadores bimetálicos de 50Pt50Ni/HBEA, com teores molares no sólido de 30 (a), 80 (b), 130 (c), 180 (d), 230 (e), 280 (f) e 330 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ (g).

Na Tabela 4.3 são apresentados a quantificação do consumo de hidrogênio durante as análises de RTP, esse consumo foi calculado integrando-se as áreas abaixo das curvas obtidas. Também nessa tabela é apresentada a diferença entre o consumo de hidrogênio dos catalisadores, 50Pt50Ni/HBEA com diferentes teores de metal total, nas análises de RTP e nas de RTP com prévia redução, o consumo total de hidrogênio permitiu a estimativa da proporção de cátions não reduzidos. Quanto maior o teor de metal no sólido, menor a proporção de cátion que não foram reduzidos no processo de redução rápida. Embora seja plausível supor que a redução rápida não tenha reduzido todos os cátions de Ni e Pt, o valor dos resultados apresentados na última coluna da Tabela 4.3 são de certa forma inesperados, pois indicam uma fração muito pequena de cátions reduzidos. Uma possibilidade para essa explicação poderia ser que tenha havido uma mudança na calibração ou sensibilidade do equipamento entre ambas medidas.

Tabela 4.3. Quantidade de hidrogênio consumido durante a análise de RTP.

Teor de Metal Total ($\mu\text{mol Me. g}_{\text{cat}}^{-1}$)	Consumo de H₂ no RTP após redução rápida (u.a.)	Consumo de H₂ no RTP pela amostra original (u.a.)	Diferença entre o consumo de H₂ (u.a.)	Cátions reduzidos (%)
30	52.901	55.722	2.820	5,0
80	58.581	72.335	13.753	19,0
130	68.788	87.351	18.562	21,2
180	73.497	95.217	21.719	22,8
230	83.860	105.844	21.984	20,8
280	63.542	114.776	31.234	17,2
330	93.739	134.109	40.370	30,1

CAPÍTULO V

5- CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pôde-se chegar a algumas conclusões:

- O estudo realizado com diferentes métodos de calcinação surtiu o efeito desejado, pois foi possível selecionar um novo método de calcinação, chamado nesse trabalho de “calcinação rápida”, o que diminuiu consideravelmente o tempo de calcinação dos catalisadores sem prejudicar a atividade catalítica na isomerização de n-hexano dos mesmos.
- Para a isomerização de n-heptano, os catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportados nas zeólitas estudadas (HBEA e HUSY) são mais ativos do que os catalisadores monometálicos de Ni suportados em ambas as zeólitas e apresentam valores de atividade catalítica similares aos catalisadores monometálicos de Pt, ou seja, existe um grande potencial econômico no uso desses catalisadores na indústria de refino devido ao baixo custo se comparados a catalisadores contendo somente platina.
- A partir dos resultados de atividade catalítica na isomerização de n-heptano, de microscopia eletrônica de transmissão e quimissorção de hidrogênio pode-se inferir que existe uma relação ótima entre quantidade de metal total no catalisador e sítios metálicos disponíveis na zeólita para a reação.
- Comparando-se os catalisadores suportados nas duas zeólitas estudadas, chegou-se à conclusão de que os catalisadores suportados na zeólita HBEA apresentam uma maior atividade na isomerização de n-heptano do que os catalisadores suportados na HFAU.
- O n-heptano é mais reativo que o n-hexano para a reação de isomerização nas mesmas condições de temperatura e pressão ($T = 230^{\circ}\text{C}$, $P = 1\text{atm}$), utilizando o mesmo tempo de contato ($w = 50\text{mg}$ e $F = 2\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$). Nessas

condições a isomerização do n-hexano praticamente só apresenta produtos de isomerização, diferentemente do n-heptano que tem entre 15 e 50% de produtos de craqueamento.

- Através do estudo do tempo de contato dos reagentes (n-hexano e n-heptano) com o catalisador detectou-se como produtos primários os isômeros mono-ramificados, e a posterior formação dos produtos bi-ramificados e tri-ramificados.
- Através da isomerização de 2-metil-hexano notou-se a formação preferencial do isômero bi-ramificado (2,2-dimetil-pentano) e de todos os outros isômeros em menores quantidades, indicando que a isomerização segue um mecanismo monomolecular.
- Por análise EDX realizada durante a caracterização por microscopia eletrônica de varredura encontrou-se o níquel, que não fora encontrado pela análise de EDX na microscopia eletrônica de transmissão, indicando que o níquel (metálico ou catiônica) está disperso na matriz zeolítica.

