

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

***INFLUÊNCIA DO TEOR METÁLICO NA ISOMERIZAÇÃO DO n-HEXANO***  
***SOBRE Ni-Pt / HUSY***

**CARLOS MINORU NASCIMENTO YOSHIOKA**

**São Carlos – SP**

**2003**

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

***INFLUÊNCIA DO TEOR METÁLICO NA ISOMERIZAÇÃO DO n-HEXANO***  
***SOBRE Ni-Pt / HUSY***

**Carlos Minoru Nascimento Yoshioka**

**Prof. Dr. Dilson Cardoso, orientador**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

**São Carlos – SP**

**2003**

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

Y65it

Yoshioka, Carlos Minoru Nascimento.

Influência do teor metálico na isomerização do *n*-hexano sobre Ni-Pt/HUSY / Carlos Minoru Nascimento Yoshioka. -- São Carlos : UFSCar, 2003.

97 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2003.

1. Catálise. 2. Platina. 3. Níquel. 4. Zeolitos. 5. Isomerização. I. Título.

CDD: 660.2995 (20<sup>a</sup>)

Agradeço a **Deus** o coração do amigo,  
Que em dolorosas horas de perigo,  
Nunca fugiu e nunca me enganou.

Eu agradeço a **Deus** a faculdade  
de pensar, de querer, de ter vontade,  
de não ser nada, mas de ser quem sou.

Aos meus pais, **Minoru e Dulce**, pelo amor  
incondicional e pelo apoio constante, pois sem  
eles não teria conseguido vencer mais essa  
etapa de minha vida.

A minha irmã, avós e tios, pelo carinho e  
apoio.

A tarefa de trabalhar com entusiasmo, na companhia de pessoas agradáveis, e acima de tudo competentes, possibilitou a concretização desta Dissertação. Essa, portanto, reflete o companheirismo e a amizade estabelecida por todos que foram envolvidos direta ou indiretamente neste trabalho e que, além disso, foram de extrema importância em minha formação científica.

Portanto, agradeço principalmente, aos meus pais **Minoru** e **Dulce**, pela pessoa que sou hoje, pois sei que sem o amor, a dedicação, o esforço e a confiança deles, não teria chegado até aqui. Também sou grata a minha **irmã**, pela sua obstinação, coragem e carinho constante e a todos os meus familiares (avós, tios e primos), que mesmo estando distantes, geograficamente, sempre me apoiaram e me incentivaram em todos os momentos de minha vida.

Também meu grande reconhecimento por aquele que me deu a oportunidade de chegar até aqui... meu orientador, professor **Dilson Cardoso**. Pelo seu sorriso, empatia e estímulos constantes, meu sincero muito obrigado. Sua competência, inteligência, profissionalismo e caráter fizeram-me acreditar que era possível seguir em frente, mesmo quando as adversidades da vida nos desencorajam e nos enfraquecem. Graças a Deus tive a sorte de tê-lo em meu caminho, orientando-me, lutando comigo para conseguirmos nossos objetivos, participando sempre. À você, minha eterna amizade e reconhecimento. Torço para que o vínculo que construímos permaneça no futuro, pois não poderia ter tido melhor orientador.

Agradeço a todos os professores do grupo de catálise, pela seriedade ao avaliar este trabalho e pelos seus valiosos comentários, pertinentes observações e críticas, que em muito contribuíram para o aprimoramento desta dissertação.

Em especial, meu agradecimento à amiga **Romilda Fernandez**, pelo apreço e estímulo, pela participação e torcida, fosse nos momentos fáceis ou difíceis, e que sempre me encorajou com palavras de força e incentivo.

Aos amigos **Eliezer Gomes, Sarah Rios e Ana Beatriz**, pela ajuda na realização dos trabalhos, pela amizade, apoio e companheirismo e por sempre se mostrarem acessíveis em ajudar-me, por meio da experiência de cada um, em todo o decorrer deste trabalho.

Aos meus colegas **Maura Jordão, Dárley Carrijo e Frederico Kobayashi**, pelo companheirismo e ajuda no entendimento do tema de pesquisa.

Aos meus amigos do Laboratório de Catálise: **Ana, André, Benecildo, Joelmir, José Augusto, Leandro Martins, Lilian, Natália, Sânia, Yuri**.

Aos técnicos **Rômulo e Espanhol**, pela ajuda concedida nos trabalhos de laboratório, e ao técnico **Ademir** pela confecção dos reatores.

A todos os meus amigos, funcionários e técnicos do DEQ/UFSCar.

Aos companheiros de república, **Edilson Espessoto, André Bonifácio, João Soares, Alexandre Campos e Diener Volpin**, que me apoiaram e compartilharam todas as minhas experiências.

A toda "**Família DEQ/UFSCar**", pelo apoio, pelos momentos de descontração, pelo carinho e amizade fornecidos a mim em todo este tempo de convivência.

À Universidade Federal de São Carlos e ao LabCat.

Ao CNPq / PRONEX pelo auxílio financeiro.

## SUMÁRIO

<i>Breve Currículo do Autor</i> .....	<i>iii</i>
<i>Publicações Decorrentes do Trabalho</i> .....	<i>iv</i>
<b>RESUMO</b> .....	<i>vi</i>
<b>ABSTRACT</b> .....	<i>viii</i>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>4</b>
2.1. Zeólita .....	4
2.2. Zeólita Y .....	6
2.3. Mecanismo de Isomerização das n-Parafinas sobre Catalisadores Bifuncionais .....	10
2.4. Preparação de Catalisadores por Troca Iônica .....	12
2.5. Troca Iônica Competitiva.....	14
2.6. O Processo de Calcinação .....	16
2.7. Redução dos Íons Metálicos .....	20
2.8. Sistemas de Catalisadores Bifuncionais e Bimetálicos.....	21
2.9. Sistema Ni-Pt/HUSY .....	25
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>36</b>
3.1. Preparação dos Catalisadores.....	36
3.1.1. Escolha dos Teores Metálicos.....	36
3.1.2. Síntese do Complexo de Níquel.....	37
3.1.3. Obtenção da Zeólita USY na Forma Amoniacal.....	38
3.1.4. Troca Iônica dos Complexos Metálicos com a Zeólita NH <sub>4</sub> USY .....	39

---

3.1.4.1. Catalisadores Monometálicos .....	39
3.1.4.2. Catalisadores Bimetálicos .....	40
3.1.5. Processo de Calcinação .....	40
3.2. Condições para Caracterização das Amostras.....	41
3.2.1. Condições para Redução a Temperatura Programada (RTP) .....	41
3.3. Condições para Avaliação Catalítica .....	44
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>49</b>
4.1. Preparação dos Catalisadores.....	49
4.1.1. Eficiência de Troca Iônica .....	49
4.1.2. Caracterização das Amostras .....	55
4.2. Redução a Temperatura Programada (RTP). .....	58
4.3. Avaliação Catalítica: Isomerização do n-hexano .....	64
4.3.1. Determinação da Atividade Catalítica e da seletividade dos Catalisadores .....	64
4.3.1.1. Atividade.....	64
4.3.1.2. Seletividade dos Catalisadores Ni-Pt/HUSY .....	71
4.3.2. Estabilidade dos Catalisadores Ni-Pt/HUSY .....	75
4.3.3. Rendimento a Bi-ramificados .....	76
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>78</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....</b>	<b>81</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>83</b>
<i>Lista de Figuras.....</i>	<i>88</i>
<i>Lista de Tabelas.....</i>	<i>91</i>
<i>Anexos .....</i>	<i>93</i>

### **Breve Currículo do Autor**

Carlos Minoru Nascimento Yoshioka nasceu na cidade de Belém, estado do Pará, no dia 22 de dezembro de 1976.

Em 1996 ingressou no curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (UFPA).

Durante o período em que foi aluno de graduação participou de trabalhos de iniciação científica como bolsista do Programa Iniciação a Pesquisa PIPES/UFPA, no período de Janeiro a Julho de 1998, desenvolvendo atividades junto ao Projeto de Pesquisa intitulado: “Química de Componentes Inorgânicos”. Sob a orientação da Prof<sup>a</sup>. Maria de Fátima Reymão Moreira.

Após um período de 5 anos concluiu o curso de graduação obtendo o título de Engenheiro Químico com colação de grau em Abril de 2001.

Em Março de 2002 ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, onde desenvolveu seu trabalho de mestrado junto à Área de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise. Em Agosto de 2003 foi submetido e aprovado no Exame de Defesa de Dissertação de Mestrado para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise com o trabalho intitulado “INFLUÊNCIA DO TEOR METÁLICO NA ISOMERIZAÇÃO DO n-HEXANO SOBRE Ni-Pt / HUSY”.

## **Trabalhos Científicos Produzidos Durante A Realização da Pesquisa**

### **Publicação em Congresso Internacional**

YOSHIOKA, C. M. N., CARDOSO, D., *“Influência do Teor Metálico na Isomerização do n-Hexano sobre Catalisadores Ni-Pt / HUSY”*. XIII Congresso Argentino de Catálise - JAC 2003 e 2º Congresso de Catálise do Mercosul – 2º MercoCat, Córdoba - Argentina, 22-24/10/2003.

### **Publicação em Congressos Nacionais**

YOSHIOKA, C. M. N., CARDOSO, D., *“Isomerização do n-Hexano sobre Catalisadores Bimetálicos Ni-Pt / HUSY: Influência do teor Metálico”*. 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis - RJ, p. 437, 16-19/09/2003.

YOSHIOKA, C. M. N., CARDOSO, D., *“Isomerização do n-Hexano Utilizando Catalisadores Bimetálicos Ni-Pt / HUSY: Proporção Atômica Metálica Constante”*. V Encontro Regional de Catálise SP / PR, Maringá - PR, p. 54, 12-13/12/2002.

YOSHIOKA, C. M. N., CARDOSO, D., *“Preparação e Propriedades do Catalisador Ni-Pt/HUSY”*. Anais de Resumos do IV Encontro Norte-Nordeste de Catálise, Campina Grande - PB, p. 21, 06-08/11/2002.

### **Apresentação em Congresso Nacional**

YOSHIOKA, C. M. N., CARDOSO, D., *“Aumento da Octagem de Combustíveis, por Isomerização de n-Parafinas”*. I Encontro Brasileiro sobre Tecnologia na Indústria Química, São Paulo - SP, 01-03/10/2003.

YOSHIOKA, C. M. N., CARDOSO, D., “*Isomerização do n-Hexano Utilizando Catalisadores Bimetálicos Ni-Pt / HUSY: Proporção Atômica Metálica Constante*”. II Congresso de Pós-Graduação da UFSCar, São Carlos - SP, 02-04/09/2003.

## RESUMO

A isomerização de alcanos lineares tem despertado grande interesse na indústria de refino de petróleo com o propósito de transformar as *n*-parafinas (particularmente as com 6 e 7 átomos de carbono), em iso-parafinas, visto que estas últimas possuem alto índice de octanagem, melhorando assim a eficiência dos motores automotivos. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura envolvem o emprego de catalisadores bifuncionais, que possuem sítios ácidos e sítios hidrogenantes/desidrogenantes.

A maior parte dos estudos com os catalisadores bimetálicos foi realizado a teor mássico constante, o que pode levar a interpretações equivocadas, em função de que, no caso do par Pt-Ni, massa molar de ambos metais é muito diferente (195,09 versus 58,71, respectivamente).

Assim sendo, o objetivo deste trabalho é verificar a influência da Pt na redução e nas propriedades de catalisadores formados por Ni<sup>+2</sup> suportados na zeólita HUSY comparando, no entanto, catalisadores que contenham um teor atômico constante de metais.

Nesse trabalho foram preparados catalisadores bifuncionais monometálicos usando Ni ou Pt suportados na zeólita HUSY, e bimetálicos contendo diferentes proporções de Ni-Pt. A adição dos metais no sólido foi realizada por troca iônica competitiva, utilizando soluções de [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> e [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. Três séries de catalisadores foram preparadas: a primeira com a quantidade total de átomos de  $30 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub>, a segunda com  $130 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub> e a terceira com  $180 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub>. Os catalisadores foram caracterizados por RTP (redução a temperatura programada) e submetidos à

avaliação catalítica na isomerização do n-hexano a 250°C e 1 atm utilizando uma relação molar  $H_2/C_6 = 9$ .

Nos resultados de RTP, verificou-se uma maior redutibilidade dos cátions  $Ni^{+2}$  quando este está na presença da Pt, evidenciado pelo deslocamento do pico de redução nos catalisadores monometálicos frente aos bimetálicos. É possível observar, também, que há uma diminuição das temperaturas de redução com o aumento de Pt, indicando uma menor interação desse metal com o suporte.

Na reação de isomerização, observou-se uma rápida desativação para os catalisadores contendo somente Ni. Os catalisadores bimetálicos, quando comparados com os catalisadores de Ni, apresentam uma menor desativação e uma maior atividade final durante 6 h de reação. Os catalisadores contendo somente Pt, comparados aos catalisadores contendo somente Ni, apresentam maior atividade e desativação mínima.

Comparando-se os catalisadores bimetálicos com os monometálicos, observou-se que catalisadores bimetálicos com mais do que 70% de Ni ( $9 \times 10^{-6}$  atg de Ni) são mais ativos que os monometálicos (somente Pt ou Ni).

Avaliando-se a atividade em função do teor de Pt, observa-se que a atividade passa por um máximo com aproximadamente 40% de Pt. Acima deste teor, um acréscimo de Pt leva à diminuição da atividade catalítica inicial.

**ABSTRACT**

The isomerization of linear alkanes has arisen great interest in the industry of refining of oil with the intention to transform *n*-paraffins (particularly with 6 and 7 carbon atoms), in iso-paraffins, since these last ones possess high index of octane number, thus improving the efficiency of the automotive engines. The great part of literature works involves the job of bifunctional catalysts that possess acid sites and hydrogenation/deshydrogenation sites.

Most of the studies with the bimetallic catalysts was carried through the constant mass, what it can take the make a mistake interpretation, in function of that, in the case of the pair Pt-Ni, the atomic weight of both metals is very different (195,09 versus 58,71).

Thus being, the objective of this work is to verify the influence of the Pt in the reduction and the properties of catalysts formed for Ni<sup>+2</sup> supported in zeolite HUSY comparing, however, catalysts that contain a constant atomic metal.

In this work, monometallic bifunctional catalysts had been prepared using supported Ni or Pt in zeolite HUSY, and bimetallic contain different ratios of Ni-Pt. The addition of metals in the solid were carried through competitive ion exchange, using solutions of [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> and [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. Three series of catalysts had been prepared: first with the total amount of atoms of 30.10<sup>-6</sup> atg Me/gcat, second with 130.10<sup>-6</sup> atg Me/gcat and third with 180.10<sup>-6</sup> atg Me/gcat. The catalysts had been characterized by RTP (reduction temperature programmed) and submitted to the catalytic evaluation in the isomerization of the *n*-hexane 250°C and 1 atm in an atmosphere containing a ratio H<sub>2</sub>/C<sub>6</sub> = 9.

In the RTP results, a larger reducibility of cations  $Ni^{+2}$  was verified when in presence of Pt, evidenced for the displacement of the peak of reduction in the monometallic catalysts front to the bimetallic. It is possible to observed also, that it has a reduction of the temperatures of reduction with the increase of Pt, indicating a lesser interaction of this metal with the support.

In the isomerization reaction, a fast deactivation for the catalysts was observed only contends Ni. The bimetallic catalysts, when compared with the catalysts of Ni, they present a lower deactivation and a great final activity during 6 h reaction. The catalysts which have only Pt, compared to those catalysts which have only Ni, presented greater activity and minimal deactivation.

Comparing the bimetallic catalysts with the monometallic, it was observed that catalytic bimetallic with more of 70% of Ni ( $9.10 \cdot 10^{-6}$  atg of Ni) they are more active than the monometallic ones (only Pt or Ni).

Evaluating its activity in function of the content of Pt, it is observed a maximum for lower content of Pt. Above of this content, an addition of Pt leads to the reduction of the initial catalytic activity.

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUÇÃO

A isomerização de alcanos lineares tem despertado recentemente grande interesse na indústria de refino de petróleo, devido às mudanças na legislação ambiental imposta por muitos países, que suspenderam o uso de chumbo tetraetila e a redução de compostos aromáticos na gasolina, com vistas à proteção ambiental.

Além disso, esta reação fornece produtos intermediários para a síntese de compostos oxigenados, transformam as n-parafinas, que possuem baixo índice de octanagem, provenientes da reforma ou destilação, em iso-parafinas, com elevado índice de octanagem [1].

Os catalisadores mais utilizados nas indústrias de refino de petróleo, para a isomerização de alcanos lineares, são os denominados bifuncionais, que são formados a base de platina suportada em alumina com propriedades ácidas, como a alumina clorada ou fluorada. Por outro lado, estudos mostraram que o suporte dos catalisadores contendo platina vem sendo atualmente substituído por zeólitas, devido a sua maior densidade de sítios ácidos, maior concentração de reagentes em torno dos sítios ativos devido à condensação capilar nos poros da zeólita e maior resistência ao envenenamento por enxofre e água [1].

A fim de viabilizar a isomerização em um nível industrial, esta é realizada sobre catalisadores sólidos contendo sítios desidrogenantes e sítios ácidos (catalisadores bifuncionais), tais como catalisadores contendo metais suportados

em sólidos amorfos, a base de sílica ou alumina. Entretanto, tem se verificado que a substituição dos suportes amorfos por materiais cristalinos, como as zeólitas, agregam vantagens interessantes aos catalisadores, tais como maior atividade durante a reação e melhor seletividade. Zeólitas contendo íons de metais de transição são muito estudadas devido as suas propriedades de adsorção e catálise. Tais íons, introduzidos na zeólita por troca iônica, podem ocupar sítios específicos após passarem pelos tratamentos térmico e redutor. O conhecimento de como a coordenação e a estrutura eletrônica dos metais de transição são estabelecidas, é importante para a investigação do potencial catalítico de tais materiais.

Conforme resultados obtidos neste Laboratório, a inserção de um segundo metal no sólido zeolítico (formando catalisadores bimetálicos) acarreta expressivos acréscimos à atividade dos catalisadores e seletividade à formação de isômeros ramificados. Para identificar as modificações causadas pela inserção de um segundo metal nas propriedades desses sólidos, são usadas técnicas de caracterização que permitem relacionar, direta ou indiretamente, as mudanças dessas propriedades aos desempenhos desses catalisadores. Uma técnica muito utilizada para caracterizar catalisadores contendo metais de transição é a redução a temperatura programada (RTP).

Segundo Figueiredo e Ribeiro [2], a redutibilidade do cátion na zeólita depende fundamentalmente do seu potencial de redução e de sua interação com a zeólita. A partir dos perfis de RTP torna-se possível inferir sobre os diferentes graus de redução dos íons metálicos e suas localizações nas cavidades zeolíticas.

Nesse sentido, foi observado que, em catalisadores Ni-Pt suportados em zeólita HY, os íons localizados nas grandes cavidades se reduzem mais facilmente

que os localizados nas pequenas cavidades dessa zeólita [1]. Além disso, ocorre uma maior redutibilidade do Ni na presença da Pt, o que é evidenciado pelo deslocamento dos picos de redução para temperaturas menores.

A maior parte dos estudos com os catalisadores bimetálicos foi realizado a teor mássico constante, o que pode mascarar os resultados, em função de que, no caso do par Pt-Ni, o massa molar de ambos metais é muito diferente (195,09 versus 58,71).

Visando dar uma continuidade em nossos prévios trabalhos [1,3] e também no interesse em estudar os sistemas bimetálicos, foram preparados catalisadores bifuncionais monometálicos a partir dos metais Ni e Pt, e catalisadores bifuncionais bimetálicos Ni-Pt, suportados na zeólita HUSY para verificar a influência da Pt na redução e nas propriedades de catalisadores formados por Ni<sup>+2</sup> suportados nesta zeólita comparando, no entanto, catalisadores que contenham um teor atômico constante de metais.

As amostras, após o processo de troca iônica para a dispersão dos metais foram caracterizadas por Análise Química e Redução a Temperatura Programada (RTP) e esses catalisadores foram testados na reação de isomerização do n-hexano.

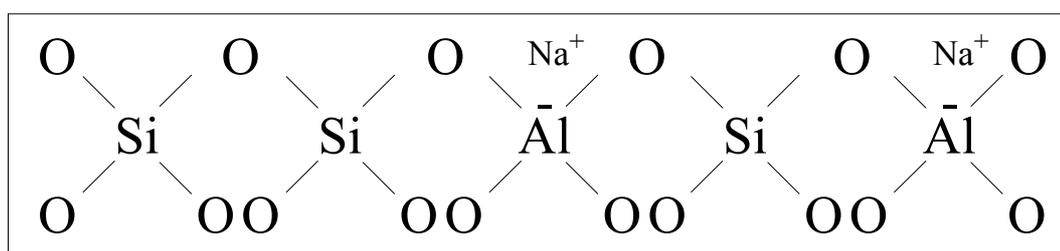
## CAPÍTULO II

### 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 2.1. Zeólita

A primeira peneira molecular conhecida, com estrutura ordenada, estilbita foi descrita por Crönsted em 1756 [1], dando lugar a uma nova classe de materiais, as zeólitas.

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos constituídos pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo  $TO_4$ , em que T representa átomos de silício ou alumínio, unidos entre si por átomos de oxigênio comuns (Figura 2.1). A combinação desses tetraedros gera espaços vazios (canais e cavidades), onde o acesso ao seu interior é realizado através de aberturas ou poros. Os tetraedros de silício são eletricamente neutros, enquanto que os tetraedros de alumínio possuem uma carga resultante negativa; esta é balanceada por cátions extra-estruturais denominados cátions de compensação [1].



**Figura 2.1.** Figura esquemática planar da rede de uma zeólita

As zeólitas apresentam uma superfície interna extremamente grande em relação a sua superfície externa. A microporosidade é aberta e permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio que as rodeia. Uma vez que o diâmetro dos poros é bem determinado, o processo de transferência de

matéria está limitado às moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um certo valor crítico, o qual varia de uma zeólita para outra. É justamente esta característica que confere às zeólitas o papel de atuarem como verdadeiras peneiras moleculares [1].

Uma forma usual de se classificar as zeólitas leva em consideração a dimensão cristalográfica principal dos poros, a qual é determinada pelo número de átomos de oxigênio que formam os anéis através dos quais se penetra ao espaço intracristalino. A tabela 2.1 apresenta alguns exemplos.

