



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

**ISOMERIZAÇÃO DO n-HEXANO POR PLATINA SUPORTADA NA  
ZEÓLITA H-ZSM-5: EFEITO DO TEOR DE ALUMÍNIO**

**FAGNER ALVES GOMES**

**SÃO CARLOS/SP**  
**2011**



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

**ISOMERIZAÇÃO DO n-HEXANO POR PLATINA SUPORTADA NA  
ZEÓLITA H-ZSM-5: EFEITO DO TEOR DE ALUMÍNIO**

Fagner Alves Gomes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

Colaborador: Prof. Dr. Luiz Fernando de Moura

**SÃO CARLOS/SP**  
**2011**

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

G633in

Gomes, Fagner Alves.

Isomerização do n-Hexano por platina suportada na zeólita H-ZSM-5 : efeito do teor de alumínio / Fagner Alves Gomes. -- São Carlos : UFSCar, 2011.

82 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Engenharia química. 2. ZSM-5. 3. Catalisadores bifuncionais. 4. Isomerização. 5. N-hexano. I. Título.


CDD: 660 (20<sup>a</sup>)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **FAGNER ALVES GOMES** APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, EM 01 DE AGOSTO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:



Dilson Cardoso  
**Orientador, UFSCar**



Luiz Fernando de Moura  
**Co-orientador, UFSCar**



Adriana Paula Ferreira  
**UFSCar**



João Batista Oliveira dos Santos  
**UFSCar**



Carla Eponina Hori  
**UFU**

**“Por que se preocupar com o passado posto que já passou? Por que se preocupar com o futuro se não sabemos o que está por vir? Devemos nos preocupar com o presente, pois assim podemos consertar os erros do passado e fazer do futuro algo melhor.”**

F. Alves

**“Livros não mudam o mundo, quem muda o mundo são as pessoas. Os livros mudam as pessoas.”**

M. Quintana

## **AGRADECIMENTOS**

Ao professor doutor Dilson Cardoso pela ajuda dada quando cheguei à cidade de São Carlos, orientação no trabalho, palavras de conforto, amizade e ensinamentos.

A toda minha família (mãe, pai, irmã, irmão e sobrinho) e parentes que sempre estiveram presentes com palavras de incentivo, possibilitando assim adquirir forças para realização deste trabalho.

As amigas e amigos distantes Celiane Santana, Everson Silva, Ivanilson Sales, José Carlos Gomes, Pedro Neto e Tatiana Gadelha por sempre estarem presentes, mesmo estando longe.

A minha namorada, Whyslanny Spercoski, por todo seu amor e carinho.

A Aline Almeida pela ajuda dada a um estranho (na época) recém-chegado à cidade e por toda sua amizade.

Ao eterno amigo Eddy Hebert, pessoa a qual compartilhei ótimos momentos da vida nos últimos anos e que, infelizmente, a morte se encarregou de levá-lo cedo demais.

As amizades construídas nestes dois anos que se passaram: Albert Carantón, Aline Almeida, Felipe Furlan, Fernanda Cruz, Gabriel Cesário, Gabriel Justi, Ivana Cruz, Jaílson Arruda, Kátia Dionísio, Ludian Ferraz, Tatiana Silva, Vinicius Vescovi, e Wagner Pedrotti.

Ao professor doutor Luiz Moura pela amizade e ensinamentos.

A doutoranda Kátia Dionísio pela ajuda e conselhos que foram dados na reta final do trabalho.

A técnica e técnicos do DEQ/UFSCar Alexandra, Oscar e Rômulo, pela ajuda em análises ou conserto de equipamentos e ao doutorando Thiago Chaves pelas microscopias (MEV e MET) realizadas.

A CAPES, CNPq e Governo Federal pela desvalorização dos estudantes de pós-graduação oferecendo um valor de bolsa incompatível com profissionais que possuem diploma de curso superior.

As pessoas que tanto se esforçam para atrapalhar o bom andamento do trabalho de outrem com suas palavras de desmotivação.

Ao DEQ/UFSCar que muitas vezes impossibilita seus estudantes de realizarem trabalhos (voltados para o ensino) que venham a trazer bons frutos para os futuros professores, tratando os mesmo apenas como pesquisadores.

## RESUMO

O objetivo deste estudo foi verificar a influência da razão Si/Al (11,5, 15,0, 25,0, 40,0 e 140,0) na zeólita ZSM-5 através da conversão, atividade, seletividade e estabilidade de catalisadores bifuncionais (Pt/H-ZSM-5) aplicados a reação de isomerização do n-hexano. Para preparar os catalisadores bifuncionais, inicialmente as zeólitas foram submetidas, sucessivamente, a troca iônica das zeólitas com cátions amônio, troca iônica com cátions platina, processos de calcinação e ativação. A partir dos resultados da isomerização do n-hexano observou-se que com o aumento da razão Si/Al, isto é, diminuição da quantidade de alumínio, obteve-se uma redução na atividade e conversão. Tal fato se deve a diminuição do número de sítios ácidos presentes, sendo que os mesmos são responsáveis por isomerizar os carbocátions gerados nos sítios. Em contrapartida, o aumento da razão Si/Al acarreta em uma melhor seletividade a formação dos isômeros. Dentre os catalisadores Pt/H-ZSM-5, o catalisador Pt/H-ZSM-5 (15,0) foi o que apresentou melhor resultado de atividade e conversão. A fim de comparar os catalisadores Pt/H-ZSM-5, a reação de isomerização do n-hexano foi realizada utilizando o catalisador Pt/H-Beta (9,0). O mesmo obteve melhor resultado que todos os outros, podendo tal resultado ser, possivelmente, devido a maior acidez do material e suas características morfológicas, como tipo e diâmetro de poros etc. e/ou pelo tamanho do cristalito das zeólitas utilizadas.

**PALAVRAS-CHAVE:** ZSM-5, catalisadores bifuncionais, isomerização, n-hexano.



## ABSTRACT

The objective of this study was to verify the influence of the Si/Al ratio (11.5, 15.0, 25.0, 40.0 and 140.0) in zeolite ZSM-5 in the conversion, activity, selectivity and stability as bifunctional catalysts (Pt/H-ZSM-5) applied to the isomerization reaction of n-hexane. To prepare the bifunctional catalysts, initially the zeolites were submitted, successively, to ion exchange with ammonium cations, ion exchange cations with platinum, calcination and activation process. From the results of the isomerization of n-hexane, it was observed that with the increase of the Si/Al ratio, that is, decreasing the amount of aluminum, there was a reduction in activity and conversion. This is due to decrease the number of acid sites present, responsible to isomerize the carbocation generated in these sites. In contrast, the increase of the Si/Al ratio leads to a better selectivity to the formation of isomers. Among the catalysts, the Pt/H-ZSM-5 (15.0) showed the best result of conversion and activity. In order to compare the Pt/H-ZSM-5 catalysts, the reaction was carried out using the isomerization catalyst Pt/H-Beta (9.0). This catalyst had the best result that all the others, this result may possibly be due to increased acidity of the material and its morphological characteristics, such as type and diameter of pores etc. and/or the crystallite size of zeolites used.

**KEYWORDS:** ZSM-5, bifunctional catalysts, isomerization, n-hexane.

## SUMÁRIO

NOMENCLATURA.....	i
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Motivação .....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Objetivos .....</b>	<b>2</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1 Zeólitas .....</b>	<b>3</b>
<b>2.2 Estruturas Zeolíticas.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2.1 Classificação .....</b>	<b>4</b>
<b>2.2.2 Propriedades .....</b>	<b>6</b>
<b>2.2.3 Aplicação Industrial .....</b>	<b>6</b>
<b>2.3 Zeólita ZSM-5 .....</b>	<b>7</b>
<b>2.4 Preparação dos Catalisadores Bifuncionais .....</b>	<b>9</b>
<b>2.4.1 Troca Iônica com Cátions Amônio .....</b>	<b>9</b>
<b>2.4.2 Troca Iônica Competitiva .....</b>	<b>10</b>
<b>2.4.3 Processo de Calcinação .....</b>	<b>11</b>
<b>2.4.4 Processo de Ativação .....</b>	<b>12</b>
<b>2.5 Octanagem .....</b>	<b>12</b>
<b>2.5.1 Determinação da Resistência à Detonação da Gasolina.....</b>	<b>13</b>
<b>2.5.2 Octanagem dos Hidrocarbonetos .....</b>	<b>14</b>
<b>2.6 Isomerização de Alcanos Lineares .....</b>	<b>16</b>
<b>2.6.1 Mecanismo da Isomerização de Alcanos Lineares sobre Catalisadores Bifuncionais .....</b>	<b>18</b>
<b>2.6.2 Equilíbrio Termodinâmico entre os Isômeros do n-Hexano .....</b>	<b>20</b>
<b>2.7 Modelos de Propriedades Termodinâmicas .....</b>	<b>21</b>
<b>2.7.1 Modelo Ideal .....</b>	<b>21</b>
<b>2.7.2 Modelo Peng-Robinson .....</b>	<b>22</b>
<b>2.8 Diâmetro Cinético do n-Hexano e seus Isômeros.....</b>	<b>23</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>25</b>
<b>3.1 Equipamentos e Reagentes Utilizados.....</b>	<b>25</b>

<b>3.2</b>	<b>Preparação de Catalisadores</b>	26
3.2.1	<i>Troca Iônica com Cátions Amônio da Zeólita ZSM-5 e Beta</i>	26
3.2.2	<i>Troca Iônica do Complexo de Platina com as Zeólitas ZSM-5 e Beta</i>	28
3.2.3	<i>Processo de Calcinação</i>	30
3.2.4	<i>Processo de Ativação</i>	31
3.2.5	<i>Simulação da Reação de Isomerização do n-Hexano</i>	32
3.2.6	<i>Avaliação Catalítica</i>	34
<b>3.3</b>	<b>Caracterização da Zeólita ZSM-5</b>	38
3.3.1	<i>Difração de Raios X</i>	38
3.3.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	39
3.3.3	<i>Fisissorção de Nitrogênio</i>	39
3.3.4	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva</i>	40
<b>3.4</b>	<b>Caracterização dos Catalisadores Suportados</b>	40
3.4.1	<i>Análise Química de Platina Após a Troca Iônica Competitiva</i>	40
3.4.2	<i>Redução à Temperatura Programada</i>	40
3.4.3	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	41
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	42
<b>4.1</b>	<b>Troca Iônica das Zeólitas com Cátions Amônio</b>	42
<b>4.2</b>	<b>Caracterização das Zeólitas</b>	42
4.2.1	<i>Difração de Raios X</i>	42
4.2.2	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura</i>	45
4.2.3	<i>Fisissorção de Nitrogênio</i>	46
4.2.4	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva</i>	47
<b>4.3</b>	<b>Caracterização dos Catalisadores Suportados</b>	49
4.3.1	<i>Eficiência de Troca Iônica da Platina com o Suporte</i>	49
4.3.2	<i>Difração de Raios X</i>	49
4.3.3	<i>Redução à Temperatura Programada</i>	51
4.3.4	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão</i>	52
<b>4.4</b>	<b>Simulação da Reação de Isomerização do n-Hexano</b>	53
<b>4.5</b>	<b>Avaliação Catalítica</b>	56
4.5.1	<i>Estudo do Efeito da Razão Si/Al</i>	56

4.5.2	<i>Estudo do Efeito do Tipo de Estrutura</i>	58
4.5.3	<i>Seletividade a Isômeros</i>	58
4.5.4	<i>Atividade Inicial e Final e Desativação</i>	59
4.5.5	<i>Teste de Estabilidade</i>	60
5.	<b>CONCLUSÕES</b>	62
6.	<b>TRABALHOS FUTUROS</b>	63
7.	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	64
	APÊNDICE A – PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CLORETO DE AMÔNIO	73
	APÊNDICE B – CÁLCULOS DE TROCA IÔNICA DA PLATINA NA ZEÓLITA	74
	APÊNDICE C – REATORES	77
	ANEXO I – TEMPO DE RETENÇÃO DO n-HEXANO E SEUS ISÔMEROS	78
	ANEXO II – CROMATOGRAMA DOS PRODUTOS DE ISOMERIZAÇÃO DO n-HEXANO	79
	ANEXO III – CÁLCULO DA CONVERSÃO, ATIVIDADE, SELETIVIDADE E ESTABILIDADE	80
	ANEXO IV – ESTRUTURA DA ZEÓLITA BETA	82
	LISTA DE QUADROS	I
	LISTA DE TABELAS	II
	LISTA DE FIGURAS	IV

**NOMENCLATURA**

**BET** – Brunauer, Emmett e Teller

**d<sub>p</sub>** – Diâmetro de Poro

**DRX** – Difração de Raios X

**E<sub>f</sub>** – Eficiência de Troca Iônica dos Cátions Platina com a Zeólita

**H-FAU** – Estrutura Faujasita Ácida

**iC<sub>4</sub>** – Isômero do Butano Normal (Linear)

**iC<sub>5</sub>** – Isômero do Pentano Normal (Linear)

**ICP OES** – Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado

**IFSC/USP** – Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo

**IUPAC** – União Internacional de Química e Pura e Aplicada

**IZA** – Associação Internacional de Zeólitas

**nC<sub>4</sub>** – Butano Normal (Linear)

**nC<sub>5</sub>** – Pentano Normal (Linear)

**Pd/H-FAU** – Paládio Suportado na Faujasita Ácida

**Pt/H-Beta** – Platina Suportada na Zeólita Beta Ácida

**Pt/H-MOR** – Platina Suportada na Estrutura Mordenita Ácida

**Pt/H-ZSM-5** – Platina Suportada na Zeólita ZSM-5 Ácida

**Q** - Vazão

**r<sub>aq</sub>** – Rampa de Aquecimento

**rpm** – Rotações Por Minuto

**X** – Conversão

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Motivação

A gasolina começou a ser produzida por volta de 1850, sendo um subproduto da produção de querosene (utilizado para iluminação). Com a criação do automóvel por volta das décadas de 1870-1880, no final do século XIX a gasolina passou a ser vista como um produto a ser obtido (desejável) e não mais como subproduto do petróleo, sendo iniciada a sua produção nas refinarias (ALVES, 2006; HAMILTON & FALKINER, 2003).

A busca pelo melhoramento da eficiência da gasolina nos motores de ciclo *Otto* impulsionou o interesse do meio científico, acarretando o desenvolvimento de várias tecnologias, como a utilização de aditivos na gasolina (ALVES, 2006; JORDÃO, 2001). Uma das classes de aditivos utilizados são os compostos antidetonantes, conforme apresentado no Quadro 1.1, que aumentam a octanagem do combustível, obtendo assim uma maior resistência à detonação do mesmo (BARSÍ, 2009; GONÇALO, 2004).

**Quadro 1.1** – Principais aditivos, função e espécies químicas utilizadas no melhoramento da octanagem da gasolina automotiva (ALVES, 2006).

Classe	Função	Espécie Química
Compostos antidetonantes	Melhoramento da octanagem	Chumbo alquila: chumbo tetraetila, tetrametila e suas misturas físicas e de reação. Compostos de organomanganês: éteres, álcoois e etilciclopentadienilmanganês-tricarbonila.

Com as mudanças na legislação vigente sobre o controle ambiental existente em vários países, obteve-se uma significativa queda na emissão de poluentes com a queima da gasolina nos motores dos automóveis, principalmente pela eliminação do chumbo tetraetila<sup>1</sup> e limitação da quantidade de compostos aromáticos na composição deste combustível (YOSHIOKA e colaboradores, 2009; BRITO e colaboradores, 2007; PEDROSA, 2007; STIKKERS, 2002). Entretanto, tal eliminação e/ou diminuição desses compostos implicam na redução da octanagem do combustível.

Ambientalmente uma das alternativas mais aceitas para substituição dos compostos de chumbo e compostos aromáticos na composição da gasolina é a utilização de hidrocarbonetos

<sup>1</sup> CURIOSIDADE: Embora tenha sido removido da gasolina automotiva, o chumbo tetraetila ainda hoje é usado no Brasil, assim como em outros países, na gasolina de aviação.

com alta octanagem, obtidos através do processo de isomerização catalítica de alcanos lineares (BARSI, 2009; BRITO e colaboradores, 2007; HOU e colaboradores, 2003).

Atualmente utilizam-se catalisadores bifuncionais para realização do processo de isomerização de alcanos lineares. Tal denominação se refere ao fato desses catalisadores possuírem dois tipos de sítios, metálicos e ácidos (LIMA, 2008). Vários estudos foram realizados variando a quantidade dos sítios metálicos (BARSI, 2009; LIMA, 2008; YOSHIOKA, 2008; JORDÃO, 2001; SIMÕES, 1999) para realização da reação de isomerização do n-heptano e/ou n-hexano, dando ênfase apenas a tais sítios. Diante disso, o presente trabalho foi realizado para avaliar o efeito que a variação da razão Si/Al no catalisador Pt/H-ZSM-5 causa na reação de isomerização do n-hexano.

## **1.2 Objetivos**

### GERAL

Verificar a influência da razão Si/Al (11,5, 15,0, 25,0, 40,0 e 140,0) na zeólita ZSM-5 através da conversão, atividade, seletividade e estabilidade de catalisadores bifuncionais (Pt/H-ZSM-5) aplicados a reação de isomerização do n-hexano.

### ESPECÍFICOS

Preparar os catalisadores Pt/H-ZSM-5 utilizando a zeólita ZSM-5 com razões Si/Al (11,5, 15,0, 25,0, 40,0 e 140,0).

Realizar a avaliação catalítica dos catalisadores acima citados avaliando a conversão, atividade, seletividade e estabilidade dos mesmos na reação de isomerização do n-hexano.

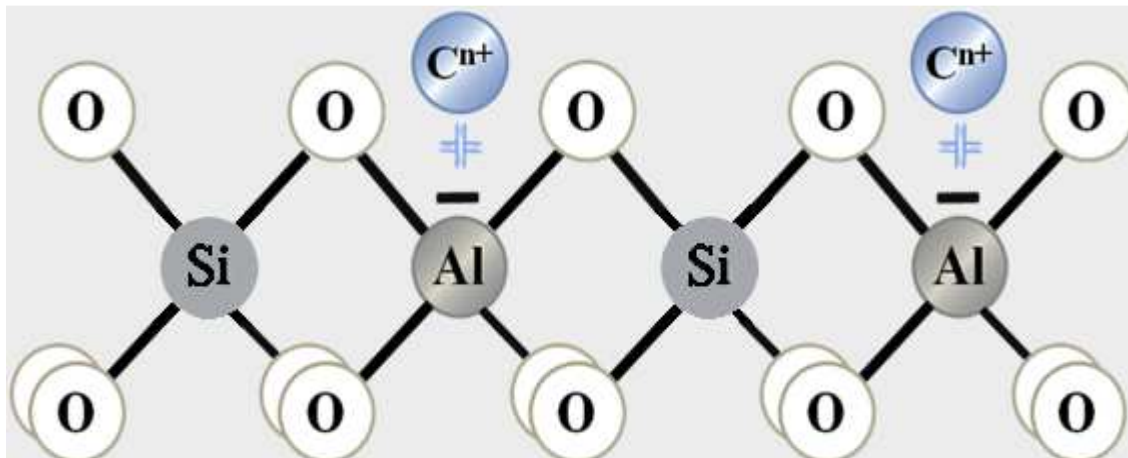
Comparar os catalisadores Pt/H-ZSM-5 com o catalisador Pt/H-Beta.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Zeólitas<sup>2</sup>

A palavra zeólita é de origem grega sendo derivada dos termos  $\zeta\epsilon\iota\nu$  – *zein* – (que ferve) e  $\lambda\iota\theta\omicron\varsigma$  – *lithos* – (pedra), ou seja,  $\zeta\epsilon\iota\nu\lambda\eta\theta\omicron\varsigma$  – *zeinlithos* – (“pedra que ferve”). O material foi reportado primeiramente em 1756, quando o mineralogista sueco Axel Fredrick Cronstedt informou a descoberta de um mineral que apresentava propriedades particulares a troca de íons e a dessorção de água (MACEDO, 2007; SHINZATO, 2007; RIBEIRO, 2005).