CAPÍTULO VI

6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade ao tema estudado nesse trabalho, sugerem-se as seguintes propostas:

- Fazer um estudo da influência do tempo de contato (w/F_0) na isomerização do 2-metil-hexano e do 3-metil-hexano (produtos primários formados na isomerização do n-heptano);
- Testar a resistência ao enxofre dos melhores catalisadores obtidos até o presente momento.
- Sintetizar a zeólita Y nanocristalina e testá-la na isomerização do n-heptano.
- Caracterizar os catalisadores através das técnicas de XANES e EXAFS e interpretação dos resultados já obtidos.
- Continuar as caracterizações dos catalisadores preparados por microtomia com Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e posteriormente utilizando a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JORDÃO, M. H. **Catalisadores Bimetálicos e Bifuncionais para Isomerização do n-Hexano: Ni-Pt suportados na zeólita HUSY**. 2001, 237 p., Tese – Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos.
- [2] BLOMSMA, E.; MARTENS, J.A.; JACOBS, P.A. **Journal of Catalysis**, v.159, p.323-331, 1996.
- [3] BITTENCOURT, R.C.P. **Efeito da acidez da zeólita na hidroisomerização do n-heptano e do n-decano**. 2004, 192 p., Tese – Departamento de Engenharia Química, UFRJ, Rio de Janeiro.
- [4] LIMA, P. M. **Isomerização do n-Hexano sobre Catalisadores Pt-Ni Suportados na Zeólita H-BEA Nanocristalina**. 2008, 148 p., Tese – Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos.
- [5] YOSHIOKA, C.M.N.; GARETTO, T.; CARDOSO, D. **Catalysis Today**, v.107-108, p.693-698, 2005.
- [6] GUINET, M. et.al. **Catalysis Today**, v.1, p.415-428, 1987.
- [7] BLEKKAN, E.A. et.al. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.33, p.1657-1667, 1994.
- [8] BLOMSMA, E.; MARTENS, J.A.; JACOBS, P.A. **Journal of Catalysis**, v.165, p.241-248, 1997.
- [9] ARRIBAS, M.A.; MARQUEZ, F.; MARTINEZ, A. **Journal of Catalysis**, v.190, p.309-319, 2000.
- [10] DENAYER, J.F. et.al. **Journal of Catalysis**, v.190, p.469-479, 2000.
- [11] HÖCHTL, M.; JENTYS, A.; VINCK, H., J.A. **Journal of Catalysis**, v.190, p.419-428, 2000.
- [12] POPE, T.D. et.al. **Applied Catalysis A: General**, v.233, p.45-62, 2002.
- [13] YOSHIOKA, C.M.N. **Influência do Teor Metálico na Isomerização do n-Hexano sobre Ni-Pt/HUSY**. 2003, 97 p., Dissertação – Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos.
- [14] SIMÕES, V. et.al. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 10, 1999, Salvador. **Anais**. v.1, p. 144-150.
- [15] JORDÃO, M.H. et.al. **Materials Research**, v.2, p.219-226, 1999.
- [16] JORDÃO, M.H.; RIGUETTO, B.A.; CARDOSO, D. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 12, 2003, Angra dos Reis. **Anais**. v.2, p.408-414.

- [17] BARSÍ, F.V. **Isomerização de n-hexano sobre Pt-Ni/USY empregando zeólita com alto teor de Al**. 2005, 131 p., Dissertação – Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos.
- [18] JORDÃO, M.H.; SIMÕES, V.; CARDOSO, D. **Applied Catalysis A: General**, v.319, p.1-6, 2007.
- [19] LIMA, P.M.; CARDOSO, D., In: Congresso Brasileiro de Catálise, 14, 2007, Porto de Galinhas. **Anais**.
- [20] SIMÕES, V. **Preparação e Propriedades do Catalisador Ni-Pt/HY para a Isomerização do n-hexano**. 1999, 137 p., Tese – Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos.
- [21] SIMÕES, V. et.al. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 9, 1997, Águas de Lindóia. **Anais**. v.2, p.85-92.
- [22] MELO, D.C. **Isomerização de n-Hexano sobre Catalisadores Co-Pt Suportados em Zeólita HUSY**. 2002, 141p., Dissertação – Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos.
- [23] BRECK, D., **Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use**, New York, 1974, 552p.
- [24] GIANNETTO, G.P. **Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves**, v.221, p.355-363, 1990.
- [25] MONTEIRO, J.L.F. **Introdução a Peneiras Moleculares**. In: Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, 2, São Carlos, 1995, 418p.
- [26] GUINET, M. **Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise**, Lisboa, Fundação Calouste Gilbenkian, 2004, 221p.
- [27] TREACY, M.M.J., NEWSAM, J.M., **Nature**, v.332, p.249-259, 1988.
- [28] CREYGHTON, E. J. **New Applications of Zeolite Beta in Selective Catalytic Hydrogenations**, Netherlands, Delft University Press, 1996, 157p.
- [29] SACHTLER, W.M.H.; ZHANG, Z., **Advances in Catalysis**, v.39, p.129-220, 1993.
- [30] SHERMAN, J.D. **Serie E: Applied Sciences**, v.80, p.587-623, 1984.
- [31] GIANNETTO, G.P. **Zeólitos: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales**, Caracas, Ed. Innovación Tecnológica, 1989, 170 p.
- [32] LePAGE, J.L. **Catalyse de Contact: conception, Préparation et Mise en Ouvre des Catalyseurs Industriels**, p.141-331, 1976.