**Tabela 2.1.** Classificação das zeólitas quanto ao tamanho dos poros e número de átomos de oxigênio [4].

Classificação	Átomos de O no anel	Diâmetro do poro (Å)	Exemplos
Zeólitas de microporo extragrande	18	$d > 12$	MCM-9, VPI- 5, MCM-41
Zeólitas de microporo grande	12	$6 < d < 9$	Y, $\beta$ , $\Omega$ , MOR, OFF
Zeólitas de microporo médio	10	$5 < d < 6$	ZSM-5, ZSM- 11
Zeólitas de microporo pequeno	8	$3 < d < 5$	Erionita, A

Em virtude da mobilidade e acessibilidade dos cátions de compensação, as zeólitas podem participar de troca iônica, e assim gerar sítios ativos dentro dos canais e cavidades [4]. Este fato combinado à capacidade de adsorver grandes quantidades de hidrocarbonetos produz uma espécie única de catalisador, que por si só pode ser considerada como um microrreator catalítico [5].

A fórmula estrutural de uma zeólita baseia-se na unidade de cela unitária, a menor unidade da estrutura, cuja fórmula química em base molar pode escrever-se como:



sendo que:

M = Um cátion de valência n;

w = o número de moléculas de água;

x, y = o número de tetraedros de Al e Si, respectivamente, cuja soma indica o número total de tetraedros por cela unitária.

## 2.2. Zeólita Y

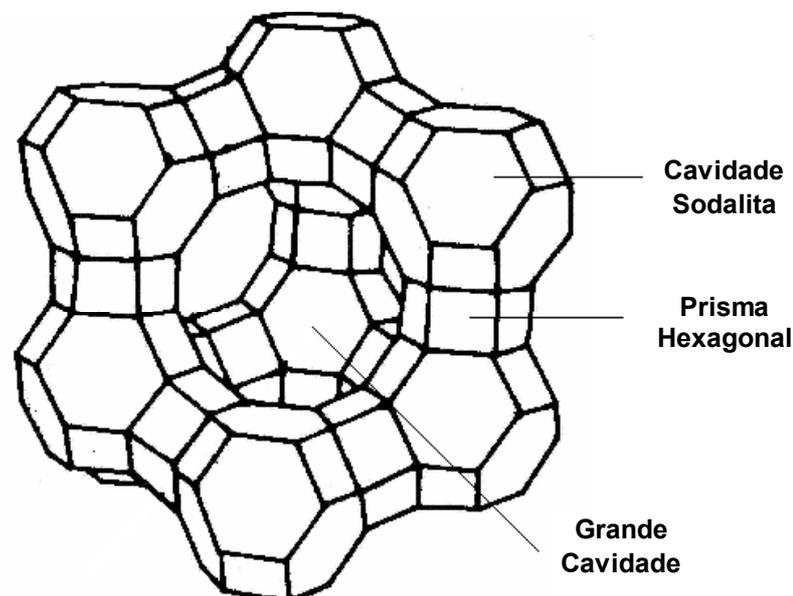
A zeólita Y (Figura 2.2), que pertence à família Faujasita, possui um sistema tridimensional cúbico. Esta zeólita apresenta um parâmetro de cela unitária que pode variar entre 24,18 e 25,00 Å quando a mesma está na forma sódica e hidratada, dependendo da razão Si/Al [6].

A cela unitária apresenta 192 tetraedros  $TO_4$  (T= Si ou Al) e o número de átomos de alumínio ( $N_{Al}$ ) por cela unitária está relacionado com a razão Si/Al (R), dado pela equação:

$$N_{Al} = 192 / (1 + R)$$

A rede cristalina consiste em um arranjo espacial formado pela união de dois tipos de poliedros:

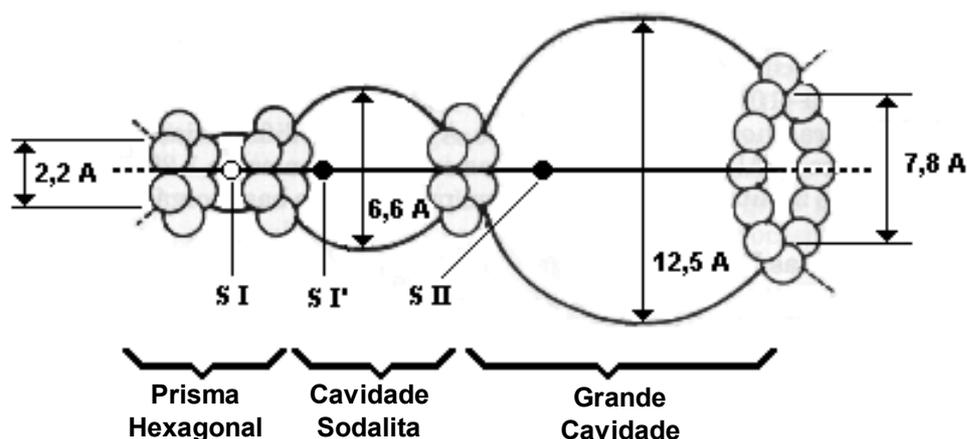
- Prismas hexagonais formados pela união de anéis duplos de seis tetraedros ( $D_6R$  ou  $C_6-C_6$ );
- Um octaedro truncado formado pela combinação de 24 tetraedros, conhecido como cavidade  $\beta$  ou sodalita.



**Figura 2.2.** Estrutura cristalina da zeólita Y.

A união dos prismas hexagonais  $C_6-C_6$  com quatro das faces hexagonais da cavidade sodalita forma um poliedro dentro do qual se encerra uma grande cavidade, a supercavidade  $\alpha$ . Esta grande cavidade possui diâmetro interno de 12,5 Å e está conectada ao sistema interno de canais da estrutura da zeólita Y por aberturas constituídas de anéis de 12 átomos de oxigênio, de diâmetro de 7,8 Å. Além deste sistema de canais, formado pela união das supercavidades  $\alpha$ , existe um segundo sistema de canais formado pela conexão alternada de cavidades

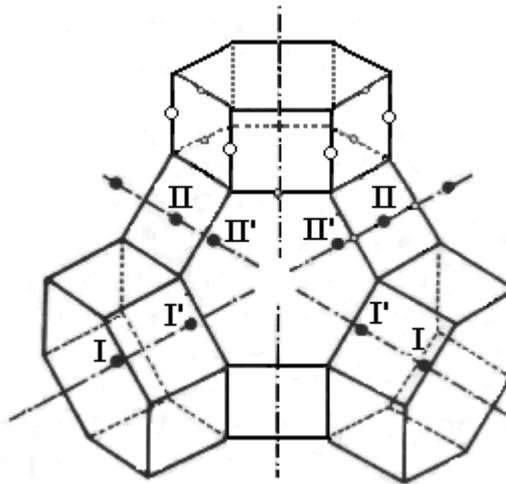
sodalitas e supercavidades  $\alpha$ , ao qual se penetra por aberturas constituídas de anéis de 6 átomos de oxigênio e diâmetro igual a 2,2 Å, como pode ser visto na Figura 2.3.



**Figura 2.3.** Esquema ilustrativo da zeólita Y, com as respectivas cavidades.

Se o segundo sistema de canais, devido a seu pequeno tamanho de poros, é inacessível à maioria das moléculas orgânicas e inorgânicas, o primeiro é suficientemente grande para permitir o acesso à maioria das moléculas orgânicas comumente utilizadas como reagentes. Esta última característica da zeólita Y justifica o seu grande uso industrial como catalisador em processos de refino [4].

Existem várias propostas para designar a localização dos cátions de compensação dentro da estrutura da zeólita Y. A mais utilizada é aquela que distingue quatro posições diferentes, como pode ser visto na Figura 2.4.



**Figura 2.4.** Localização de diferentes sítios catiônicos na estrutura da zeólita Y [4]

A localização desses sítios é descrita como:

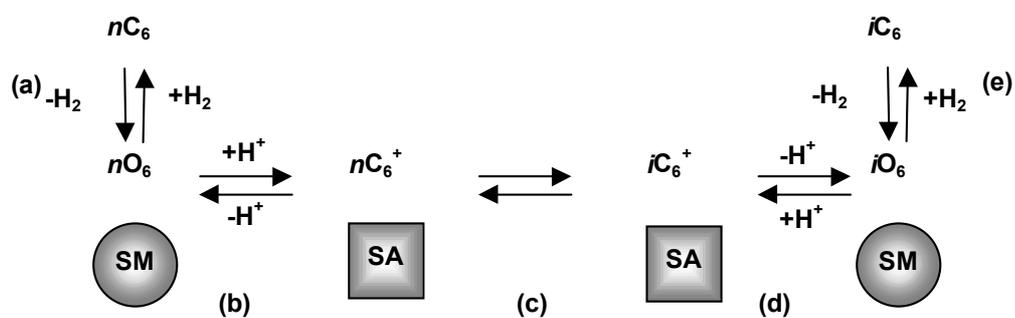
- Sítios S(I), localizados no centro dos prismas hexagonais ( $D_6R$ );
- Sítios S(I'), localizados dentro das cavidades sodalitas e adjacentes à base dos prismas hexagonais;
- Sítios S(II), localizados no mesmo eixo que os precedentes, porém situados dentro da supercavidade  $\alpha$ ;
- Sítios S(II'), localizados dentro das cavidades sodalitas, simétricos aos sítios S(II) em relação aos planos hexagonais das cavidades sodalitas.

A resistência da estrutura zeolítica a tratamentos térmicos e hidrotérmicos a temperaturas elevadas aumenta pelo decréscimo da quantidade de alumínio reticular, ou seja, pelo aumento da razão Si/Al estrutural ou de rede. Com o intuito de remover total ou parcialmente os átomos de Al do esqueleto cristalino sem

afetar apreciavelmente o grau de cristalinidade do sólido, a desaluminização tem sido uma das técnicas de modificação de zeólitas mais utilizadas e estudadas [4]. A zeólita Y submetida a esse processo, com uma razão Si/Al elevada, recebe o nome de zeólita Y ultra estável ou USY (do inglês *Ultra Stable Y*).

### 2.3. Mecanismo de Isomerização das *n*-Parafinas sobre Catalisadores Bifuncionais

A isomerização de alcanos sobre catalisadores bifuncionais se efetua por meio de reações químicas catalisadas por sítios ácidos e sítios metálicos [29], tendo também grande importância as etapas de transporte dos intermediários químicos entre os sítios. O processo inteiro pode ser esquematizado como na Figura 2.5.



**Figura 2.5.** Esquema do mecanismo Bifuncional [29]

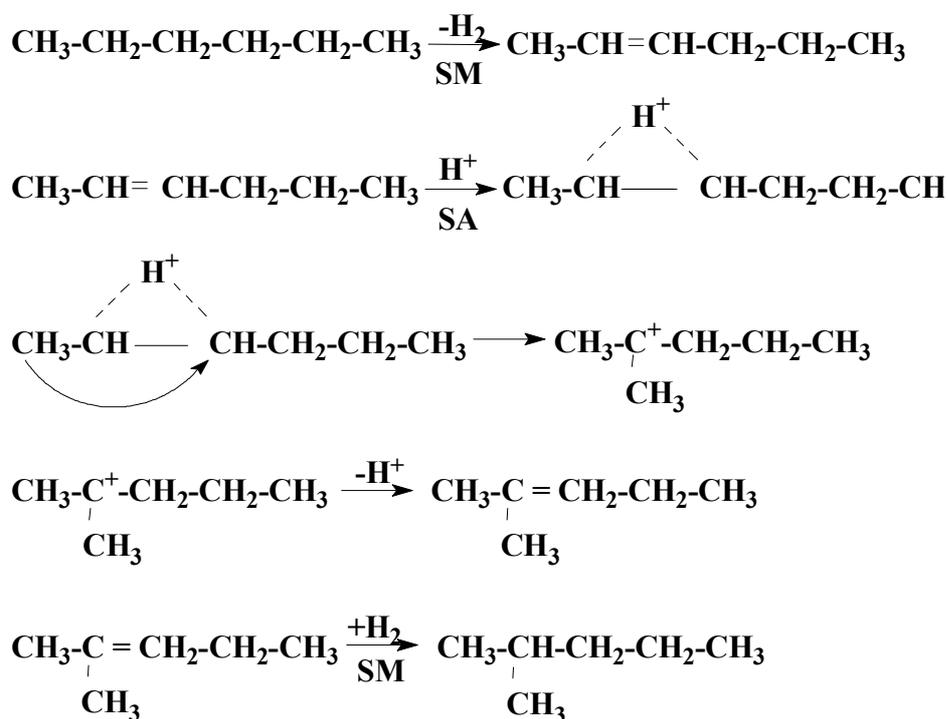
As etapas que aparecem na Figura 2.5 podem ser descritas como:

- a) adsorção e desidrogenação da *n*-parafina ( $nC_6$ ) nos sítios metálicos (SM), dando origem a uma *n*-olefina ( $nO_6$ );

- b)** transporte da *n*-olefina em fase gasosa dos sítios metálicos para os sítios ácidos (SA). Nesta etapa ocorrerá a protonação da ligação olefínica gerando um carbocátion com cadeia da *n*-parafina inicial ( $nC_6^+$ );
- c)** isomerização do intermediário carbocátion nos sítios ácidos formando o carbocátion isomerizado ( $iC_6^+$ ). Nesta etapa também pode ocorrer a cisão da molécula intermediária, dando origem a produtos de craqueamento;
- d)** perda de um próton pelo carbocátion isomerizado formando uma olefina isomerizada ( $iO_6$ ), que migra dos sítios ácidos para os sítios metálicos;
- e)** hidrogenação da olefina isomerizada resultando em um parafina isomerizada ( $iC_6$ ) e dessorção dos sítios metálicos.

As etapas “b” e “d” são etapas de difusão das espécies olefínicas intermediárias. As etapas “a” e “e” englobam a adsorção de reagentes e dessorção dos produtos dos sítios catalíticos, bem como a desidrogenação do alcano e hidrogenação do alceno, respectivamente.

A isomerização do alceno intermediário que ocorre nos sítios ácidos (etapa “c”) envolve a protonação de um dos carbonos participantes da ligação olefínica (Figura 2.6), formando por consequência um carbocátion secundário [7]. Esta molécula sofrerá um rearranjo, formando um carbocátion terciário que tem maior estabilidade que o secundário. É justamente esse rearranjo que leva ao aparecimento da ramificação na cadeia principal, que gera uma molécula isomerizada ao final do processo.



**Figura 2.6. Mecanismo de formação do 2-metilpentano a partir da isomerização do *n*-hexano.**

#### 2.4. Preparação de Catalisadores por Troca Iônica

A característica mais importante da zeólita está na sua capacidade de trocar total ou parcialmente seus cátions de compensação. A partir deste intercâmbio, surgem modificações na acidez, na capacidade de adsorção e na estabilidade térmica das zeólitas.

O objetivo da troca iônica é a obtenção de catalisadores contendo átomos de metais ligados ou localizados no sistema principal de canais do sólido poroso ou, no caso de faujasitas, na grande cavidade. Geralmente, a troca iônica é realizada com a zeólita na forma  $\text{Na}^+$  (sódica) ou  $\text{K}^+$  (potássica) e usando-se soluções aquosas diluídas dos precursores iônicos, sendo os íons, em solução, solvatados ou coordenados por moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . Atenção especial deve ser dada ao pH da

suspensão contendo a zeólita, quando a troca iônica é feita com íons de metal de transição, a fim de evitar hidrólise dos íons antes da sua troca.

Na preparação de catalisadores contendo metais de transição e terras raras a técnica de troca iônica é freqüentemente usada. 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 redução tem sido objeto de vários estudos na literatura [8].

O processo de troca iônica pode ser representado abaixo:



em que:

**z**: zeólita;

**s**: solução;

**B**: cátion de compensação;

**A**: cátion em solução.

**a, b**: carga dos cátions de troca A e B, respectivamente.

Vários fatores que influenciam o processo de troca iônica [9]: natureza, tamanho e carga do cátion; temperatura, pH; concentração do cátion em solução e quantidade de alumínio presente na estrutura.

A troca iônica também depende da estrutura da zeólita ou do suporte utilizado na preparação do catalisador. Certas características das estruturas

faujasitas tais como diâmetro de poro grande e acessibilidade tridimensional podem ser importantes para o sucesso da troca iônica com a zeólita X e Y.

Outro fator a ser considerado para o ajuste do pH da solução é que baixos valores de pH inibem a posterior redução dos íons metálicos devido a uma alta concentração de prótons. Em alguns trabalhos da literatura, hidrólise controlada a valores de pH maiores foi feita para atingir a redução de íons de metal com maiores dificuldades de redução, tais como  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Co}^{2+}$ , a temperaturas mais baixas [10].

A função ácida de uma zeólita pode ser obtida, preferivelmente, por troca iônica indireta, na qual trocam-se os cátions de compensação por íons  $\text{NH}_4^+$ , que por aquecimento se decompõem originando prótons na zeólita, na qual irão conferir sua propriedade ácida. A vantagem da troca iônica indireta é que a probabilidade de danificar a estrutura zeolítica é diminuída, como ocorreria em uma troca direta com ácido [4].

A função hidrogenante/desidrogenante é conferida por um metal em catalisador bifuncional. É muito importante que sejam empregadas técnicas para a dispersão do metal que promovam uma boa dispersão e homogeneidade em sua distribuição. Para isto, foi desenvolvida uma técnica denominada troca iônica competitiva [11-12], que permite uma distribuição homogênea quando comparada ao método de troca iônica convencional.

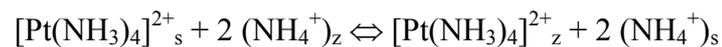
## 2.5. Troca Iônica Competitiva

Este método consiste em introduzir na fase líquida um excesso de íons de competição (íons  $\text{NH}_4^+$ , por exemplo) com os íons do metal desejado, o que

permite uma distribuição mais homogênea dos metais na zeólita quando comparado ao método de troca iônica convencional.

Para os metais do Grupo VIII, ligantes neutros dos metais – como  $\text{NH}_3$  – no qual são coordenativamente mais fortes que a água, podem ser utilizados para prevenir a hidrólise dessas soluções [8].

A reação para este processo, exemplificada para o complexo de platina suportado na zeólita Y em sua forma amoniacal ( $\text{NH}_4\text{Y}$ ) a  $25^\circ\text{C}$ , está esquematizada como se segue:



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

O fator de competição a ser empregado (razão entre a concentração do cátion de competição e do metal) depende de fatores, tais como: natureza da zeólita (tamanho de poro, razão Si/Al), afinidade do cátion do metal a ser disperso pela zeólita, concentração inicial do metal na solução competitiva e quantidade do metal a ser introduzida na zeólita.

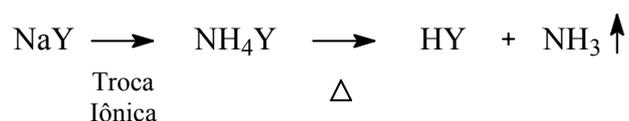
Para o metal níquel, Simões e colaboradores [13] apresentaram um estudo sobre a eficiência de troca desse metal com diferentes razões de competição  $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$  para a zeólita  $\text{NH}_4\text{Y}$ . Utilizaram as razões 20 e 50, e observaram que a

razão mais indicada foi a primeira, em virtude do elevado número de cátions amônio presentes na solução para a segunda.

Para a Pt, observaram que uma razão molar  $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+}$  igual a 10 foi adequada para uma eficiência de troca acima de 99% [3].

## 2.6. O Processo de Calcinação

O processo de calcinação da zeólita, a qual possui o cátion amônio compensando a carga da rede ( $\text{NH}_4\text{Y}$ ), tem como objetivo remover a água ou destruir ligantes presentes em complexos, tais como os grupos amínicos 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. Um esquema deste processo para a zeólita Y na sua forma amoniaca está descrito na equação abaixo:



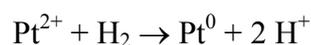
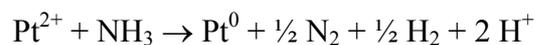
Em geral, o próton que gera os sítios ácidos de Brønsted é ancorado ao átomo de oxigênio que está conectado aos átomos vizinhos de Si e Al, resultando em uma situação quimicamente estável; o átomo de oxigênio torna-se tri-coordenado. Sítios ácidos de Lewis também podem existir com a presença do grupo silanol (-OH) [14].

A decomposição da zeólita amoniaca ( $\text{NH}_4\text{Y}$ ) ocorre em várias etapas [15-16]: a) dessorção de água fisissorvida na zeólita entre 150 e 250°C e b) liberação da amônia com formação da zeólita em sua forma protônica entre 300 e 400°C. Calcinações entre 400 e 550°C não apresentam reações de desidroxilação, nas

quais sítios ácidos de Lewis são formados juntamente com a liberação de água. A temperatura em que ocorre esta reação aumenta ao incrementar a relação Si/Al [17].

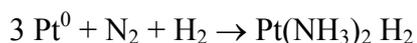
Na calcinação de íons precursores amínicos, a baixa taxa de aquecimento, bem como alto fluxo de oxigênio são procedimentos recomendados para se evitar a auto-redução dos íons do metal pelos ligantes  $\text{NH}_3$  [18], e assim evitar a subsequente migração do metal para as cavidades sodalita ou prismas hexagonais [19] (pela formação de complexos instáveis de grande mobilidade) ou a formação de grandes partículas metálicas [20-21].

Nováková e colaboradores [22] relataram que o processo de auto-redução pode ser feito a partir de 2 rotas, em temperaturas superiores a  $200^\circ\text{C}$  sob vácuo, como podemos ver abaixo:



Durante o processo de calcinação a vácuo, a auto-redução levará à formação de agregados metálicos com diâmetros de partículas que podem variar de 10 a  $40\text{Å}$  [23].

Segundo Van Den Broek [24], em temperaturas acima de  $450^\circ\text{C}$  parte dos  $\text{NH}_3$  liberados é convertida em  $\text{N}_2$  e  $\text{H}_2$ , sendo que esta reação é catalisada pelas partículas de platina auto-reduzidas. Desta forma, em temperaturas superiores a  $450^\circ\text{C}$ , ocorreria a formação rápida de intermediários instáveis muito móveis, como está mostrada na reação abaixo:



Em fluxo de ar sintético a reação proposta abaixo, foi de oxidação dos ligantes  $\text{NH}_3$  em  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , evitando a formação da atmosfera redutora:



Segundo Reagan [25], a temperatura ótima de calcinação é a temperatura mínima na qual é possível decompor o complexo. Para os autores, a temperatura de calcinação para o  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  é de  $300^\circ\text{C}$  durante 3 h.