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos e hidratados, estruturalmente formados pela combinação tridimensional de tetraedros de silício e alumínio ( $\text{SiO}_4$  e  $\text{AlO}_4^-$ , respectivamente) resultando em uma estrutura inorgânica microporosa. Como se sabe, os átomos de silício apresentam valência +4 e os de alumínio +3. Essa diferença de cargas acarreta em um desbalanceamento químico na estrutura, tornando necessária a utilização de cátions de compensação,  $\text{C}^{n+}$  (metais alcalinos ou alcalinos terrosos,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}^+$  etc.) (FALCÃO & PAIVA, 2005; GUISNET & RIBEIRO, 2004; GIANNETTO, 1989), como observado na Figura 2.1.



**Figura 2.1** – Desenho esquemático da rede de uma estrutura zeolítica.

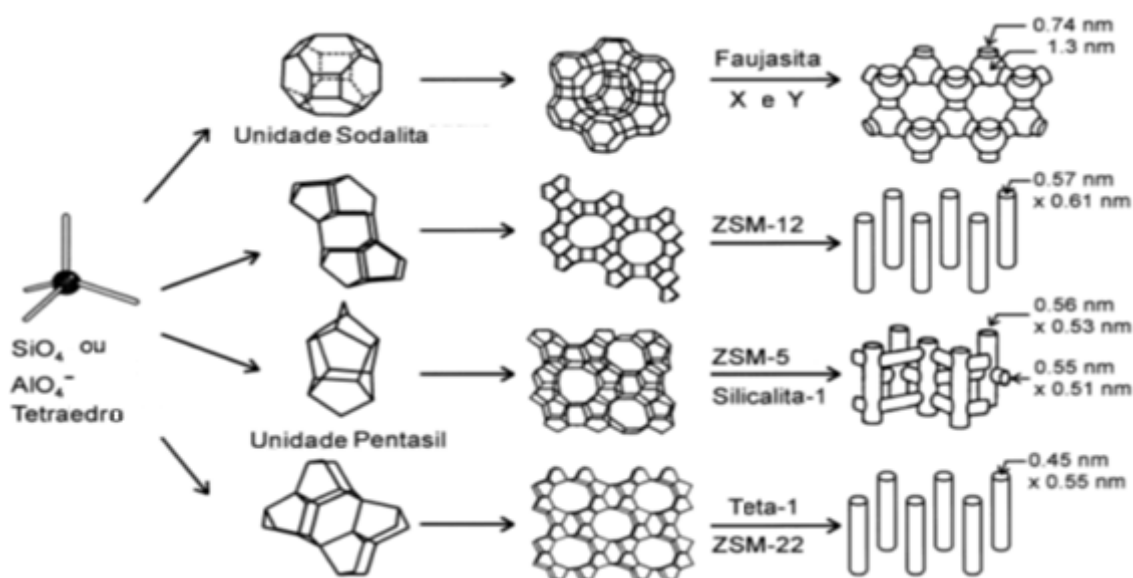
Com isso, tem-se que a proporção de alumínio, ou seja, razão Si/Al, é uma propriedade importante dos materiais zeolíticos. A razão Si/Al afeta a densidade de carga negativa na rede, assim como a estabilidade térmica (resistência a temperatura), capacidade de troca iônica, densidade e força dos sítios ácidos de Brønsted entre outras (SCHERER, 2009).

<sup>2</sup> Embora exista uma discussão sobre usar o termo zeólita(s) ou zeólito(s), na dissertação será utilizado o termo zeólita(s).



## 2.2 Estruturas Zeolíticas

A unidade estrutural básica das zeólitas (unidade primária de construção – UPC) está relacionada a uma configuração tetraédrica de quatro átomos de oxigênio ligados a um átomo central, geralmente sendo Si ou Al. As UPC's podem se combinar entre si formando as unidades secundárias de construção (USC), que por sua vez podem se combinar originando as unidades terciárias de construção (UTC), isto é, o material zeolítico. Dependendo de como seja tais combinações, pode-se obter diferentes zeólitas, possuindo propriedades distintas (MACEDO, 2007). Na Figura 2.2 é possível observar algumas estruturas zeolíticas e as suas três unidades de construção básica.



**Figura 2.2** – Unidades de construção de algumas zeólitas com seus respectivos sistemas de canais e dimensões de poros (WEITKAMP, 2000).

Quanto à cela unitária, as zeólitas podem ser representadas pela Equação 2.1:

$$\frac{N_k}{v} [(AlO_2)_k (SiO_2)_y] \cdot wH_2O \quad (2.1)$$

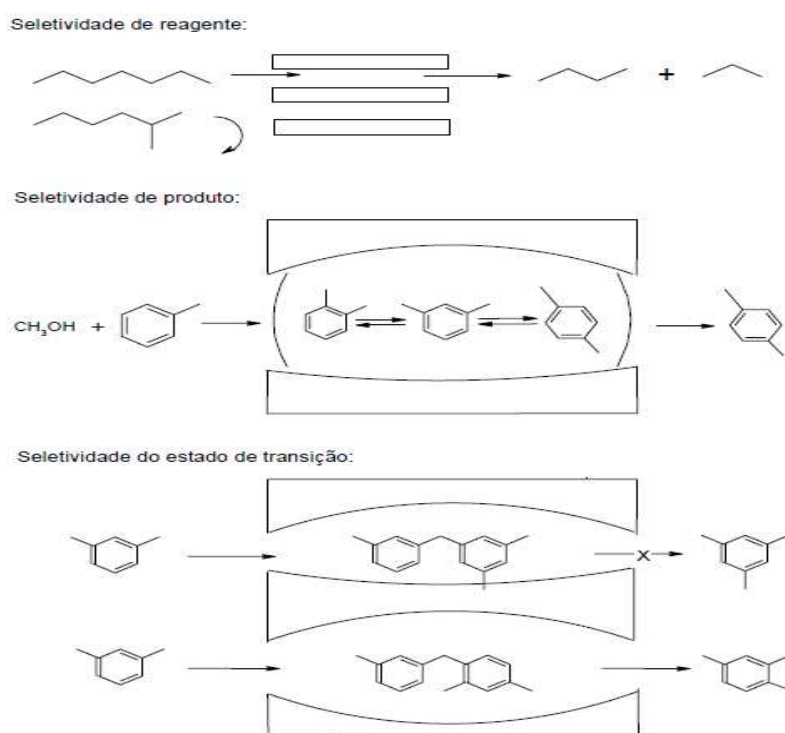
Sendo  $v$  a valência do cátion  $N$ ,  $w$  o número de moléculas de água adsorvida, a soma  $(k + y)$  o número total de tetraedros e  $(y/k)/2$  a razão atômica Si/Al (SCHERER, 2009).

### 2.2.1 Classificação

Uma forma simples de classificar as zeólitas é: naturais ou sintéticas. De acordo com Passaglia & Sheppard (2001), existem cerca de 52 espécies de zeólitas naturais distribuídas em 38 tipos de estruturas diferentes e mais de 150 materiais zeolíticos já foram sintetizados.

Com base no sítio eletrônico da IZA<sup>3</sup>, a mesma reconhece, até a data de realização deste trabalho, 64 espécies de zeólitas naturais distribuídas nos 38 tipos de estruturas diferentes. Não foi possível determinar, precisamente, o número de materiais zeolíticos sintetizados.

Conforme apresentado no item 2.2, dependendo de como as unidades de construções se combinem, podem ser formadas estruturas diversas. Tal organização pode conferir ao material uniformidade as dimensões de seus poros e canais, o que possibilita selecionar moléculas por sua forma e tamanho (YOSHIOKA, 2008), como pode ser visto na Figura 2.3.



**Figura 2.3** – Tipos de seletividade (LUNA & SCHUCHARDT, 2001).

A IUPAC classifica as zeólitas com relação ao tamanho dos poros, conforme apresentado na Tabela 2.1. Uma subclassificação é realizada de acordo com o tamanho de microporos, como pode ser visto na Tabela 2.2.

**Tabela 2.1** – Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros (IUPAC, 1978).

Tipo de poro	$d_p$ (nm)
Microporos	$\leq 2,0$
Mesoporos	$> 2,0$ e $\leq 50,0$
Macroporos	$> 50$

<sup>3</sup> <http://www.iza-online.org/natural/index.htm> Acessado em agosto de 2011.

**Tabela 2.2** – Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho de microporos (MEIER & OLSON, 1992).

<b>Tipo de microporos</b>	<b><math>d_p</math> (nm)</b>
Pequeno	$\leq 0,4$
Médio	$> 0,4$ e $\leq 0,6$
Grande	$> 0,6$ e $\leq 0,8$
Supergrande	$> 0,8$

Uma outra classificação que pode ser adotada é com relação ao sistema de poros das zeólitas, podendo ser uni, bi ou tridimensional. A possibilidade de bloqueio dos canais está diretamente relacionada com o tipo de sistema poroso, sendo que para o sistema tridimensional as moléculas do(s) reagente(s) tem maior movimentação nos canais da zeólita quando comparado com o sistema unidimensional, por exemplo (ARENDS e colaboradores, 1997 *apud* LUNA & SCHUCHARDT, 2001).

### 2.2.2 *Propriedades*

A estrutura das zeólitas confere a estes materiais propriedades de grande importância para os processos industriais, possuindo vantagens em comparação a outros suportes. Tais propriedades são (LUZ, 1995; BRECK, 1975):

- Capacidade de troca iônica, devido à existência de cátions de compensação em função do desequilíbrio eletrônico gerado pela presença do alumínio na rede cristalina;
- Estrutura microporosa (garante uma superfície interna maior do que a externa);
- Estrutura de canais e cavidades regulares e uniformes (possibilita propriedades de seletividade de forma);
- Baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada (possibilita capacidade de adsorção de gases e vapores);
- Propriedades catalíticas, relacionada às superfícies ativas da estrutura.

### 2.2.3 *Aplicação Industrial*

Devido às características e propriedades dos materiais zeolíticos, os mesmos são aplicados em diversas áreas industriais, tais como: construção civil, indústria de papel, agricultura, sabões e detergentes, usinas nucleares etc. (MENDONÇA, 2005). Em

levantamento realizado por Figueiredo & Ribeiro (1989), as principais aplicações das zeólitas na época eram em adsorção (secagem, purificação de gases e separação de hidrocarbonetos) e em catálise (craqueamento catalítico, hidroisomerização, hidrocrackeamento, isomerização de hidrocarbonetos aromáticos em C<sub>8</sub>, dismutação do tolueno, produção de gasolina a partir de metanol e produção de aromáticos a partir de alcanos leves).

Nos dias atuais, mais de 80% dos processos industriais são de natureza catalítica, o que tem justificado a grande quantidade de estudos sobre estes materiais, sendo a indústria petroquímica a área que detém a maior quantidade utilizada (AFONSO, SANTOS & MENEZES, 2003). Na Tabela 2.3 são apresentadas algumas aplicações de zeólitas utilizadas como suportes catalíticos na indústria petroquímica nos dias atuais.

**Tabela 2.3** – Aplicações industriais das zeólitas na indústria petroquímica (BARSI, 2009).

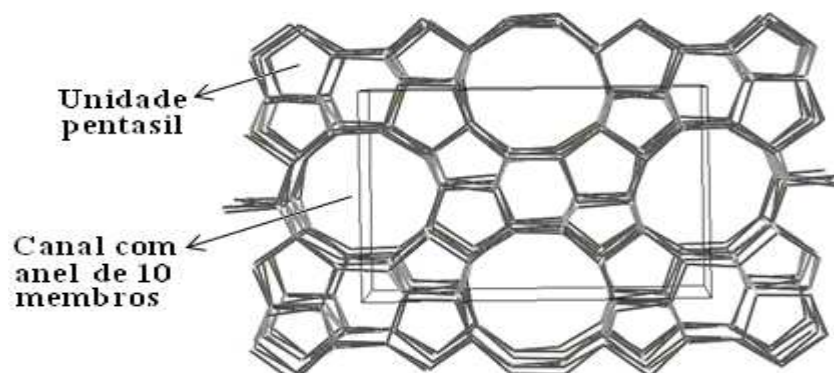
Processo	Alimentação	Produtos/Objetivos	Catalisador
Craqueamento Catalítico	Destilados	Gasolina e olefinas leves	15-40% H-FAU + MFI
Hidrocrackeamento	Gasóleos de vácuo	Gasolina e destilados médios	Pd/H-FAU
Isomerização	nC <sub>4</sub> -nC <sub>5</sub>	iC <sub>4</sub> -iC <sub>5</sub>	Pt/H-MOR

### 2.3 Zeólita ZSM-5<sup>4</sup>

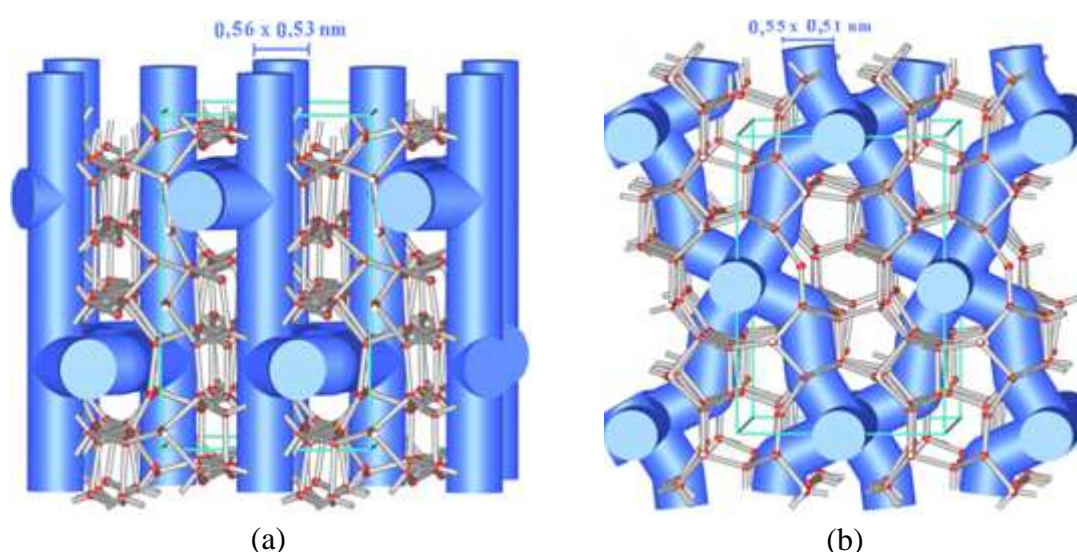
A zeólita ZSM-5 (do inglês *Zeolite Socony Mobil*) faz parte da família pentasil, possuindo abertura de poros entre 0,5-0,6 nm, conforme pode ser observado na Figura 2.2, sendo classificada como uma estrutura microporosa de poros médios, de acordo com as Tabelas 2.1 e 2.2. A estrutura ZSM-5 se caracteriza por um alto teor de silício, com razão Si/Al variando de valores próximos a 11 e acima de 8.000 (GONZAGA, 2007; SCHERZER, 1989 *apud* SCHERER, 2009).

A partir da combinação de ciclos de 5 tetraedros, cadeias são formadas e ao se combinarem geram o sistema de canais tridimensionais (retilíneos e sinuosos), formado por anéis de 10 membros, conforme apresentado na Figura 2.4. Os canais possuem aberturas de 0,56 x 0,53 nm (canais retilíneos) e 0,55 x 0,51 nm (canais sinuosos), como exposto na Figura 2.5. Não há formação de cavidades, sendo o volume poroso formado apenas pelos canais (GONZAGA, 2007).

<sup>4</sup> O número 5 é referente à tentativa de síntese do material, isto é, a sua síntese foi alcançada com sucesso na quinta tentativa.



**Figura 2.4** – Agrupamento de lâminas da organização de tetraedros na formação da estrutura zeolítica ZSM-5 (SCHERER, 2009).



**Figura 2.5** – Sistema de canais da zeólita ZSM-5: (a) visão lateral dos canais retilíneos e (b) visão lateral dos canais sinuosos (UNIVERSITÄT FREIBURG, 2011).

A cela unitária da ZSM-5 contém 96 tetraedros, cuja fórmula empírica é dada pela Equação 2.2 (GUINET & RIBEIRO, 2004):

$$N_k Al_k Si_{(96-k)} O_{192} \cdot 16H_2O \quad (2.2)$$

Sendo  $N$  o cátion de valência  $k$ .

A zeólita ZSM-5 possui propriedades importantes: alta seletividade de forma em reações catalíticas, alto grau de estabilidade térmica e ácida entre outras. Tais propriedades fazem desse material um ótimo suporte para metais em diversas reações para transformação de hidrocarbonetos (FOLLETO, KUHNEN & JOSÉ, 2000; MACHADO e colaboradores 1999). Diante dessas propriedades da zeólita ZSM-5, a mesma foi utilizada na forma ácida como suporte para o catalisador platina para avaliação catalítica da reação de isomerização do n-hexano.

## 2.4 Preparação dos Catalisadores Bifuncionais

Para realização da reação de isomerização é necessária a utilização de um catalisador bifuncional, isto é, que possua sítios metálicos e ácidos. Para preparação de tal catalisador é necessária a realização de quatro etapas essenciais (troca iônica com cátions amônio, troca iônica competitiva, calcinação e ativação) descritas posteriormente.

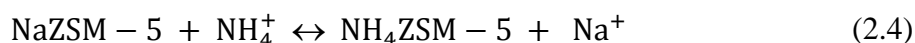
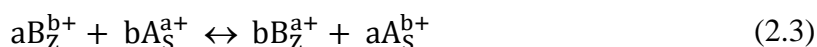
### 2.4.1 Troca Iônica com Cátions Amônio

A capacidade que as zeólitas possuem de trocar, totalmente ou parcialmente, seus cátions de compensação é uma das características mais importantes destes materiais, pois possibilita modificações na acidez, capacidade de adsorção e estabilidade térmica do material (JORDÃO, 2001; SIMÕES, 1999). Sherman (1984 apud SIMÕES, 1999; JORDÃO, 2001) aponta vários fatores que devem ser levados em consideração, pois influenciam no processo de troca iônica com cátions amônio:

- Natureza, tamanho e carga do cátion;
- Temperatura;
- Concentração de cátions em solução;
- Ânions associados aos cátions em solução;
- Quantidade de alumínio presente na estrutura;
- Estrutura da zeólita a ser trocada ionicamente.

A função ácida de uma zeólita pode ser obtida por duas vias: troca iônica direta com uma solução ácida ou troca iônica indireta. No método indireto os cátions de compensação presentes na zeólita são trocados por íons  $\text{NH}_4^+$ , que depois de aquecidos (calcinação), se decompõem gerando os sítios ácidos. Embora a via direta possibilite a obtenção dos sítios ácidos de forma mais prática, a mesma pode danificar a estrutura zeolítica em maior intensidade, quando comparada com a via indireta (GIANNETTO, 1989).

O processo genérico de uma troca iônica com cátions amônio pode ser representado pela Equação 2.3 e a troca iônica com cátions amônio para a zeólita ZSM-5 pela Equação 2.4 (para o caso da zeólita ZSM-5 na forma sódica):

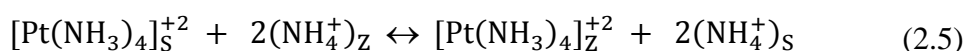


Sendo **Z** a zeólita, **S** a solução, **B** o cátion vinculado à zeólita, **A** o cátion presente na solução e **a** e **b** as cargas dos cátions de troca **A** e **B**.