- [33] RIBEIRO, F. e MARCILLY, Ch. **Revue de l'Institut Français du Pétrole**. v.XXXIV (3),p.405-428, 1979.
- [34] KERR, G.T. **Journal of Catalysis**, v.15, p. 200, 1976.
- [35] BOLTON, A.P. **Experimental Methods in Catalysis Research**, New York, Ed. Academic Press, v.II, p.1, 1976.
- [36] GALLEZOT, P. **Catal. Rev. Sci. Eng.**, v.20, p.121, 1979.
- [37] COUGHLAN, B.; KEANE, M.A. **Journal of Catalysis**, v.136, p.170-181, 1992.
- [38] EXNER, D. et.al. **Chem. Soc. Faraday Trans.**, v.84, p.4097-4105, 1988.
- [39] NOVÁKOVÁ, J. et.al. **Zeolites**, v.16, p.173-183, 1996.
- [40] OZIN, G.A. et.al. **Phys. Chem.**, v.89, p.1846-1849, 1985.
- [41] REAGAN, W.J.; CHESTER, A.W.; KERR, G.T. **Journal of Catalysis**, v.69, p.89-100, 1989.
- [42] MATTOS, L.V. et.al. **Stud. Surf. Sci. and Catal.**, v.130B, p.1103-1108, 2000.
- [43] WENDLANDT, W.W.M.; SMITH, J.P., **The Properties of Transition-Metal Ammine Complexes**, Ed. Elsevier Publishing Company, p.144-161, 1967.
- [44] YOSHIOKA, C.M.N.; JORDAO, M.H.; CARDOSO, D. **Brazil Patent PI0603515-9**, 2006.
- [45] FEELEY, J.S.; SACHTLER, W.M.H., **Zeolites**, v.10, p.738-745, 1990.
- [46] SINFELT, J.H. **Journal of Catalysis**, v.56, p.1-11,1979.
- [47] ANTUNES, A.M.S. In: VI Semana de Química as PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2000.
- [48] MARQUES, C.A.X. et.al. In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Rio de Janeiro, 2003.
- [49] HOSOYA,H. **Croatica Chemica Acta**, v. 75, pg. 433-445, 2002.
- [50] ADEEVA,V.; SACHTLER, W.M.H. **Applied Catalysis A: General**, 163, p.237-243, 1997.

- [51] ALLAIN, J.F. et.al. **Applied Catalysis A: General**, 152, p.221-235, 1997.
- [52] GATES, B.C.; KATZER, J.R.; SCHUIT, G.C.A. **Chemistry of Catalytic Processes**, McGraw-Hill Book Company, New York, 1979.
- [53] DAUTZENBERG, F.M.; PLATTEW, J.C. **Journal of Catalysis**, v.19, p.41-48, 1970.
- [54] PÁAL, Z. et.al. **Journal of Catalysis**, v.155, p.43-51, 1995.
- [55] GOMES, F.; MOURA, L. F.; CARDOSO, D. **Comunicação Oral**, 2009.
- [56] WANG, Z.B. et.al. **Applied Catalysis A: General**, v.159, p.119-132, 1997.
- [57] ARRIBAS, M.A.; MARTÍNEZ, A., **Catalysis Today**, v.65, p.117-122, 2001.
- [58] PATRIGEON, A. et. al. **Catalysis Today**, v.65, p.149-155, 2001.
- [59] GUCZI, L.;SÁRKÁNI, A. **Special Periodical Reports**, v.II, p.318-326, 1994.
- [60] YANG, O.B.; WOO, S.I.; KIM, Y.G. **Applied Catalysis A: General**, v.115, p.229-241, 1994.
- [61] GUCZI, L., **Journal of Molecular Catalysis.**, v.25, p.13-22, 1984.
- [62] GUCZI, L., **Stud. Surf. Sci. Catal.**, v.37, p.85-92, 1984.
- [63] VAZQUEZ, M.I.; ESCARDINO, A.; CORMA, A., **Ind. Eng. Chem. Res.** v.26, p.1495, 1987.
- [64] JAO, R.M.; LIN, T.B.; CHANG, J.R., **Journal of Catalysis**, v.161, p.222-229, 1996.
- [65] ARAI, M.; EBINA, T.; SHIRAI, M. **Applied Surface Science**, v.148, p.155-163, 1999.
- [66] MALYALA, R.V. et.al. **Applied Catalysis A: General**, v.193, p.71-86, 2000.
- [67] ESWARAMOORTHY, I.; LINGAPPAN, N., **Applied Catalysis A: General**, v.245, p.119-135, 2003.
- [68] RYNKOWSKI, J. et.al. **Catalysis Today**, v.90, p.159-166, 2004.