No entanto, estudos recentes feitos por Mattos [26] mostraram por EXAFS que a decomposição do  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$  não tinha sido completada na temperatura de  $360^\circ\text{C}$ .

Paulik e Paulik [27] encontraram que a decomposição térmica do  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  ocorreu em três etapas: a  $180$ ,  $320$  e  $360^\circ\text{C}$ . Wendlandt e Smith [28] mostraram que a decomposição desse complexo ocorreu nas temperaturas de  $171$ ,  $282$  e  $325^\circ\text{C}$  com as perdas de massa de  $32,6\%$ ,  $9\%$  e  $8\%$ , em cada uma das etapas, respectivamente, removendo-se na primeira etapa quatro ligantes  $\text{NH}_3$ , e os dois outros restantes nas duas etapas seguintes.

Entretanto, a calcinação também provoca alguns outros efeitos tais como a migração dos íons dos metais, após perderem seus ligantes, para as pequenas cavidades (cavidades sodalitas e prismas hexagonais na zeólita Y). 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.

Para aumentar a redutibilidade de íons de metal como  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  em zeólita, alguns pesquisadores têm recorrido à técnica de realizar trocas iônicas prévias com cátions  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  fazendo com que esses íons migrem para as pequenas cavidades, bloqueando assim, esses locais para os cátions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ . Dessa forma, como são forçados a permanecer na grande cavidade, esses últimos cátions terão sua redutibilidade aumentada. Outros íons como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$  parecem não somente bloquear as pequenas cavidades, mas também atuam como “âncoras químicas” para as partículas de metal reduzido.

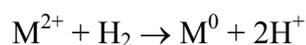
A espécie catiônica usada durante o processo de troca iônica também interfere no comportamento do cátion durante a calcinação e influencia a localização final deste após encerrado o tratamento térmico.

Embora a atmosfera fora da zeólita seja oxidante durante a calcinação, a decomposição dos ligantes amínicos de íons complexos tais como  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  ou  $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$  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. Uma vez que a amônia e seus produtos de decomposição tenham deixado o leito zeolítico, uma posterior oxidação irá converter as partículas de metal em partículas de óxido metálico. 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 O<sub>2</sub> através do leito zeolítico e baixa velocidade de aquecimento (~0,5°C.min<sup>-1</sup>).

## 2.7. Redução dos Íons Metálicos

O objetivo deste processo de ativação é a redução dos íons metálicos de transição e a regeneração dos sítios ácidos na zeólita (formação do H<sup>+</sup>). A redução dos íons metálicos é geralmente conduzida em fluxo de H<sub>2</sub> após a calcinação, conforme a reação abaixo:



Sendo que, M<sup>2+</sup>: metal com valência 2+

A redutibilidade de íons metálicos em zeólitas depende de uma série de fatores, incluindo a localização dos íons nas cavidades, sua acessibilidade, sua coordenação com ligantes, efeitos de íons coexistentes (bloqueio de sítios ou ancoragem de metais), estrutura da zeólita, concentração de prótons, razão Si/Al ou acidez zeolítica e o teor de metal na estrutura.

Íons tais como Fe<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup> 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 [29].

Um segundo fator que explica a dificuldade de redução dos íons de metal de transição  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  e  $Ni^{2+}$  é a tendência que esses cátions têm, na ausência de água, em ocupar preferencialmente as cavidades 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 [29].

Um terceiro importante fator seria o fato de que os produtos primários da redução dos cátions  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  e  $Fe^{2+}$  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 [29].

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-Co [8] e Pd-Ni [30].

## **2.8. Sistemas de Catalisadores Bifuncionais e Bimetálicos**

Catalisadores bifuncionais são aqueles que apresentam dois tipos de sítios ativos. Um exemplo desse tipo de catalisador são os que possuem sítios metálicos,

cuja função é hidrogenar/desidrogenar e sítios ácidos, cuja principal função é craquear ou isomerizar (metais suportados em zeólitas ácidas, por exemplo). Quando os sítios metálicos são formados por dois metais, é comum chamá-los de bimetálicos. Segundo Guzzi [31], sistemas bimetálicos são definidos como uma mistura de dois metais na forma de ligas ou na forma de um agregado dos dois metais.

O interesse em estudar sistemas bimetálicos está no fato desses sistemas apresentarem diferentes comportamentos quando comparados aos catalisadores monometálicos. Vários sistemas, tais como Pt-Ge, Pt-Ir e Pt-Ni se mostraram mais ativos e seletivos em diferentes reações quando comparados aos catalisadores formados por cada metal separadamente.

O sistema Pt-Ir foi estudado por diversos autores. Sinfelt [32] relatou que esse sistema bimetálico suportado em sílica e caracterizado por difração de raios X, apresentou agregados bimetálicos Pt-Ir, uma vez que as posições das linhas de difração se localizam entre as posições correspondentes para os metais Pt e Ir. A partir de dados de quimissorção de hidrogênio, pôde-se constatar que as partículas metálicas estão melhor dispersas em alumina que em sílica.

Para Yang e colaboradores [33], catalisadores de Pt-Ir suportados na HY se mostraram altamente seletivos para hidrocarbonetos de alta octanagem quando se tinha a mesma proporção de Pt e Ir no catalisador.

Para os autores, as características dos agregados metálicos (fração de metal exposta e reatividade) dependem da proporção entre os metais que, no caso, são otimizadas quando se tem a mesma proporção de Pt e Ir.

Guczi e Bazin [34] relatam que as zeólitas possuem vantagens e desvantagens para sua utilização, as quais possibilitarão a formação ou não de pequenas partículas bimetalicas. Como vantagem o autor cita, por exemplo, limitações geométricas que permitem formar partículas em escalas nanométricas, mas entre as desvantagens, está a migração das partículas para a superfície externa e, conseqüentemente, possibilitando o crescimento das mesmas.

Arai e colaboradores [35] estudaram catalisadores bimetalicos Ni-Pt suportados em sílica gel, variando o conteúdo de 1 a 5% de metal na reação de hidrogenação da acetonitrila. Os catalisadores monometalicos foram preparados por troca iônica, e os bimetalicos por dois diferentes caminhos: impregnação do Ni sobre o suporte já contendo a platina (Ni/Pt/SiO<sub>2</sub>) e co-impregnação dos dois metais precursores (Ni+Pt /SiO<sub>2</sub>). Os autores demonstraram que catalisadores bimetalicos, mesmo preparados por diferentes métodos, além de serem mais ativos e seletivos quando comparados aos monometalicos Ni ou Pt, foram mais resistentes à desativação. A seqüência da atividade se deu: Ni/Pt > Ni+Pt >>Ni >>Pt. É conhecido que a reação de hidrogenação da acetonitrila é sensível à estrutura, sendo que a atividade por sítio metálico (TOF) aumenta com a diminuição do grau de dispersão. Catalisadores de Ni e Pt mostraram a mesma sensibilidade à estrutura, ou seja, maior TOF para tamanhos de partículas maiores. Para os catalisadores Ni/Pt, a intensidade relativa Ni 2p feita por XPS, demonstrou maior quantidade de átomos de Ni na superfície das partículas que o Ni+Pt, o que explicou o aumento da atividade deste catalisador, uma vez que o metal mais ativo para esta reação é o níquel. Mas, a intensidade do sinal Ni 2p do catalisador Ni/Pt é similar ao Ni/SiO<sub>2</sub>, mostrando que a área total superficial de átomos de Ni

expostos é similar. Entretanto, a atividade do primeiro é superior, indicando que a natureza dos átomos de Ni expostos é diferente entre os catalisadores. Os autores supõem efeitos eletrônicos e geométricos. A linha Ni 2p do catalisador de Ni/SiO<sub>2</sub> é maior quando comparado ao catalisadores Ni+Pt, ou seja, para o segundo o número de átomos de Ni expostos é menor; no entanto, esse catalisador (Ni+Pt) é mais ativo. Os autores propõem que neste caso, a presença da platina aumenta a atividade dos sítios de Ni e seu papel é mais significativo neste caso do que no catalisador Ni/Pt.

O mesmo sistema suportado na zeólita Y foi desenvolvido por Malyala e colaboradores [36] para a reação de hidrogenação da acetofenona. Catalisadores contendo Ni-Pt (10%Ni+x%Pt, x=0,5; 1 e 2%) e 10%Ni suportados na Y foram preparados. Resultados de TEM mostraram que o catalisador monometálico de níquel apresentou partículas segregadas, com pequeno grau de dispersão. Para os bimetálicos as micrografias apresentaram partículas uniformes e aproximadamente esféricas. Essa uniformidade e melhor dispersão foi explicada pelos autores como sendo devida à completa redução do Ni provocada pela presença da Pt. A atividade dos catalisadores nesta reação mostrou que os bimetálicos foram mais ativos, e sua atividade aumentou com o aumento do teor de Pt. Essa maior atividade, segundo os autores, foi devida à aglomeração de espécies ativas Ni-Pt na superfície e formação de grande quantidade de partículas de Pt independentes.

Algumas explicações do efeito catalítico demonstrado por catalisadores bimetálicos são dadas por Guzzi [37-38]:

- Formação de partículas bimetálicas com efeitos ligantes e efeitos de tamanho de partícula: 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 100nm 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.
- Dispersão dos metais na matriz;
- Efeito do suporte;
- Supressão da desativação.

## 2.9. Sistema Ni-Pt/HUSY

Simões [3] trabalhou com catalisadores monometálicos contendo Ni ou Pt e catalisadores bimetálicos contendo ambos os metais, todos suportados em zeólita comercial HUSY de razão Si/Al de rede igual a 11.

Realizando troca iônica competitiva da zeólita HUSY para obter catalisadores com diferentes teores de Ni no sólido, Simões [3] verificou que o pH do filtrado sempre diminuía em relação ao pH da solução de competição e, por conseqüência, a eficiência de troca era baixa. Realizando vários ensaios, verificou que mesmo a variação da razão de competição ( $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$ ) não era suficiente para aumentar a eficiência de troca iônica. O pH do filtrado ainda se mantinha em valores baixos (de 4,3 a 5,2).

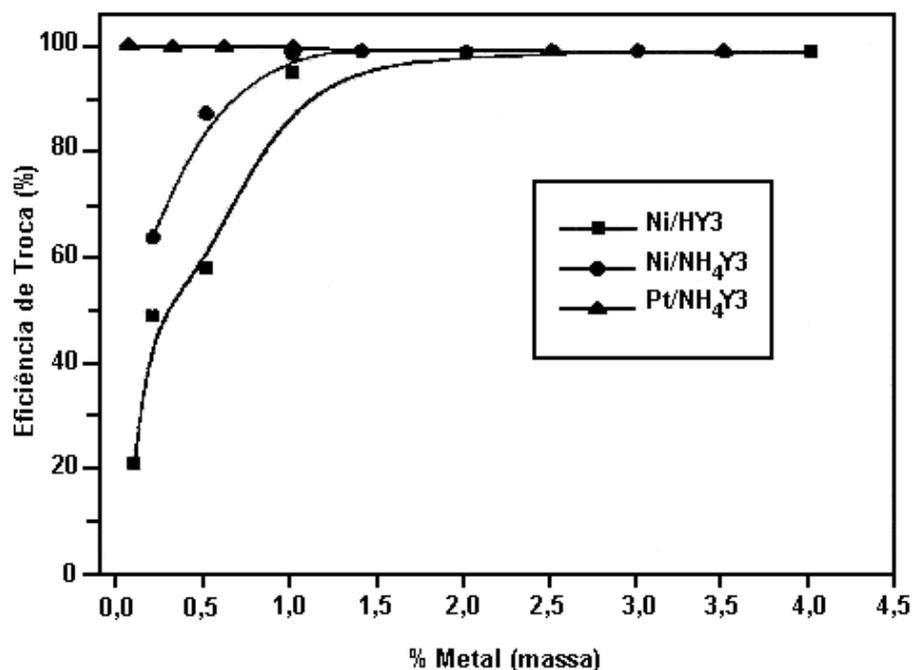
Simões [3] então resolveu submeter a zeólita HUSY a troca iônica com solução de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , a fim de passar a zeólita da forma protônica para a forma amoniacal ( $\text{NH}_4\text{USY}$ ). Com a zeólita  $\text{NH}_4\text{USY}$ , Simões [3] realizou troca iônica

para obter um sólido contendo 1% em massa de Ni, variando a razão de competição ( $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$ ). O valor ótimo encontrado para essa razão foi 20. Além disso, Simões [3] constatou que o pH do filtrado não decaía muito em relação ao pH da solução de competição.

Utilizando-se dessas condições, Simões [3] conseguiu uma boa eficiência de troca para o Ni na zeólita  $\text{NH}_4\text{USY}$ . Para teores de Ni no sólido superiores a 1,0% a eficiência de troca se situava acima de 98% e os valores de pH das soluções competitivas eram todos superiores a 7,2. Já para teores de Ni no sólido de 0,2 e 0,5%, os valores para eficiência de troca se situaram em 64,09 e 87,59%, respectivamente. Esses valores baixos para a eficiência de troca podem ser explicados por um baixo valor de pH da solução de competição: 6,2 para obter o sólido com 0,2% de Ni e valor de pH 6,8 para o sólido contendo 0,5% de Ni.

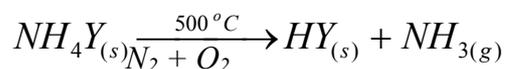
Em relação à troca iônica da zeólita  $\text{NH}_4\text{USY}$  com cátions de  $\text{Pt}^{2+}$ , para teores de metal no sólido variando de 0,033 a 1,0%, os valores de pH das soluções competitivas variavam numa faixa de 5,7 a 7,0. Nessas condições, os valores para a eficiência de troca conseguidos por Simões [3] foram todos acima de 99,0%. Comparados aos cátions de Ni, os cátions de Pt apresentaram maior afinidade com a estrutura zeolítica, como pode ser visualizado na Figura 2.7.

Por fim, Simões [3] realizou troca iônica da zeólita  $\text{NH}_4\text{USY}$  com solução contendo íons  $\text{Pt}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$ , de forma a obter sólidos com diferentes teores de Ni e Pt, porém com valores para o teor total de metal no sólido fixos a 1% (teores mássicos). Em geral, o comportamento dos cátions de Ni e Pt foi o mesmo observado quando da preparação dos catalisadores contendo somente Pt ou somente Ni.



**Figura 2.7.** Eficiência de troca em função do teor de metal (Ni e Pt) sobre HUSY e NH<sub>4</sub>USY [3].

Por meio de caracterização por difração de Raios X e absorção na região do infravermelho, Simões [3] pôde comprovar que não ocorria nenhuma mudança de ordem estrutural na zeólita NH<sub>4</sub>USY submetida aos processos de troca iônica. Os catalisadores foram, então, submetidos a calcinação (temperatura máxima de 500°C) em atmosfera oxidante (N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub>). Além de decompor os cátions complexos Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> e Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>2+</sup> em íons Pt<sup>2+</sup> e Ni<sup>2+</sup>, respectivamente, o processo de calcinação permite converter a zeólita de sua forma amoniacal para a forma ácida (HUSY), pela decomposição dos íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup> em NH<sub>3(g)</sub> e íons H<sup>+</sup> que permanecem na zeólita, segundo a reação:



Foram feitas análises de caracterização dos catalisadores já calcinados, dentre as quais destacam-se os resultados de redução a temperatura programada (RTP). Inicialmente, para o catalisador Ni/HUSY contendo 1,0% de Ni no sólido (porcentagem em massa), Simões [3] pôde verificar que ocorriam dois picos de redução: a 600 e a 780°C. A ocorrência desses dois picos era devido a uma diferente localização dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  na estrutura zeolítica. Para catalisadores contendo maior teor de Ni, Simões [3] observou que ocorria uma sobreposição dos picos e decréscimo da temperatura de redução do pico resultante à medida que aumentava o teor do metal no sólido.

Para os catalisadores bimetálicos Ni-Pt/HUSY, com teor total de metal de 1%, Simões [3] pôde verificar, pela análise dos resultados de RTP, que grande parte da redução ocorria nas grandes cavidades e, em menor escala, nas pequenas cavidades. Além disso, havia uma maior redutibilidade do Ni na presença da Pt, de acordo com a hipótese de que a platina gera sítios metálicos capazes de dissociar as moléculas de hidrogênio, facilitando assim a redução dos cátions  $\text{Ni}^{2+}$ .

A partir de ensaio catalítico, Simões [3] pôde avaliar o desempenho dos catalisadores monometálicos de Ni e de Pt e os catalisadores bimetálicos Ni-Pt suportados na zeólita HUSY. Seus resultados foram baseados na reação de isomerização do n-hexano a temperatura de 250°C, sob pressão atmosférica e alimentação de  $\text{H}_2$  e  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$  a uma razão molar ( $\text{H}_2/n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ) de 9. Também Jordão [1] trabalhou com catalisadores monometálicos de Ni, Pt e catalisadores bimetálicos Ni-Pt suportados em duas zeólitas HUSY de diferentes razões Si/Al de rede: a primeira, de razão Si/Al igual a 11 e que corresponde à zeólita usada por Simões [3], denominada zeólita Y11, e a segunda de razão Si/Al 30,

denominada zeólita Y30. Jordão [1] também avaliou o comportamento desses catalisadores na reação de isomerização do n-hexano utilizando as mesmas condições usadas por Simões [3]. A partir dos resultados, Simões [3] e Jordão [1] puderam determinar a estabilidade, atividade e seletividade dos catalisadores.

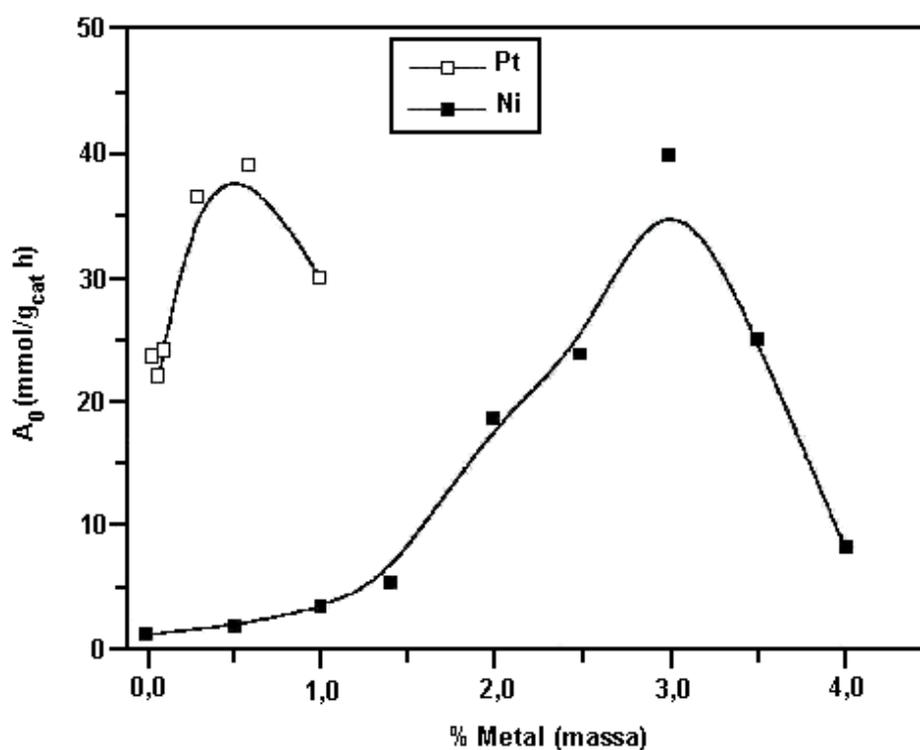
Para o catalisador de Ni (teor de 1% da massa do sólido) suportado na zeólita Y30, Jordão [1] pôde observar uma desativação rápida e constante durante todo o tempo de reação, aproximadamente 6 horas, quando então a atividade observada era de aproximadamente 50% da atividade inicial. Simões [3] também observou uma desativação rápida, porém não constante, dos catalisadores Ni/HUSY com os quais trabalhou, sendo esta desativação mais pronunciada quanto maior era o teor de Ni nos catalisadores. Enquanto o catalisador contendo 0,5% de Ni permanecia relativamente estável, aquele contendo 3,0% de Ni experimentava, ao final do tempo de reação, uma queda na atividade maior que 80%.

Para o catalisador de Pt suportado na zeólita Y30 (teor de metal de 1% da massa do sólido), Jordão [1] observou 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. Simões [3], ao contrário, pôde observar uma atividade relativamente constante do catalisador monometálico Pt/HUSY (teor de 1% da massa do sólido) durante todo o tempo de reação.

Para os catalisadores bimetálicos Ni-Pt suportados na zeólita HUSY (razão Si/Al 11) em um teor total de metal de 2%, Jordão [1] pôde observar uma estabilidade maior dos catalisadores à medida que era maior o teor de Pt no sólido.

Resultados semelhantes foram obtidos por Simões [3] para os seus catalisadores bimetálicos com teor total de metal de 1%.

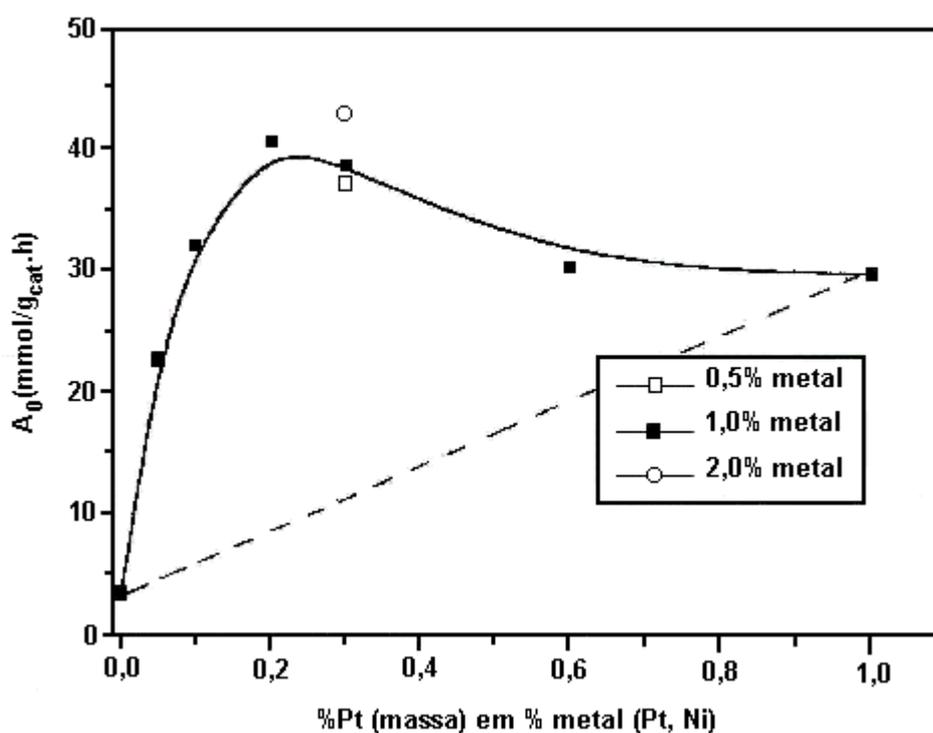
Simões [3] pôde ainda observar que para obter o mesmo máximo de atividade inicial ( $\sim 40 \text{ mmol/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$ ), era necessário um teor de metal no sólido 6 vezes maior para os catalisadores contendo somente Ni (3,0%) comparados aos catalisadores contendo somente Pt (0,5%). Em geral, os catalisadores contendo somente Ni foram menos ativos quando comparados aos catalisadores contendo somente Pt, como pode ser visto na Figura 2.8.