### 2.4.2 Troca Iônica Competitiva

Para realização das reações de isomerização de alcanos lineares é necessário que o catalisador possua as funções hidrogenante e desidrogenante, que são conferidas pelos sítios metálicos em catalisadores bifuncionais. É de grande importância que se tenha uma alta dispersão do metal depositado, obtendo-se a maior homogeneidade possível. Buscando alcançar tal homogeneidade, Ribeiro & Marcilly e Le Page (1979 e 1978 *apud* BARSÍ, 2009) desenvolveram a técnica de troca iônica competitiva. A mesma consiste em colocar, na fase líquida, um excesso de íons de competição ( $\text{NH}_4^+$ ) com os íons do metal desejado.

Sachtler & Zhang (1993) observaram que para os metais do Grupo VIII, seus ligantes neutros podem ser utilizados para prevenir a hidrólise dessas soluções, visto que são coordenativamente mais fortes que a água. Como exemplo disso, se tem o amin complexo  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{+2}$  para troca dos íons  $\text{Pt}^{+2}$ . Na Equação 2.5 é possível observar a troca dos íons platina presentes na solução para a zeólita.



Sendo **Z** a zeólita e **S** a solução, isto é, íons presentes na zeólita e na solução, respectivamente.

O excesso de íons  $\text{NH}_4^+$  presentes na solução desloca o equilíbrio da reação para esquerda, o que permite uma alta concentração de íons platina em solução  $\{[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]_{\text{Z}}^{+2}\}$  e conseqüentemente, favorece sua difusão (migração) para dentro do suporte.

Segundo Barsi (2009), o fator de competição a ser empregado (a razão entre a concentração do cátion de competição e do metal) depende da:

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

Giannetto, Perot & Guisnet (1985) utilizaram uma razão de  $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{+2} = 50$  para realização da troca iônica competitiva na zeólita ZSM-5. Porém, Simões e colaboradores (1997) estudaram a eficiência de troca dos metais níquel e platina para diferentes razões de competição  $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{+2}$  e  $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{+2}$  para a zeólita  $\text{NH}_4\text{Y}$ . Os autores concluíram que as razões mais adequadas eram  $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{+2} = 20$  e  $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{+2} = 10$ , pois se os cátions  $\text{NH}_4^+$  presentes na solução estiverem em uma concentração muito elevada, passarão a competir com a platina.

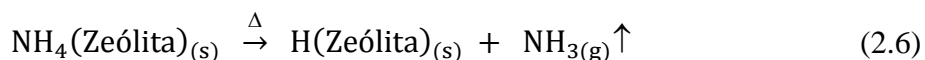
Com base nos resultados de Simões (1999) e Simões e colaboradores (1997), Lima (2008) estudou o efeito do pH na troca iônica competitiva com a zeólita Beta. A autora

observou que o pH possui pouca influência na troca iônica com cátions platina, pois a mesma apresenta grande afinidade com a zeólita. Já com relação ao  $\text{Ni}^{+2}$  foi observado que a alta eficiência de troca só acontecia em ambiente básico, sendo necessário controlar o pH no valor de 10,0, conforme sugestão da autora. Embora a influência do pH sobre a troca iônica competitiva da platina seja pequena, conforme resultados obtidos por Lima (2008), verificou-se uma melhora para troca iônica dos cátions platina com a zeólita. Como se tem interesse em obter a melhor troca iônica possível do metal, visto que o mesmo é de suma importância na reação de isomerização de alcanos lineares, as trocas iônicas competitivas utilizadas nesta dissertação foram realizadas mantendo-se o valor de pH da solução igual a 10,0.

### 2.4.3 *Processo de Calcinação*

A calcinação é um processo realizado para remover a água adsorvida nos canais da zeólita, decompor os cátions  $\text{NH}_4^+$  (gerando assim os sítios ácidos) e os complexos metálicos. Para evitar a formação de grandes partículas metálicas, devido à auto-redução dos íons metálicos pelos ligantes  $\text{NH}_3$ , observou-se que é necessário à utilização de uma baixa taxa de aquecimento, assim como um alto fluxo de oxigênio (BARSÍ, 2009; JORDÃO, 2001).

A Equação 2.6 descreve o processo de calcinação para a zeólita com cátions amônio.



Sendo s e g a fase sólida e gasosa, respectivamente.

Conforme levantamento bibliográfico realizado por Barsi (2009), a decomposição da zeólita com cátions amônio ocorre em duas etapas distintas:

- Etapa I: Na faixa de temperatura entre 150 e 250 °C ocorre a dessorção da água fisissorvida na zeólita;
- Etapa II: Na faixa de temperatura entre 300 e 400 °C ocorre à liberação da amônia e a formação da zeólita protônica (formação dos sítios ácidos).

Levando em consideração trabalhos anteriores, Jordão (2001) sugere que a calcinação seja realizada até a temperatura de 500 °C, de modo a garantir que toda a amônia seja decomposta, assim como os complexos amins. Para isto, é necessária a utilização de um alto fluxo de ar sintético<sup>5</sup> e baixa taxa de aquecimento (1 a 2 °C/min).

---

<sup>5</sup> O ar possui aproximadamente 21 % em volume de oxigênio em sua composição. Dessa forma, quanto maior a vazão de ar, maior a vazão de oxigênio.



#### 2.4.4 Processo de Ativação

A realização do processo de ativação tem como objetivo reduzir os cátions de transição e regenerar os sítios ácidos presentes na zeólita (formados no processo de calcinação),  $H^+$  (BARSI, 2009). A redução dos íons metálicos é realizada, geralmente, utilizando um fluxo de  $H_2$ , conforme pode ser observado na Equação 2.7:



Sendo  $I^{+2}$  o cátion metálico com valência +2 e  $I^0$  o cátion no estado reduzido.

A redutibilidade dos íons metálicos depende de diversos fatores. Entre tais fatores, Sachtler & Zhang (1993) destacam a localização do íon na zeólita e a coordenação com os ligantes. Íons em diferentes localidades possuem potenciais eletroquímicos diferentes. Dependendo do lugar onde o íon metálico se encontra, pode se ter uma alta densidade de carga negativa, assim como pode está presente em pequenas cavidades, dificultando o acesso das moléculas de gás redutor (JORDÃO, 2001).

#### 2.5 Octanagem

A octanagem ou número de octanas (NO) representa a resistência da gasolina, em mistura com o ar, a detonação prematura quando submetida a calor e pressão na câmara de combustão de um motor de combustão interna (PERDIH & PERDIH, 2006). O número de octanas está relacionado com a estrutura dos hidrocarbonetos, isto é, os hidrocarbonetos ramificados possuem maior resistência à detonação (SMOLENSKII, VLASOVA & LAPIDUS, 2004; MORAES, 2003).

A escala de octanagem foi criada pelo Dr. Graham Edgar em 1927 quando estudou a resistência à detonação do heptano normal e isoctano, hidrocarbonetos de referência, devido possuírem propriedades similares (HAMILTON & FALKINER, 2003), conforme apresentado na Tabela 2.4.

**Tabela 2.4** – Propriedades dos hidrocarbonetos heptano normal e isoctano (HAMILTON & FALKINER, 2003).

Hidrocarboneto	$T_f$ (°C)	$T_b$ (°C)	$\rho$ (g/mL)	$Q_e$ (MJ/kg)
Heptano normal	- 90,7	98,4	0,684	0,365
Isoctano	- 107,45	99,3	0,692	0,308

$T_f$  – temperatura de fusão,  $T_b$  – temperatura de ponto de bolha,  $\rho$  – densidade,  $Q_e$  – calor de vaporização.

Edgar (1927) observou que a resistência à detonação do isoctano era muito maior que a do heptano normal, adotando-se assim a escala presente no Tabela 2.5.

**Tabela 2.5** – Octanagem dos hidrocarbonetos de referência (EDGAR, 1927).

<b>Componente</b>	<b>Octanagem</b>
⋮	⋮
Isoctano	100
⋮	⋮
Heptano normal	0

Os valores da octanagem mostrados na Tabela 2.5 representam apenas uma referência, visto que existem compostos que possuem octanagem superior a 100, como é o caso do 2,2,3-trimetilbutano (triptano)<sup>6</sup> que possui número de octanas igual a 112,1 (HOSOYA, 2002; BALABAN, KIER & JOSHI, 1992; LOVELL, 1948).

### 2.5.1 Determinação da Resistência à Detonação da Gasolina

Em certas condições de trabalho, se o combustível não resistir à compressão no pistão até a centelha ser acionada, ocorrerá a detonação espontânea do mesmo, denominada de *knocking*, prejudicando o trabalho realizado pelo motor (tem-se diminuição na potência e rendimento) (MORAES, 2003; SMITH, KEMENY & WALDER, 1991).

Os principais métodos para medição da octanagem de combustíveis (gasolinas) são os métodos motor, MON (*Motor Octane Number*), e pesquisa, RON (*Research Octane Number*). São métodos realizados em motores monocilíndricos padronizados, onde há uma queima de uma mistura de combustível a ser analisada e misturas padrões (de heptano normal com isoctano). Os níveis de detonação são padronizados e monitorados por um sensor eletrodinâmico (MARQUES e colaboradores, 2003).

#### **Método Motor (MON)**

Avalia a resistência da gasolina a detonação por compressão quando está sendo queimada em condições de funcionamento mais exigentes e em rotações mais elevadas (acima de 3.000 rpm), como é o caso nas subidas de ladeira com marcha reduzida, altas velocidades e nas ultrapassagens (ASTM D2700, 1998).

<sup>6</sup> Este valor é referente ao determinado pelo método RON.

### **Método Pesquisa (RON)**

Avalia a resistência da gasolina à detonação por compressão em condições mais suaves de trabalho e a uma rotação menor do que a avaliada no método motor, como ocorre ao arrancar o veículo em um sinal (ASTM D2699, 1998).

No Brasil a octanagem é determinada pela média entre os valores obtidos pelos métodos motor e pesquisa, denominado de índice antidetonante (IAD) (MARQUES e colaboradores, 2003), conforme apresentado na Equação 2.8:

$$IAD = \frac{(MON + RON)}{2} \quad (2.8)$$

Para determinação do número de octanas de uma mistura de hidrocarbonetos ( $NO_M$ ) Maloncy (2006) e Albahri, Riazi & Alqattan (2002) sugerem que a mesma seja calculada através da Equação 2.9.

$$NO_M = \sum_{i=1}^n (x_i \cdot NO_i) \quad (2.9)$$

Sendo  $x_i$  e  $NO_i$  a fração molar líquida e o número de octanas, respectivamente, do componente  $i$ . O  $NO_i$  é dado pelo IAD do respectivo componente. Para o caso de uma mistura na fase vapor, o termo  $x_i$  seria substituído por  $y_i$ , isto é, pela fração molar do componente  $i$  na fase vapor.






### **2.5.2 Octanagem dos Hidrocarbonetos**

Segundo Perdih & Perdih (2006), através de levantamentos bibliográficos realizados, o número de octanas depende das características estruturais dos hidrocarbonetos (tamanho da molécula e tipo de estrutura ramificada, assim como número, posição, separação e tipo de ramificação) no qual a sua determinação pode se dar por algumas regras empíricas:

- Diminui com o número total de átomos de carbono, respectivamente com o comprimento da cadeia;
- Aumenta quando a ramificação tende em direção ao centro de maior cadeia da molécula do alcano;
- Aumenta com o número de átomos de carbono terciário e quaternário, isto é, com o número de grupos metila.

A fim de averiguar se as regras empíricas estão de acordo com as especificações da octanagem do n-hexano e seus isômeros, determinaram-se os tipos de carbono presentes, conforme exposto na Tabela 2.6.

**Tabela 2.6** – Especificação dos tipos de carbono (primário, secundário terciário ou quaternário) dos hexanos.

Hexanos	Abreviação	Modelo Espacial	Carbono			
			Pri	Sec	Terc	Quat
n-Hexano	n-C <sub>6</sub>		2	4	0	0
2-Metilpentano	2-MC <sub>5</sub>		3	2	1	0
3-Metilpentano	3-MC <sub>5</sub>		3	2	1	0
2,2-Dimetilbutano	2,2-DMC <sub>4</sub>		4	1	0	1
2,3-Dimetilbutano	2,3-DMC <sub>4</sub>		4	0	2	0

Sendo pri – primário, sec – secundário, terc – terciário e quat – quaternário.

A fim de discutir sobre as regras empíricas citadas acima, buscaram-se na literatura as especificações relativas ao número de octanas do n-hexano e seus isômeros, presente na Tabela 2.7.

**Tabela 2.7** – Hexanos e suas respectivas octanagens (MON e RON) e índices antidetonante (PERDIH & PERDIH, 2006).

Isômero	MON	RON	IAD
n-Hexano	26,0	24,8	25,4
2-Metilpentano	73,5	73,4	73,5
3-Metilpentano	74,3	74,5	74,4
2,2-Dimetilbutano	93,4	91,8	92,6
2,3-Dimetilbutano	94,4	92,1	93,3

Comparando as Tabelas 2.6 e 2.7, observa-se que à medida que se tem um aumento no número de carbonos secundários, terciários e/ou quaternários, os valores de MON, RON e IAD aumentam, isto é, aumenta-se a resistência à detonação.

Com base nas regras empíricas para determinar a dependência do número de octanas sobre a estrutura dos alcanos, Perdih & Perdih (2006) concluíram que:

- Diminui com o número de grupos CH<sub>2</sub> e aumenta com o número de grupos CH<sub>3</sub>, sendo que o número de grupos CH<sub>2</sub> possuem maior influência;
- Diminui com a separação entre as ramificações;

- Aumenta com a posição mais central das ramificações;
- Aumenta com o aumento das ramificações;
- Ramificações etil podem apresentar efeitos contraditórios, sendo que o número de octanas diminui com o número de grupos  $\text{CH}_2$ .

Com o intuito de verificar a complexidade de se trabalhar com isômeros de hidrocarbonetos, na Tabela 2.8 estão presentes as temperaturas de ebulição do n-hexano e seus isômeros. Estão presentes também a temperatura e pressão crítica.

**Tabela 2.8** – Temperaturas de ebulição e crítica e pressão crítica do n-hexano e seus isômeros (CHERIC, 2011).

Isômero	$T_b$ (°C)	$T_c$ (°C)	$P_c$ (bar)
n-Hexano	68,7	234,5	30,3
2-Metilpentano	60,3	224,6	30,4
3-Metilpentano	63,3	231,5	31,2
2,2-Dimetilbutano	49,7	215,9	31,0
2,3-Dimetilbutano	58,0	226,9	31,5

Da Tabela 2.8 observa-se que as temperaturas de ebulição dos isômeros estão próximas, o que dificulta o processo de separação (destilação). Tal fato deve ser levado em consideração visto que os isômeros mais ramificados possuem maior octanagem, sendo de maior interesse a sua obtenção.

## 2.6 Isomerização de Alcanos Lineares

A isomerização é uma reação de conversão reversível de uma mistura de isômeros (compostos de mesma fórmula molecular – mesmo número e tipo de átomos, mas com arranjos diferentes) (OLAH & MOLNÁR, 2003). A isomerização de hidrocarbonetos normais é realizada com a finalidade de se obter seus isômeros ramificados, pois são substâncias com propriedades químicas de maior interesse comercial (BARSI, 2009). Entre tais propriedades está o número de octanas dos isômeros dos hidrocarbonetos normais que possuem valor maior que os compostos lineares, isto é, possui maior resistência à detonação (JORDÃO, 2001). Dependendo do seu valor, poderão ser utilizados como gasolina automotiva e/ou de aviação.

No período da Segunda Guerra Mundial várias tecnologias foram desenvolvidas para realizar a isomerização de hidrocarbonetos ( $\text{C}_4$  a  $\text{C}_6$ ) utilizando alumina clorada como

catalisador (OLAH & MOLNÁR, 2003). Nos dias atuais, utilizam-se catalisadores bifuncionais (metal nobre trocado ionicamente com um suporte), isto é, que possuem sítios metálicos e ácidos, cuja função principal dos sítios metálicos é a realização da desidrogenação/hidrogenação, e dos sítios ácidos é a realização da isomerização, podendo ocorrer também o craqueamento (LIMA, 2008; LØFTEN, 2004).

Na Tabela 2.9 são apresentadas algumas características de sistemas de isomerização utilizando Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (necessidade de adição constante de cloreto para manter a atividade do catalisador) e Pt/H-Zeólita.

**Tabela 2.9** – Condições de uso e limitações de alimentação para o processo convencional de isomerização (LØFTEN, 2004).

	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pt/H-Zeólita
<b>Temperatura (°C)</b>	120-160	220-300
<b>Pressão (bar)</b>	30	30
<b>Limitações da alimentação</b>	Sensível à água Baixa resistência a enxofre Requer adição contínua de cloreto	Resistência à água e enxofre
<b>RON</b>	83	77

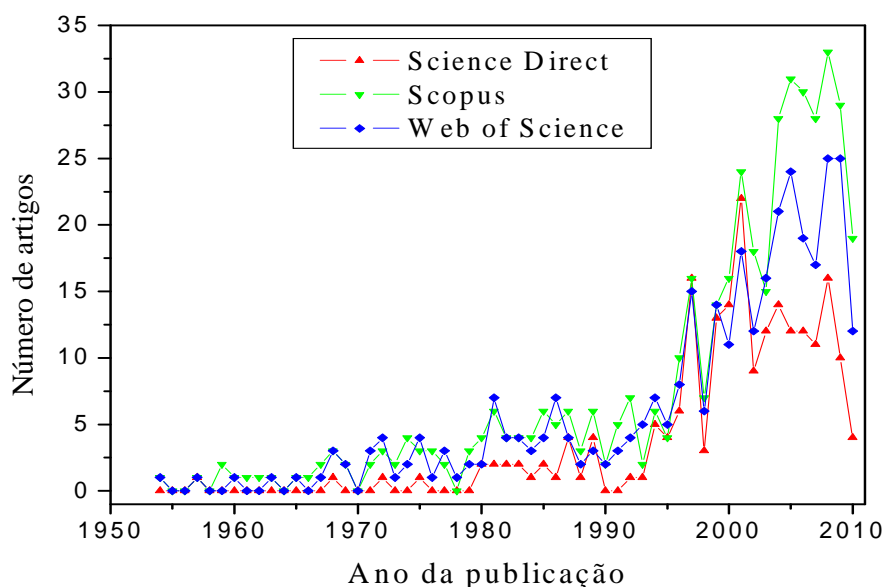
Embora o processo utilizando Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possua as vantagens de se trabalhar a temperaturas menores e se obter o produto final com maior octanagem (referente a mistura dos produtos obtidos), conforme Tabela 2.9, os problemas de corrosão e dificuldades na realização do processo levaram a utilização de catalisadores Pt/H-Zeólita (OLAH & MOLNÁR, 2003). Comparando as Tabelas 2.8 e 2.9, tem-se que o processo convencional de isomerização é realizado próximo a pressão crítica dos isômeros. Com isso, dependendo da temperatura utilizada no processo, os isômeros podem se encontrar na fase líquida ou vapor, para o caso utilizando Pt/H-Zeólita como catalisador. Tal fato dependerá do catalisador, isto é, a que temperatura poderá ser realizada a reação de isomerização obtendo resultados economicamente viáveis.

Na década de 1970 as indústrias de refinamento de petróleo passaram a aplicar amplamente o processo de isomerização, principalmente devido ao crescente interesse de promover uma maior eficiência no funcionamento dos motores automotivos com o uso de gasolina de alta octanagem (BARSI, 2009; ESWARAMOORTHY, BHAVANI & LINGAPPAN, 2003).

Com a proibição ou diminuição da adição de compostos aromáticos e compostos contendo chumbo na gasolina automotiva, a isomerização passou a ganhar grande destaque na

indústria petroquímica. Passou a ser vista como uma das principais rotas para obter compostos, hidrocarbonetos, que substituíam o uso dos aditivos antidetonantes nocivos ao ser humano (BARSÍ, 2009; ALBAHRI, RIAZI & ALGATTAN, 2002).