- [69] FÚÑEZ, A. et.al. **Chemical Engineering Journal**, v.136, p.267-275, 2008.
- [70] CAÑIZARES, P. et.al. **Industrial Engineering Chemical Results**. v.36, p.4797–4808, 1997.
- [71] CORMA, A., **Chem. Ver.**, v.95, p.559-614, 1995.
- [72] YOSHIOKA, C. M. N. **Influência do Método de Preparação de Catalisadores Bifuncionais, Pt-Ni/HUSY, na Isomerização de n-Hexano**. 2008, 148 p., Tese – Departamento de Engenharia Química, UFSCar, São Carlos.
- [73] LIMA, P.M. et.al. In: XX Simpósio Ibero-americano de Catálise, Gramado, 2006. **Anais**.
- [74] XIA, Q.H., SHENB, S.C., SONGB, J., KAWI, S., HIDAJAT, K., **Journal of Catalysis**, v.219, p.74-82, 2003.
- [75] GIANNETTO, G.P.; PEROT, G.; GUISET, M. **Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application**, v.24, p.631-638, 1985.
- [76] BRAUER, G. **Handbook of Preparative Inorganic Chemistry**, v.02, p.1545, 1965.
- [77] SÁNCHEZ, P. et.al. **Applied Catalysis A: General**, v.314, p.248, 2006.
- [78] YASHIMA, T. et.al. **Catalysis Today**, v.29, p.279-283, 1996.
- [79] ESWARAMOORTHY, I.; BHAVANI, A.G.; LINGAPPAN, N. **Applied Catalysis A: General**, v.253, p.469-486, 2003.
- [80] GUISET, M.; FOCHE, V., **Applied Catalysis**, v.71, p.283-293, 1991.
- [81] HO, L.W. et.al. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v.136, p.293-299, 1998.
- [82] PARIZOTTO, N.V. et.al. **Applied Catalysis A: General**, v.366, p.122-129, 2009.

ANEXOS

A – Tempos de Retenção dos Produtos da Isomerização do n-hexano e n-heptano.

Na Tabela A1 e A2 são apresentados os tempos de retenção dos produtos formados na isomerização de n-hexano e n-heptano, respectivamente.

Tabela A1. Tempos de retenção dos produtos de isomerização do n-hexano ^[22].

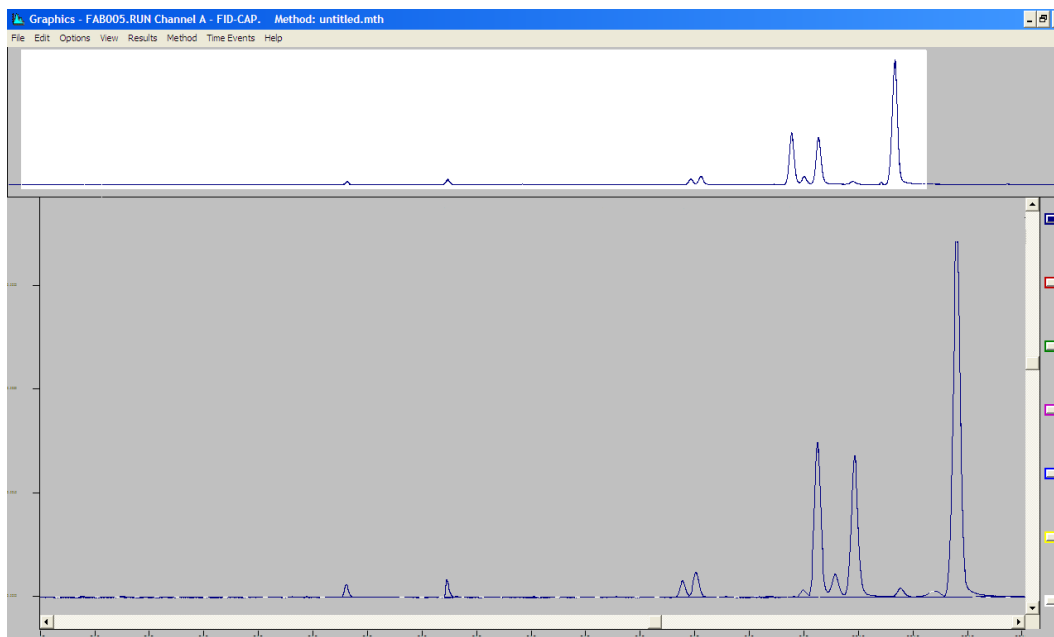
Componente	Tempo de retenção (min)
2,2-dimetilbutano	9,1
2,3-dimetilbutano	10,3
2-metilpentano	10,5
3-metilpentano	11,1
hexano	12,2

Tabela A2. Tempos de retenção dos produtos de isomerização do n-heptano.

Componente	Tempo de retenção (min)
2,2 dimetilpentano	11,4
2,4 dimetilpentano	12,9
2,2,3 trimetilbutano	13,4
2 metilhexano	13,8
3,3-dimetilpentano	15,1
2,3 dimetilpentano	15,7
3 metilhexano	16,0
3 etilpentano	16,4
Heptano	17,1

B – Cromatograma Típico dos Produtos da Isomerização de n-heptano.

Na Figura B1 são apresentados o cromatograma típico dos produtos da isomerização de n-heptano utilizando o catalisador 50Pt50Ni/HBEA com 180 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ no tempo 0,5 minutos de reação.