**Figura 2.8.** Atividade inicial ( $A_0$ ) em função do teor de metal nos catalisadores Ni/HUSY e Pt/HUSY [3].

Dos resultados com catalisadores bimetálicos, Simões [3] pôde observar que o catalisador contendo 0,2% de Pt e 0,8% de Ni (teor total de metal 1%) apresentava a maior atividade inicial dentre todos os catalisadores bimetálicos

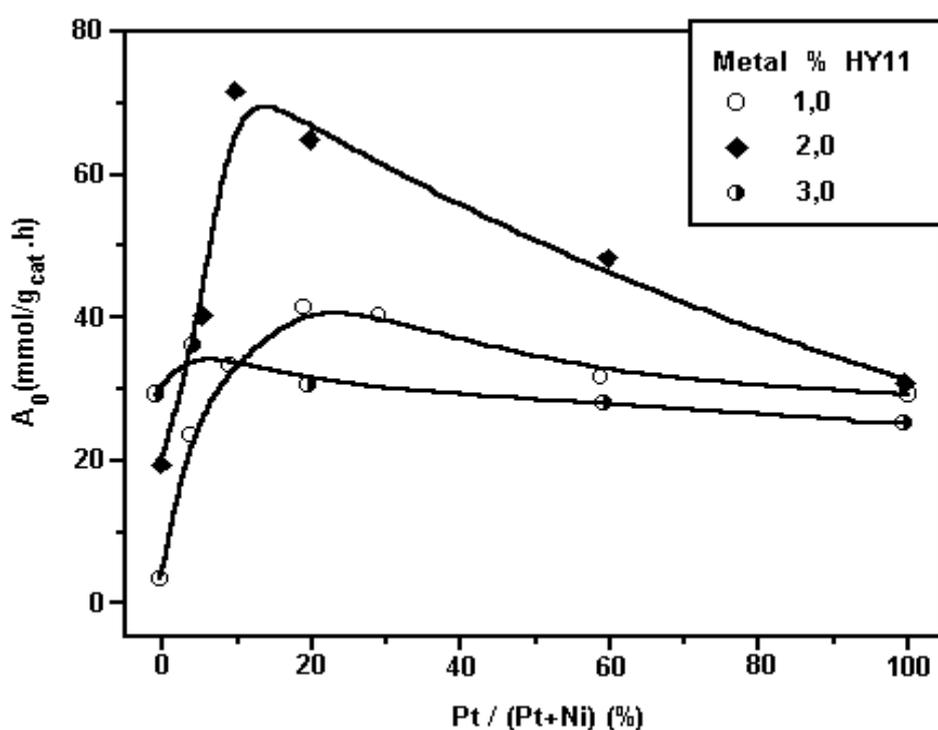
com diferentes composições do teor de Ni e Pt. Simões [3] pôde constatar, também, uma maior atividade desse catalisador frente ao catalisador contendo somente Pt com um teor de metal no sólido de 1,0%. Para explicar a maior atividade do catalisador bimetálico em relação àquele contendo somente Pt, haveria 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. Os resultados obtidos por Simões [3] para a atividade inicial dos catalisadores bimetálicos Ni-Pt/HUSY podem ser visualizados na Figura 2.9.



**Figura 2.9.** Atividade inicial ( $A_0$ ) em função do teor de Pt nos catalisadores Ni-Pt/HUSY [3].

Os resultados de atividades iniciais obtidos por Jordão [1] para os catalisadores bimetálicos contendo 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 [3]. Para o catalisador contendo somente Ni a atividade inicial era pequena, mas à medida que se aumentava o teor de Pt no catalisador era observado um aumento na atividade inicial. Como pode ser visto na Figura 2.10, o máximo na curva de atividade foi observado para o catalisador que continha cerca de 10% de Pt e 90% de Ni, quando o teor de metal total era de 2%, e 5% de Pt e 95% de Ni, quando o teor total de metal no sólido era de 3% .



**Figura 2.10.** Atividade inicial ( $A_0$ ) dos catalisadores (Ni, Pt)/HUSY (teores de metal total 1, 2 e 3%) em função do teor de Pt [1].

Para os catalisadores monometálicos de Ni e de Pt e catalisadores bimetálicos Ni-Pt, teor de metal total 1%, suportados na zeólita Y30 (razão Si/Al 30), as atividades iniciais eram menores quando comparadas às atividades dos catalisadores suportados na Y11 (Si/Al = 11), indicando que catalisadores HUSY de alta razão Si/Al não são vantajosos para serem utilizados na reação de

isomerização do n-hexano. De fato, Jordão [1] ainda comprovou que o uso de uma zeólita HY de menor razão Si/Al (valor 5) e com mesmo teor de metais no sólido levava a catalisadores com atividades bem maiores que catalisadores obtidos a partir da zeólita com razão Si/Al igual a 11.

Ainda do ensaio catalítico, Simões [3] pôde verificar que a seletividade a produtos de isomerização dos catalisadores bimetálicos crescia com o aumento da conversão do reagente, situando-se esta seletividade acima de 70% para os catalisadores bimetálicos contendo no mínimo 0,5% de Pt e conversão do reagente maior que 5%. Simões [3] pôde também verificar que a razão molar entre as quantidades de isômeros mono-ramificados formados (2-metilpentano/3-metilpentano) somente atingia o valor de equilíbrio termodinâmico para conversões do reagente superiores a 10%, em qualquer dos catalisadores usados, fossem eles catalisadores monometálicos de Ni ou de Pt ou catalisadores bimetálicos Ni-Pt/HUSY. O catalisador bimetálico contendo 0,2% de Pt e 0,8% de Ni foi o mais seletivo à formação de isômeros bi-ramificados (de 19 a 20%), segundo estimativa para o tempo zero de reação.

Jordão [1] também obteve resultados para seletividade à formação de isômeros, observando características semelhantes entre os catalisadores baseados na Y11, contendo teor total de metal de 2 e 3%. O catalisador contendo somente Ni foi o menos seletivo (aproximadamente 70%) à formação de isômeros, dando outros produtos provenientes das reações paralelas de hidrogenólise e craqueamento. Além disso, foi de grande relevância observar que os catalisadores bimetálicos contendo 20% de Pt e 80% de Ni, dentre o teor total de metal no

sólido, apresentaram-se mais seletivos à formação de isômeros (seletividade maior que 95%) do que os catalisadores contendo somente Pt.

Jordão [1] pôde ainda verificar que a razão molar entre as quantidades de isômeros mono-ramificados formados (2-metilpentano/3-metilpentano) era de um valor menor que o predito pelo equilíbrio termodinâmico para conversões baixas do *n*-hexano e maiores teores de Ni no sólido. À medida que aumentava o teor de Pt, essa razão molar se aproximava do valor de equilíbrio, principalmente, a partir de um valor de 10% para a conversão. Isto foi verificado tanto para os catalisadores contendo 2% quanto para aqueles contendo 3% de metal total no sólido.

Para a razão molar entre os produtos bi-ramificados (2,2-dimetilbutano/2,3-dimetilbutano), obtidos da reação sobre catalisadores de teor total de metal de 2% e 3%, Jordão [1] pôde observar valores bem abaixo do valor de equilíbrio mesmo para conversões do reagente de até 30%.

A razão entre as quantidades de isômeros bi e mono-ramificados (Bi/Bi+Mono) formados foi pequena para os catalisadores monometálicos de Ni ou de Pt, suportados tanto na zeólita Y11 (teor total de metal de 1 e 2%) quanto na zeólita Y30 (teor total de metal 1%). Os catalisadores bimetálicos Ni-Pt apresentaram maior seletividade aos isômeros bi-ramificados, principalmente aqueles suportados na zeólita Y11, cujo valor chegou a ser 5 vezes maior (catalisadores bimetálicos contendo 20% de Pt e 80% de Ni do teor total de metal) que o valor apresentado pelos catalisadores monometálicos. Já os catalisadores suportados na zeólita Y30 apresentaram maior seletividade aos isômeros mono-ramificados.

Resultados similares foram obtidos para catalisadores Cu-Pt suportados em zeólita HUSY [39]. Verificou-se uma maior facilidade de redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  quando presentes em catalisadores bimetálicos contendo Pt. Além do mais, para catalisadores contendo um teor total de metal de 2%, observou-se que aquele contendo 10% de Pt e 90% de Cu dentro da massa de metal total, era o catalisador de maior atividade inicial na isomerização no *n*-hexano, sendo essa atividade maior que a atividade inicial do catalisador monometálico Pt/HUSY.

### CAPÍTULO III

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1. Preparação dos Catalisadores

#### 3.1.1. Escolha dos Teores Metálicos

A maior parte dos estudos com os catalisadores bimetálicos foi realizada a teor mássico constante, o que pode disfarçar os resultados, em função de que, no caso do par Pt-Ni, o peso atômico de ambos metais é muito diferente (195,09 versus 58,71).

**Tabela 3.1.** Teores molares e mássicos dos catalisadores monometálicos de Ni e Pt (%m = porcentagem mássica).

Átomo	Atg Me / g <sub>cat.</sub>	% m
Pt	$30 \cdot 10^{-6}$	0,6
	$130 \cdot 10^{-6}$	2,5
	$180 \cdot 10^{-6}$	3,5
Ni	$30 \cdot 10^{-6}$	0,2
	$130 \cdot 10^{-6}$	0,8
	$180 \cdot 10^{-6}$	1,1

Para verificar a influência da Pt na redução e nas propriedades de catalisadores formados por Ni suportados na zeólita HY comparando, no entanto, catalisadores que contenham um teor atômico constante de metais, tomou-se como ponto de partida a máxima atividade obtida por Jordão [1] do catalisador monometálico de Pt (0,6% m), como pode ser verificado na Tabela 3.1.

### 3.1.2. Síntese do Complexo de Níquel

O melhor precursor para se obter boa dispersão dos metais de transição em zeólitas são os amino-complexos [4]. Dessa forma, para os dois metais Ni e Pt foram utilizados 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 da Aldrich e o de níquel, foi preparado segundo a metodologia sugerida por Brauer [40].

Uma solução concentrada de  $\text{NH}_4\text{OH}$  foi adicionada sobre uma solução aquosa de  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  levando a formação de cristais de cor violeta e em seguida adicionou-se uma solução aquosa saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  para completa formação dos cristais.

O precipitado foi filtrado a vácuo, sendo freqüentemente lavado com aproximadamente 250 mL de álcool e éter dietílico. O material foi seco em dessecador sob vácuo por 8 horas a temperatura ambiente.

No Quadro 3.1 estão apresentados os materiais utilizados para a síntese do complexo de níquel.

**Quadro 3.1.** Reagentes utilizados para a síntese do  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ .

Reagentes	Marca
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Riedel de Haen
$\text{NH}_4\text{OH}$	Quimex P.A.
Etanol 95%	Merck
Éter Dietílico P.A.	Cinética Química Ltda.

### 3.1.3. Obtenção da Zeólita USY na Forma Amoniacal

Os catalisadores estudados neste trabalho foram preparados a partir da zeólita Y ultraestabilizada (USY), fornecida pela Engelhard, com razão Si/Al global de valor 3. Jordão [1] caracterizou esta zeólita por ressonância magnética nuclear (RMN) de  $^{29}\text{Si}$  e  $^{27}\text{Al}$ . Pela integração dos sinais no espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  referentes aos diferentes átomos de Si presentes na estrutura zeolítica (átomos de Si que têm diferente número de átomos de Al presentes na segunda esfera de coordenação), Jordão [1] pôde calcular a razão Si/Al de rede para esta zeólita, encontrando o valor 11,2.

Antes de se realizar a dispersão dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pt}^{2+}$ , fez-se uma modificação da zeólita substituindo os prótons que compensam as cargas da estrutura por íons  $\text{NH}_4^+$ , obtendo-se assim a zeólita Y ultraestável na forma amoniacal ( $\text{NH}_4\text{USY}$ ). Tal modificação foi realizada para se aumentar a eficiência do processo de troca iônica com os metais, já que Simões [3] comprovou que uma troca direta da zeólita na forma protônica com solução dos metais resulta na diminuição do pH do meio durante o processo de troca iônica. Por consequência, o processo de incorporação dos metais ao sólido se mostrava pouco eficiente.

Para isso a zeólita na forma protônica foi submetida à troca iônica com solução  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Adicionou-se um volume dessa solução ao sólido de forma que se tivesse 14 mL de solução por 1 g de zeólita. A suspensão formada foi deixada em agitação, a temperatura ambiente, durante um tempo total de 70 h. Após esse tempo, o sólido foi filtrado, lavado com água desionizada até que não se comprovasse a presença de íons  $\text{Cl}^-$  no filtrado e seco a  $110^\circ\text{C}$  por 2 h.

Para a comprovação da presença ou não de íons  $\text{Cl}^-$  no filtrado obtido durante o processo de lavagem, uma alíquota do mesmo era acidificada com solução  $6 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $\text{HNO}_3$  e adicionavam-se então gotas de solução de  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$   $\text{AgNO}_3$  com. Caso o filtrado se tornasse turvo, isso indicaria a presença de íons  $\text{Cl}^-$ , o sólido seria lavado com mais água até que a turbidez do filtrado não mais ocorresse.

#### **3.1.4. Troca Iônica dos Complexos Metálicos com a Zeólita $\text{NH}_4\text{USY}$**

O método utilizado para a dispersão dos metais na zeólita  $\text{NH}_4\text{USY}$  foi a troca iônica competitiva, que consiste em colocar no meio de troca íons  $\text{NH}_4^+$  (já que este é o cátion que está compensando carga na zeólita) juntamente com os cátions dos complexos metálicos.

Foram então preparadas soluções dos complexos  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$  a uma concentração  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  a  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ , denominadas soluções estoque de Ni e Pt, respectivamente. Na preparação de cada solução estoque foi adicionado  $\text{NH}_4\text{Cl}$  de forma que se tivesse uma razão molar de íons  $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$  igual a 20 e uma razão  $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+}$  igual a 10 [1]. Conforme pode ser visto no anexo A.

##### **3.1.4.1. Catalisadores Monometálicos**

Na preparação dos catalisadores monometálicos (por exemplo, contendo  $130 \cdot 10^{-6}$  mmoles de Ni/g de catalisador) calculava-se o volume de solução estoque necessário para uma dada quantidade de zeólita (geralmente 5g) e o volume de água para que a concentração dos cátions ( $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ) ficasse 10

vezes menor ( $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$ ). A zeólita era então suspensa nesse volume de água e a solução estoque de Ni era adicionada, a uma velocidade de  $0,2 \text{ mL.min}^{-1}$ , sob agitação e a temperatura ambiente. Ao final da adição da solução estoque, o sistema era deixado em agitação por um tempo total de 70 h. Após esse período, o sólido era filtrado, lavado com água desionizada e seco a  $110^\circ\text{C}$  por 2 h.

Procedimento idêntico foi utilizado para a preparação dos catalisadores contendo somente Pt.

#### **3.1.4.2. Catalisadores Bimetálicos**

Na preparação dos catalisadores bimetálicos Ni-Pt, as soluções dos complexos dos metais de Ni e Pt, necessárias para um dado teor metálico e uma dada proporção Ni/Pt, foram misturadas e adicionadas à suspensão aquosa da zeólita, tal como especificado no item anterior. Após a adição das soluções dos complexos, o processo de agitação seguiu-se por 70 h, com o subsequente processo de lavagem do material e secagem a  $110^\circ\text{C}$  por 2 h.

Para a determinar os valores reais de metais existentes nos sólidos, após o período de agitação, filtrava-se a suspensão e antes de se proceder à lavagem do sólido com água, recolhia-se o filtrado e este era enviado para análise química dos íons  $\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{Pt}^{+2}$ . As determinações de Ni e Pt no filtrado foram realizadas por espectrometria de emissão com plasma.

#### **3.1.5. Processo de Calcinação**

Após a etapa de troca iônica, as amostras foram calcinadas com o intuito de decompor os complexos e os cátions  $\text{NH}_4^+$  presentes na zeólita amoniacal

(NH<sub>4</sub>USY), obtendo assim os sítios ácidos de Brønsted e a zeólita na forma protônica (HUSY). Paralelamente a esse processo ocorre também uma quebra da ligação de coordenação entre os ligantes NH<sub>3</sub> e os cátions dos complexos [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> e [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, deixando esses cátions na forma Ni<sup>2+</sup> e Pt<sup>2+</sup> que permanecem compensando uma pequena parte da carga na estrutura zeolítica.

Para realizar a calcinação, as amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente, a uma velocidade de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob vazão de N<sub>2</sub> de 100mL.min<sup>-1</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, até a temperatura de 110°C, permanecendo nesta temperatura por 1 h. Esta etapa consiste na eliminação de água fisissorvida na zeólita. Após essa etapa, o gás N<sub>2</sub> foi trocado por ar comprimido, mantendo-se a vazão de 100mL.min<sup>-1</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. Então, as amostras foram aquecidas a uma velocidade de 2°C.min<sup>-1</sup> até que atingissem a temperatura de 500°C, permanecendo neste valor por um período de 2 h para que o processo de calcinação fosse concluído.

## 3.2. Condições para Caracterização das Amostras

### 3.2.1. Condições para Redução a Temperatura Programada (RTP)

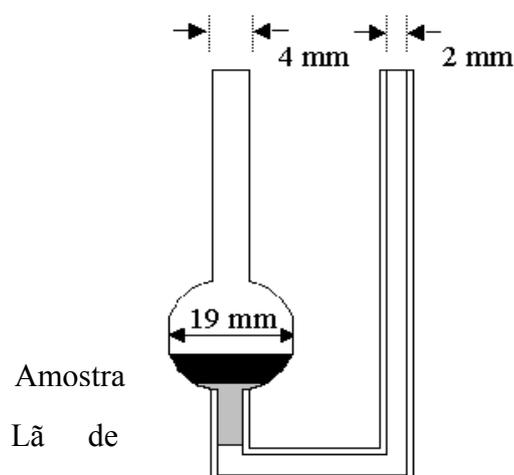
O método de redução a temperatura programada tem como fundamento a medida do consumo de hidrogênio (ou do agente redutor) associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Em sua variante mais convencional a técnica utiliza uma mistura gasosa de hidrogênio como agente redutor, diluído em gás inerte, o que permite a medida do consumo de H<sub>2</sub> mediante um detector de condutividade térmica. Evidentemente, outros gases ou suas misturas, tais como CO, hidrocarbonetos ou amônia podem, em

casos específicos, ser utilizados como agentes redutores na aplicação da redução a temperatura programada [41].

Como a grande maioria das técnicas experimentais utilizadas na caracterização de catalisadores e de seus precursores, a RTP pode ser utilizada tanto como uma técnica para o estudo da distribuição de espécies presentes em uma amostra, como para o estudo de seus mecanismos de redução. A distribuição das espécies metálicas pode ser estudada a partir da relação do esquema de redução obtido, com a presença de diferentes espécies redutíveis na amostra.

As análises de RTP-H<sub>2</sub> foram realizadas em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705, com detector de condutividade térmica, instalado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar).

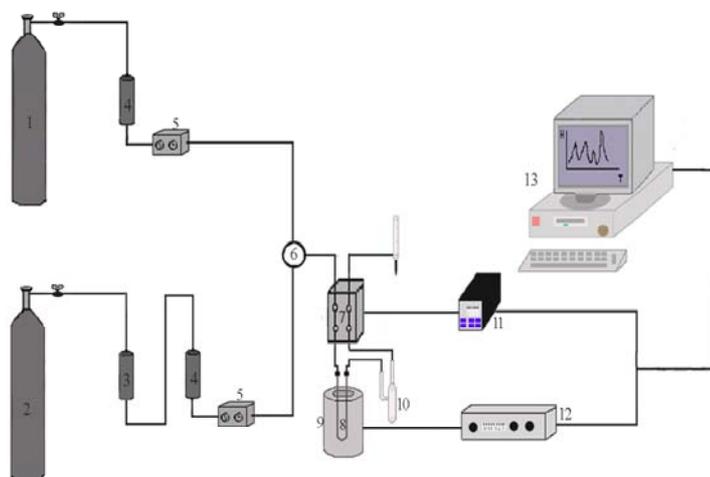
Antes da análise de RTP, uma massa de 150 mg de amostra era seca em estufa a 110 °C por 30 min e posteriormente resfriada em dessecador, e na seqüência colocada em um reator tubular de quartzo em forma de U (Figura 3.1).



**Figura 3.1.** Esquema do reator de quartzo empregado para os ensaios de RTP-H<sub>2</sub>.

Neste reator era previamente inserida uma pequena quantidade de lã de quartzo, formando um leito de sustentação, em cima do qual era depositada a amostra. Em seguida, o reator de quartzo era acoplado na instalação utilizada nas medidas de RTP, esquematizada na Figura 3.2.

Antes do início da RTP a amostra ativada era submetida a um pré-tratamento a 200 °C, por 1 h, sob fluxo de He, vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup> e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup>. Este pré-tratamento tinha como finalidade a remoção de água adsorvida nos canais da zeólita. Após esse tratamento, o forno era resfriado até a temperatura ambiente, e o fluxo substituído por uma mistura gasosa contendo o agente redutor. A vazão da mistura H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> era então ajustada e quando se estabilizava o detector de condutividade térmica, iniciava-se a análise.