Com a finalidade de verificar a importância da isomerização de hidrocarbonetos lineares com o passar dos anos, realizou-se um levantamento do número de publicações entre 1950 e 2010, nas principais bases de periódicos (*Science Direct*, *Web of Science* e *Scopus*). Conforme realizado por Barsi (2009), usou-se como palavra chave de pesquisa, no título dos artigos, *hydroisomerization* (hidroisomerização). Diferente do exposto pelo autor foi possível realizar a busca na base de periódicos *Science Direct* de forma que a palavra chave escolhida estivesse presente no título de todos os artigos. Os resultados encontrados estão presentes na Figura 2.6.



**Figura 2.6** – Levantamento do número de publicações sobre hidroisomerização.

Na Figura 2.6 observa-se que houve um crescente interesse, nos últimos 10 anos, pelo estudo do processo de hidroisomerização, mostrando a importância do mesmo para o meio científico.

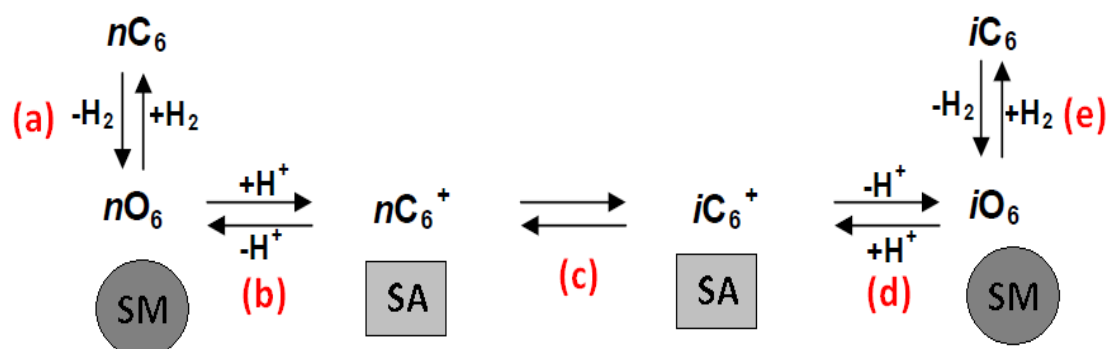
### 2.6.1 Mecanismo da Isomerização de Alcanos Lineares sobre Catalisadores Bifuncionais

A isomerização de alcanos lineares pode ser descrita via dois mecanismos principais, a catálise ácida e o bifuncional. Com relação à via bifuncional, sua ocorrência se dá através de etapas que envolvem os sítios metálicos e os ácidos, e etapas de transporte entre esses sítios (LIMA, 2008; LØFTEN, 2004).

As etapas das reações catalíticas heterogêneas compreendem sete etapas consecutivas (AHMED, 2008; FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989):

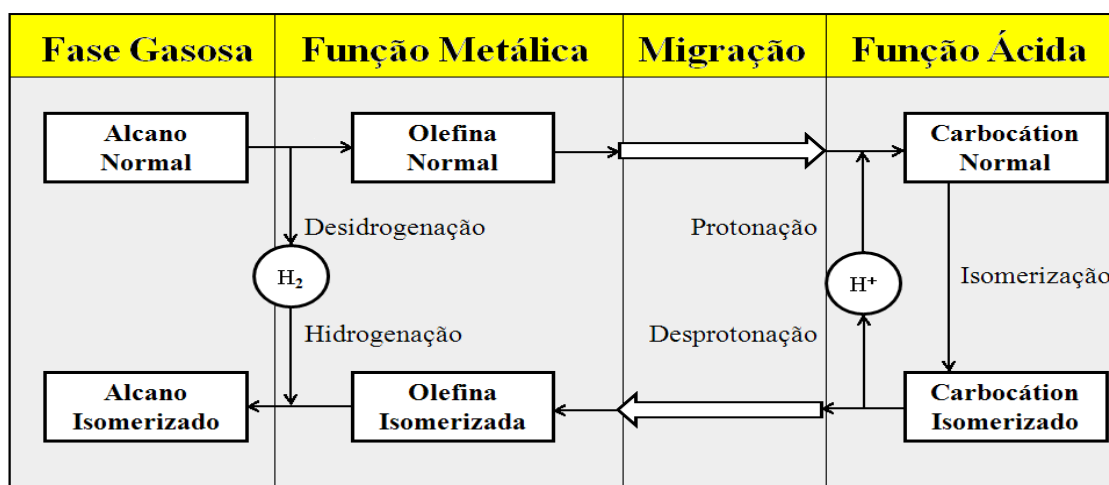
- i. Difusão dos reagentes até a superfície do catalisador (difusão externa);
- ii. Difusão dos reagentes da superfície do catalisador para o interior dos poros (difusão interna);
- iii. Adsorção dos reagentes nos sítios ativos (metálicos e ácidos);
- iv. Interação dos reagentes adsorvidos (reação);
- v. Dessorção dos produtos;
- vi. Difusão dos produtos até o exterior da partícula;
- vii. Difusão dos produtos para a fase gasosa.

As etapas reacionais que envolvem a transformação de alcanos lineares em seus respectivos isômeros podem ser observadas nas Figuras 2.7 e 2.8. A isomerização se efetua através de reações químicas catalisadas pelos sítios metálicos e os ácidos.



**Figura 2.7** – Esquema simplificado da isomerização de alcanos lineares sobre catalisadores bifuncionais (RUNSTRAAT e colaboradores, 1997).

Sendo  $nC_6$  n-alcano,  $nO_6$  a n-olefina,  $nC_6^+$  o carbocátion normal,  $iC_6^+$  o carbocátion isomerizado,  $iO_6$  a olefina isomerizada,  $iC_6$  o alcano isomerizado, SM o sítio metálico e SA o sítio ácido.



**Figura 2.8** – Esquema do mecanismo bifuncional para isomerização de alcanos lineares (MILLS e colaboradores, 1953).



As etapas presentes na Figura 2.7 são:

**Etapa (a):** Adsorção e desidrogenação do n-alcano nos sítios metálicos, originando a n-olefina;

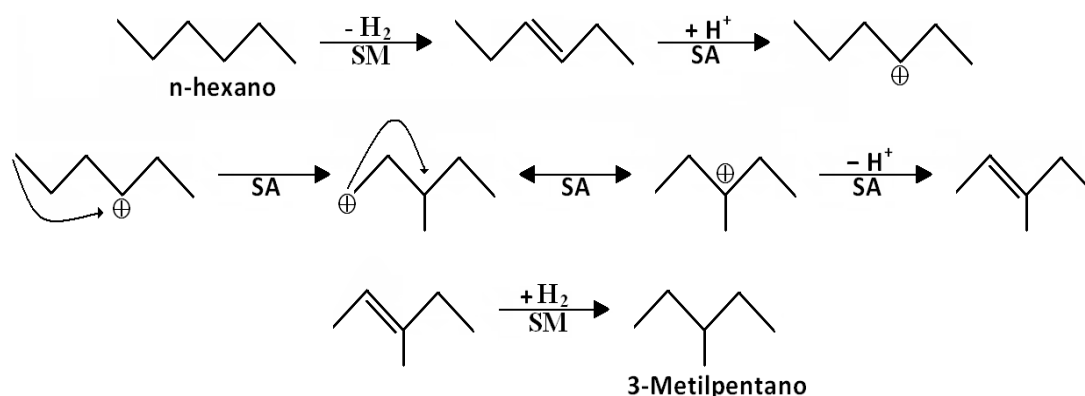
**Etapa (b):** Transporte da n-olefina dos sítios metálicos para os sítios ácidos, ocorrendo a protonação da ligação olefínica gerando um carbocátion com a cadeia do n-alcano inicial;

**Etapa (c):** Isomerização do carbocátion nos sítios ácidos formando o carbocátion isomerizado, podendo também ocorrer a cisão da molécula intermediária, gerando os produtos de craqueamento;

**Etapa (d):** Desprotonação do carbocátion isomerizado gerando a olefina isomerizada e migração dessa olefina do sítio ácido para o sítio metálico;

**Etapa (e):** Hidrogenação da olefina isomerizada obtendo o alcano isomerizado e dessorção dos sítios metálicos.

Como pode ser observado da Figura 2.7, a isomerização do alcano linear ocorre na Etapa (c). Isso se deve ao fato do carbocátion sofrer um rearranjo para um carbono mais estável (carbono secundário para terciário), conforme observado na Figura 2.9. Tal rearranjo origina o composto ramificado.



**Figura 2.9** – Mecanismo da formação do 3-metilpentano a partir da isomerização do n-hexano (BARSI, 2009; MELO, 2002).

### 2.6.2 Equilíbrio Termodinâmico entre os Isômeros do n-Hexano

A isomerização de alcanos no equilíbrio termodinâmico depende da temperatura de reação, sendo que os isômeros ramificados tendem a serem formados em temperaturas baixas, ou seja, quanto menor a temperatura maior será a formação dos isômeros ramificados (EVERING, FRAGEN & WEEMS, 1944 *apud* OLAH & MOLNAR, 2003), conforme observado na Tabela 2.10.

**Tabela 2.10** – Dependência da temperatura na isomerização de equilíbrio termodinâmico de hidrocarbonetos C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub> (EVERING, FRAGEN & WEEMS, 1944 *apud* OLAH & MOLNAR, 2003).

Alcanos Conversão (%)	Temperatura (°C)			
	21	100	149	204
<b><u>Butanos</u></b>				
n-Butano	15	25	35	43
iso-butano	85	75	65	57
<b><u>Pentanos</u></b>				
n-Pentano	5	15	22	29
2-Metilbutano	95	85	78	71
2,2-Dimetilpropano	0	0	0	0
<b><u>Hexanos</u></b>				
n-Hexano	4	11	14	17
2-Metilpentano	20	28	34	36
3-Metilpentano	8	13	15	17
2,2-Dimetilbutano	57	38	28	21
2,3-Dimetilbutano	11	10	9	9

## 2.7 Modelos de Propriedades Termodinâmicas

Os modelos descritos a seguir são exemplos de alguns modelos usados para realização dos cálculos termodinâmicos utilizando o programa de simulação de processos em engenharia *ASPEN PLUS*.

### 2.7.1 Modelo Ideal

O modelo ideal considera uma mistura gasosa (ou gás puro) e uma mistura líquida como ideais, isto é, não existem forças de interações agindo sobre as moléculas no estado gasoso e para o estado líquido o coeficiente de atividade é igual a 1 (não existem efeitos de forças de interações entre as moléculas).

A lei de gás ideal combina as leis de Boyle-Mariotte (a temperatura e quantidade de matéria constante, o volume do gás é inversamente proporcional à sua pressão) e Gay-Lussac (a pressão e quantidade de matéria constante, o volume do gás é inversamente proporcional à sua temperatura). O modelo ideal é utilizado como equação de estado de referência, sendo

válido apenas quando se trabalha com um sistema a baixas pressões. A Equação 2.10 representa o modelo.

$$P = \frac{R \cdot T}{V_M} \quad (2.10)$$

Sendo P a pressão, T a temperatura e  $V_M$  o volume molar.

Para um sistema na fase líquida, o modelo utiliza a lei de Raoult (a pressão parcial de cada componente em uma solução ideal é dependente da pressão de vapor dos componentes individuais e da fração molar dos mesmos componentes). Representa a idealidade da fase líquida, podendo ser utilizado para misturas de hidrocarbonetos de número de carbonos similar. Tal modelo é utilizado como referência para comparar com outros modelos, podendo verificar assim o desvio da idealidade do sistema.

### 2.7.2 Modelo Peng-Robinson

A equação de Peng-Robinson é uma equação de estado, isto é, uma equação termodinâmica que descreve o estado da matéria sob um dado conjunto de condições físicas (PERROT, 1998).

Peng & Robinson (1976) desenvolveram uma equação de modo a satisfazer as condições de:

- Os parâmetros deveriam ser expressos em termos das propriedades críticas e fator acêntrico dos componentes;
- Ter uma precisão nos cálculos próximos ao ponto crítico;
- As misturas não deveriam empregar mais de um parâmetro de interação binário, sendo o mesmo independente da pressão, temperatura e composição;
- A equação deveria ser aplicável a todos os cálculos de todas as propriedades de fluidos em processos de gás natural.

A equação de estado de Peng-Robinson, Equação 2.11, pode ser utilizada para sistemas em fase gasosa ou líquida, assim como componente puro ou mistura.

$$P = \frac{RT}{(c + V_m) - b} - \frac{a}{(c + V_m)(b + c + V_m) + b(c - b + V_m)} \quad (2.11)$$

Onde:

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (2.11a), \quad c = \sum_i x_i c_i \quad (2.11b)$$

$$a = a_0 + a_1 \quad (2.11c) \quad e \quad a_0 = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0,5} (1 - k_{ij}) \quad (2.11d)$$

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)} T + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T}, \quad k_{ij} = k_{ji} \quad (2.11e)$$

$$a_1 = \sum_{i=1}^n x_i \left( \sum_{j=1}^n x_j \left( (a_i a_j)^{1/2} l_{i,j} \right)^{1/3} \right)^3 \quad (2.11f)$$

$$l_{i,j} = l_{ij}^{(1)} + l_{ij}^{(2)} T + \frac{l_{ij}^{(3)}}{T}, \text{ em geral } l_{ij} \neq l_{ji} \quad (2.11g)$$

$$a_i = f(T, T_{ci}, p_{ci}, w_i) \quad (2.11h), \quad b_i = f(T_{ci}, p_{ci}) \quad (2.11i)$$

$$c_i = 0,40768 \left( \frac{RT_{ci}}{P_{ci}} \right) (0,29441 - Z_i) \quad (2.11j)$$

Sendo T a temperatura, T<sub>c</sub> a temperatura crítica, P a pressão, P<sub>c</sub> a pressão crítica, V<sub>m</sub> o volume molar, w o fator acêntrico. R é a constante dos gases e Z o fator de compressibilidade.

## 2.8 Diâmetro Cinético do n-Hexano e seus Isômeros

Conforme mostrado no item 2.2.1, os materiais zeolíticos podem ser classificados de acordo com a sua seletividade de forma, isto é, sua capacidade de selecionar moléculas. Tal seletividade ocorre devido às moléculas que podem reagir ou serem formadas dentro dos poros ou canais das zeólitas devem possuir dimensões compatíveis com tais poros ou canais (SILVA, 2004). Na Tabela 2.11 estão presentes os diâmetros cinéticos do n-hexano e seus isômeros.

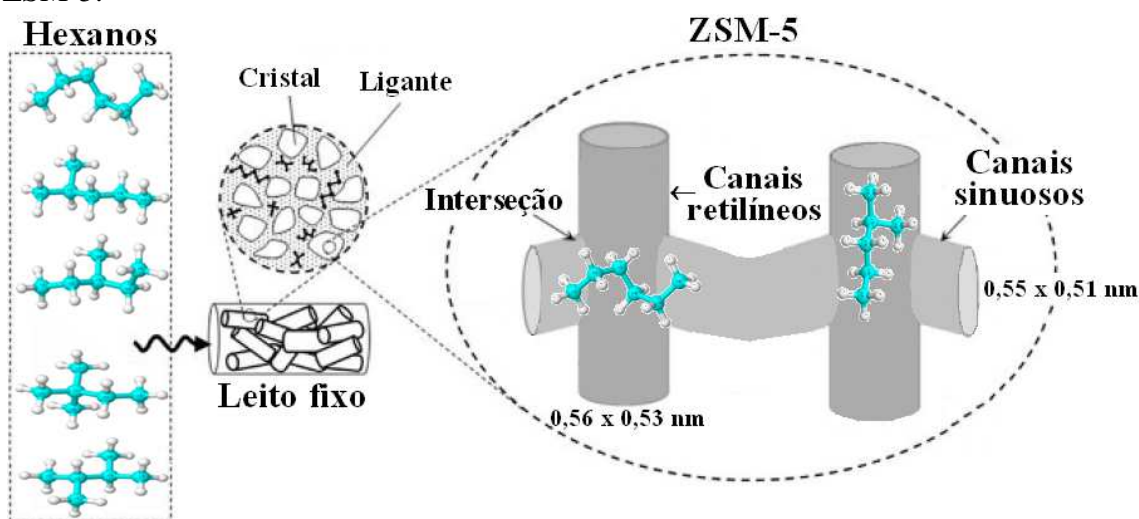
Os tipos de seletividades de forma são (GUISNET & RIBEIRO, 2004):

- Seletividade de forma para reagentes (SFR) – as moléculas que possuírem diâmetro cinético superior ao diâmetro de poros da zeólita não conseguirão adentrar na mesma (zeólita);
- Seletividade de forma para o estado de transição (SFT) – a formação de compostos intermediários é limitada pelo tamanho de tais compostos ou pela forma do espaço disponível onde se encontra o sítio ativo (ácido ou metálico), geralmente cavidades ou canais;
- Seletividade de forma para produtos (SFP) – quando algum produto possui diâmetro cinético maior que o diâmetro de poros da zeólita.

**Tabela 2.11** – Diâmetro cinético do n-hexano e seus isômeros (MALONCY e colaboradores, 2003).

Isômero	Diâmetro Cinético (nm)
n-Hexano	0,43
2-Metilpentano	0,50
3-Metilpentano	0,50
2,2-Dimetilbutano	0,62
2,3-Dimetilbutano	0,56

Na Figura 2.10 tem-se uma ilustração da adsorção e dessorção dos hexanos na zeólita ZSM-5.



**Figura 2.10** – Ilustração da adsorção e dessorção do n-hexano e seus isômeros na zeólita ZSM-5.

De acordo com o diâmetro cinético do n-hexano e seus isômeros apresentado na Tabela 2.11 e o diâmetro de poros da ZSM-5 apresentado na Figura 2.10, tem-se que os isômeros bi-ramificados (2,2 e 2,3-dimetilbutano) possuem diâmetro cinético maior que o diâmetro de poro da zeólita. Embora o composto 2,3-dimetilbutano possa adentrar ou sair através dos canais retilíneos da ZSM-5, o mesmo dependerá da forma que o composto terá acesso a tais canais.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Equipamentos e Reagentes Utilizados

As especificações dos equipamentos e reagentes utilizados para realização deste trabalho segue abaixo. Os equipamentos utilizados para realização de análises específicas serão mencionados em seus respectivos tópicos, quando citados no texto.

#### EQUIPAMENTOS

- Balança analítica: marca Sartorius, modelo BP 2215, precisão de  $1 \times 10^{-4}$  g;
- pHmêtro: marca Orion, modelo 710 A, precisão de  $1 \times 10^{-3}$ ;
- Centrífuga: marca Eppendorf, modelo 5804;
- Agitador mecânico: marca Marconi, modelo MA 259;
- Estufa de secagem e esterilização: marca FANEM, modelo 315 SE;
- Destilador de água: marca Marconi, modelo MA 255.

Análise cromatográfica:

- Controlador de vazão: marca MKS Instruments, modelo 247;
- Bomba (utilizada na avaliação catalítica): marca Kd Scientific, modelo KDS 100;
- Controlador de temperatura: marca Flyever equipamentos, modelo FE50RP.

#### REAGENTES<sup>7</sup>

- Água destilada,  $H_2O$ ;
- Hidróxido de amônio 28-30% PA,  $NH_4OH$ , marca Qhemis;
- Cloreto de amônio,  $NH_4Cl$ , marca F. MAIA Indústria e Comércio Ltda;
- Ácido clorídrico 37% PA ACS,  $HCl$ , marca Qhemis;
- Ácido nítrico 65% PA,  $HNO_3$ , marca Qhemis;
- Nitrato de prata,  $AgNO_3$ , marca Sigma-Aldrich;
- Cloreto de tetramin platina (II) hidratada 98%,  $Pt(NH_3)_4]Cl_2$ , marca Sigma-Aldrich;
- n-Hexano 99%,  $C_6H_{14}$ , densidade = 0,659 g/L, marca Sigma-Aldrich.

---

<sup>7</sup> Os ácidos clorídrico e nítrico foram utilizados para preparação de água régia para limpeza das vidrarias e reatores.