FAB005 - Bloco de notas

Arquivo Editar Formatar Exibir Ajuda

Injection Date: 6-NOV-7 2:32 PM Calculation Date: 6-NOV-7 2:34 PM

Operator : Fabricio Detector Type: ADCB (1 Volt)
 Workstation: Bus Address : 16
 Instrument: Varian Star #1 Sample Rate : 10.00 Hz
 Channel : A = FID-CAP. Run Time : 13.002 min

***** Star Chromatography Workstation ***** Version 4.51 *****

Run Mode : Analysis
 Peak Measurement: Peak Area
 Calculation Type: Percent

Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1		0.7092	5.691	0.000	378	VV	2.6	
2		1.1198	7.660	0.000	370	VP	2.5	
3		2.1242	11.730	0.000	569	PV	3.4	
4		2.2385	12.041	0.000	664	VB	3.4	
5		0.4317	14.056	0.000	185	BP	3.9	
6		14.2105	14.350	0.000	7546	PV	3.8	
7		2.3792	14.559	0.000	893	VV	4.2	
8		13.6229	15.023	0.000	6108	VB	4.0	
9		0.6791	16.014	0.000	312	TS	0.0	
10		0.5621	16.439	0.000	298	BB	4.3	
11		63.2602	16.910	0.000	22948	PB	4.8	
Totals:		101.2227		0.000	40271			

Figura B1. Cromatograma típico dos produtos da isomerização de n-heptano utilizando o catalisador 50Pt50Ni/HBEA com $180 \mu\text{mol}$ de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ no tempo 6,5 minutos de reação.

C – Cálculo das Atividades dos Catalisadores na Isomerização de n-heptano a Partir dos Dados Cromatográficos.

Para o cálculo da atividade em qualquer tempo de reação, era necessário primeiramente calcular a composição percentual molar do efluente gasoso do reator. Para o cálculo dessa composição utilizou-se a Equação A.

$$f_i = \frac{A_i \times M_i^{-1}}{\sum A_i \times M_i^{-1}} \quad (A)$$

onde:

f_i : fração molar do produto i (i pode ser qualquer substância listada nas Tabela 2.2 e 2.3 do Capítulo II, incluindo os produtos de craqueamento quando houver);

A_i : área do pico referente ao produto i (mássica);

M_i : massa molar do produto i ;

De posse dos dados da fração molar de cada produto, calculava-se a conversão global (% X_G) utilizando a Equação B:

$$\% X_G = \left(\sum f_i - f_{hexano} \right) \times 100 \quad (B)$$

Com o valor da conversão global, calculava-se a atividade (A):

$$A = \frac{\left(\frac{\% X_G \times F_{A0}}{100} \right)}{m_{cat}} \quad (C)$$

onde:

F_{A0} : vazão molar de alimentação do n-hexano ou n-heptano (mol.h^{-1});

m_{cat} : massa de catalisador (g);

D – Cálculo da Seletividade a Isomerização a Partir dos Dados Cromatográficos.

A seletividade ao produto i (S_i) é dada por:

$$S_i = \frac{f_i}{\% X_G} \quad (D)$$

A seletividade a isomerização (S_{iso}) é dada por:

$$S_{iso} = \frac{\sum f_{isômeros}}{\% X_G} \times 100 \quad (E)$$

em que $f_{isômeros}$ correspondia à fração molar dos isômeros presentes nos produtos de reação.

E – Cálculo da Estabilidade.

A estabilidade (E) é dada por:

$$E = A_{130}/A_0 \quad (F)$$

onde:

A_{130} : atividade do catalisador no tempo final de reação (130 min);

A_0 : atividade inicial do catalisador obtida por extrapolação da curva de atividade para $t = 0$;

F – Cálculo do Rendimento aos Isômeros Bi-ramificados.

O rendimento (R) é dado por:

$$R_{Bi} = \% X_G \times S_{Bi} \quad (G)$$

onde:

R_{Bi} : rendimento aos isômeros bi-ramificados;

X_G : conversão global;

S_{Bi} : seletividade aos isômeros bi-ramificados;

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Especificações e Metas para a Gasolina.....	1
Tabela 2.1. Aplicações industriais das zeólitas.....	6
Tabela 2.2. Produtos da isomerização do n-hexano e seus respectivos números de octanas (RON).....	19
Tabela 2.3. Produtos da isomerização do n-heptano e seus respectivos números de octanas (RON).....	19
Tabela 2.4. Atividade catalítica (A) e rendimento a isomerização (Y _{iso}) com catalisadores monometálicos de Pt e catalisadores bimetálicos PtPd/H-Beta e PtPd/HY na conversão de n-heptano.....	25
Tabela 2.5. Isomerização de n-heptano sobre catalisadores Pt suportado em zeólitas.....	26
Tabela 2.6. Diâmetro das partículas metálicas no catalisador 60Pt40Ni/HBEA obtidos pelo método de redução rápida.....	49
Tabela 3.1. Teores molares e mássicos dos catalisadores monometálicos de Pt preparados.....	51
Tabela 3.2. Teores molares e mássicos dos catalisadores monometálicos de Ni preparados.....	52
Tabela 3.3. Teores molares e mássicos dos catalisadores bimetálicos preparados com teor de metal total de 130 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$	52
Tabela 3.4. Teores molares e mássicos dos catalisadores bimetálicos preparados com teor de metal total de 180 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$	52
Tabela 3.5. Teores molares e mássicos dos catalisadores bimetálicos preparados com teor de metal total de 230 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$	53
Tabela 3.6. Teores molares e mássicos dos catalisadores bimetálicos preparados com teor de metal total de 280 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$	53
Tabela 3.7. Teores molares e mássicos dos catalisadores bimetálicos preparados com teor de metal total de 330 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$	53