**Figura 3.2.** Esquemas do aparelho utilizado para a análise por RTP-H<sub>2</sub>.

A vazão da mistura gasosa, contendo 5,1 % (v/v) de H<sub>2</sub> em N<sub>2</sub>, era regulada em 30 mL.min<sup>-1</sup> por um controlador de fluxo. Esta mistura, após passar pelo detector de termocondutividade, passava através do reator que se encontra introduzido no forno. A taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> era controlada por um programador de temperatura, com início na temperatura ambiente até 1000 °C. Na

saída do reator havia há uma armadilha fria (*trap*) que retinha a água produzida durante a redução, evitando assim, a sua passagem pelo detector. Este “*trap*” se encontrava imerso em uma mistura de álcool e nitrogênio líquido.

No instante em que a temperatura alcançava o valor necessário para o início da redução de alguma das espécies presentes na amostra, havia um consumo de H<sub>2</sub> que era medido pelo detector em forma de um sinal elétrico e registrado em um registrador, conjuntamente com o valor pontual de temperatura, obtinha-se um registro de consumo de H<sub>2</sub> *versus* temperatura. Cada máximo obtido neste registro estava associado a um processo de redução diferente e caracterizado por uma temperatura de máximo consumo de H<sub>2</sub>. A área sob o pico será proporcional a quantidade total de H<sub>2</sub> consumida na redução da espécie em questão.

### 3.3. Condições para Avaliação Catalítica

A atividade, estabilidade e seletividade dos catalisadores monometálicos Ni/HUSY, Pt/HUSY e dos catalisadores bimetálicos Ni-Pt/HUSY, foram avaliadas até 6 horas de reação, na isomerização do n-hexano a temperatura de 250°C e pressão de 1atm. Hidrogênio e n-hexano eram alimentados ao reator a 55mL.h<sup>-1</sup> e 2 mL.h<sup>-1</sup> (líquido), respectivamente, dando uma razão molar de alimentação de 9:1 hidrogênio:n-hexano. A quantidade de amostra utilizada em cada ensaio catalítico era de 100mg.

Os produtos resultantes da reação foram analisados em um cromatógrafo gasoso Varian modelo STAR 3400 com detector de ionização de chama (FID). As condições utilizadas no cromatógrafo bem como as especificações da coluna cromatográfica são listadas a seguir:

**Condições Utilizadas no Cromatógrafo**

Temperatura do injetor:	200°C;
Temperatura do Detector (FID):	210°C;
Temperatura da coluna:	45°C;
Pressão da coluna:	14 psi
Gás de arraste:	Hélio;
Vazão do split:	30 mL.min <sup>-1</sup> .

**Vazões dos Gases de Alimentação do FID**

Hidrogênio:	30 mL.min <sup>-1</sup> ;
Hélio:	30 mL.min <sup>-1</sup> ;
Ar comprimido:	300 mL.min <sup>-1</sup>

**Especificações da Coluna Cromatográfica (CB-1 ou CPSil CB5)**

Fase ativa:	dimetipolisiloxano;
Comprimento:	50 m;
Diâmetro interno:	0,25 mm;
Espessura da coluna:	0,6 µm.

Previamente aos ensaios catalíticos, e com o fim de obter a função metálica, os catalisadores submetidos à redução *in situ* por um período de 6 horas. Por isso, inicialmente as amostras eram colocadas no reator e aquecidas até 200°C, a uma velocidade de 10°C.min<sup>-1</sup>, sob uma vazão de 35 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, permanecendo nesta condição por 30 min, para a completa eliminação de água fisissorvida na zeólita. Após essa etapa de secagem, as amostras eram resfriadas e

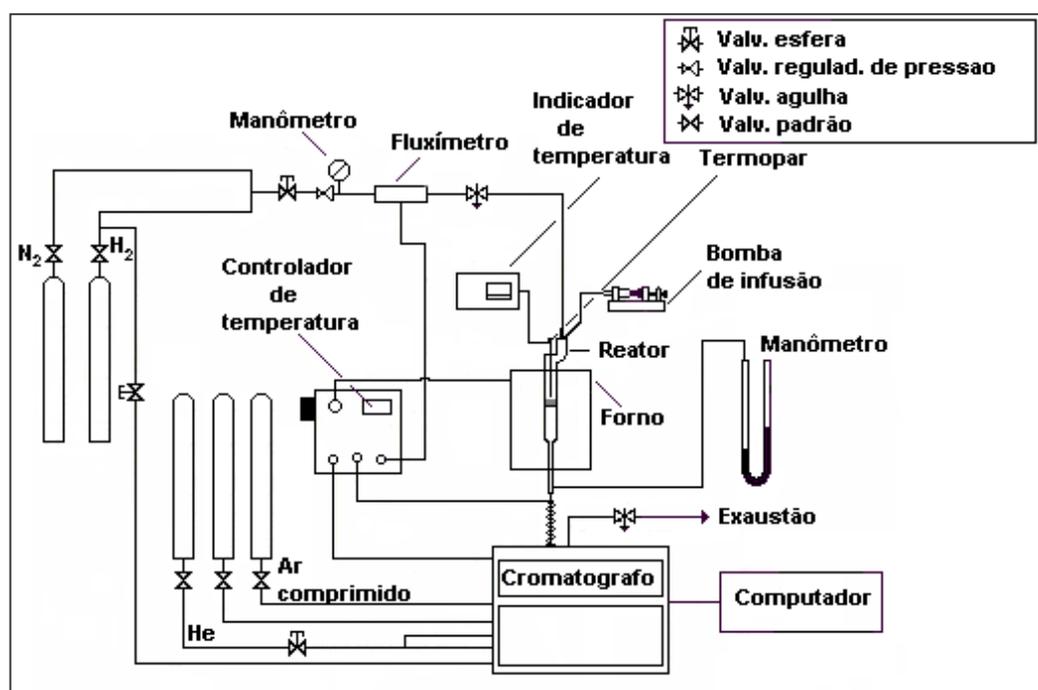
o gás  $N_2$  era trocado por  $H_2$  para o início do processo de redução. Sob uma vazão de  $H_2$  de  $55 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , as amostras eram aquecidas, a uma velocidade de  $2^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , da temperatura de  $200^\circ\text{C}$  até  $500^\circ\text{C}$ , permanecendo aquecidas nessa temperatura durante 6 horas para que o processo de redução dos íons dos metais presentes na zeólita fosse concluído.

Terminada a redução, a temperatura do reator era resfriada até atingir o valor de  $250^\circ\text{C}$ . Utilizando uma bomba de infusão, n-hexano líquido era injetado por meio de uma agulha acoplada ao topo do reator, de forma que se vaporizava ao entrar em contato com o reator quente. Ao cair a primeira gota de reagente, um tempo de 2 min era esperado até se fazer a injeção do efluente gasoso na coluna cromatográfica. Esse tempo era esperado para que o sistema entrasse em regime permanente.

Terminada a primeira injeção de produtos no cromatógrafo, a alimentação de n-hexano líquido no topo do reator era interrompida em um tempo necessário para a completa análise cromatográfica dos produtos da reação (14 min). Após esse tempo, repetia-se por mais três vezes o procedimento de alimentação de n-hexano no topo do reator e injeção de produtos no cromatógrafo com interrupção de alimentação de n-hexano. Com esse procedimento era possível fazer, por quatro vezes, análise cromatográfica dos produtos formados nos primeiros 12 min de reação. Dessa forma, o perfil inicial da curva de atividade em função do tempo de reação ficava bem determinado, mesmo no início do uso do catalisador, o que era importante caso os catalisadores apresentassem uma desativação rápida.

Após a análise dos produtos de reação nos 12 minutos iniciais de reação, a alimentação de n-hexano não mais era interrompida, deixando-se que durante a análise dos produtos no cromatógrafo ocorresse simultaneamente a reação de isomerização do n-hexano até que um tempo total de 6 horas fosse atingido.

Na figura 3.3 está representado um esquema da linha utilizada para a realização dos ensaios catalíticos.



**Figura 3.3.** Esquema do sistema catalítico utilizado na isomerização do n-hexano

A Tabela 3.2 apresenta os produtos de reação da isomerização do n-hexano e os respectivos tempos de retenção de acordo com as condições empregadas na coluna cromatográfica.

Os picos obtidos nos cromatogramas de cada análise foram identificados com base nos tempos de retenção dos produtos da isomerização do n-hexano conforme listado na Tabela 3.2. Através dos valores das áreas dos picos e utilizando-se o método da resposta térmica relativa (RTR), foram feitos os cálculos

de conversão, atividade, seletividade, estabilidade e rendimento a cada produto de reação. Esses cálculos podem ser vistos no anexo C.

**Tabela 3.2.** Tempos de retenção dos produtos de craqueamento e isomerização do n-hexano.

Componente	Tempo de retenção (min)
Metano	4,0
Propano	5,8
2-metilpropano	6,1
Butano	6,4
2-metilbutano	7,5
Pentano	8,0
2,2-dimetilbutano	9,1
2,3-dimetilbutano	10,3
2-metilpentano	10,5
3-metilpentano	11,1
Hexano	12,2
Cicloexano	13,5

## CAPÍTULO IV

### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 4.1. Preparação dos Catalisadores

##### 4.1.1. Eficiência de Troca Iônica

Após a troca iônica dos íons  $\text{NH}_4^+$  pelos íons  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  e  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  na zeólita  $\text{NH}_4\text{USY}$ , foi feita a análise química dos metais Ni e/ou Pt presentes no filtrado para determinar a eficiência da troca. Os valores para eficiência de troca mostrados nessas tabelas foram obtidos com base no teor inicial dos metais presentes no filtrado, como está mostrado nas Tabelas 4.1 a 4.6.

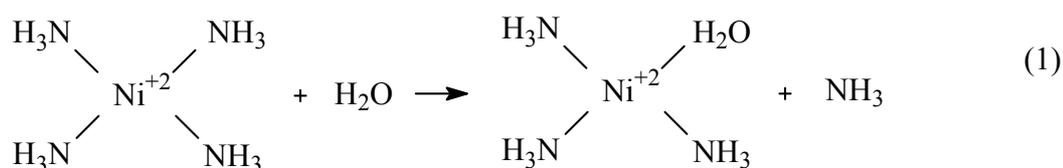
**Tabela 4.1.** Eficiência de troca na preparação dos catalisadores monometálicos Ni/ $\text{NH}_4\text{USY}$

<b>Catalisador</b>	<b>30Ni*</b>	<b>130Ni</b>	<b>180Ni</b>
Concentração inicial de Ni na solução (ppm)	293	293	293
Concentração Ni no filtrado (ppm)	48,3	18,3	2,76
<b>Eficiência de Troca (%)</b>	<b>83,5</b>	<b>93,8</b>	<b>99,1</b>
<b>pH do filtrado</b>	<b>5,3</b>	<b>6,4</b>	<b>7,1</b>

\* os números indicam o teor de metal expresso em  $10^{-6}$  atg de Me/ $\text{g}_{\text{cat}}$ .

O valor do pH após as 70 horas de agitação foi medido para todas as amostras. Nas amostras contendo somente Ni ou Pt, os valores de pH das soluções contendo esses metais variaram de 5,3 a 7,1 e 4,4 a 5,5, respectivamente. Nas amostras contendo a mistura dos dois metais, o pH variou de 7,3 a 7,6, aumentando com o aumento do teor de Ni.

Para as amostras contendo somente níquel (Tabela 4.1), a eficiência de troca iônica foi acima de 83%. Pode-se observar que ocorre um aumento da eficiência de troca com o aumento do teor de níquel, influenciada pelo aumento do pH do meio reacional, conforme também já observado por Simões [3], Jordão [1] e Melo [29]. O aumento do pH se deve à hidrólise da amônia (Equação 2) proveniente, por sua vez, da hidrólise do cátion tetraamin-níquel (Equação 1), acarretando assim, em uma quantidade maior de íons  $\text{OH}^-$  em solução, visto que para baixos teores de níquel a solução filtrada apresenta um pH ácido.



**Tabela 4.2.** Eficiência de troca na preparação dos catalisadores monometálicos

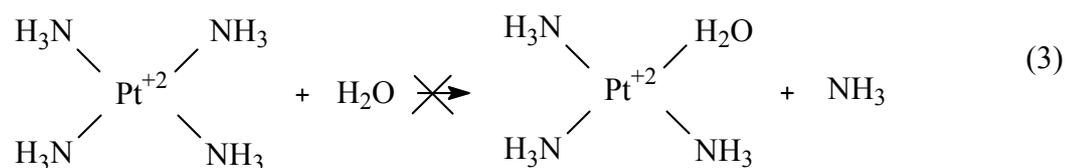
Pt/NH<sub>4</sub>USY

<b>Catalisador</b>	<b>30Pt</b>	<b>130Pt</b>	<b>180Pt</b>
Concentração inicial de Pt na solução (ppm)	975	952	975
Concentração Pt no filtrado (ppm)	12,5	262	254,6
<b>Eficiência de Troca (%)</b>	<b>98,7</b>	<b>72,5</b>	<b>73,9</b>
<b>pH do filtrado</b>	<b>5,5</b>	<b>4,4</b>	<b>4,4</b>

Nas amostras contendo somente platina (Tabela 4.2) a eficiência de troca iônica foi acima de 73,9%. Ao contrário do níquel, observa-se uma diminuição na

eficiência de troca com o aumento do teor de platina, neste caso, decorrente da diminuição do pH do meio reacional.

Esse comportamento deve estar ocorrendo, em parte, devido à maior estabilidade do complexo de platina, e, portanto, maior dificuldade em ele se hidrolisar (equação 3), quando comparados com o complexo de níquel. Por outro lado, no processo de preparação da zeólita em sua forma amoniacal, possivelmente uma parte dos cátions  $H^+$  não tenham sido substituídos pelos cátions  $NH_4^+$ , acarretando assim, uma liberação desses prótons com o aumento do teor de platina no catalisador.



A melhor eficiência de troca para os catalisadores contendo somente níquel, comparada aos que possuem platina, pode ser atribuída ao pH mais básico da solução de troca no primeiro caso. Segundo estudos anteriores [3], baixos valores de pH implicam em baixa eficiência de troca para o níquel. Como veremos mais abaixo, estes resultados podem ser confirmados nas amostras que contém as misturas dos dois metais Ni e Pt, na qual a eficiência de troca do níquel conjuntamente com o pH diminuiu com o aumento do teor de Pt. Já para a platina a eficiência de troca não foi alterada com a mudança de pH.

Para as amostras contendo a mistura dos dois metais (Tabelas 4.3 a 4.5), o níquel foi menos eficiente na troca (entre 52 e 98,5), enquanto a platina apresentou uma eficiência de troca entre 95,1 a 99,8%.

**Tabela 4.3.** Eficiência de troca na preparação dos catalisadores bimetálicos Ni-Pt/NH<sub>4</sub>USY com  $30 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat.</sub>

% molar Ni+Pt		90+10*	80+20	70+30	60+40	40+60	20+80
C <sub>o</sub> ** (ppm)	Ni	263,7	234,4	205,1	175,8	117,2	58,6
	Pt	97,5	195	292,5	390	585	780
C <sub>f</sub> *** (ppm)	Ni	47,9	61,4	56,8	79,2	55,6	25,4
	Pt	0,17	2,16	0,56	1,85	3,9	15,2
Eficiência de Troca (%)	Ni	81,9	73,8	72,3	55	52,6	56,7
	Pt	99,8	98,9	99,8	99,5	99,3	98,1
pH do filtrado		5	5,1	5,2	5,5	4,7	4,9

\* Os números indicam a % esperada de cada metal no catalisador

\*\* C<sub>o</sub> Concentração inicial dos metais na solução

\*\*\* C<sub>f</sub> Concentração dos metais no filtrado

**Tabela 4.4.** Eficiência de troca na preparação dos catalisadores bimetálicos Ni-Pt/NH<sub>4</sub>USY com  $130 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat.</sub>

% molar Ni+Pt		90+10	80+20	70+30	60+40	50+50	40+60
<b>C<sub>o</sub></b> <b>(ppm)</b>	<b>Ni</b>	263,7	234,4	205,1	175,8	146,5	117,2
	<b>Pt</b>	97,5	195	292,5	390	487,5	585
<b>C<sub>f</sub></b> <b>(ppm)</b>	<b>Ni</b>	11,75	37,77	31,34	21,16	34,45	30,01
	<b>Pt</b>	4,81	13,19	11,16	10,72	14,12	22,34
<b>Eficiência de Troca (%)</b>	<b>Ni</b>	95,6	83,9	84,7	88,0	76,5	74,4
	<b>Pt</b>	95,1	93,2	96,2	97,3	97,1	96,2
<b>pH do filtrado</b>		7	6,8	6,8	6,6	5,9	6,3

**Tabela 4.5.** Eficiência de troca na preparação dos catalisadores bimetálicos Ni-Pt/NH<sub>4</sub>USY com  $180 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>.

% molar Ni+Pt						
	90+10	80+20	60+40	50+50	40+60	
<b>C<sub>o</sub></b> (ppm)	<b>Ni</b>	263,8	234,4	175,8	156,5	117,2
	<b>Pt</b>	97,5	195,0	390,1	487,5	584,9
<b>C<sub>f</sub></b> (ppm)	<b>Ni</b>	3,98	5,87	15,98	26	30,13
	<b>Pt</b>	2,31	4,37	10,54	17,52	23,98
<b>Eficiência de Troca</b> (%)	<b>Ni</b>	98,5	97,5	90,9	82,3	74,3
	<b>Pt</b>	97,6	97,8	97,3	96,4	95,9
<b>pH do filtrado</b>	7,1	6,8	6,5	6,3	6,0	

## 4.1.2. Caracterização das Amostras

Nas Tabelas 4.6 a 4.8, temos as composições reais dos catalisadores.

**Tabela 4.6.** Composição real dos catalisadores Ni-Pt/NH<sub>4</sub>USY com  $30 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat.</sub>

% Molar Nominal Ni+Pt		90+10*	80+20	70+30	60+40	40+60	20+80
Composição Molar Real Ni+Pt	Ni	88,1	74,9	62,8	45,3	26,1	12,6
	Pt	11,9	25,1	37,2	54,7	73,9	87,4
Teor Real Total Molar (10 <sup>-6</sup> )		25,1	23,6	24,2	21,8	24,2	26,9
Composição Mássica Real Ni+Pt	Ni	0,13	0,10	0,09	0,06	0,04	0,02
	Pt	0,06	0,12	0,18	0,23	0,35	0,46
% Mássica Total		0,19	0,22	0,26	0,29	0,39	0,48

**Tabela 4.7.** Composição real dos catalisadores Ni-Pt/NH<sub>4</sub>USY com 130.10<sup>-6</sup> atg de Me/g<sub>cat</sub>.

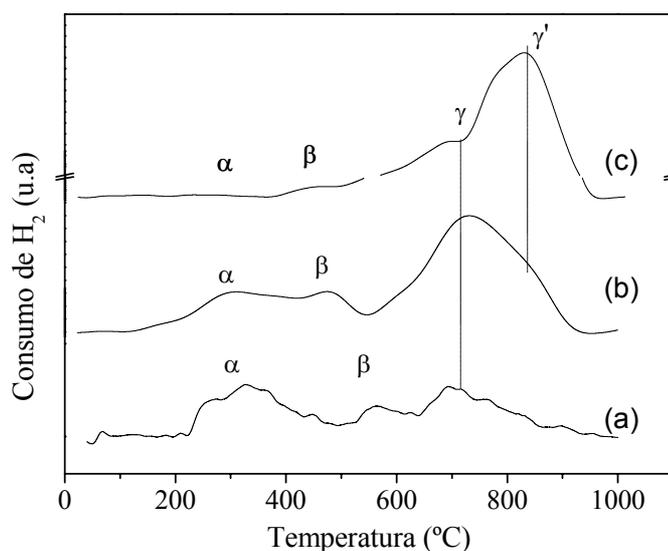
% Molar Nominal Ni+Pt		90+10	80+20	70+30	60+40	50+50	40+60
Composição Molar Real Ni+Pt	Ni	90	78,3	67,3	57,6	44,1	34
	Pt	10	21,7	32,7	42,4	55,9	66
Teor Real Total Molar (10 <sup>-6</sup> )		124,2	111,5	114,6	119,2	112,8	113,7
Composição Mássica Real Ni+Pt	Ni	0,7	0,5	0,5	0,4	0,3	0,2
	Pt	0,2	0,5	0,7	1,0	1,2	1,5
% Mássica Total		0,9	1	1,2	1,4	1,5	1,7

**Tabela 4.8.** Composição real dos catalisadores Ni-Pt/NH<sub>4</sub>USY com 180.10<sup>-6</sup> atg de Me/g<sub>cat</sub>.

% molar Ni+Pt		90+10	80+20	60+40	50+50	40+60
<b>Composição Molar Real</b> Ni+Pt	<b>Ni</b>	90,1	80	58,4	46,1	34,1
	<b>Pt</b>	9,9	20	41,6	53,9	65,9
<b>Teor Real Total Molar</b> (10 <sup>-6</sup> )		177,1	175,6	168,2	160,8	157,1
<b>Composição Mássica Real</b> Ni+Pt	<b>Ni</b>	0,9	0,8	0,6	0,4	0,3
	<b>Pt</b>	0,3	0,7	1,4	1,7	2,0
<b>% Mássica Total</b>		1,2	1,5	2,0	2,1	2,3

#### 4.2.Redução a Temperatura Programada (RTP).

A Figura 4.1 apresenta os perfis de redução a temperatura programada (RTP) dos catalisadores monometálicos de Ni/HUSY com diferentes teores de metal no sólido, após serem calcinados a 500°C. Nela pode-se ver picos de consumo de H<sub>2</sub>, indicados por  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , os quais são atribuídos à redução dos cátions Ni<sup>2+</sup> em diferentes cavidades da zeólita [42]: na grande cavidade ( $\alpha$ ), na cavidade sodalita ( $\beta$ ) ou no prisma hexagonal ( $\gamma$ ). Na figura nota-se ainda que, com o aumento do teor de níquel ( $30 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub> a  $180 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>), ocorre um pequeno decréscimo da temperatura de redução dos picos  $\alpha$  e  $\beta$ .

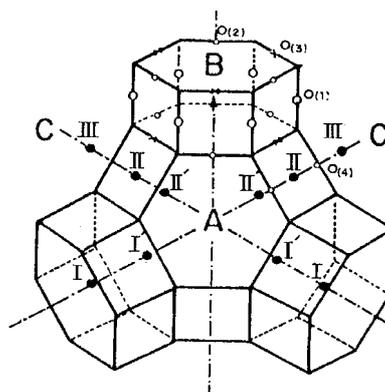


**Figura 4.1.** Perfis de RTP para catalisadores monometálicos de Ni/HUSY. Teores molares de Ni no sólido a)  $30 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>; b)  $130 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>; c)  $180 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>.