### 3.2 Preparação de Catalisadores

#### 3.2.1 Troca Iônica com Cátions Amônio da Zeólita ZSM-5 e Beta

Neste trabalho foram utilizadas as zeólitas ZSM-5 e Beta, produzidas pela empresa Zeolyst, com diferentes razões Si/Al para a zeólita ZSM-5, como especificada na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1** – Especificações das zeólitas ZSM-5 e Beta fabricada pela Zeolyst (ZEOLYST, 2011).

Zeólita	Razão SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Razão Si/Al	Forma Nominal do Cátion	Na <sub>2</sub> O (% em peso)
ZSM-5 (CBV2314)	23,0	11,5	Amônio	0,05
ZSM-5 (CBV3024E)	30,0	15,0	Amônio	0,05
ZSM-5 (CBV5524G)	50,0	25,0	Amônio	0,05
ZSM-5 (CBV8014)	80,0	40,0	Amônio	0,05
ZSM-5 (CBV28014)	280,0	140,0	Amônio	0,05
Beta (CP 814-N) <sup>8</sup>	18,0	9,0	Amônio	0,05

Para simplificar a nomenclatura do material zeolítico utilizado para realização do trabalho, as zeólitas ZSM-5 CBV2314, CBV3024E, CBV5524G, CBV8014 e CBV28014 e Beta CP 814-N foram denominadas por suas razões Si/Al nas formas (11,5), (15,0), (25,0), (40,0) e (140,0), para a zeólita ZSM-5, respectivamente, e (9,0) para a zeólita Beta.

As trocas iônicas foram realizadas baseadas nas condições empregadas por Barsi (2009), Lima (2008), Yoshioka (2008), Jordão (2001) e Simões (1999), conforme apresentado na Tabela 3.2. Os cálculos para preparação de 1 mol/L de cloreto de amônio para a massa de zeólita utilizada no trabalho, assim como para outras massas, encontram-se no APÊNDICE A.1.

**Tabela 3.2** – Condições de troca iônica com cátions amônio da zeólita ZSM-5 e Beta com solução de cloreto de amônio.

Parâmetro	Valor
C <sub>NH<sub>4</sub>Cl</sub> (mol/L)	1,0
m <sub>NH<sub>4</sub>Cl</sub> (g)	7,490
m <sub>zeo</sub> (g)	10,0
V <sub>solução</sub> /m <sub>zeólita</sub> (mL/g)	14,0
t <sub>troca</sub> (h)	24
T <sub>ambiente</sub> (°C)	23-27
Agitação (rpm)	400

<sup>8</sup> Os dados para a zeólita Beta são os informados por Lima (2008).

## PROCEDIMENTO

Inicialmente foi preparada a solução de 1 mol/L de cloreto de amônio para troca com cátions amônio com 10,0 g de cada zeólita. Transferiu-se a solução para um béquer contendo as 10,0 g da zeólita e deixou-se o sistema sob agitação constante de 400 rpm por 24 horas à temperatura ambiente.

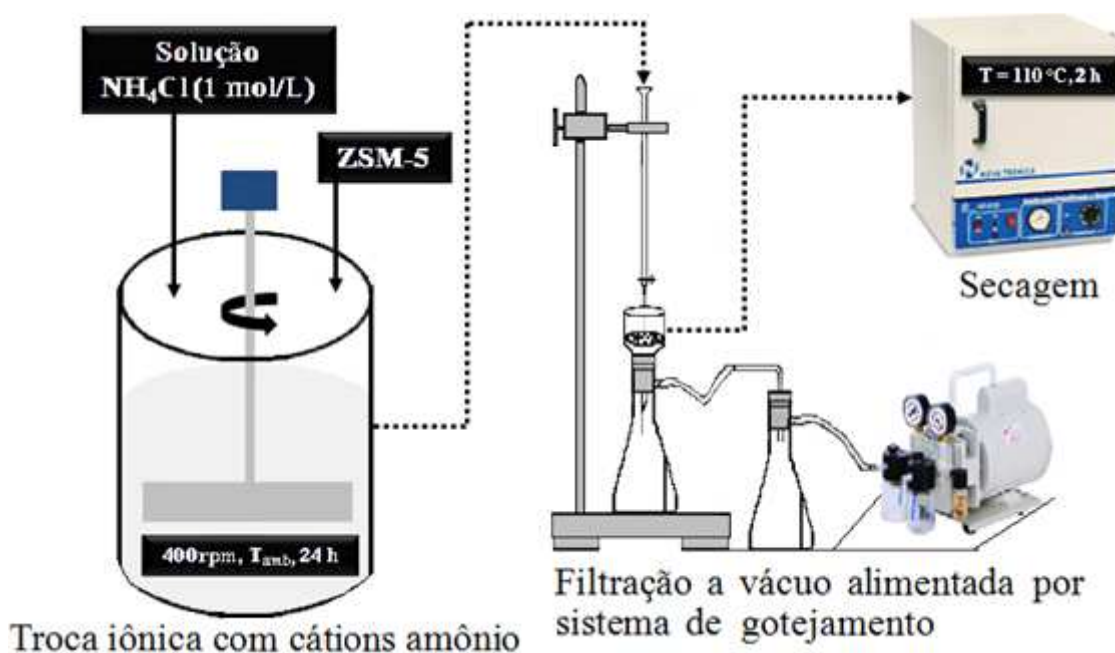
Conforme realizado por Lima (2008), mediu-se o pH da solução de 1 mol/L de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  e do sistema (solução de 1 mol/L de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  + zeólita ZSM-5 ou Beta) no início e final da troca para verificar a troca de prótons presentes na zeólita com os cátions amônio da solução.

Após a agitação o sistema foi deixado em repouso por 2 horas para decantar. O líquido decantado foi filtrado utilizando a filtração a vácuo alimentada por sistema de gotejamento (bureta acoplada ao sistema de filtração a vácuo), conforme apresentado na Figura 3.1. O primeiro filtrado foi recolhido para análise química de Al que tenha sido lixiviado.

O sólido foi lavado com água destilada para remover os íons  $\text{Cl}^-$  presentes na zeólita. A lavagem foi realizada até total remoção dos íons  $\text{Cl}^-$ . Para isto, adicionaram-se 2 gotas de uma solução 0,2 mol/L de nitrato de prata no líquido após a lavagem. Caso fosse identificada turbidez, indicaria presença de íons  $\text{Cl}^-$  (formação de cloreto de prata).

Ao término da filtração, a zeólita amoniacal sem a presença de íons  $\text{Cl}^-$  foi seca em estufa a 110 °C por 2 h.

A Figura 3.1 apresenta o esquema representativo para cada etapa do processo.



**Figura 3.1** – Esquema representativo para realização da troca iônica com cátions amônio, filtração a vácuo alimentada por sistema de gotejamento e secagem da zeólitas ZSM-5 e BEA.



### 3.2.2 Troca Iônica do Complexo de Platina com as Zeólitas ZSM-5 e Beta

Para realizar a troca iônica dos cátions platina nas zeólitas ZSM-5 e Beta foi utilizado o método de troca iônica competitiva, cuja razão molar de íons  $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{+2} = 10$  e  $\text{pH} = 10,0$ , conforme mencionado no item 2.4.2.

#### SAL DE PLATINA

Segundo Sachtler & Zhang (1993 apud LIMA, 2008), para obter uma melhor dispersão dos metais de transição na zeólita, os melhores precursores são os sais contendo grupos complexos amínicos. Simões (1999) afirma também que tais complexos estáveis evitam a hidrólise dos íons metálicos causada pelo pH básico da suspensão aquosa da zeólita. Dessa forma, utilizou-se o complexo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  como fonte de platina para incorporação dos seus cátions ( $\text{Pt}^{+2}$ ) para os catalisadores utilizados no trabalho.

#### PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE PLATINA (SOLUÇÃO ESTOQUE)

Dissolveu-se 0,5349 g de cloreto de amônio em cerca de 20 mL de água destilada. Em seguida, dissolveu-se o sal de platina (0,3341 g) com a solução de cloreto de amônio. Transferiu-se a solução para um balão de 100 mL e o mesmo foi preenchido até a marca indicativa. Os valores foram determinados para obter uma razão molar  $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{+2} = 10,0$ . Todos os cálculos encontram-se presentes no APÊNDICE B.1.

#### DETERMINAÇÃO DO TEOR METÁLICO

Conforme APÊNDICE B.2, determinou-se o teor de alumínio para cada razão Si/Al da zeólita ZSM-5 e para zeólita Beta, apresentado na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3** – Teor de alumínio presente nas zeólitas ZSM-5 e Beta.

<b>ZSM-5</b>	
<b>Si/Al</b>	<b>Teor<sub>Al</sub> (<math>\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{zeo}}</math>)</b>
11,5	1.302,2
15,0	1.022,3
25,0	633,3
40,0	403,2
140,0	117,8
<b>Beta</b>	
9,0	1.766,1

Da Tabela 3.3 observa-se que a zeólita ZSM-5 (140,0) possui o menor valor de teor de alumínio ( $117,8 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{zeo}}$ ) entre os materiais utilizados no trabalho. Com isso, fixou-se o teor de platina a ser trocada ionicamente em  $120,0 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{zeo}}$  de maneira a avaliar o efeito da razão Si/Al nos catalisadores Pt/H-ZSM-5 aplicados na reação de isomerização do n-hexano e compara-los com o catalisador Pt/H-Beta.

### PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES MONOMETÁLICOS

Dispersou-se 1,0 g da zeólita a ser utilizada com 12,0 mL de água destilada. O sistema foi deixado sob agitação em um agitador mecânico com rotação constante de 400 rpm por cerca de 10 minutos para ter a certeza que toda a zeólita foi dispersa. Em seguida, adicionou-se a solução estoque de platina (12,0 mL) a uma vazão de 6 gotas/min. O volume de 12,0 mL foi determinado para que se tivesse uma concentração dos cátions platina no sistema igual a 0,005 mol/L. Todos os cálculos para determinação dos valores acima encontram-se presentes no APÊNDICE B.3.

A fim de manter o valor do pH da solução igual a 10,0, adicionaram-se ao sistema gotas de uma solução 2,5 mol/L de hidróxido de amônio. O sistema (béquer + solução) foi coberto com papel alumínio para evitar que quaisquer impurezas caíssem dentro do mesmo. Depois de tomada todas as precauções, a solução foi mantida sob agitação constante de 400 rpm por um período de 5 h.

Todo o processo foi realizado a temperatura ambiente, que variou de 23-27 °C, dependendo do dia de realização da troca iônica competitiva.

Ao término das 5 h de agitação o material foi centrifugado, sendo recolhida a parte líquida para identificação de possível presença de platina no meio.

Em seguida, o material zeolítico foi lavado com água destilada para eliminação dos íons  $\text{Cl}^-$  presentes e centrifugou-se a solução. O procedimento foi repetido até que não houvesse mais íons  $\text{Cl}^-$  presentes no material sólido, o que pôde ser observado adicionando-se 2 gotas de uma solução 0,2 mol/L de nitrato de prata (caso fosse identificada alguma turbidez, indicaria a presença de íons  $\text{Cl}^-$  devido a formação de cloreto de prata).

Por fim, foi realizada a secagem do material em estufa a 110 °C até total eliminação da água (em torno de 4-5 horas de secagem).

### 3.2.3 Processo de Calcinação

O processo de calcinação da zeólita na forma amoniacal ( $\text{NH}_4$ -Zeólita) teve como finalidade remover a água adsorvida nos canais da zeólita e decompor os cátions  $\text{NH}_4^+$  e o complexo de platina, o que compensa uma pequena parte da carga na estrutura zeolítica. A decomposição dos cátions  $\text{NH}_4^+$  deixa um próton que compensa a carga negativa da rede cristalina, conferindo a zeólita um caráter ácido devido à formação dos sítios ácidos de Brønsted (BARSÍ, 2009; LIMA, 2008).

O procedimento de calcinação utilizado foi o mesmo empregado por Barsi (2009), Lima (2008), Yoshioka (2008), Jordão (2001) e Simões (1999), que consiste em duas etapas:

**Etapa I:** Aqueceu-se a amostra da temperatura ambiente até 200 °C, sob fluxo de nitrogênio a 100 mL/min com velocidade de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 60 min.

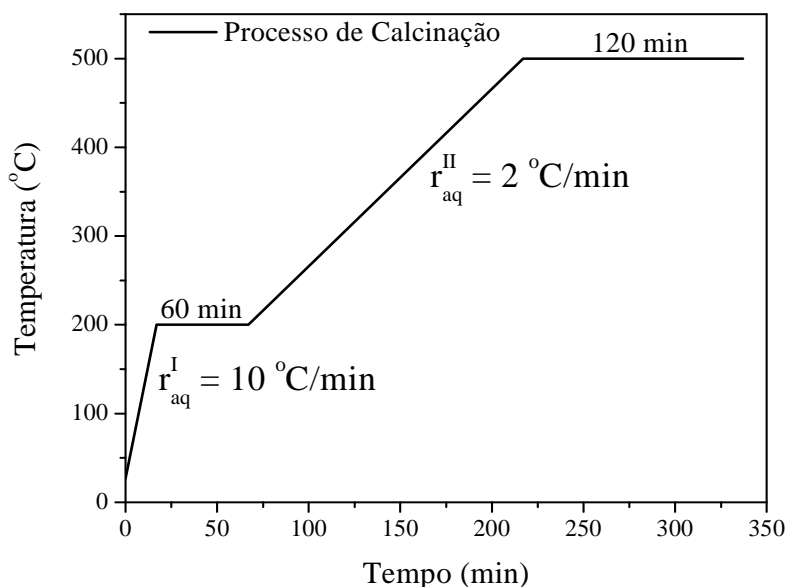
**Etapa II:** Modificou-se o gás nitrogênio por ar comprimido, sendo mantida a vazão. Aqueceu-se a amostra até 500 °C com uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 120 min.

A Etapa I teve como objetivo realizar a dessorção de água fisissorvida na zeólita. A realização da Etapa II objetivou a decomposição dos cátions amônio ( $\text{NH}_4^+$ ), liberação da amônia, e dos complexos metálicos. As especificações dos parâmetros utilizados no processo de calcinação encontram-se presentes no Tabela 3.4.

**Tabela 3.4** – Especificações do processo de calcinação.

Parâmetros	Etapa I	Etapa II
Gás	Nitrogênio	Ar sintético
Fluxo (mL/min)	100	100
T <sub>inicial</sub> (°C)	T <sub>amb</sub> = 19-30	200
T <sub>final</sub> (°C)	200	500
Taxa Aquec. (°C/min)	10	2
Tempo de permanência (min)	60	120

Uma melhor visualização das etapas do processo pode ser observada na Figura 3.2.



**Figura 3.2** – Representação gráfica do processo de calcinação.

### PROCEDIMENTO

Pesou-se a amostra a ser calcinada e a transferiu para um reator tubular de vidro, conforme Figura C.1 (a) no APÊNDICE C. Conectou-se o reator ao sistema de calcinação e realizou-se o processo de calcinação utilizando os parâmetros apresentados na Tabela 3.4. Ao término, esperou-se o reator esfriar (até a temperatura de 40 °C). Ao atingir a temperatura de 40 °C, a vazão de gás foi interrompida e desconectou-se o reator do sistema de calcinação. O mesmo procedimento foi realizado para todos os catalisadores utilizados neste trabalho.

#### **3.2.4** *Processo de Ativação*

Conforme mencionado no item 2.6.1, o sítio metálico (platina para o trabalho em questão) tem papel fundamental na reação de isomerização visto que o metal é responsável pelas etapas de hidrogenação e desidrogenação. Para isso, é necessário realizar a redução dos íons  $\text{Pt}^{+2}$  para  $\text{Pt}^0$ .

A fim de realizar o processo de ativação para redução dos íons platina e regeneração dos sítios ácidos, utilizou-se o método de ativação rápida proposto por Yoshioka (2008), realizado no próprio reator utilizado para a avaliação catalítica.

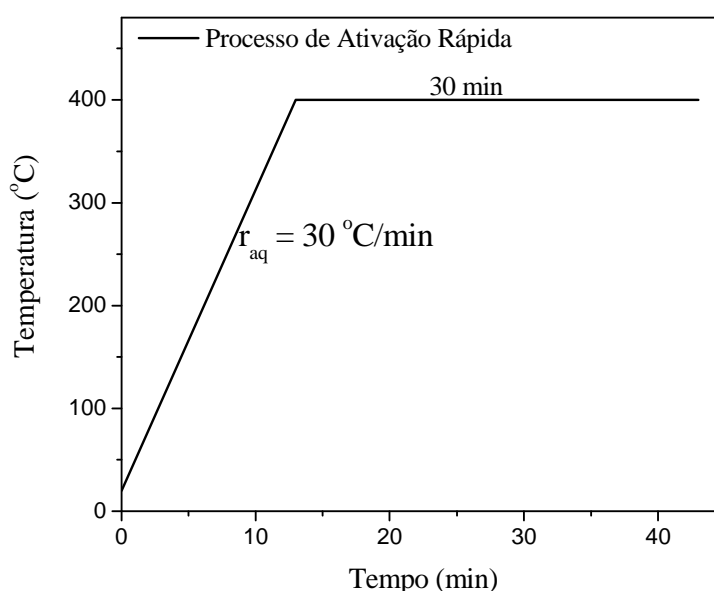
### PROCEDIMENTO

Inicialmente pesou-se o material previamente calcinado e transferiu-o para um reator tubular de quartzo, conforme Figura C.1 (b) no APÊNDICE C. Conectou-se o reator ao

sistema de avaliação catalítica. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente ( $T_{\text{amb}} = 19\text{-}25$  °C, dependendo do dia de trabalho) até 400 °C utilizando uma taxa de aquecimento de 30 °C/min sob um fluxo de hidrogênio de 100 mL/min. O material permaneceu a 400 °C por 30 minutos, conforme apresentado na Tabela 3.5 e na Figura 3.3.

**Tabela 3.5** – Método do processo de ativação rápida.

Parâmetros	Especificações
Gás	Hidrogênio
Fluxo (mL/min)	100
$T_{\text{inicial}}$ (°C)	19-25
$T_{\text{final}}$ (°C)	400
Taxa Aquec. (°C/min)	30
Tempo de permanência (min)	30



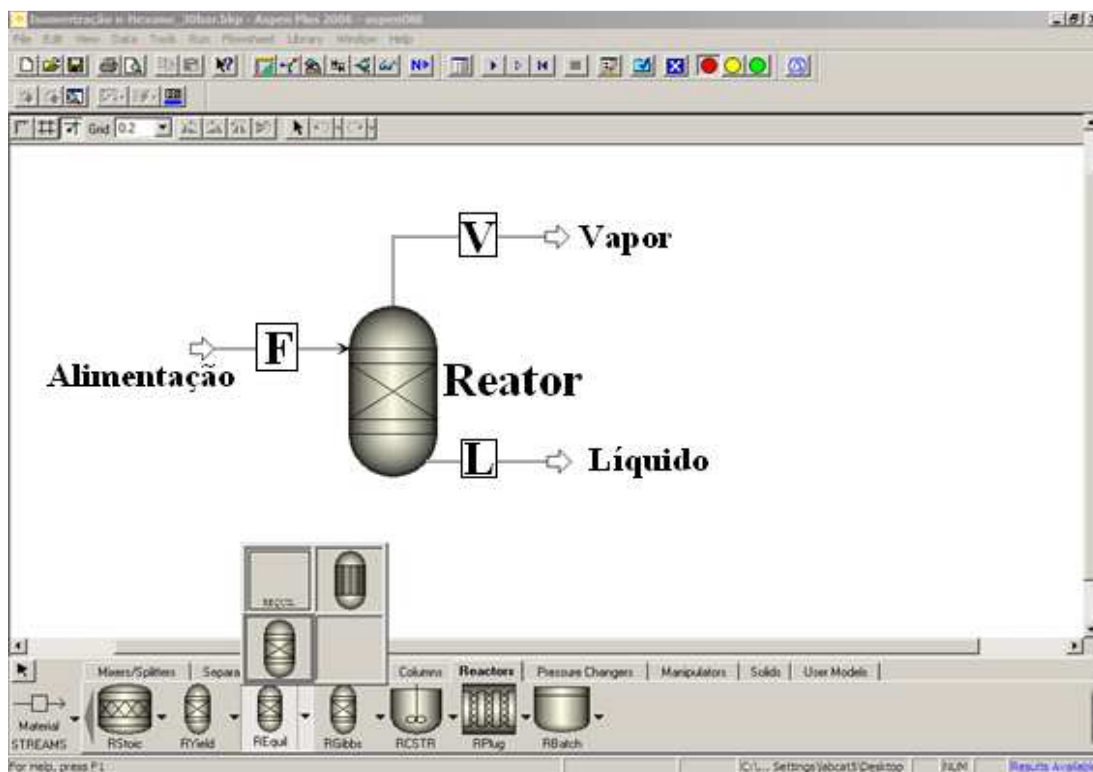
**Figura 3.3** – Representação gráfica do processo de ativação rápida.