Tabela 3.8. Procedimentos de calcinação estudados (T inicial = 25°C).....	56
Tabela 4.1. Resultados de atividade no tempo zero de reação (A_0) para diferentes procedimentos de calcinação.....	70
Tabela 4.2. Diâmetro das partículas metálicas nos catalisadores estudados. ..	101
Tabela 4.3. Quantidade de hidrogênio consumido durante a análise de RTP.....	114
Tabela A1. Tempos de retenção dos produtos de isomerização do n-hexano.....	123
Tabela A2. Tempos de retenção dos produtos de isomerização do n-heptano.....	123

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Desenho esquemático planar da rede de uma zeólita.....	5
Figura 2.2. Estrutura cristalina da zeólita Y.....	7
Figura 2.3. Estrutura polimorfa da zeólita BEA, e suas estruturas de construção.....	8
Figura 2.5. Efeito do pH na troca iônica competitiva com cátions metálicos na zeólita zeólita BEA.....	12
Figura 2.6 Atividade inicial de catalisadores 60Pt-40Ni/HBEA com dois teores de metal diferentes em função da temperatura e tempo de redução.....	16
Figura 2.7. Levantamento do número de publicações sobre isomerização de n-parafinas nas bases de periódicos “Science Direct Online”, “Web of Science” e “Scopus”	18
Figura 2.8. Esquema da isomerização sobre catalisadores bifuncionais.....	20
Figura 2.9. Desenho esquemático das etapas da isomerização para o n-hexano.....	21
Figura 2.10. Mecanismo bimolecular (a) e mecanismo convencional monomolecular (b) na isomerização do n-heptano a 2-metil-hexano em catalisadores bifuncionais.....	22
Figura 2.14. Efeito da temperatura de reação na isomerização de n-heptano: 0,5 % em massa Pt/HBEA21; W/F : 3,2 g.h.mol ⁻¹ ; razão molar H ₂ /C ₇ = 7,5.....	26
Figura 2.15.A. Efeito do tempo de contato (W/F) na isomerização de n-heptano.....	27
Figura 2.15.B. Razão da formação de produtos isomerizados e craqueados do n-heptano (I/C) e a razão de isômeros mono e multi-ramificados (M/D) em função do tempo de contato. As condições são idênticas para os dois gráficos: 0,5 % em massa Pt/HBEA21; temperatura de reação: 220°C; razão molar H ₂ /C ₇ = 7,5.....	27

Figura 2.16. Seletividade a produtos em função da conversão de n-heptano: 0,5 % em massa Pt/HBEA21; temperatura de reação: 220°C; razão molar $H_2/C_7 = 7,5$	27
Figura 2.17. Rota simplificada da transformação de n-heptano sobre catalisadores Pt/HBEA.....	28
Figura 2.18. Efeito do teor de platina na isomerização de n-heptano: 0,5 % em massa Pt/HBEA21; W/F : $3,2 \text{ g.h.mol}^{-1}$; temperatura de reação = 230°C, razão molar $H_2/C_7 = 7,5$	29
Figura 2.19. Variação da seletividade a isomerização com relação ao tempo de reação para os catalisadores Pt/NB (♦) e Pt/FB (□) na presença de 200 ppm de enxofre.....	30
Figura 2.20. Rendimento a isômeros mono-ramificados, multi-ramificados e produtos de craqueamento no catalisador Pt/H-BEA(13) na conversão de n-heptano a 210°C e o aparente caminho da reação proposto pelos autores.....	31
Figura 2.21. Perfis de RTP para os catalisadores: (a) NiBETA, (b) 0.25Pt0.75NiBETA, (c) 0.50Pt0.50NiBETA, (d) 0.75Pt0.25NiBETA, (e) PtBETA e (f) uma mistura física entre PtBETA e NiBETA.....	34
Figura 2.22. Atividade inicial (A_0) dos catalisadores mono e bimetalicos, com teores de metal total de 30, 130 e $180 \cdot 10^{-6} \text{ atg de Me.g}^{-1}_{\text{cat}}$, em função do teor de Pt.	37
Figura 2.23. Atividade inicial dos catalisadores bimetalicos Pt-Ni/HUSY na isomerização de n-hexano.....	39
Figura 2.24. Seletividade aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e proporção de Pt no sólido.....	40
Figura 2.25. Estabilidade dos catalisadores em função dos cátions totais e proporção de Pt no sólido.....	40
Figura 2.26. Rendimento aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e proporção de Pt no sólido, no tempo zero de reação.....	41