A posição dos picos está sendo influenciada pela força de interação entre o cátion metálico e a estrutura zeolítica. Além disso, segundo Simões [3], a tendência é dos cátions metálicos de Ni<sup>2+</sup> substituírem inicialmente os sítios mais

fortes, sendo que, grande parte deste níquel é reduzida a alta temperatura, devido a sua grande mobilidade e conseqüente migração para as pequenas cavidades ( $\beta$  e  $\gamma$ ), onde a redução possui uma alta energia de ativação. Então, com o aumento do teor molar de níquel, verifica-se que a força de interação desses cátions com a estrutura é enfraquecida, como é mostrado pela queda da temperatura de redução no caso dos picos  $\alpha$  e  $\beta$ .

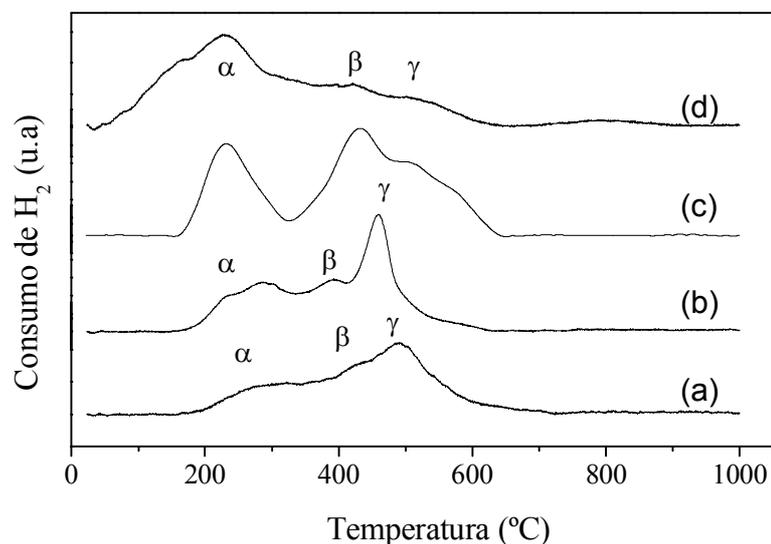
No caso do níquel que está alojado no prisma hexagonal  $\gamma$ , aparentemente há uma duplicação dos picos de redução, os quais poderiam ser justificados por se localizarem nas posições I e I' (Figura 4.2). Os íons presentes nas pequenas cavidades têm uma interação maior com a estrutura zeolítica e estão em uma posição em que as moléculas de  $H_2$  têm maior dificuldade de acesso. Portanto, apresenta maior dificuldade em se reduzir a uma temperatura menor.



**Figura 4.2.** Posição dos sítios catiônicos e dos átomos de oxigênio O(1), O(2), O(3) e O(4).

A Figura 4.3 apresenta os perfis de redução a temperatura programada (RTP) dos catalisadores monometálicos de Pt/HUSY com diferentes teores molares de metal no sólido. Segundo Tzou e colaboradores [42], atribuiu-se ao pico correspondente à menor temperatura a redução dos íons  $Pt^{2+}$  localizados na

grande cavidade ( $\alpha$ ), o segundo pico à redução dos íons localizados na cavidade sodalita ( $\beta$ ) e o terceiro pico à redução da platina nos prismas hexagonais ( $\gamma$ ).



**Figura 4.3.** Perfis de RTP para catalisadores monometálicos de Pt/HUSY. Teores molares de Pt no sólido: a)  $41 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>; b)  $51 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>; c)  $130 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>; d)  $180 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>.

Comparando-se, por exemplo, a temperatura do pico  $\alpha$  da Figura 4.3 com a Figura 4.1, observa-se um decréscimo na temperatura de redução, quando comparada com as amostras que contém somente níquel. Este comportamento foi observado por diversos autores [1,3,29], e pode ser explicado pela maior facilidade de redução da  $Pt^{+2}$ . Além disso, nota-se que no caso da  $Pt^{+2}$  o pico mais intenso é o que contém esse cátion na cavidade  $\alpha$ , enquanto que no caso do  $Ni^{+2}$  o pico mais intenso é o da cavidade  $\gamma$ . Um dos motivos que levam a este comportamento é que a  $Pt^{+2}$ , por ser um cátion maior que o  $Ni^{+2}$ , tem uma mobilidade térmica menor, quando submetida à etapa de ativação (calcinação e redução). Outro motivo é decorrente da própria facilidade de redução do cátion

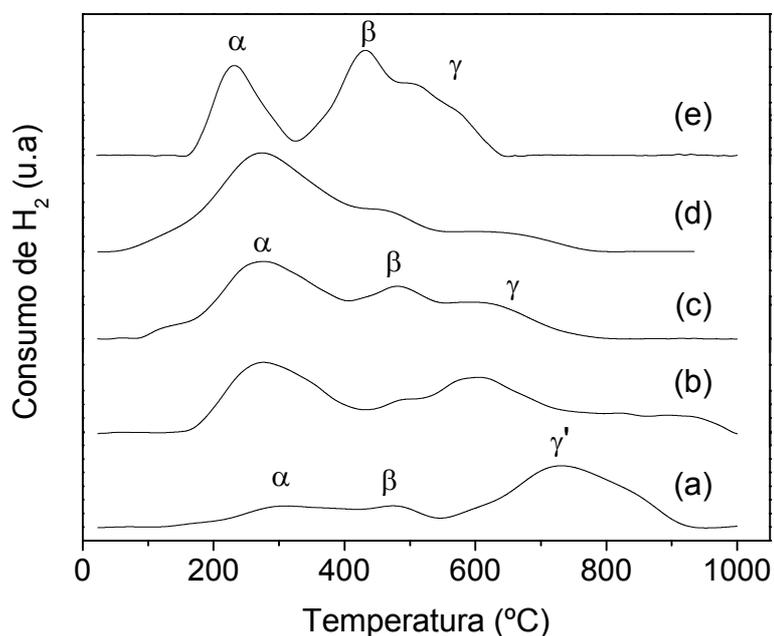
$\text{Pt}^{+2}$ , que impede que este difunda para a cavidade  $\gamma$ , enquanto que, a redução do  $\text{Ni}^{+2}$ , ao contrário, ocorre a temperaturas bem maiores, o que permite que ele migre para o prisma hexagonal (cavidade  $\gamma$ ).

A técnica de RTP é dinâmica, na qual modificações podem estar ocorrendo durante este processo de caracterização. Para confirmar se este era o caso da  $\text{Pt}^{+2}$ , Jordão [1] realizou um teste com a amostra 2%Pt HY11 em massa, utilizando uma massa de 80mg, com uma taxa de aquecimento de 10 e 30°C.min<sup>-1</sup> observando que, mesmo triplicando a velocidade de aquecimento, não houve modificação no perfil de RTP e também nas temperaturas de redução. Este é um indicativo de que durante o processo de RTP, a uma taxa de 10°C.min<sup>-1</sup>, não está ocorrendo a migração dos cátions do metal para dentro da zeólita.

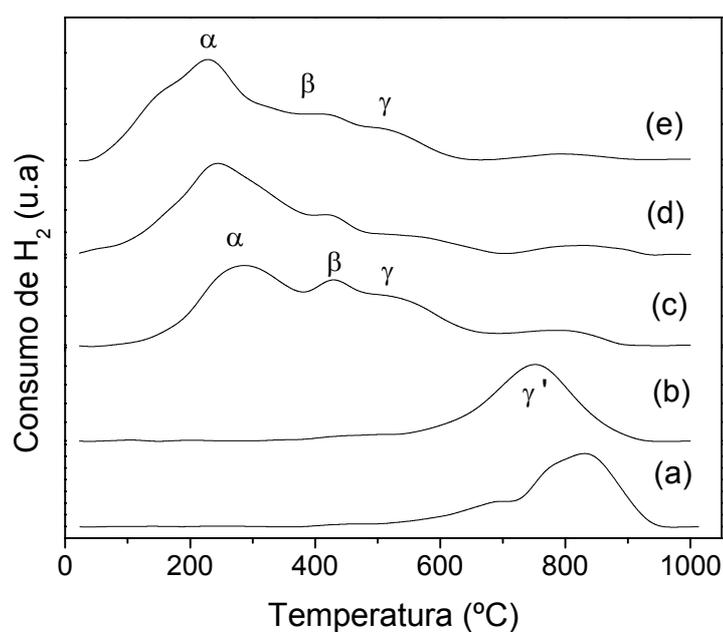
Na Figura 4.3 é possível observar ainda que, tal como no caso do  $\text{Ni}^{2+}$ , há uma diminuição da temperatura de redução correspondente aos cátions  $\text{Pt}^{2+}$  localizados na cavidade  $\alpha$  da zeólita com o aumento do teor de platina, indicando que os mesmos podem estar ocupando posições em sítios que possuam menor interação com a estrutura zeolítica nessa cavidade, ocasionando assim uma diminuição nas temperaturas de redução deste cátion

Para todas as amostras contendo somente platina, a maior temperatura de redução foi de 552°C. Dessa forma, a ativação dos catalisadores a 500°C por 6 h para o teste de atividade catalítica deverá reduzir todo o metal presente em cada amostra.

As Figuras 4.4 e 4.5 apresentam os perfis de RTP para os catalisadores bimetálicos Ni-Pt/HUSY com 130.10<sup>-6</sup> atg de Me/g<sub>cat</sub> e 180.10<sup>-6</sup> atg de Me/g<sub>cat</sub> respectivamente.



**Figura 4.4.** Perfis de RTP dos catalisadores contendo diferentes proporções de Ni e Pt/HUSY com  $130 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>: a) 100Ni0Pt; b) 80Ni20Pt; c) 60Ni40Pt; d) 40Ni60Pt; e) 0Ni100Pt.



**Figura 4.5.** Perfis de RTP para catalisadores monometálicos Ni ou Pt/HUSY e bimetalicos de Ni-Pt/HUSY com  $180 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>: a) 100Ni0Pt; b) 90Ni10Pt; c) 60Ni40Pt; d) 40Ni60Pt; e) 0Ni100Pt.

Como foi visto anteriormente, os picos de redução do  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pt}^{2+}$  foram atribuídos [13] à localização dos cátions nas diferentes posições da zeólita Y, sendo que os reduzidos a uma temperatura mais baixa, significa que estes estão localizados na grande cavidade ( $\gamma$ ) e os reduzidos a temperaturas mais altas que aqueles localizados nas cavidades sodalita ( $\beta$ ) ou prismas hexagonais ( $\gamma$ ).

Para os catalisadores bimetálicos Ni-Pt/HUSY, observa-se que a adição de Pt aos catalisadores contendo níquel altera significativamente o perfil de redução desse cátion. Nos catalisadores monometálicos de níquel os cátions se reduzem temperaturas entre 700 e 900°C, enquanto que nos catalisadores bimetálicos ocorrem deslocamentos dos picos de redução para as temperaturas mais baixas.

Na Figura 4.4, os perfis de RTP para os catalisadores monometálicos de platina apresentam picos de redução a temperaturas bem menores quando comparado aos perfil de RTP para o catalisador monometálico de níquel. Esses resultados evidenciam que os cátions de  $\text{Pt}^{2+}$  possuem uma maior facilidade de redução, principalmente quando comparados aos cátions  $\text{Ni}^{2+}$ . Como eles se reduzem primeiro, nos catalisadores bimetálicos Ni-Pt/HUSY os cátions de platina geram sítios metálicos e estes, por sua vez, passam a dissociar moléculas de hidrogênio, facilitando assim a redução dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  presentes no sólido em que se encontra a platina. Como resultado, ocorre um deslocamento dos picos de redução dos cátions  $\text{Ni}^{2+}$  nos catalisadores bimetálicos, estando de acordo com resultados similares obtidos por diversos autores para sistemas bimetálicos [13, 43].

O metal que é mais facilmente reduzido age como sítio de dissociação do  $\text{H}_2$  e de nucleação para a redução do segundo metal [44]. Para o sistema

bimetálico Pt-Cu suportado na zeólita Y, observou-se o mesmo efeito, ou seja, na presença de Pt, o Cu pode ser reduzido temperaturas mais baixas [45].

Esses resultados evidenciam que a preparação de sólidos contendo duas espécies metálicas implica na obtenção de catalisadores com propriedades diferentes das observadas para os sólidos contendo apenas um dos metais. Como, por exemplo, tem-se a própria mudança no perfil de redução dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  pela inserção da platina no mesmo sólido. Essa mudança no perfil de redução é interessante, pois o processo de redução está ligado à formação de partículas metálicas dentro das cavidades da zeólita, o que determina mudanças nas propriedades catalíticas desse sólido.

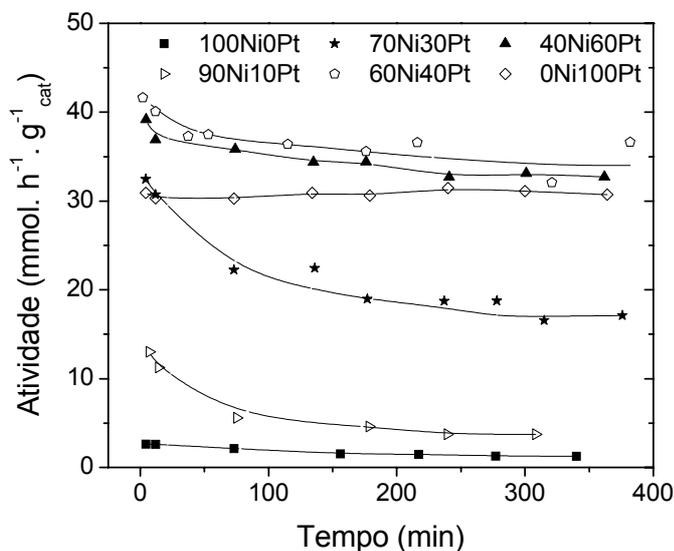
Os cátions  $\text{Pt}^{2+}$  que se reduzem primeiro promovem a redução dos cátions  $\text{Ni}^{2+}$ . Por um outro lado, os íons do metal de menor facilidade de redução interagem fortemente com as partículas do metal já reduzido.

### **4.3. Avaliação Catalítica: Isomerização do n-hexano**

#### **4.3.1. Determinação da Atividade Catalítica e da Seletividade dos Catalisadores**

##### **4.3.1.1. Atividade**

As Figuras 4.6, 4.7 e 4.8 mostram a atividade total na isomerização do *n*-hexano em função do tempo para os catalisadores bimetálicos suportado na zeólita HUSY, com teores  $30$ ,  $130$  e  $180 \cdot 10^{-6}$  atg de  $\text{Me}/\text{g}_{\text{cat}}$ .



**Figura 4.6.** Atividade dos catalisadores monometálicos e bimetálicos com  $30 \cdot 10^{-6}$  atg Me/ $g_{cat}$  total durante 6h de reação.

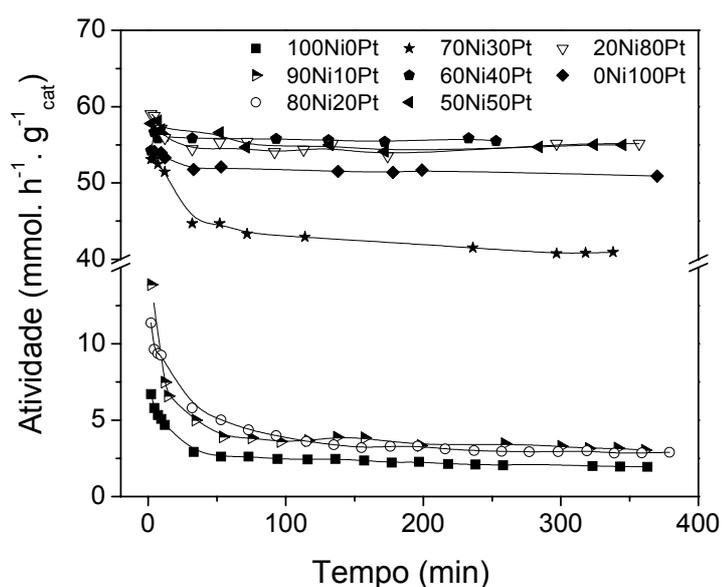
Pela Figura 4.6 observa-se que o catalisador monometálico de níquel (100Ni0Pt) apresenta uma baixa atividade na isomerização do n-hexano. Esse fato, pode ser explicado, considerando-se dois fatores.

Nos resultados de caracterização dos catalisadores por RTP, os íons  $Ni^{2+}$  possuem uma certa dificuldade para se reduzirem. Dessa forma, nas condições em que a redução prévia à avaliação catalítica é feita, sítios ou partículas metálicas de Ni podem não estar sendo formados em uma quantidade suficiente, justificando assim, um baixo desempenho desse catalisador. Um segundo ponto a ser considerado, que explicaria também a baixa atividade do catalisador monometálico 100Ni0Pt, refere-se ao fato de que as partículas metálicas de níquel não possuem grande capacidade desidrogenante e hidrogenante. Uma vez que a capacidade de desidrogenação desses sítios é pequena, a conversão dos compostos de cadeia linear naqueles de cadeia ramificada ficará limitada ou até mesmo impedida pela não ocorrência da etapa do mecanismo bifuncional que corresponde

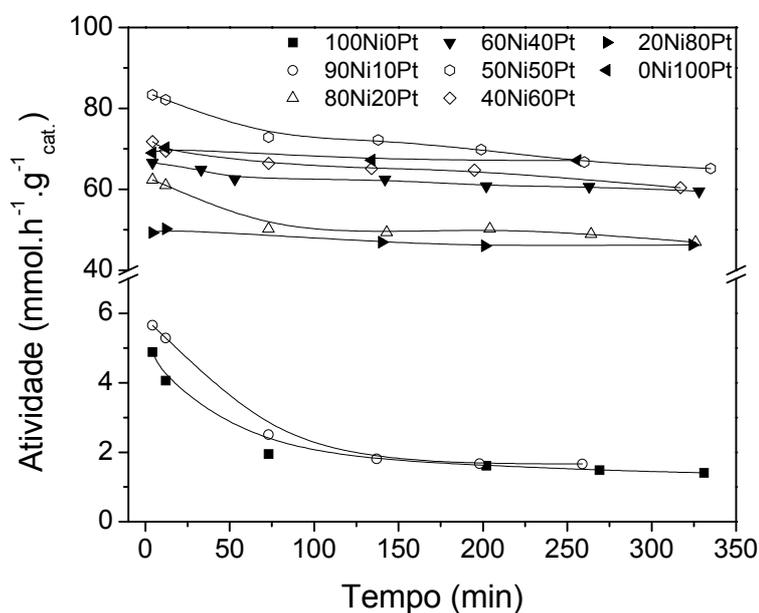
à desidrogenação n-hexano.

Outro aspecto importante a ser analisado nos resultados de atividade catalítica refere-se à estabilidade dos catalisadores em relação ao tempo de reação. Comparando-se as curvas de atividade catalítica dos catalisadores bimetálicos presentes na Figura 4.6, observa-se um aumento da estabilidade conforme se tem uma maior presença da platina no sólido, o que indica que a platina tende a aumentar a estabilidade, devido a sua facilidade em hidrogenar, quando comparado com o catalisador contendo níquel, que tendem a polimerizar e devido a sua maior tendência a formação de coque.

Resultados semelhantes foram obtidos para os catalisadores bimetálicos Ni-Pt/HUSY com teores molares de metal total com  $130 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub> e  $180 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub>. como podem ser vistos nas Figuras 4.7 e 4.8. Observa-se um aumento na atividade e na estabilidade dos catalisadores à medida que se tem um maior teor de platina frente à quantidade de metal total presente no sólido.



**Figura 4.7.** Atividade dos catalisadores monometálicos e bimetálicos com  $130 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub> total durante 6h de reação.



**Figura 4.8.** Atividade dos catalisadores monometálicos e bimetálicos com  $180 \cdot 10^{-6}$  atg Me/ $g_{\text{cat}}$  total durante 6h de reação.

Na Figura 4.9 são apresentados os resultados da atividade inicial dos catalisadores mono e bimetálicos Ni-Pt/HUSY, obtidos por extrapolação das curvas de atividade (como as das Figuras 4.6, 4.7 e 4.8) a tempo zero de uso do catalisador. Os ensaios foram realizados com três teores totais de metal 30, 130 e  $180 \cdot 10^{-6}$  atg Me/ $g_{\text{cat}}$ . A atividade inicial está em função do teor de platina em relação a quantidade de metal total presente no sólido.

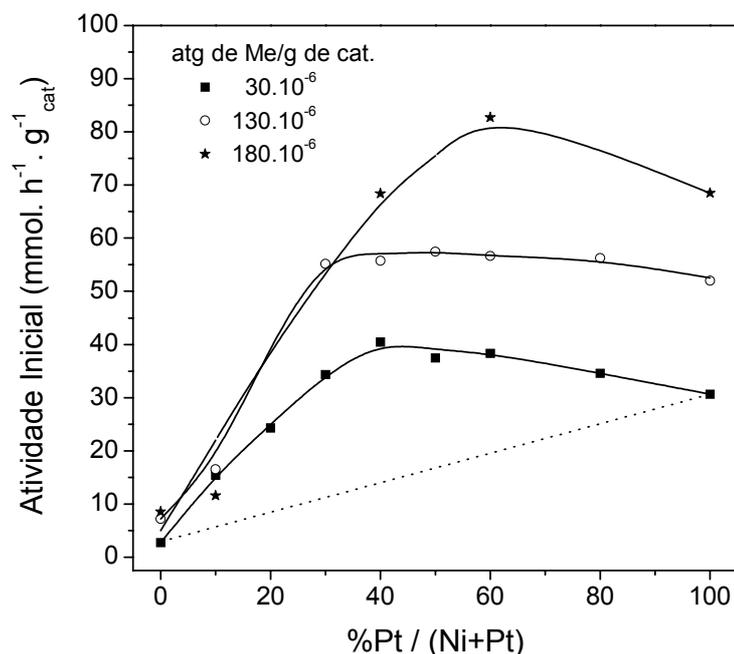
Nota-se diferentes aspectos nos resultados de atividade inicial para os catalisadores Ni-Pt/HUSY. Observa-se que a atividade inicial na isomerização do n-hexano depende da carga total de metal presente nos catalisadores bimetálicos bem como do teor de platina em relação à quantidade de metal total presente no sólido.

Os catalisadores com maior teor metálico são mais ativos e, para explicar esse aumento, trabalhos anteriores [46] sugerem que há uma grande quantidade de

sítios ácidos disponíveis na zeólita HUSY, de forma que os sítios metálicos passam a ser os limitantes na atividade dos catalisadores. Sendo assim, é de se esperar esse aumento na atividade dos catalisadores, quando se aumenta o teor de metal no sólido.