### 3.2.5 Simulação da Reação de Isomerização do n-Hexano

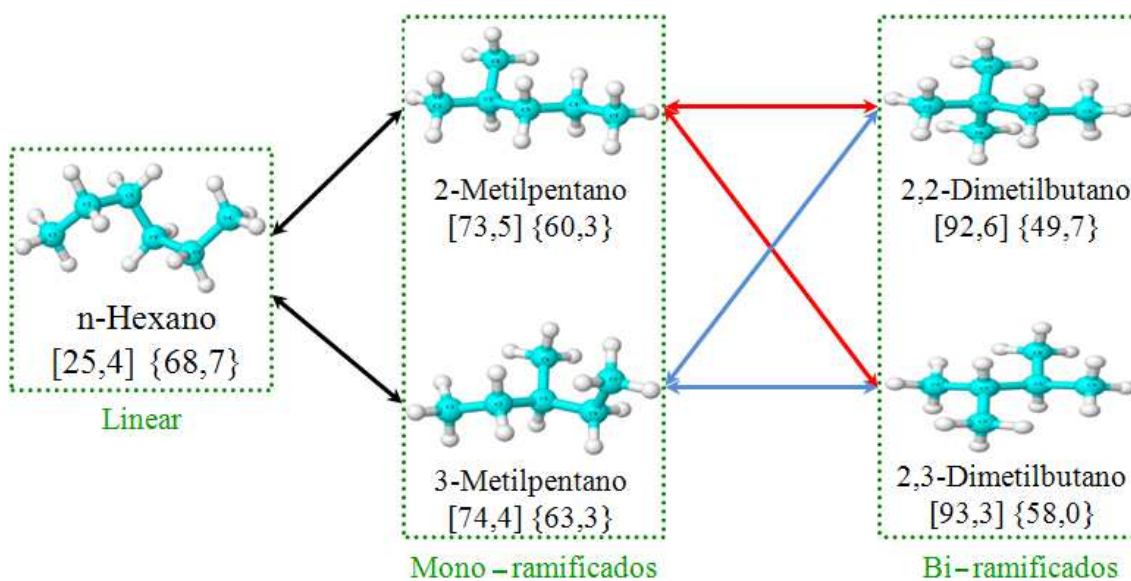
Utilizando o *software* ASPEN PLUS, realizou-se a reação de isomerização do n-hexano em um reator de equilíbrio termodinâmico, conforme apresentado na Figura 3.4, a diversas temperaturas<sup>9</sup> (60 - 250 °C, com um  $\Delta T = 5$  °C), operando a 1 bar e empregando como base de cálculo a opção de modelo ideal (considera a mistura gasosa ideal). Na simulação foi adotado o esquema reacional presente nas Figuras 3.5 e 3.6, utilizando 6 e 4

<sup>9</sup> Trabalhando com uma pressão de 1 bar, para  $T \geq 60$  °C o produto final encontra-se em fase gasosa.

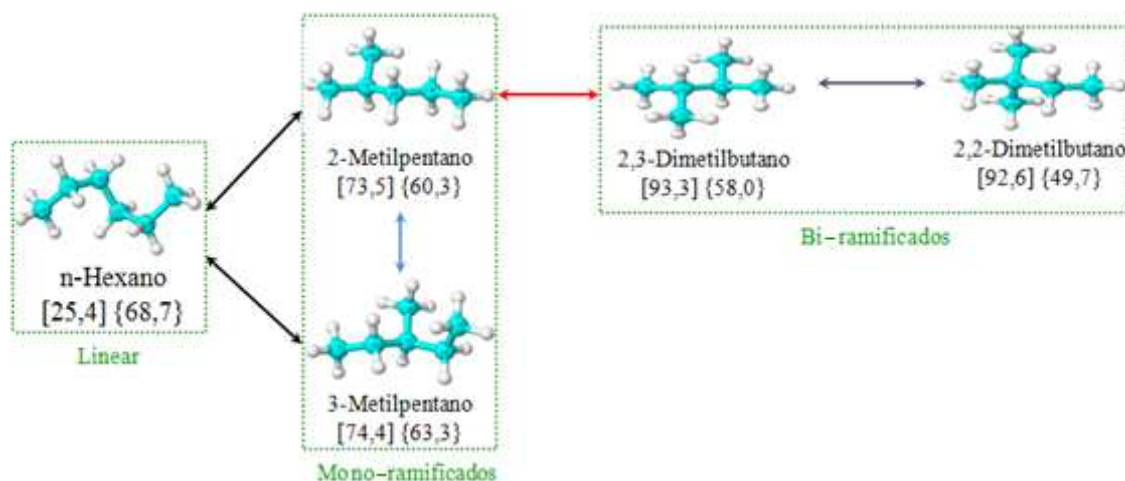
reações reversíveis, respectivamente. As simulações foram realizadas a 1 bar com a finalidade de se ter um sistema próximo a condição de reação realizada no laboratório, visto que a reação em laboratório foi realizada a pressão atmosférica ( $\sim 1,01$  bar).



**Figura 3.4** – Isomerização de n-hexano em um reator de equilíbrio termodinâmico utilizando o *software* ASPEN PLUS.



**Figura 3.5** – Etapas para isomerização do n-hexano e seus respectivos índices antidetonantes [ ] e temperatura de ebulição { °C }.



**Figura 3.6** – Etapas para isomerização do n-hexano e seus respectivos índices antidetonantes [ ] e temperatura de ebulição {°C} (RAVISHANKAR & SIVASANKER, 1996).

Conforme Tabela 2.8, o processo de isomerização convencional é realizado a uma pressão de 30 bar (LØFTEN, 2004). Como exposto no item 2.7.1 o modelo Ideal só é válido em baixas pressões, quando o sistema se encontra em fase gasosa. A fim de realizar uma simulação o mais próximo possível do sistema convencional, utilizou-se a opção de modelo de Peng-Robinson. Na Tabela 3.6 estão presentes as especificações utilizadas na simulação.

**Tabela 3.6** – Especificações da simulação da reação de isomerização de n-hexano utilizando o *software* ASPEN PLUS.

Parâmetro	Especificação
Pressão (bar)	30
Temperatura (°C)	20 – 350
Modelo	Peng-Robinson
Reator	REquil
Alimentação	n-Hexano
Vazão n-hexano (kmol/h)	100
Número de Reações	6 e 4
Reações	Ver Figuras 3.5 e 3.6

### 3.2.6 Avaliação Catalítica

Após o processo de ativação rápida, realizou-se a avaliação catalítica dos catalisadores Pt/H-ZSM-5 (11,5), (15,0), (25,0), (40,0) e (140,0) e Pt/H-Beta (9,0) na reação de isomerização do n-hexano, a fim de determinar a conversão, atividade, seletividade e

estabilidade. Para isso, foram fixados os parâmetros: pressão, razão molar (gás de arraste)/(reagente), tempo de contato e temperatura.

As avaliações catalíticas foram realizadas em um reator tubular de quartzo de leito fixo com uma vazão constante de n-hexano.

### CONDIÇÕES EMPREGADAS

Tomando como base os trabalhos de Barsi (2009) e Lima (2008), definiram-se os valores dos parâmetros utilizados na reação de isomerização do n-hexano presentes na Tabela 3.7.

**Tabela 3.7** – Condições para realização da avaliação catalítica.

<b>Parâmetro</b>	<b>Especificação</b>
$m_{\text{amostra}}$ (mg)	~ 100,0
$T_{\text{reação}}$ (°C)	230
P (bar)	1,01
$Q_{\text{n-C6}}$ (mL/h)	2,0
$Q_{\text{H}_2}$ (mL/min)	55,0
$t_{\text{contato}}$ (min)	4,56
$t_{\text{reação}}$ (h)	~ 6

A determinação dos produtos da reação foi realizada através da análise de cromatografia gasosa utilizando um cromatógrafo VARIAN Star 3400 equipado com uma coluna capilar LM-1 e detector de ionização de chama. Nas Tabelas 3.8, 3.9 e 3.10 estão apresentadas as especificações da coluna cromatográfica, condições utilizadas no cromatógrafo e vazões dos gases de alimentação do detector, respectivamente.

**Tabela 3.8** – Especificações da coluna cromatográfica.

<b>Parâmetro</b>	<b>Especificação</b>
Coluna capilar	CB-1 ou CPSil 5
Fase ativa	100% dimetilpolisioloxano
Comprimento (m)	50
Diâmetro interno (mm)	0,25
Espessura ( $\mu\text{m}$ )	0,6



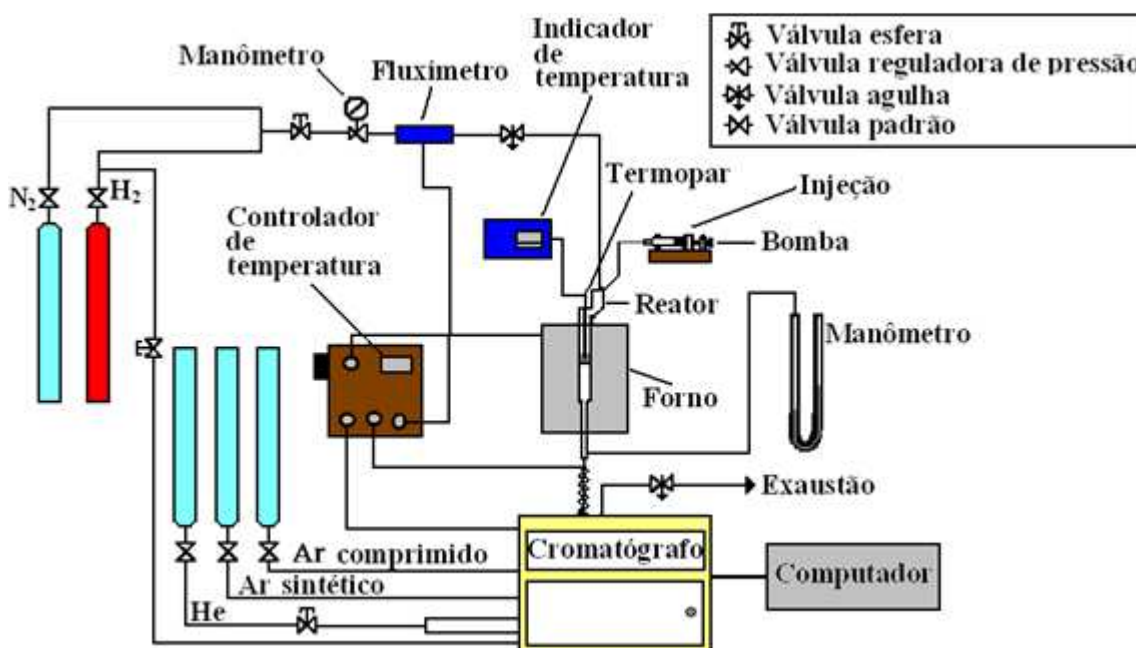
**Tabela 3.9** – Condições empregadas no cromatógrafo.

Parâmetro	Especificação
$T_{\text{coluna}}$ (°C)	45
$T_{\text{Injetor}}$ (°C)	200
$T_{\text{Detector}}$ (°C)	210
$P_{\text{Coluna}}$ (bar)	0,97
Gás de arraste	Hélio
$Q_{\text{Divisor}}$ (mL/min)	30

**Tabela 3.10** – Vazões dos gases de alimentação do detector de ionização de chama.

Gás	Especificação
Hélio (mL/min)	30
Hidrogênio (mL/min)	30
Ar Sintético (mL/min)	300

Na Figura 3.7 é possível observar o esquema representativo da linha reacional para avaliação da isomerização do n-hexano.

**Figura 3.7** – Esquema da linha para avaliação da isomerização do n-hexano (BARSI, 2008).

## PROCEDIMENTO

Após o processo de ativação rápida a temperatura no reator foi diminuída de 400 para 230 °C (temperatura de reação) e a vazão de hidrogênio de 100 para 55 mL/min. Atingida a vazão e a temperatura desejadas, foi iniciado o processo de alimentação do reagente (n-hexano) para realização da avaliação catalítica. O mesmo consistiu, no início, de 6

alimentações com interrupção, conforme apresentado na Tabela 3.11. Após cada alimentação com interrupção, a bomba foi parada e esperou-se a conclusão da análise cromatográfica com duração de 22 minutos (tempo total de duração do processo para análise cromatográfica dos produtos gerados na reação). Tal procedimento foi seguido para as 6 primeiras alimentações a fim de determinar o perfil inicial da curva de atividade do catalisador em função do tempo, podendo assim acompanhar (determinar) o perfil de desativação do catalisador.

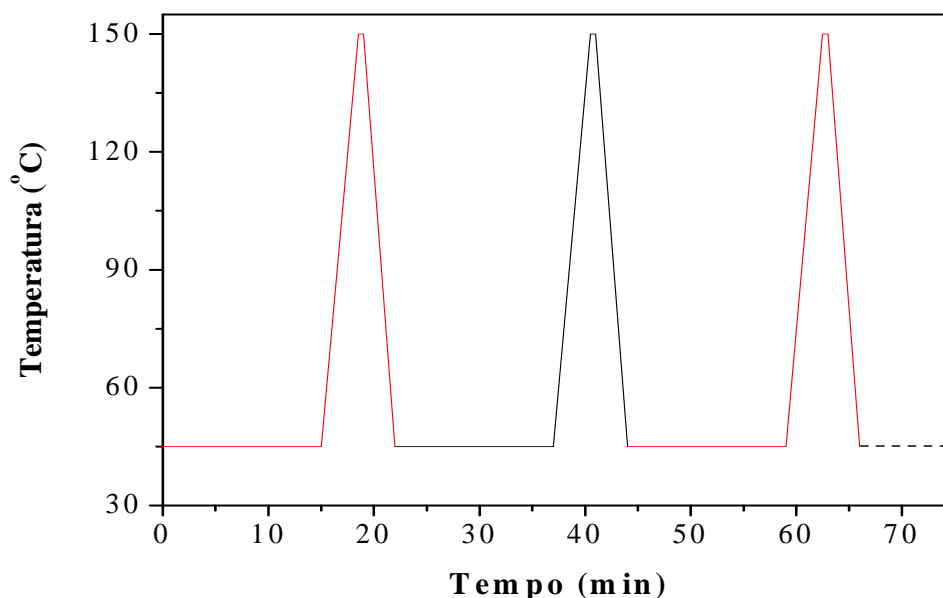
**Tabela 3.11** – Etapa de alimentação de reagente com interrupção.

Alimentação	Tempo de alimentação (min)
1	4
2	5
3	6
4	7
5	8
6	9

Realizadas as 6 alimentações com interrupção, deu-se início a fase de alimentação contínua na qual a bomba não foi mais parada, o que totalizava 22 minutos de alimentação de reagente. A etapa de alimentação contínua foi realizada até ser atingido um total de 6 horas de reação.

### PROGRAMAÇÃO DA ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

As análises dos produtos de reação no cromatógrafo se deram de forma isotérmica. A temperatura da coluna foi mantida a 45 °C por 15 minutos, tempo suficiente para identificação do n-hexano e seus isômeros, conforme presente no ANEXO I. Passado o tempo de análise, a temperatura da coluna foi elevada até 150 °C, para limpeza da mesma, a uma taxa de aquecimento de 30 °C/min, permanecendo por 0,5 minuto, totalizando assim 19 minutos de processo. Conforme mencionado no tópico anterior, o processo total de injeção e análise dos produtos foi de 22 minutos, sendo que os 3 minutos restante foi o tempo necessário para diminuir a temperatura da coluna de 150 a 45 °C, possibilitando assim que ao ser realizada a próxima alimentação, o processo permanecesse isotérmico ( $T = 45\text{ °C}$ ). Na Figura 3.8 encontra-se um esquema relativo à programação utilizada nas análises cromatográficas, sendo que cada pico corresponde a uma análise, isto é, a uma injeção.



**Figura 3.8** – Esquema da programação utilizada para o controle da temperatura da coluna do cromatógrafo.

### 3.3 Caracterização da Zeólita ZSM-5

#### 3.3.1 Difração de Raios X

Quando se trabalha com materiais zeolíticos é de suma importância, para muitos casos, que se tenha um material com elevado grau de pureza (ausência de alguma outra estrutura e/ou material). Para tal verificação, faz-se uso da técnica de difração de raios X (DRX), pois cada estrutura zeolítica possui o seu difratograma bem definido, permitindo assim determinar o grau de pureza (GUINET & RIBEIRO, 2004). Tais difratogramas foram catalogados ao longo dos anos (TREACY & HIGGINS, 2001) servindo como banco de dados para alguns programas (*Crystallographica Search-Math, Philips X'Pert HighScore* etc.), livros e sítios eletrônicos.

As análises de DRX foram realizadas no IFSC/USP utilizando um difratômetro Rigaku Rotaflex, modelo RU-200B, operado com radiação de Cu e comprimento de onda ( $\lambda$ ) igual a 0,1542 nm, tensão de 40 kV, corrente de 80 mA e velocidade do goniômetro de 2 graus/min com uma faixa analisada de 5 a 40 graus para a zeólita ZSM-5 e 5 a 45 graus para a zeólita Beta.

### 3.3.2 *Microscopia Eletrônica de Varredura*

A fim de determinar a morfologia da zeólita ZSM-5 nas cinco razões Si/Al utilizadas neste trabalho, fez-se uso da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (MEV/FEG) da marca Philips, modelo XL 30 TMP, operando a 25 kV.

### 3.3.3 *Fisissorção de Nitrogênio*

A textura do catalisador é definida pela geometria dos espaços vazios nos grãos da zeólita e/ou catalisador e determina a sua porosidade (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989). A adsorção física de nitrogênio (ou fisissorção de nitrogênio) é a técnica mais utilizada para realizar o estudo das características de poros dos materiais, que determina a quantidade de gás adsorvido no material sólido, fornecendo informações sobre a área específica, volume de poros e distribuição do tamanho de poros (SCHERER, 2009; GONZAGA, 2007).

As análises de fisissorção de nitrogênio foram realizadas a -196 °C utilizando um equipamento Analisador de Área e Porosimetria (ASAP) Micromeritic, modelo 2020. As isotermas de adsorção foram obtidas depois de realizado um pré-tratamento das amostras, no qual as mesmas foram aquecidas a 200 °C e mantido a vácuo por duas horas (BARSÍ, 2009; LIMA, 2008).

O método BET foi utilizado para a determinação somente da área externa. Este método não é indicado para determinação da área específica para sólidos microporosos, visto que uma das condições para a sua utilização é a formação de infinitas camadas quando a pressão do gás na temperatura do experimento (P) tende a pressão de saturação do gás (P<sub>o</sub>), o que não é possível ocorrer no interior dos poros (SCHERER, 2009).