Figura 2.27. Atividade inicial dos catalisadores bimetálicos Pt-Ni/HUSY na isomerização de n-hexano.....	42
Figura 2.28. Consumo de H ₂ do catalisador 50Pt50Ni/HUSY com 130 μmol Me.g _{cat} ⁻¹ em função da temperatura final de redução.....	43
Figura 2.29. Atividade inicial dos catalisadores Pt-Ni suportados nas zeólitas HBEA e HUSY em função do teor de platina.....	44
Figura 2.30. Seletividade inicial dos catalisadores Pt-Ni suportados nas zeólitas HBEA e HUSY em função do teor de platina.....	45
Figura 2.31. Micrografia da amostra (1,8Pt+1,2Ni) HY11 e análise por EDX das partículas A e B.....	47
Figura 2.32. Micrografia da amostra 50Pt50Ni/HUSY reduzida com o método de redução tradicional e análise por EDS da partícula.....	47
Figura 2.33. Micrografias da amostra 50Pt50Ni/HUSY reduzidas com o método de redução rápida e análises por EDS das partículas em diferentes temperaturas de redução, A: 350°C, B: 450°C e C: 500°C.....	48
Figura 2.34. Micrografias da amostra 60Pt40Ni/HBEA com 180μmol Me.g _{cat} ⁻¹ reduzidas com o método de redução rápida a 450°C.....	49
Figura 2.35. Micrografias da zeólita BEA, A: MEV e B: HRMET.....	50
Figura 3.1. Processos de calcinação estudados.....	57
Figura 3.2. Representação Gráfica do Processo de Redução Rápida.....	58
Figura 3.3. Desenho esquemático do sistema catalítico usado na isomerização de n-hexano.....	60
Figura 3.4. Cápsula Bin (molde de plástico) para a fixação do catalisador na resina.....	63
Figura 3.5. Cápsula Bin e catalisador fixado em resina.....	63
Figura 3.6. Catalisador 50Pt50Ni/HBEA com 330 μmol Me.g _{cat} ⁻¹ fixado em resina.....	63
Figura 3.7. Esquema do reator de quartzo empregado para os ensaios de RTP.....	65

Figura 4.1. Atividade do catalisador 50Pt50Ni/HUSY com teor total de metal no sólido de $130\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ durante 130 minutos de reação (catalisador C2).	69
Figura 4.2. Desenho esquemático do processo de calcinação rápida com a calcinação tradicional.....	71
Figura 4.3. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos suportados na zeólita HBEA com teor total de metal no sólido de $130\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ total durante 130 minutos de reação.....	72
Figura 4.4. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos suportados na zeólita HBEA com teor total de metal no sólido de $180\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ total durante 130 minutos de reação.....	73
Figura 4.5. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos suportados na zeólita HBEA com teor total de metal no sólido de $230\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ total durante 130 minutos de reação.....	73
Figura 4.6. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos suportados na zeólita HBEA com teor total de metal no sólido de $280\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ total durante 130 minutos de reação.....	74
Figura 4.7. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos suportados na zeólita HBEA com teor total de metal no sólido de $330\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ total durante 130 minutos de reação.....	74
Figura 4.8. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos suportados na zeólita HUSY com teor total de metal no sólido de $130\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ total durante 130 minutos de reação.....	75
Figura 4.10. Atividade no tempo zero de reação (A_0) dos catalisadores monometálicos e bimetálicos Pt-Ni/HBEA na isomerização de n-heptano.....	76
Figura 4.11. Atividade no tempo zero de reação (A_0) dos catalisadores monometálicos e bimetálicos Pt-Ni/HUSY na isomerização de n-heptano.....	78
Figura 4.12. Comparação das atividades inicial dos catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportados nas zeólitas HBEA e HUSY na isomerização de n-heptano.....	79

- Figura 4.13. Atividade no tempo zero de reação dos catalisadores mais ativos suportados na zeólita HBEA (50Pt-50Ni/HBEA) em função do teor total de metal no catalisador na isomerização de n-heptano.....80
- Figura 4.14. Seletividade aos produtos mono-ramificados em função do teor total de cátions e proporção de Pt na zeólita HBEA, no tempo zero de reação.....81
- Figura 4.15. Seletividade aos produtos mono-ramificados em função do teor total de cátions e proporção de Pt na zeólita HUSY, no tempo zero de reação.....81
- Figura 4.16. Seletividade aos produtos bi-ramificados em função do teor total de cátions e proporção de Pt na zeólita HBEA, no tempo zero de reação.....82
- Figura 4.17. Seletividade aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e proporção de Pt na zeólita HUSY, no tempo zero de reação.....83
- Figura 4.18. Comparação das seletividades aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e proporção de Pt nas zeólitas HBEA e HUSY, no tempo zero de reação.....83
- Figura 4.19. Atividade dos catalisadores em duas temperaturas diferentes de reação em função dos cátions totais e proporção de Pt na zeólita HBEA, no tempo zero de reação.....84
- Figura 4.20. Seletividade à isomerização dos catalisadores em duas temperaturas diferentes de reação em função dos cátions totais e proporção de Pt na zeólita HBEA, no tempo zero de reação.....85
- Figura 4.21. Atividade dos catalisadores usando n-hexano e n-heptano como reagentes da isomerização em função dos cátions totais e proporção de Pt na zeólita HBEA, no tempo zero de reação.....87
- Figura 4.22. Conversão, Seletividade e Rendimento à isomerização em função do tempo de contato (w/F_0) de n-hexano utilizando o catalisador