Segundo Melo [29], a presença de duas espécies metálicas nos poros da estrutura zeolítica leva à obtenção de sólidos que têm um melhor desempenho catalítico do que um catalisador composto somente por um metal, mesmo sendo esse metal um metal nobre, tal como a platina. Esses resultados são interessantes pois mostram que os catalisadores bimetálicos possuem propriedades diferentes dos catalisadores monometálicos. Além disso, indicam que os catalisadores bimetálicos têm um grande potencial de aproveitamento na indústria, pois são catalisadores que possuem um menor custo por empregarem uma menor quantidade de metal nobre e têm um desempenho catalítico tão bom ou até mesmo melhor do que o catalisador monometálico de platina.

A Figura 4.9 mostra também que, nos catalisadores com baixa proporção de platina, a atividade aumenta quase que linearmente ao se aumentar o teor desse metal no sólido. Esse comportamento foi observado em todos os teores metálicos totais ( $30$ ,  $130$  e  $180 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub>, respectivamente) e 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.



**Figura 4.9.** Atividade inicial dos catalisadores bimetálicos Ni-Pt/HUSY na isomerização do *n*-hexano.

Algumas hipóteses podem ser levantadas para justificar as mudanças das propriedades dos catalisadores bimetálicos frente aos catalisadores monometálicos e que, conseqüentemente, explicariam a maior atividade dos sistemas bimetálicos.

Observou-se na caracterização dos catalisadores por RTP que os íons  $\text{Ni}^{2+}$  apresentam uma certa dificuldade de redução. Além disso, verificou-se que nos catalisadores bimetálicos os íons  $\text{Ni}^{2+}$  têm a sua redução facilitada pela presença da platina, o que foi evidenciado pelos deslocamentos dos picos de redução para temperaturas menores. Dessa forma, a platina se reduz primeiro e passa então a facilitar a redução dos íons  $\text{Ni}^{2+}$ .

Segundo Sachtler & Zhang [8], sob condições nas quais apenas uma das espécies presentes na mesma zeólita é reduzida, ocorrem interações químicas entre as partículas do elemento reduzido e os íons do elemento não reduzido. Uma

vez que os íons interagem fortemente com as paredes da cavidade zeolítica, essas espécies iônicas passam então a desempenhar o papel de “âncoras” químicas para as partículas metálicas do elemento reduzido, diminuindo a sua mobilidade dentro das cavidades da zeólita, evitando assim que essas partículas metálicas sofram sinterização com o aumento da temperatura.

Portanto, nos catalisadores bimetálicos os benefícios seriam mútuos. A platina estaria facilitando a redução das espécies  $\text{Ni}^{2+}$  e em contrapartida os íons  $\text{Ni}^{2+}$  estariam interagindo com as espécies de platina já reduzidas.

Um comportamento interessante ocorre quando cerca de 40% ou mais dos átomos de níquel são substituídos por platina, em ambos teores metálicos: a atividade desses catalisadores passa por um máximo e começa a decrescer lentamente. A explicação para a existência do máximo, e decréscimo na atividade, está relacionada com dispersão dos metais na zeólita. Assim como foi observado em trabalhos realizados anteriormente [1,3], 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 Ni-Pt/HUSY possuem partículas metálicas com diâmetro menor, quando comparados aos monometálicos, seja Ni/HUSY ou Pt/HUSY. Então, os catalisadores bimetálicos têm uma maior dispersão para a função metálica, apresentando assim uma maior atividade na isomerização do n-hexano.

Além do aumento do grau de redução e da dispersão, os sistemas bimetálicos poderiam apresentar também propriedades químicas diferentes dos sistemas monometálicos. Jordão [1] realizou medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para o sistema Ni-Pt/HUSY, obtendo resultados bastante

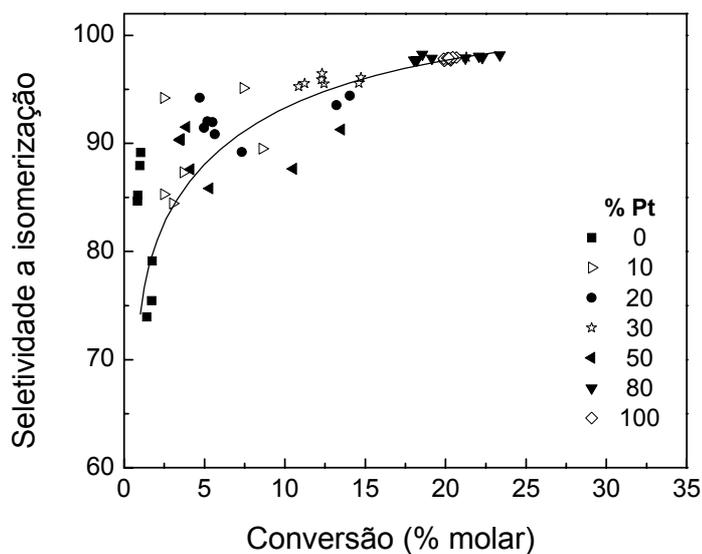
interessantes para uma amostra bimetálica contendo 0,4% de platina e 1,6% de níquel (teores mássicos). A partir da micrografia obtida para essa amostra bimetálica, Jordão [1] obteve um valor para a distância interplanar de uma partícula metálica, corresponde esse valor ao plano cristalográfico da estrutura cúbica do níquel. No entanto, ao fazer uma análise de EDX dessa mesma partícula, Jordão pôde constatar a presença de ambos os metais níquel e platina, onde as partículas de platina estariam recobrando as de níquel como a “casca de ovo”. Além do mais, nessa amostra nenhuma partícula de níquel ou platina isolada foi detectada.

Esses resultados comprovam que uma interação entre as duas espécies metálicas na zeólita é estabelecida, ocasionando mudanças em propriedades físicas do sistema, tal como o aumento da dispersão, ou até mesmo nas propriedades químicas dos metais, uma vez que os resultados encontrados por Jordão sugerem que pode estar havendo formação de uma liga Ni-Pt 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.

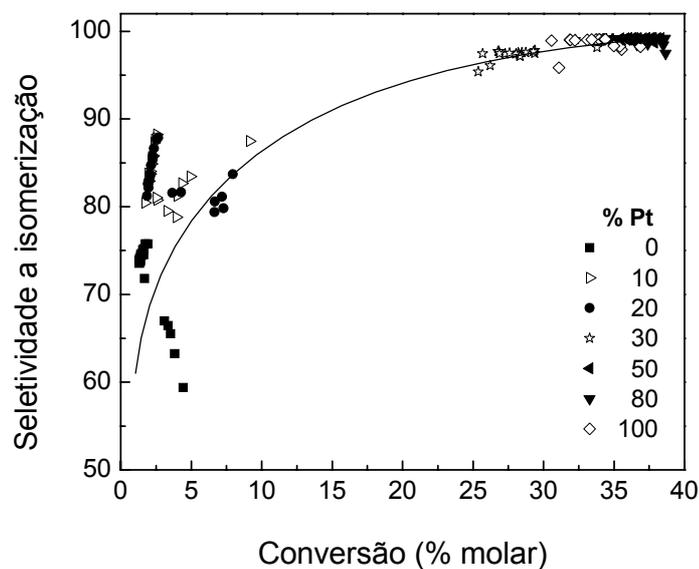
#### **4.3.1.2. Seletividade dos catalisadores Ni-Pt/HUSY**

As Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 apresentam os resultados de seletividade à formação de isômeros do *n*-hexano em função da conversão para os catalisadores mono e bimetálicos.

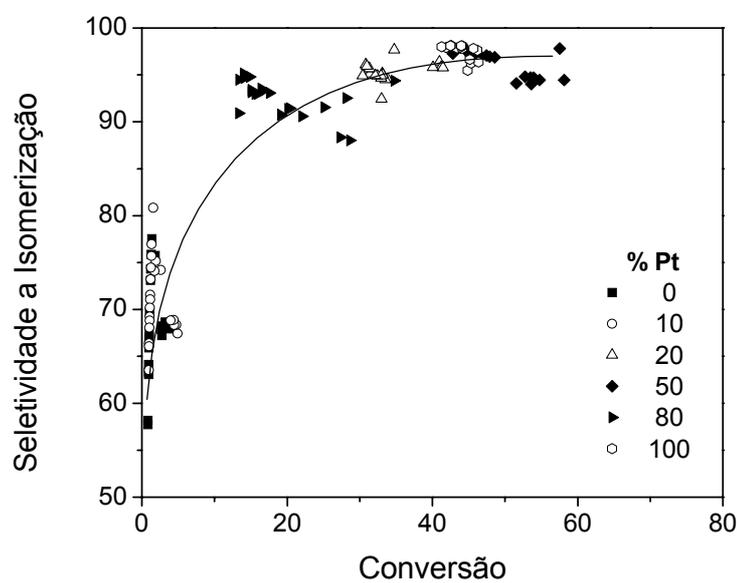


**Figura 4.10.** Seletividade à formação de isômeros do *n*-hexano em função da conversão para os catalisadores mono e bimetálicos com  $30 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub>

Os dados de seletividade apresentados nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 mostram um desempenho similar entre os catalisadores contendo um teor de metal total de 30, 130 e  $180 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub>. Os catalisadores contendo um maior teor de níquel dentro da quantidade de metal total são os menos seletivos à formação dos isômeros do *n*-hexano (2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano e 2,3-dimetilbutano) e são os que promovem uma menor conversão do reagente. À medida que aumenta o teor de Pt dentro da quantidade de metal total, maior se torna a conversão do reagente e mais a seletividade à isomerização se aproxima de 100%. Jordão [1] também observou uma menor seletividade à isomerização por parte dos catalisadores contendo maior teor de Ni e atribuiu tal resultado a um fraco poder hidrogenante deste metal.



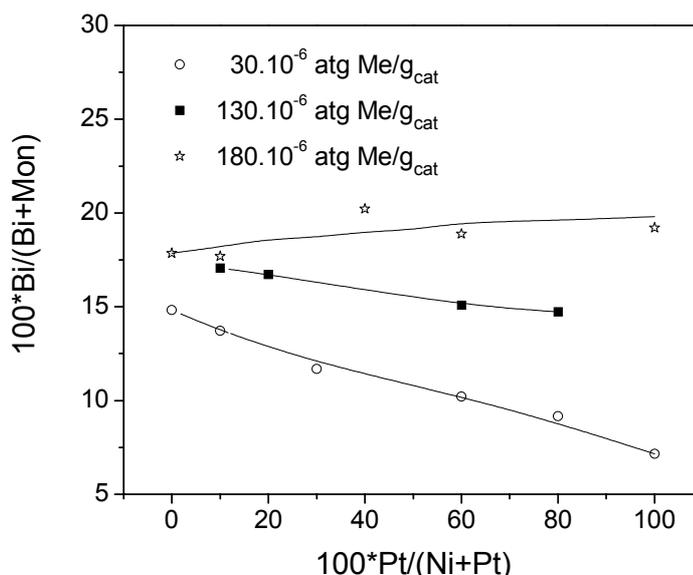
**Figura 4.11.** Seletividade à formação de isômeros do *n*-hexano em função da conversão para os catalisadores mono e bimetálicos com  $130 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub>.



**Figura 4.12.** Seletividade à formação de isômeros do *n*-hexano em função da conversão para os catalisadores mono e bimetálicos com  $180 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub>.

A Figura 4.13 mostra a relação entre os isômeros mono-ramificados (Mon) e bi-ramificados (Bi) em função do teor de platina para os catalisadores com 30,

$130$  e  $180 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub>. O estudo da distribuição desses produtos é importante porque os isômeros bi-ramificados possuem números de octanas mais alto (RON = 92 ou 102) quando comparados com os mono-ramificados (RON ~ 74).



**Figura 4.13.** Seletividade aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e % de Pt.

Como vemos na Figura 4.13, os catalisadores monometálicos que contêm somente níquel são mais seletivos aos isômeros bi-ramificados que os que contêm somente platina e a seletividade aos isômeros de interesse diminuiu linearmente, ao adicionar platina para os catalisadores com  $30$  e  $130 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub>. Essa influência da platina diminuiu, no entanto, ao se aumentar o teor total de metal no catalisador.

Para o catalisador com  $180 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub>, o catalisador monometálico de platina é mais seletivo aos isômeros bi-ramificados quando comparado com o catalisador monometálico de níquel e a seletividade aos isômeros de interesse aumenta linearmente com o aumento do teor de platina.

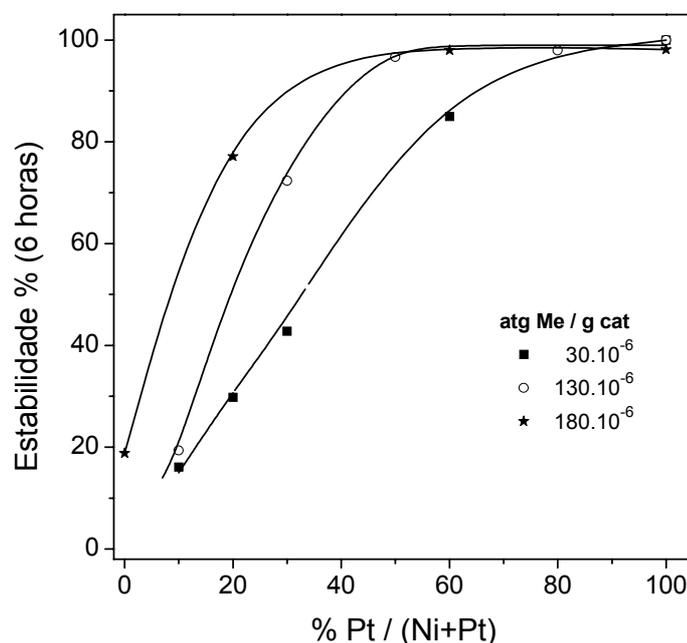
A seletividade aos isômeros bi-ramificados é acentuada quando aumenta-se o teor metálico de 30 para  $180 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub>, obtendo-se, ao mesmo tempo, catalisadores com maior atividade inicial (Figura 4.9) e seletividade.

Segundo Ribeiro [47, 48], uma maior seletividade aos produtos mono-ramificados indica que a isomerização do *n*-hexano ocorre via mecanismo bifuncional (desidrogenação/hidrogenação nos sítios metálicos e isomerização nos sítios ácidos), sendo a isomerização dos intermediários olefínicos a etapa limitante da reação. Portanto, para os catalisadores bimetálicos Ni-Pt/HUSY a isomerização estaria ocorrendo segundo o mecanismo bifuncional e, então, as características e propriedades dadas pelos metais aos sólidos influenciam intensamente na atividade dos catalisadores na isomerização do *n*-hexano.

#### 4.3.2. Estabilidade dos catalisadores Ni-Pt/HUSY

A Figura 4.1.4 mostra, finalmente, a estabilidade dos catalisadores, definida como a capacidade de não sofrer desativação, após 6 horas de reação (vide anexo E). Como podemos observar, os catalisadores contendo somente Ni tendem a se desativar completamente, e a estabilidade aumenta com o aumento da porcentagem de Pt.

A estabilidade aumenta com o teor total de metal, atingindo, neste caso, uma boa estabilidade ( $E \sim 100\%$ ) quando a porcentagem de Pt está em torno de 50%.



**Figura 4.14.** Estabilidade dos catalisadores em função dos cátions totais e % Pt

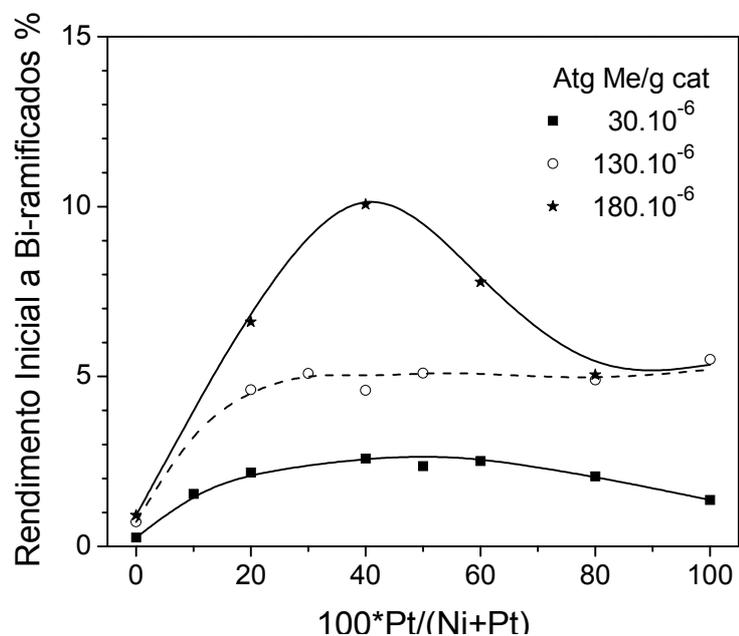
### 4.3.3. Rendimento a Bi-ramificados

Na Figura 4.15 são apresentados os resultados de rendimento aos isômeros bi-ramificados com catalisadores mono e bimetálicos Ni-Pt/HUSY, a tempo zero de reação. Os ensaios foram realizados com três teores totais de metal 30, 130 e 180.10<sup>-6</sup> atg Me/g<sub>cat</sub>. O rendimento a isômeros está em função do teor de platina presente no sólido.

Como pode ser visto, rendimento a birramificados depende da carga total de metal e do teor de platina, sendo maior quando contém ambos metais com proporções similares.

O catalisador com 180.10<sup>-6</sup> atg Me/g<sub>cat</sub> possui maior rendimento e isso se deve a grande quantidade sítios metálicos disponíveis na zeólita HUSY, de forma que os sítios ácidos passam a ser os limitantes na atividade, estabilidade e

rendimento. Sendo assim, é de se esperar esse aumento no rendimento dos catalisadores, quando se aumenta o teor de metal no sólido.



**Figura 4.15.** Rendimento a biramificados em função dos cátions totais e % Pt (tempo zero de reação).

## CAPÍTULO V

### 5. CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos no presente trabalho, pôde-se chegar a algumas conclusões a respeito dos catalisadores de Ni-Pt suportados na zeólita USY com diferentes teores molares. Dentre essas conclusões destacam-se:

No processo de preparação dos catalisadores por meio de troca iônica da zeólita  $\text{NH}_4\text{USY}$  com soluções dos complexos  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  e  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  verificou-se que o pH do meio tem influência na eficiência do processo de troca dos íons. Para o complexo de níquel a eficiência aumenta com o pH, enquanto que para o complexo de platina a eficiência diminui com a diminuição do pH.

A caracterização por RTP dos catalisadores monometálicos permitiu verificar a presença de picos distintos, os quais puderam ser atribuídos à redução de íons localizados em diferentes cavidades da zeólita Y. Os picos de redução situados nas temperaturas menores foram atribuídos à redução de íons localizados na grande cavidade ( $\alpha$ ) da zeólita Y, onde a interação dos íons com a zeólita é menor e mais fácil é o acesso a moléculas de  $\text{H}_2$ . Os picos de redução situados em temperaturas maiores foram atribuídos à redução dos íons nas pequenas cavidades ( $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\gamma'$ ), onde os íons aí localizados apresentam maior dificuldade de redução por estarem estabilizados pela maior densidade de átomos de oxigênio.

Resultados de RTP mostraram que a redução de catalisadores contendo Ni foi facilitada pela presença de Pt, ocasionando a diminuição da temperatura de redução dos cátions de  $\text{Ni}^{+2}$ . Como eles se reduzem primeiro, nos catalisadores bimetálicos Ni-Pt/HUSY os cátions de platina geram sítios metálicos e estes, por sua vez, passam a dissociar moléculas de hidrogênio, facilitando assim a redução

dos íons  $\text{Ni}^{2+}$  presentes no sólido em que se encontra a platina. Como resultado, ocorre um deslocamento dos picos de redução dos cátions  $\text{Ni}^{2+}$  nos catalisadores bimetálicos.

Os resultados obtidos na avaliação catalítica para a isomerização do n-hexano mostraram que o catalisador monometálico Ni/HUSY apresenta pequena atividade nessa reação. Entretanto, a incorporação de pequenas quantidades de Pt ao sólido contendo Ni, gerando assim os catalisadores bimetálicos, a atividade passa por um máximo quando o teor de Pt é maior ou igual a 40%. O catalisador contendo 60% de Pt e 40% de Ni com  $180 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub> foi o que apresentou maior atividade, superando a atividade do catalisador monometálico Pt/HUSY.

Dos resultados de seletividade, notou-se que quanto maior o teor de Pt nos catalisadores bimetálicos Ni-Pt/HUSY maior é a seletividade dos catalisadores à isomerização. Para o catalisador com  $180 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub>, o catalisador monometálico de platina é mais seletivo aos isômeros bi-ramificados quando comparado com o catalisador monometálico de níquel e a seletividade aos isômeros de interesse aumenta linearmente com o aumento do teor de platina.

Os catalisadores contendo somente Ni tendem a se desativar completamente, e a estabilidade aumenta com o aumento da porcentagem de Pt. A estabilidade aumenta com o teor total de metal, atingindo, neste caso, uma boa estabilidade ( $E \sim 100\%$ ) quando a porcentagem de Pt está em torno de 50%.

O catalisador com  $180 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub> possui maior rendimento a alcanos birramificados e isso se deve a grande quantidade de sítios metálicos disponíveis na zeólita HUSY, de forma que os sítios ácidos passam a ser os limitantes na

atividade, estabilidade e rendimento. Sendo assim, é de se esperar esse aumento no rendimento dos catalisadores, quando se aumenta o teor de metal no sólido.

A análise dos resultados permite concluir que a inserção de um segundo metal nos catalisadores bifuncionais leva à obtenção de sólidos com diferentes propriedades daqueles que contêm apenas um metal. Dessa forma, torna-se possível obter catalisadores bimetálicos que são mais ativos que catalisadores contendo apenas um metal, mesmo que este metal seja nobre, tal como a Pt.