A determinação do volume de poros pode ser feita através do Método *t-plot* a partir do coeficiente linear do gráfico do volume adsorvido em função de t (espessura estatística da camada adsorvida sobre um adsorvente não poroso a uma determinada pressão), que pode ser determinado pela equação de Harkins & Jura (1944):

$$t = \left[ \frac{13,99}{0,034 - \log\left(\frac{P}{P_o}\right)} \right]^{0,5} \quad (3.1)$$

### 3.3.4 *Espectroscopia de Energia Dispersiva*

A fim de determinar a razão Si/Al das zeólitas utilizadas na dissertação, realizou-se a análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução da marca Philips, modelo XL 30 TMP, operando a 25 kV. Analisaram-se três regiões diferentes com uma área de varredura (em cada região) de 1,86 mm por 2,35 mm.

## 3.4 Caracterização dos Catalisadores Suportados

### 3.4.1 *Análise Química de Platina Após a Troca Iônica Competitiva*

Para realização da reação de isomerização de alcanos lineares o catalisador deve ser bifuncional. Dessa forma, é desejável que ao realizar a troca iônica competitiva (ver itens 2.4.2 e 3.1.3) o máximo de platina esteja presente no suporte zeolítico. Para tal verificação analisou-se, por ICP OES, o líquido recolhido na primeira centrifugação após a troca iônica competitiva para as zeólitas ZSM-5. As análises foram realizadas no Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais localizado no Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal, utilizando um equipamento VISTA da marca Varian. Os cálculos de eficiência de troca da platina com a zeólita foram realizados utilizando a Equação 3.2.

$$Ef (\%) = 100. \left( 1 - \frac{[Pt]_{\text{Centrifugado}}}{[Pt]_{\text{Sol. Estoque}}} \right) \quad (3.2)$$

### 3.4.2 *Redução à Temperatura Programada*

A técnica de redução à temperatura programada (RTP) está ligada a medida do consumo de um agente indutor associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra a ser analisada, quando a mesma é submetida a um regime de aquecimento programado. Com isso, obtêm-se informações sobre a redutibilidade das espécies oxidadas (LIMA, 2008; YOSHIOKA, 2008). Para realização das análises das amostras utilizou-se como agente indutor gás hidrogênio diluído em nitrogênio a uma proporção de (5% H<sub>2</sub>)/N<sub>2</sub>.

As análises de RTP foram realizadas num equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb, modelo 2705, com detector de condutividade térmica.

## PROCEDIMENTO

Para realização das análises foram utilizadas 100 mg de amostra, colocadas em um reator tubular de quartzo, conforme pode ser observado na Figura C.1 (c) no APÊNDICE C, sendo o sistema conectado ao equipamento de análise.

O procedimento de análise foi realizado em duas etapas, conforme especificado na Tabela 3.12. A Etapa I teve como objetivo realizar a dessorção de água fisissorvida no catalisador. Aqueceu-se a amostra da temperatura ambiente até 200 °C, sob fluxo de nitrogênio de 30 mL/min, com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 60 min. Em seguida, deixou-se o sistema atingir a temperatura ambiente e realizou-se a Etapa II. O objetivo desta etapa foi realizar a redução da platina presente na zeólita, aquecendo a amostra da temperatura ambiente até 900 °C, sob fluxo de 30 mL/min de uma mistura gasosa de hidrogênio diluído em nitrogênio a uma proporção de (5% H<sub>2</sub>)/N<sub>2</sub> com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min.

**Tabela 3.12** – Etapas para realização das análises de RTP.

Parâmetros	Etapa I	Etapa II
Gás	Nitrogênio	5% Hidrogênio/ 95% Nitrogênio
m <sub>amostra</sub> (mg)	99,8 - 100,2	99,8 - 100,2
Fluxo (mL/min)	30	30
T <sub>inicial</sub> (°C)	T <sub>amb</sub> = 19 - 27	T <sub>amb</sub> = 28 - 33
T <sub>final</sub> (°C)	200	900
Taxa Aquec. (°C/min)	10	10
Tempo de permanência (min)	60	0

### 3.4.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi realizada com o objetivo de obter informações sobre a distribuição do tamanho e distribuição das partículas metálicas trocadas ionicamente com a zeólita ZSM-5. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Federal de São Carlos em um microscópio eletrônico de transmissão Philips, modelo CM 120, operando a 120 kV com filamento de tungstênio. Os catalisadores analisados foram: Pt/H-ZSM-5 com razões Si/Al iguais a (11,5), (15,0), (25,0) e (40,0).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Troca Iônica das Zeólitas com Cátions Amônio

A troca iônica com os cátions amônio foi realizada para garantir que o material estivesse totalmente na forma amoniacal, pois segundo Lima (2008) se a troca no material industrial for incompleta, é possível a presença de eventuais prótons formados durante a calcinação da zeólita recém-sintetizada. Conforme resultados obtidos por Simões (1999), se a troca iônica competitiva (etapa seguinte a troca iônica com cátions amônio) for realizada diretamente com a zeólita em sua forma protônica, tem-se um aumento na concentração de íons  $H^+$  na solução diminuindo o pH da mesma. Isto acarreta no aumento da acidez e diminuição na eficiência de troca do metal com o material zeolítico.

Conforme mencionado no item 3.2.1, o pH foi medido para determinar se houve alguma alteração no valor do mesmo. Os resultados encontram-se presentes na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Valores de pH no final da troca iônica com cátions amônio após 24 horas de agitação.

Amostra	1ª Troca	2ª Troca
	pH <sub>NH4Cl</sub> = 4,9	pH <sub>NH4Cl</sub> = 4,9
ZSM-5 (11,5)	4,55	4,87
ZSM-5 (15,0)	4,50	4,77
ZSM-5 (25,0)	4,21	4,35
ZSM-5 (40,0)	4,07	4,22
ZSM-5 (140,0)	4,45	4,65
Beta (9,0)	3,7	4,0

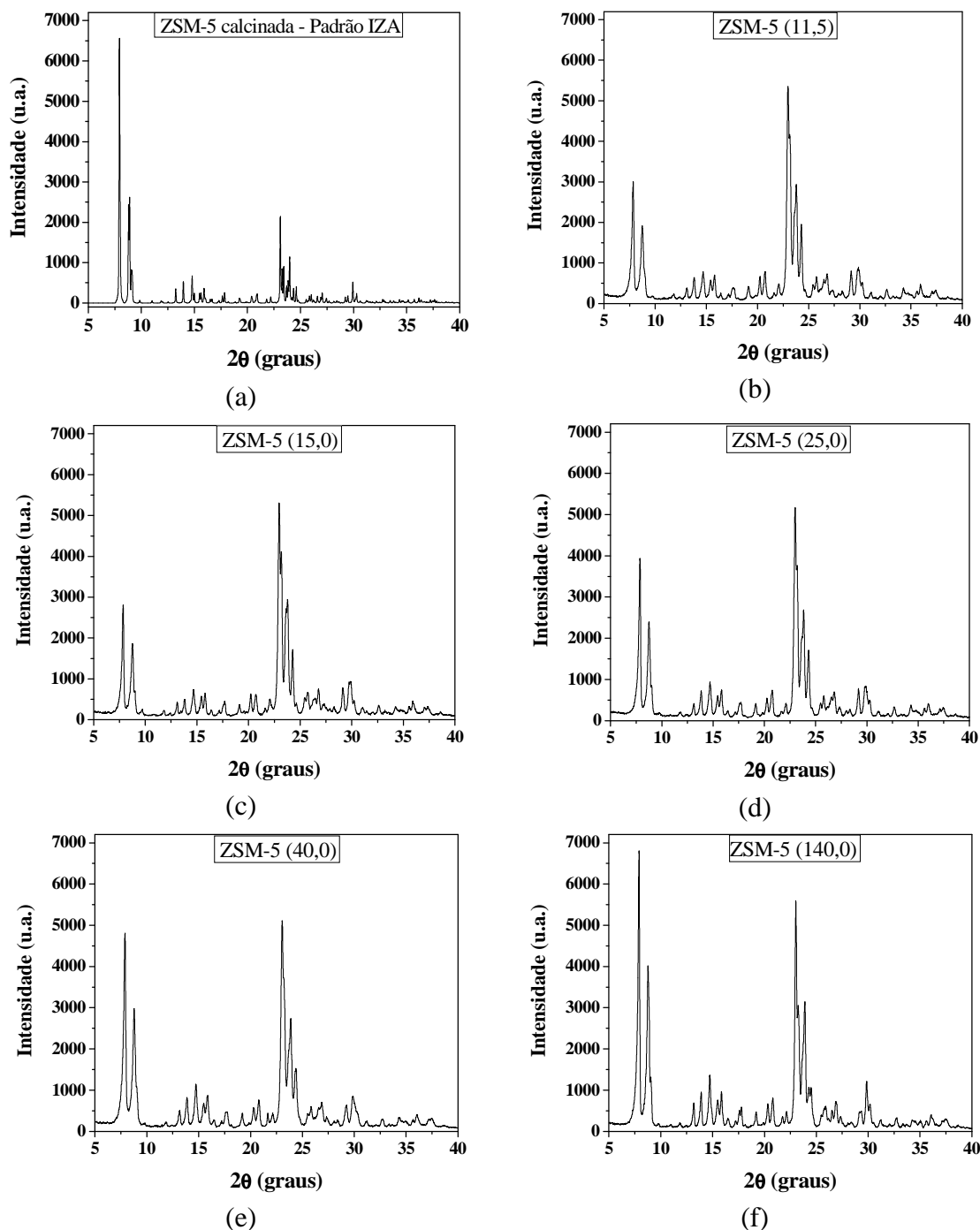
A partir da Tabela 4.1 observa-se que houve uma redução no valor do pH do meio reacional, sendo um indicativo da liberação de íons  $H^+$ , conforme Lima (2008). De acordo com a pesquisadora, tais prótons devem-se a uma possível troca incompleta no material industrial e/ou à presença de cátions  $Al^{+3}$  extra-reticulares. Após as 24 horas de processo notou-se que o valor do pH praticamente não se alterou.

### 4.2 Caracterização das Zeólitas

#### 4.2.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X foi empregada para confirmação da zeólita ZSM-5 e Beta dos respectivos materiais industriais e verificação da presença de possíveis outros

materiais. Tomando como referência o difratograma padrão da zeólita ZSM-5 calcinada e da Beta obtidos no sítio eletrônico da IZA<sup>10</sup>, verificou-se que os materiais comerciais apresentavam apenas as estruturas ZSM-5 e Beta, respectivamente, conforme pode ser observado nas Figuras 4.1 e 4.2.



**Figura 4.1** – Difratogramas de raios X da zeólita ZSM-5: (a) Padrão da IZA<sup>11</sup>, (b) (11,5), (c) (15,0), (d) (25,0), (e) (40,0) e (f) (140,0).

<sup>10</sup> Ver <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/xrd.xsl>.

<sup>11</sup> A calcinação mencionada é referente ao processo de calcinação realizado após a síntese da zeólita para eliminação do direcionador (“molde” utilizado para produzir o material desejado).



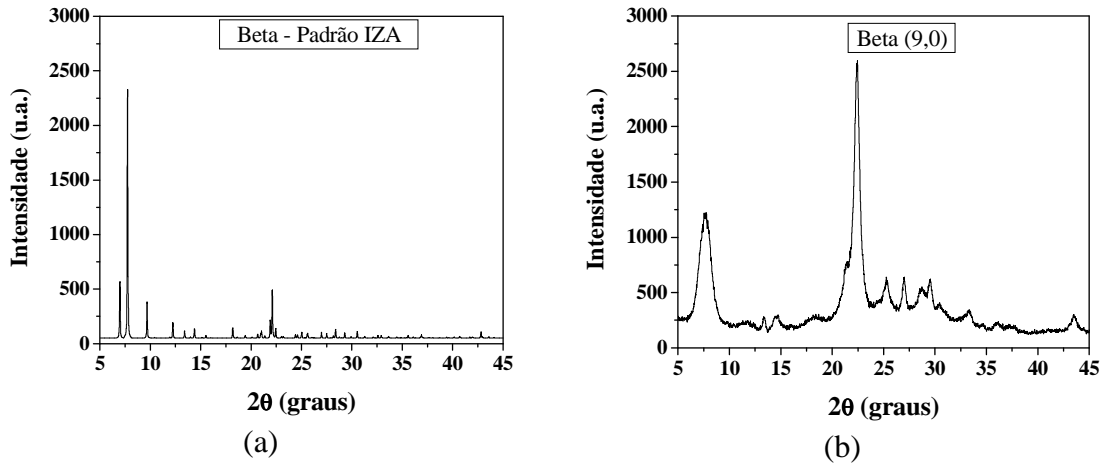


Figura 4.2 – Difratomogramas de raios X da zeólita Beta: (a) Padrão da IZA e (b) (9,0).

O difratograma da Figura 4.2 (b) confirma a presença apenas da zeólita Beta, conforme obtido por Lima (2009).

Utilizando o programa *Crystallographica Search-Math* gerou-se o difratograma da zeólita ZSM-5 (40,0) e comparou-o com o banco de dados (FOGER, SANDERS & SEDDON, 1984). Conforme pode ser observado na Figura 4.3, o material industrial contém somente a zeólita ZSM-5. Foi realizado o mesmo procedimento para as outras amostras ZSM-5 e para a Beta e todas apresentaram apenas as zeólitas estudadas. Utilizou-se também o programa *Philips X'PertHigsScore* para questão de comparação, obtendo-se os mesmos resultados.

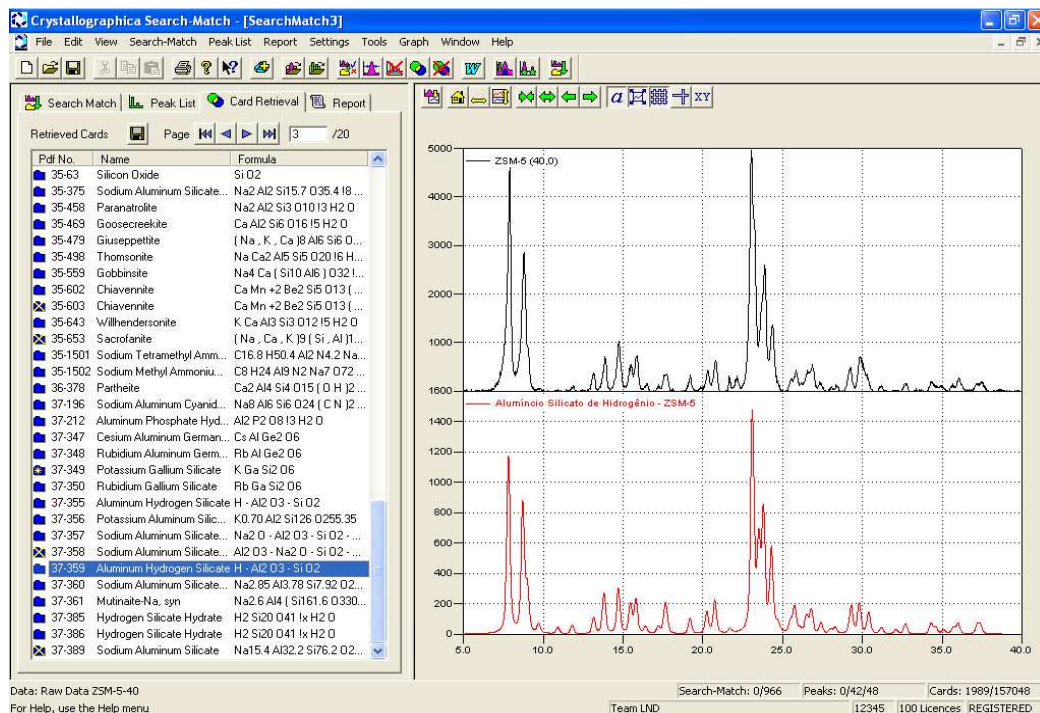
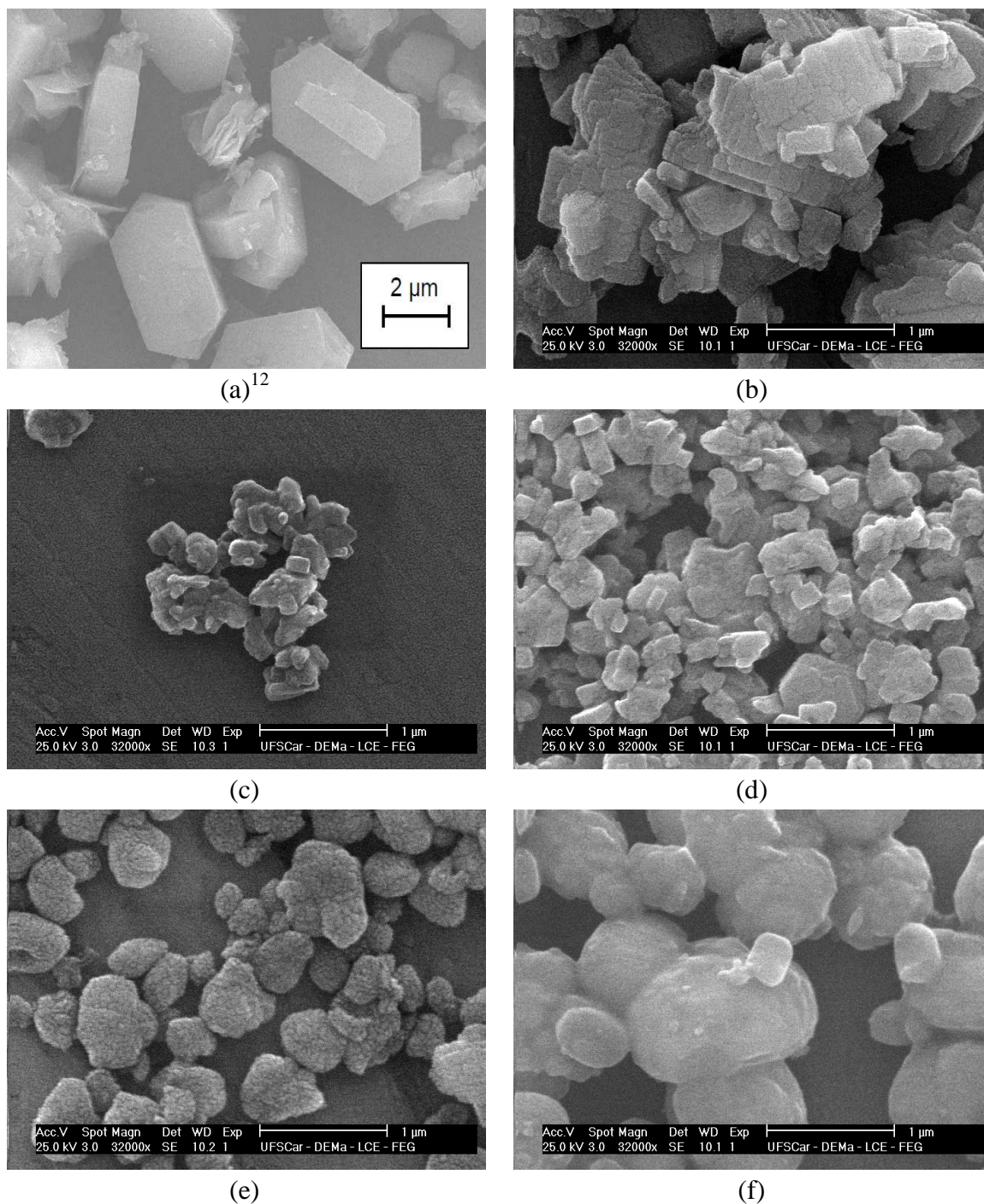


Figura 4.3 – Análise do difratograma de raios X da zeólita ZSM-5 (40,0) utilizando o programa *Crystallographica Search-Math*.

#### 4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

Na Figura 4.4 estão apresentadas as imagens da zeólita ZSM-5, nas diferentes razões Si/Al utilizadas no trabalho, obtidas por MEV, com uma ampliação de 32.000 vezes.