50Pt50Ni/HBEA com 180 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, no tempo zero de reação. T = 230 °C.....	88
Figura 4.23. Seletividade a produtos formados na isomerização de n-hexano utilizando o catalisador 50Pt50Ni/HBEA com 180 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ em função do tempo de contato (w/F_0), no tempo zero de reação. T = 230 °C.....	89
Figura 4.24. Razão entre os isômeros bi e mono-ramificados formados na isomerização de n-hexano utilizando o catalisador 50Pt50Ni/HBEA com 180 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ em função do tempo de contato (w/F_0), no tempo zero de reação.....	90
Figura 4.25. Conversão, Seletividade e Rendimento à Isomerização em função do tempo de contato (w/F_0) de n-heptano utilizando o catalisador 50Pt50Ni/HBEA com 180 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, no tempo zero de reação. T = 200 °C.....	91
Figura 4.26. Seletividade a produtos formados na reação com o n-heptano, utilizando o catalisador 50Pt50Ni/HBEA com 180 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ em função do tempo de contato (w/F), no tempo zero de reação. T = 200 °C.....	92
Figura 4.27. Razão entre os isômeros bi e mono-ramificados formados na isomerização de n-heptano utilizando o catalisador 50Pt50Ni/HBEA com 180 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ em função do tempo de contato (w/F_0), no tempo zero de reação.	93
Figura 4.28. Seletividade a produtos formados na isomerização de 2-metil-hexano utilizando o catalisador 50Pt50Ni/HBEA com 180 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ em função do tempo de reação.....	94
Figura 4.29. Mecanismo monomolecular proposto para a isomerização do 2-metil-hexano à 2,2-dimetil-pentano.....	95
Figura 4.30. Micrografia e EDX da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de 130 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$	96
Figura 4.31. Micrografia e EDX da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de 180 μmol de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$	97

Figura 4.32. Micrografia e EDX da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de 330 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$	98
Figura 4.33. Micrografia e EDX da amostra 50Pt50Ni/HUSY com teor total de metal no sólido de 230 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$	99
Figura 4.34. Micrografia da amostra 100Pt0Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de 180 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ (a), EDX relativo à Região A (b) e EDX relativo à Região B (c).....	100
Figura 4.35. Distribuição de diâmetro de partículas para os catalisadores 50Pt50Ni/HBEA com diferentes teores de metal total (a,b,c) e para o catalisador 50Pt50Ni/HUSY com teor de metal total de 230 $\mu\text{mol Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ (d).....	103
Figura 4.36. Micrografia e EDX obtida por MEV da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de 330 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ preparada por microtomia.....	105
Figura 4.37. Micrografia e EDX obtida por MEV na Região A (Figura 4.36) da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de 330 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ preparada por microtomia.....	106
Figura 4.38. Micrografia e EDX obtida por MEV na Região B (Figura 4.36) da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de 330 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ preparada por microtomia.....	107
Figura 4.39. Mapeamento químico realizado na micrografia da Figura 4.36 obtida por MEV da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de 330 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ preparada por microtomia. A: MEV, B: Pt e C: Ni.....	108
Figura 4.40. Mapeamento químico realizado na micrografia da Figura 4.37 obtida por MEV da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido de 330 $\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ preparada por microtomia. A: MEV, B: Pt, C: Ni.....	108
Figura 4.41. Mapeamento químico realizado na micrografia da Figura 4.38 obtida por MEV da amostra 50Pt50Ni/HBEA com teor total de metal no sólido	

de $330\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ preparada por microtomia. A: MEV, B: Pt, C: Ni.....	109
Figura 4.42. Hidrogênio quimissorvido em função do teor de metal total. Amostras formadas por 50% molar de Pt e Ni.....	110
Figura 4.43. Estimativa da dispersão metálica em função do teor de metal total. Amostras formadas por 50% molar de Pt e Ni.....	110
Figura 4.44. Perfis de RTP de catalisadores monometálicos (100Pt0Ni [a] e 0Pt100Ni [c]) e bimetálico (50Pt50Ni [b]) suportados na zeólita HBEA, com teor de metal total no sólido de $180\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$	111
Figura 4.45. Perfis de RTP de catalisadores bimetálicos de 50Pt50Ni/HBEA previamente reduzidos “in situ”, com teores molares no sólido de 30 (a), 80 (b), 130 (c), 180 (d), 230 (e), 280 (f) e $330\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ (g).....	113
Figura 4.46. Perfis de RTP de catalisadores bimetálicos de 50Pt50Ni/HBEA, com teores molares no sólido de 30 (a), 80 (b), 130 (c), 180 (d), 230 (e), 280 (f) e $330\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ (g)	113
Figura B1. Cromatograma típico dos produtos da isomerização de n-heptano utilizando o catalisador 50Pt50Ni/HBEA com $180\mu\text{mol de Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ no tempo 6,5 minutos de reação.....	124