## CAPÍTULO VI

### 6. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para continuação do presente trabalho as seguintes propostas são válidas:

- Aumentar os teores de cátions totais para verificar a influência na atividade e seletividade catalítica;
- Medidas de dessorção a temperatura programada (DTP-H<sub>2</sub>) com catalisadores Ni-Pt/HUSY, para obter informações a respeito da dispersão dos metais suportados na zeólita;
- Caracterizar os catalisadores por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), a fim de verificar as partículas metálicas nos cristais zeolíticos e verificar o tamanho dessas partículas;
- Realizar medidas de EDX para se verificar a composição química dessas partículas;
- Caracterizar os sólidos por Espectroscopia no Infravermelho com adsorção de CO, a fim de verificar as interações próton-metal presentes nos catalisadores formados;

- Testar estes catalisadores na reação de isomerização do *n*-heptano, a fim de obter dados a respeito do comportamento na isomerização de hidrocarbonetos com maior tamanho da cadeia principal, o que para a indústria do petróleo constituiria importante informação.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] JORDÃO, M. H. (2001). Catalisadores Bimetálicos e Bifuncionais para Isomerização do n-Hexano: Ni-Pt suportados na zeólita HY. São Carlos, 237 p., Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos.
- [2] J.L. FIGUEIREDO; F. R., RIBEIRO, *Catálise Heterogênea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989.
- [3] SIMÕES, V. (1999). Preparação e Propriedades do Catalisador Ni-Pt/HY para a Isomerização do n-hexano, São Carlos, 137p., Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos.
- [4] GIANNETTO, G.P. *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*, Caracas, Ed. Innovación Tecnológica., 1989,170 p.
- [5] CORMA, A. *Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalysed Hydrocarbon Reactions*. *Chem. Ver.*, 1995, v. 95, p. 559-614
- [6] BRECK, D., *Zeolite Molecular Sieves*, 1974.
- [7] PRAKASH, G. K.. *Role of Carbocations in Hydrocarbon Reactions Catalyzed by Strong Acids*. In: Occelli, M. L.; O'Connor, P., eds, *Fluid Catalytic Cracking III*. Washington, American Chemical Society, (1994), Cap. 1, p. 1-15 (ACS Symposium).
- [8] SACHTLER, W. M. H. & ZHANG, Z. (1993). *Zeolite-Supported Transition Metal Catalysts*. *Advances in Catalysis*, v. 39, p. 129 - 220.
- [9] SHERMAN, J.D. *Zeolites: Science and Technology*. NATO ASI Series, Serie E: Applied Sciences, v. 80, p. 587-623, 1984.

- [10] SUZUKI, M., TSUTSUMI, K., TAKAHASHI, H., SAITO, Y. (1988). TPR Study on Hydrolysis Character of  $\text{Co}^{2+}$  Ions in Y Zeolite. *Zeolites*, v. 8, p. 381-86.
- [11] LePAGE, J.L. *Catalyse de Contact : Conception, Préparation et Mise en Ouvre des Catalyseurs Industriels*, p. 141-331, 1976.
- [12] RIBEIRO, F. & MARCILLY, Ch. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*. v. XXXIV (3), p.405-428, 1979.
- [13] SIMÕES, V.; MONTES, A. R.; CARDOSO, R.; CARDOSO D. *Preparação e Propriedades do Catalisador Ni/HY e Ni-Pt/HY para a Isomerização do n-Hexano*. In: 9º CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, Águas de Lindóia, 1997. *Trabalhos Técnicos do 9º Congresso Brasileiro de Catálise*, v.2, p. 85-92, 1997.
- [14] VAN SANTEN, R.A.; KRAMER, G.J.; JACOBS, W.P.J.H., *Elementary Reaction Steps In Heterogeneous Catalysis*. Series C: Mathematical and Physical Sciences, v. 398, p. 113-131, 1993.
- [15] KERR, G.T. *Journal of Catalysis*, v. 15, p. 200, 1976.
- [16] BOLTON, A.P. *Experimental Methods in Catalysis Research*, New York, Ed. Academic Press, v. II, p. 1, 1976.
- [17] BOLTON, A.P. & LANELAWA, M.A. *Journal of Catalysis*, v. 18, p. 154, 1966.
- [18] GALLEZOT, P. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, v. 20, p. 121, 1979.
- [19] COUGHLAN, B. & KEANE, M. A. *Journal of Catalysis*, v. 136, p. 170 - 181, 1992.
- [20] REAGAN, W.J.; CHESTER, A.W.; KERR, G.T. *Journal of Catalysis*, v. 69, p. 89-100, 1989.

- [21] EXNER, D.; JAEGER, N.I.; KLEINE, A.; SCHULZ-EKLOFF, G. J. Chem. Soc. Faraday Trans., v. 84, p. 4097, 1988.
- [22] NOVÁKOVÁ, J.; KUBELKOVÁ, L.; BRABEC, L.; BASTL, Z.; JAEGER, N. I.; SCHULZ-EKLOFF, G., Zeolites, v. 16, p. 173-183, 1996.
- [23] OZIN, G. A.; BAKER, M. D.; HELWIG, K.; GODBER, J. J. Phys. Chem, v. 89, p. 1846-1849, 1985.
- [24] VAN DEN BROEK, A.C.M.; VAN GRONDELLE, J.; VAN SANTEN, R. A. Journal of Catalysis, v. 167, p. 417-424, 1997.[39] REAGAN, W.J.; CHESTER, A.W.; KERR, G.T. Journal of Catalysis, 69, p. 89-100, 1989.
- [25] REAGAN, W. J.; CHESTER, <sup>a</sup> W.; KERR, G. T. Jornal of Catalysis, 69, p. 89-100, 1989.
- [26] MATTOS, L.V.; ALVES, M.C.M.; NORONHA, F.B.; MORAWECK, B.; MONTEIRO, J.L.F. Stud. Surf. Sci. and Catal., v. 130B, p. 1103-1108, 2000.
- [27] PAULIK, F. & PAULIK, J. Thermochim. Acta, v. 4, p.189, 1972.
- [28] WENDLANDT, W.W.M. & SMITH, J.P., The Properties of Transition - Metal Ammine Complexes, Ed. Elsevier Publishing Company, p. 144-161, 1967.
- [29] MELO, D. C. (2002). Isomerização de n-Hexano sobre Catalisadores Co-Pt Suportados em ZeólitaHUSY. São Carlos, 141 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos
- [30] FEELEY, J.S. & SACHTLER, W.M.H, Zeolites, v. 10, p. 738-745, 1990.
- [31] GUCZI, L. & SÁRKÁNY, A. Bimetallic Catalysts: Structure and Reactivity, Special Periodical Reports, v. II, p. 318, 1994.
- [32] SINFELT, J.H. Journal of Catalysis, v. 56, p. 1-11, 1979.

- [33] YANG, O. B.; WOO, S. I.; KIM, Y. G. *Applied Catalysis A: General*, v. 115, p. 229-241, 1994.
- [34] GUCZI, L. & BAZIN, D. *Applied Catalysis A: General*, v. 188, p. 163- 174, 1999.
- [35] ARAI, M.; EBINA, T.; SHIRAI, M. *Applied Surface Science*, v. 148, p. 155-163, 1999.
- [36] MALYALA, R.V.; RODE, C.V.; ARAI, M.; HEGDE, S.G.; CHAUDHARI, R.V. *Applied Catalysis A: General*, v. 193, p. 71-86, 2000.
- [37] GUCZI, L., *Journal of Mol. Catal.*, v. 25, p.13, 1984.
- [38] GUCZI, L., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, v. 37, p. 85, 1984.
- [39] JORDÃO, M. H., KOBAYASHI, F. K., CARDOSO, D. (2001). Catalisadores Bimetálicos Pt-Ni e Pt-Cu/HUSY na Isomerização do n-Hexano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 11º , Bento Gonçalves. Anais. RS, IBP, SBCat, v. 2, p. 753-57.
- [40] BRAUER, G. *Handbook of preparative inorganic chemistry*, v. 02, p.1545, 1965
- [41] CORDERO, R. L. Caracterización de Catalizadores por TPR, TPO y TPS. In: Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, 2, São Carlos, 2001. Anais ... São Carlos, Depto. de Produção Gráfica – UFSCar, 2001, p. 307-323.
- [42] TZOU, M. S., JIANG, H. J., SACHTLER, W. M. H. (1986). Chemical Anchoring of Platinum in Zeolites. *Applied Catalysis*, v. 20, p. 231-38.
- [43] JAO, R. M.; LIN, T. B.; CHANG, J. R. (1996) . Light naphtha isomerization over Mordenite-supported Ni-Pt catalysts: effects of Ni on the catalytic

performance for pure feed and sulfur-containing feed. *Journal of Catalysis*, v. 161, p. 222-29.

[44] FEELEY, J. S; SACHTLER W, M, H, *Zeolites*, 1990, 10, 738.

[45] MORETTI, G. SACHTLER, W. M. H. (1989). Geometric Causes of the Methylcyclopentane Ring Opening Selectivity Over Pt/NaY Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 116, p. 350 - 60.

[46] JORDÃO, M. H., VALENCIA, E., SIMÕES, V., CARDOSO, D. (1999). Characterization of Pt/HUSY and Pt-Ni/HUSY Catalysts by Transmission Electron Microscopy. *Materials Research*, v. 2, n. 3, p. 219-23.

[47] RIBEIRO, F., MARCILLY, C., GUISET, M. (1982a). Hydroisomerization of n-Hexane on Platinum Zeolites. I. Kinetic Study of the Reaction on Pt/Y-Zeolites: Influence of the Platinum Content. *Journal of Catalysis*, v. 78, p. 267-74.

[48] RIBEIRO, F., MARCILLY, C., GUISET, M. (1982b). Hydroisomerization of n-Hexane on Platinum Zeolites. II. Comparison Between the Reaction Mechanisms on Platinum/Y-Zeolites and on Platinum/Mordenites. *Journal of Catalysis*, v. 78, p. 275-80.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1.</b> Figura esquemática planar da rede de uma zeólita.....	4
<b>Figura 2.2.</b> Estrutura cristalina da zeólita Y. ....	7
<b>Figura 2.3.</b> Esquema ilustrativo da zeólita Y, com as respectivas cavidades. ....	8
<b>Figura 2.4.</b> Localização de diferentes sítios catiônicos na estrutura da zeólita Y [4].....	9
<b>Figura 2.5.</b> Esquema do mecanismo bifuncional [29]. ....	10
<b>Figura 2.6.</b> Mecanismo de formação do 2-metilpentano a partir da isomerização do <i>n</i> -hexano.....	12
<b>Figura 2.7.</b> Eficiência de troca em função do teor de metal (Ni e Pt) sobre HUSY e NH <sub>4</sub> USY [3] .....	27
<b>Figura 2.8.</b> Atividade inicial ( $A_0$ ) em função do teor de metal nos catalisadores Ni/HUSY e Pt/HUSY [3]. ....	30
<b>Figura 2.9.</b> Atividade inicial ( $A_0$ ) em função do teor de Pt nos catalisadores Ni-Pt/HUSY [3]. ....	31
<b>Figura 2.10.</b> Atividade inicial ( $A_0$ ) dos catalisadores (Ni, Pt)/HUSY (teores de metal total 1, 2 e 3%) em função do teor de Pt [1].....	32
<b>Figura 3.1.</b> Esquema do reator de quartzo empregado para os ensaios de RTP-H <sub>2</sub> .....	42
<b>Figura 3.2.</b> Esquemas do aparelho utilizado para a análise por RTP-H <sub>2</sub> . ....	43
<b>Figura 3.3.</b> Esquema do sistema catalítico utilizado na isomerização do <i>n</i> -hexano .....	47

- Figura 4.1.** Perfis de RTP para catalisadores monometálicos de Ni/HUSY.  
Teores molares no sólido de Ni no sólido a)  $30 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>; b)  $130 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>; c)  $180 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>.....58
- Figura 4.2.** Posição dos sítios catiônicos e dos átomos de oxigênio O(1), O(2), O(3) e O(4). .....59
- Figura 4.3.** Perfis de RTP para catalisadores monometálicos de Pt/HUSY.  
Teores molares de Pt no sólido: a)  $41 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>; b)  $51 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>; c)  $130 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>; d)  $180 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>. .....60
- Figura 4.4.** Perfis de RTP dos catalisadores contendo diferentes proporções de Ni e Pt/HUSY com  $130 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>: a) 100Ni0Pt; b) 80Ni20Pt; c) 60Ni40Pt; d) 40Ni60Pt; e) 0Ni100Pt.....62
- Figura 4.5.** Perfis de RTP para catalisadores monometálicos Ni ou Pt/HUSY e bimetálicos de Ni-Pt/HUSY com  $180 \cdot 10^{-6}$  atg de Me/g<sub>cat</sub>: a) 100Ni10Pt;b) 90Ni10Pt; c) 60Ni40Pt; d) 40Ni60Pt; e) 0Ni100Pt.....62
- Figura 4.6.** Atividade dos catalisadores monometálicos e bimetálicos com  $30 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub> total durante 6h de reação.....65
- Figura 4.7.** Atividade dos catalisadores monometálicos e bimetálicos com  $130 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub> total durante 6h de reação.....66
- Figura 4.8.** Atividade dos catalisadores monometálicos e bimetálicos com  $180 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub> total durante 6h de reação.....67
- Figura 4.9.** Atividade inicial dos catalisadores bimetálicos Ni-Pt/HUSY na isomerização do *n*-hexano.....69

- Figura 4.10.** Seletividade à formação de isômeros do *n*-hexano em função da conversão para os catalisadores mono e bimetálicos com  $30 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub>.....72
- Figura 4.11.** Seletividade à formação de isômeros do *n*-hexano em função da conversão para os catalisadores mono e bimetálicos com  $130 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub>. ....73
- Figura 4.12.** Seletividade à formação de isômeros do *n*-hexano em função da conversão para os catalisadores mono e bimetálicos com  $180 \cdot 10^{-6}$  atg Me/g<sub>cat</sub>. ....73
- Figura 4.13.** Seletividade aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e % de Pt.....74
- Figura 4.14.** Estabilidade dos catalisadores em função dos cátions totais e % Pt .....76
- Figura 4.15.** Rendimento a biramificados em função dos cátions totais e % Pt (tempo zero de reação). ....77

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

<b>Quadro 3.1.</b> Reagentes utilizados para a síntese do $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ .....	37
<b>Tabela 2.1.</b> Classificação das zeólitas quanto ao tamanho dos poros e número de átomos de oxigênio [4].....	5
<b>Tabela 3.1.</b> Teores molares e mássicos dos catalisadores monometálicos de Ni e Pt (%m = porcentagem mássica).....	36
<b>Tabela 3.2.</b> Tempos de retenção dos produtos de craqueamento e isomerização do <i>n</i> -hexano.....	48
<b>Tabela 4.1.</b> Eficiência de troca na preparação dos catalisadores monometálicos Ni/ $\text{NH}_4\text{USY}$ .....	49
<b>Tabela 4.2.</b> Eficiência de troca na preparação dos catalisadores monometálicos Pt/ $\text{NH}_4\text{USY}$ .....	50
<b>Tabela 4.3.</b> Eficiência de troca na preparação dos catalisadores bimetálicos Ni-Pt/ $\text{NH}_4\text{USY}$ com $30 \cdot 10^{-6}$ atg de Me/gcat. ....	52
<b>Tabela 4.4.</b> Eficiência de troca na preparação dos catalisadores bimetálicos Ni-Pt/ $\text{NH}_4\text{USY}$ com $130 \cdot 10^{-6}$ atg de Me/gcat. ....	53
<b>Tabela 4.5.</b> Eficiência de troca na preparação dos catalisadores bimetálicos Ni-Pt/ $\text{NH}_4\text{USY}$ com $180 \cdot 10^{-6}$ atg de Me/gcat. ....	54
<b>Tabela 4.6.</b> Composição real dos catalisadores Ni-Pt/ $\text{NH}_4\text{USY}$ com $30 \cdot 10^{-6}$ atg de Me/gcat.....	55
<b>Tabela 4.7.</b> Composição real dos catalisadores Ni-Pt/ $\text{NH}_4\text{USY}$ com $130 \cdot 10^{-6}$ atg de Me/gcat. ....	56

**Tabela 4.8.** Composição real dos catalisadores Ni-Pt/NH<sub>4</sub>USY com  
180.10<sup>-6</sup> atg de Me/gcat..... 57

**ANEXO**

A – Valores das Soluções Concentradas de Ni e Pt.

**SOLUÇÕES CONCENTRADAS**

	NH <sub>4</sub> Cl	Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Ni	Pt
<b>M. Molar</b>	53,49	231,8	334,12	58,69	195,09

<b>1 - Platina</b>					
V <sub>Pt</sub> (ml)	C <sub>Pt</sub> (M)	NH <sub>4</sub> / Pt	M <sub>Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub></sub> (g)	M <sub>NH<sub>4</sub>Cl</sub> (g)	C <sub>NH<sub>4</sub></sub> (M)
50	0,010	10	0,1671	0,2675	0,10

<b>2 - Níquel</b>					
V <sub>Ni</sub> (ml)	C <sub>Ni</sub> (M)	NH <sub>4</sub> /Ni	M <sub>Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub></sub> (g)	M <sub>NH<sub>4</sub>Cl</sub> (g)	C <sub>NH<sub>4</sub></sub> (M)
100	0,050	20	1,1590	5,3490	1,00

<b>3 - Amônio</b>		
V <sub>NH<sub>4</sub>Cl</sub> (ml)	C <sub>NH<sub>4</sub>Cl</sub> (M)	M <sub>NH<sub>4</sub>Cl</sub> (g)
100	1,00	5,3490

B – Valores das soluções de troca Ni e Pt, contendo 180.10<sup>-6</sup> atg Me/g<sub>cat</sub> e com teor de 50% de Ni.**TROCA IÔNICA Ni,Pt/Y**

	Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> Cl <sub>2</sub>	Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	Ni	Pt
<b>M. Molar</b>	231,8	334,12	53,49	58,69	195,09

<b>1 - Parâmetros Finais (Variável Independente)</b>				Fixo
M <sub>NH<sub>4</sub>USY</sub> (g)	nº átom g Me / g NH <sub>4</sub> USY	%Ni/(Ni+Pt)	C <sub>Me,f</sub> (M)	
4,0	180,0E-6	50	0,005	

<b>2 - Cálculo do Volume das Soluções Concentradas (estoque)</b>					
Átom g <sub>Ni</sub>	M <sub>Ni</sub>	Átom g <sub>Pt</sub>	M <sub>Pt</sub>	V <sub>Ni</sub> (ml)	V <sub>Pt</sub> (ml)
0,0004	0,0211	0,0004	0,070	7,20	36,00

<b>3 - Cálculo da Água Restante</b>		
V <sub>final</sub> (ml)	V <sub>Pt</sub> + V <sub>Ni</sub> (ml)	V <sub>água</sub> (ml)
144,0	43,2	100,8

### **C - Cálculo da Atividade dos Catalisadores a Produtos de Isomerização a Partir dos Dados da Análise Cromatográfica**

Para que se pudesse calcular a atividade dos catalisadores em determinado tempo de reação, era inicialmente calculado a composição percentual molar dos produtos presentes no efluente gasoso do reator, utilizando o método de Resposta Térmica Relativa (RTR), segundo a equação:

$$f_i = \frac{A_i * (M * RTR)_i^{-1}}{\sum [A_i * (M * RTR)_i^{-1}]} \quad (\text{A-1})$$

sendo que:

$f_i$  = fração molar do produto  $i$  ( $i$  pode ser qualquer substância listada na Tabela 3.2 do Capítulo III);

$A_i$  = área do pico referente ao produto  $i$  (mássica)

$M_i$  = massa molar do produto  $i$ ;

$RTR_i$  = Resposta Térmica Relativa do componente  $i$ .

Os valores de RTR para cada produto da reação de isomerização do  $n$ -hexano usados nesse trabalho estão listados na Tabela A-1.

**Tabela A-1.** Resposta térmica relativa (RTR) dos produtos de isomerização do n-hexano relativa ao benzeno [1].

Componente	RTR	Componente	RTR
Metano	0,14	2,2-dimetilbutano	1,01
Propano	0,46	2,3-dimetilbutano	1,00
2-metilpropano	0,61	2-metilpentano	1,01
Butano	0,61	3-metilpentano	1,02
2-metilbutano	0,85	Hexano	1,00
Pentano	0,84	Ciclohexano	0,90

Com os dados da fração molar de cada produto, calculava-se a conversão global (%X<sub>G</sub>) utilizando a equação:

$$\%X_G = \left( \sum f_i - f_{hexano} \right) * 100 \quad (A-2)$$

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

$$A = \frac{\left( \frac{\%X_G * Q}{100} \right)}{m_{cat}} \quad (A-3)$$

sendo que:

Q = vazão molar de alimentação do n-hexano (mol.h<sup>-1</sup>)

m<sub>cat</sub> = massa de catalisador (g)

## D - Cálculo da Seletividade a Produtos de Isomerização a Partir dos Dados da Análise Cromatográfica

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

$$S_i = \frac{f_i}{\%X_G} \quad (\text{A-4})$$

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

$$S_{iso} = \frac{\sum f_{isômeros}}{\%X_G} * 100 \quad (\text{A-5})$$

em que  $f_{isômeros}$  correspondia à fração molar dos isômeros presentes nos produtos de reação, ou seja, 2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano e 2,3-dimetilbutano.

A razão molar 2-metilpentano/3-metilpentano dada por:

$$2 - mC_5 / 3 - mC_5 = \frac{f_{2-mC_5}}{f_{3-mC_5}} \quad (\text{A-6})$$

A razão molar 2,2-dimetilbutano/2,3-dimetilbutano dada por:

$$2,2 - dmC_4 / 2,3 - dmC_4 = \frac{f_{2,2-dmC_4}}{f_{2,3-dmC_4}} \quad (\text{A-7})$$

A razão entre os produtos bi-ramificados e os isômeros totais (Bi/Bi+Mono):

$$Bi / Bi + Mono = \frac{f_{2,2-dmC_4} + f_{2,3-dmC_4}}{f_{2-mC_5} + f_{3-mC_5} + f_{2,2-dmC_4} + f_{2,3-dmC_4}} \quad (\text{A-8})$$

### E - Cálculo da Estabilidade

A estabilidade (E) é dada por:

$$E = \frac{A_{360}}{A_0} \quad (\text{A-9})$$

sendo que:

$A_{360}$  = atividade do catalisador com 360 min de reação;

$A_0$  = atividade inicial do catalisador obtida por extrapolação da curva de atividade a tempo zero de uso.

### F - Cálculo do Rendimento aos Isômeros Bi-ramificados

O rendimento (R) é dado por:

$$R_{Bi} = \%X_G * S_{Bi} \quad (\text{A-10})$$

sendo que:

$R_{Bi}$  = rendimento aos isômeros bi-ramificados;

$X_G$  = conversão global.

$S_{Bi}$  = seletividade aos isômeros bi-ramificados