**Figura 4.4** – Microscopia eletrônica da varredura da zeólita ZSM-5: (a) (55,0), (b) (11,5), (c) (15,0), (d) (25,0), (e) (40,0) e (f) (140,0).

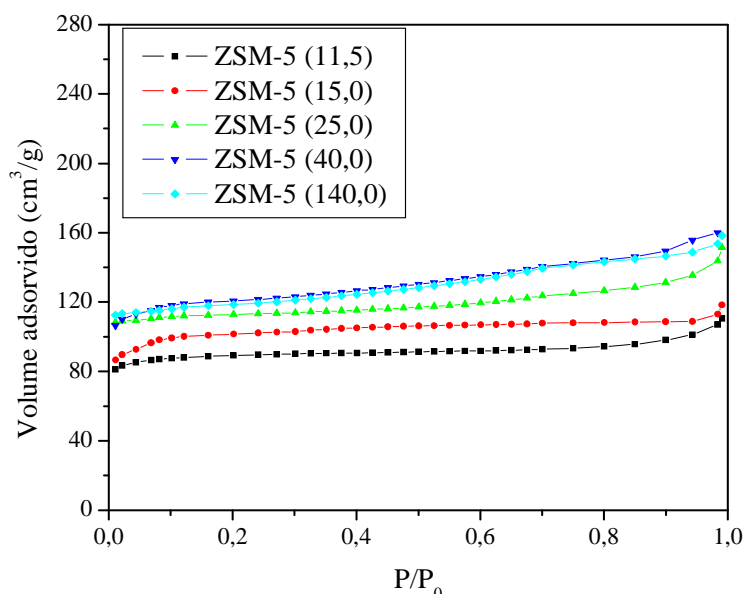
<sup>12</sup> Micrografia obtida por Scherer (2009) para zeólita ZSM-5 com razão Si/Al igual a 55,0.

Diferente do que foi encontrado por Scherer (2009) e Haag *et al.* (2006), que obtiveram estruturas na forma de prismas hexagonais, o material comercial é constituído por aglomerados e/ou agregados de cristais com certo grau de rugosidade, assemelhando-se a uma esponja, sendo análogo ao material sintetizado por Gonzaga (2007).

Conforme obtido por Scherer (2009), com o aumento da razão Si/Al houve um aumento no tamanho dos aglomerados.

#### 4.2.3 Fisissorção de Nitrogênio

As isotermas de adsorção de N<sub>2</sub> da zeólita ZSM-5 para as razões Si/Al utilizadas no trabalho estão presentes na Figura 4.5. As isotermas apresentam um perfil característico a materiais do tipo I (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989; CIOLA, 1981), isto é, materiais microporosos com superfícies externas relativamente pequenas.



**Figura 4.5** – Isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> da zeólita ZSM-5 com diferentes razões Si/Al.

As isotermas apresentadas na Figura 4.5 seguem o mesmo comportamento da isoterma obtida por Scherer (2009) para zeólita ZSM-5 com razão Si/Al igual a 27,0, isto é, isoterma característica de um material microporoso.

Na Tabela 4.2 estão presentes os valores da área externa ( $S_{Ext}$ ) e volume de microporos ( $V_{Mic}$ ) determinados através dos dados de adsorção de N<sub>2</sub> utilizando o método *t-plot* para as zeólitas ZSM-5 e Beta. A zeólita ZSM-5 utilizada neste trabalho teve o mesmo

comportamento para zeólita ZSM-5 obtido por Scherer (2009), isto é, à medida que se tem um aumento no valor da razão Si/Al observou-se um aumento da área externa.

**Tabela 4.2** – Propriedades texturais das zeólitas ZSM-5 e Beta<sup>13</sup>.

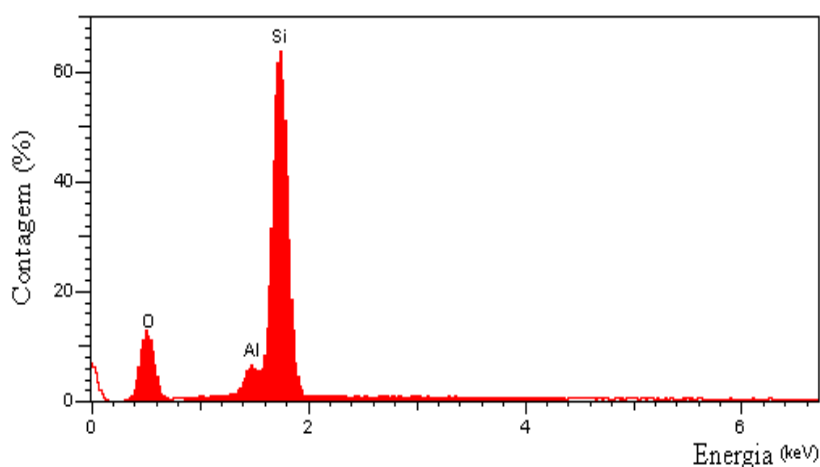
Amostra	S <sub>Ext</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>Mic</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
ZSM-5 (11,5)	33,40	0,12
ZSM-5 (15,0)	59,17	0,13
ZSM-5 (25,0)	79,14	0,13
ZSM-5 (40,0)	137,03	0,12
ZSM-5 (140,0)	140,49	0,11
Beta (9,0)	214,4	0,14

Analisando a Figura 4.5 e Tabela 4.2, tem-se que os resultados de área externa estão coesos com os perfis das isotermas, isto é, à medida que se tem um aumento da área externa do material, esse material irá adsorver mais N<sub>2</sub>.

Os volumes de microporos estão similares aos apresentados por Scherer (2009). Com exceção da zeólita ZSM-5 (11,5), tem-se que com o aumento da razão Si/Al ocorre uma diminuição do volume de microporos.

#### 4.2.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva

A partir da análise de EDS, determinou-se a concentração atômica de Si, Al e O das zeólitas utilizadas no trabalho. Na Figura 4.6 tem-se um espectro de energia dispersiva da zeólita ZSM-5 com razão Si/Al igual a 15,0 (especificada pelo fabricante).



**Figura 4.6** – Espectro de energia dispersiva da zeólita ZSM-5 (15,0).

<sup>13</sup> Os resultados da zeólita Beta foram determinados por Lima (2008).

A partir da concentração atômica de Si e Al determinada pela análise de EDS, determinou-se a razão Si/Al das zeólitas utilizadas no trabalho cujo resultados estão presentes na Tabela 4.3.

**Tabela 4.3** – Razão Si/Al teórica (fabricante) e real (EDS) das zeólitas ZSM-5 e Beta.

<b>Zeólita</b>	<b>Si/Al<sub>Fabricante</sub></b>	<b>Si/Al<sub>EDS</sub></b>
ZSM-5	11,5	12,1
	15,0	16,8
	25,0	28,6
	40,0	46,9
	140,0	148,7
Beta	9,0	9,0

Conforme presente na Tabela 4.3, os resultados obtidos na realização das análises de EDS encontraram-se bastante próximos dos valores especificados pelo fabricante, mostrando ser uma análise viável (menor complexidade e custo, quando comparada com outras análises) para realizar a determinação da razão Si/Al das zeólitas.

Utilizando os valores das razões Si/Al determinados pela análise de EDS, determinaram-se os teores de alumínio presentes nas zeólitas ZSM-5 e Beta, conforme APÊNDICE B.2. Os resultados encontram-se presentes na Tabela 4.4.

**Tabela 4.4** – Teor de alumínio presente nas zeólitas ZSM-5 e Beta utilizando a razão Si/Al determinada por EDS.

<b>ZSM-5</b>	
<b>Si/Al</b>	<b>Teor<sub>Al</sub> (μmol/g<sub>zeo</sub>)</b>
12,1	1.243,8
16,8	920,5
28,6	557,0
46,9	345,4
148,7	111,0
<b>Beta</b>	
9,0	1.766,1

### 4.3 Caracterização dos Catalisadores Suportados

#### 4.3.1 Eficiência de Troca Iônica da Platina com o Suporte

Conforme especificado no item 3.4.1, realizou-se a análise de ICP OES para determinar o teor de platina presente no líquido centrifugado após realização da troca iônica competitiva, isto é, determinou-se a eficiência de troca do metal com o suporte; assim como o teor real de platina presente na solução estoque (solução com o complexo amin platina). A determinação da eficiência de troca foi realizada analisando a concentração de platina presente na solução estoque utilizada para trocar ionicamente o metal e a concentração presente no líquido obtido após a troca. Os resultados encontram-se presente na Tabela 4.5.

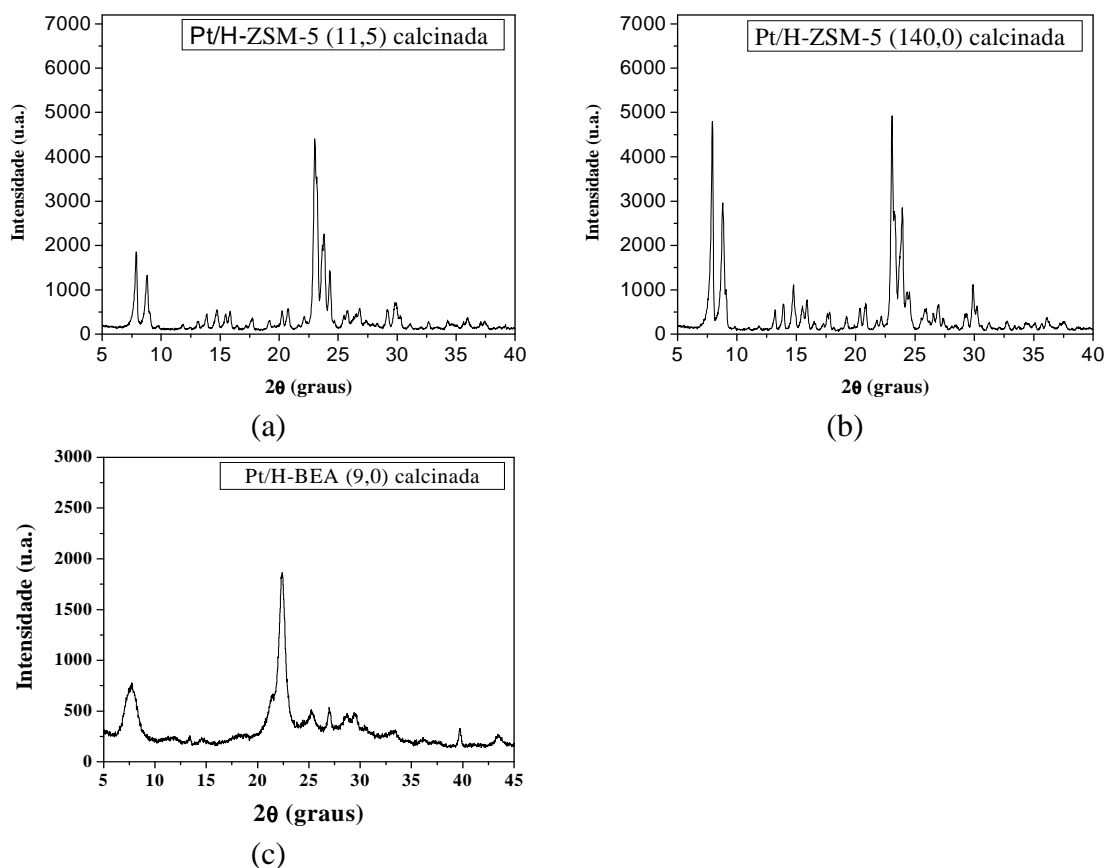
**Tabela 4.5** – Eficiência de troca de platina presente na zeólita ZSM-5 (11,5), (15,0), (25,0), (40,0) e (140,0).

Amostra	[Pt] <sub>centrifugado</sub> ( $\mu\text{mol/L}$ )	[Pt] <sub>Sol. Estoque</sub> ( $\mu\text{mol/L}$ )	Ef (%)
ZSM-5 (11,5)	0,72	7.934,80	99,9
ZSM-5 (15,0)	4,77	7.934,80	99,9
ZSM-5 (25,0)	28,81	7.934,80	99,6
ZSM-5 (40,0)	123,02	7.934,80	98,5
ZSM-5 (140,0)	2.445,03	7.934,80	69,2

Da Tabela 4.5 tem-se que quase toda a platina presente na solução estoque foi trocada ionicamente com a zeólita ZSM-5 com as razões Si/Al (11,5), (15,0), (25,0) e (40,0). Conforme explicado no Anexo B.3, a eficiência de troca da amostra com Si/Al = 140 não deveria ser maior que 50%. No entanto o resultado da tabela foi confirmado experimentalmente.

#### 4.3.2 Difração de Raios X

A fim de verificar a estabilidade térmica das estruturas zeolíticas utilizadas no trabalho, realizou-se a análise de difração de raios X, após a realização do processo de calcinação, das zeólitas H-ZSM-5 e H-Beta com platina trocada ionicamente, conforme observado na Figura 4.7.

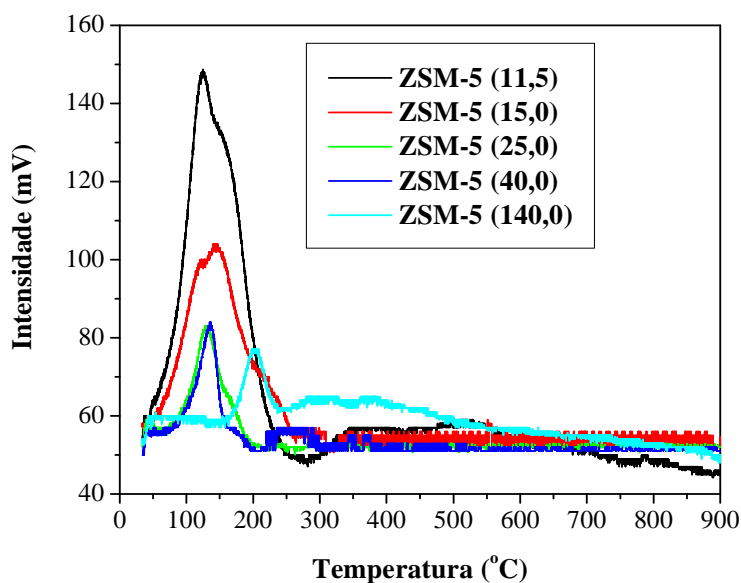


**Figura 4.7** – Difratogramas de raios X das zeólitas H-ZSM-5: (a) (11,5) e (b) (140,0) e H-Beta: (c) (9,0) com cátion platina.

A partir dos difratogramas da Figura 4.7, observa-se que estão presentes os picos característicos dos respectivos materiais, tendo havido apenas uma redução na intensidade dos picos. Para a zeólita ZSM-5 foi realizada a análise de DRX apenas para a menor e maior razão Si/Al, isto é, a amostra com maior e a com menor teor de alumínio, respectivamente. A análise foi realizada apenas para as duas amostras porque as mesmas possuem menor e maior estabilidade térmica (resistência à temperatura) devido à quantidade de silício presente nos materiais. Tal fato deve-se ao silício ser mais resistente ao calor que o alumínio. Logo, o material com maior teor de silício (ZSM-5 140,0) apresenta uma maior resistência ao calor do que o material com menor teor de silício (ZSM-5 11,5). No difratograma da zeólita H-Beta contendo  $Pt^{+2}$  (Figura 4.7 c) observa-se um pico em 40 graus que poderia ser referente a Platina metálica ou óxido de platina.

### 4.3.3 Redução à Temperatura Programada

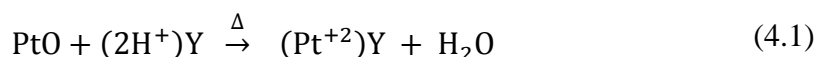
Na Figura 4.8 estão presentes os perfis de RTP obtidos, de acordo com o procedimento descrito no item 3.4.2, para os catalisadores monometálicos de platina suportada no catalisador ácido H-ZSM-5 nas diferentes razões Si/Al utilizadas no trabalho.



**Figura 4.8** – Perfis de RTP para o catalisador metálico, platina, suportada no catalisador ácido ZSM-5.

Para todos os catalisadores foram observados a presença de apenas um pico de redução, entre 140 a 200 °C, dependendo do catalisador. De acordo com Jiménez *et al.* (2003) e Araújo & Schmal (2000), tal pico de redução refere-se a redução de óxido de platina (PtO) presente nos canais da zeólita.

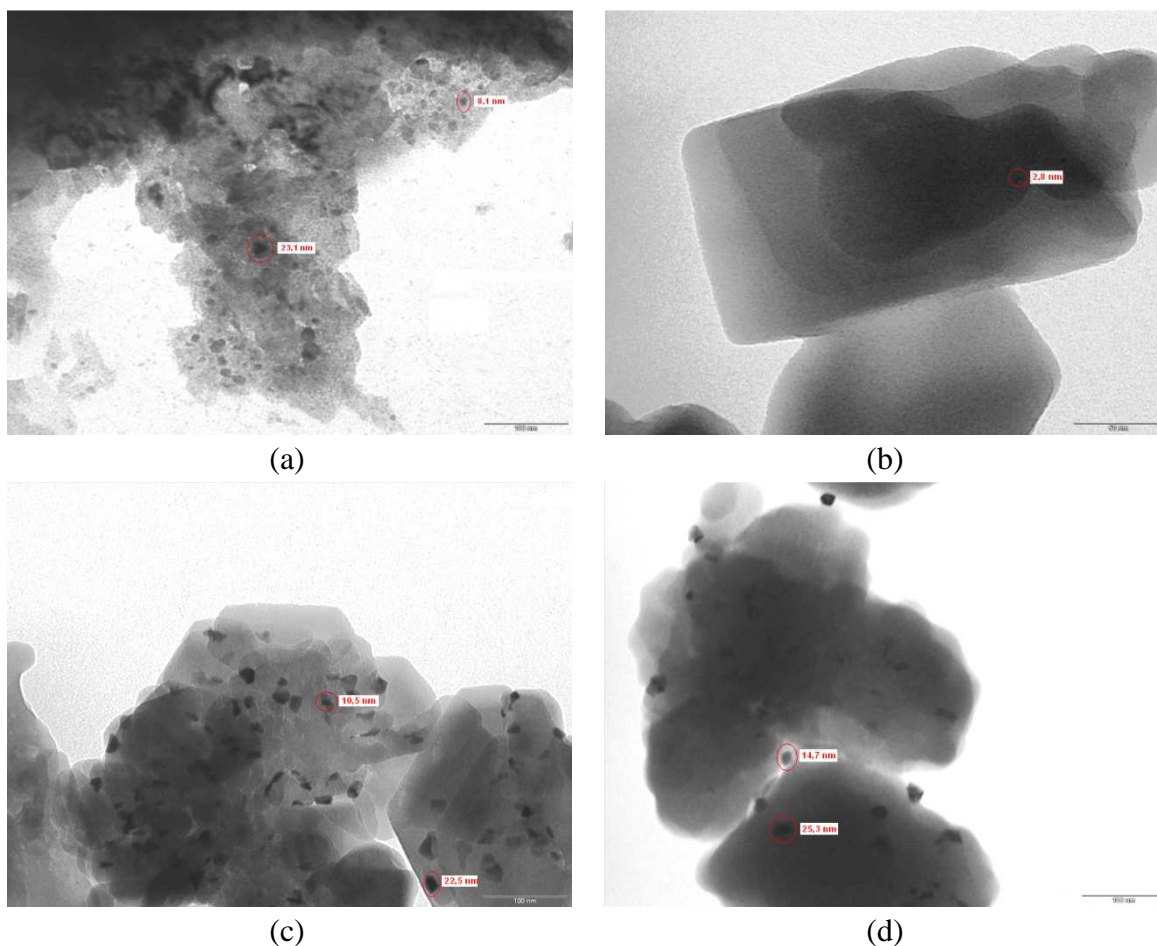
Segundo Creighton (1996 *apud* LIMA, 2008), após a calcinação sob um fluxo de ar a 400 °C tem-se a formação de PtO presentes nos canais da zeólita Beta. Essa tese é defendida pelo autor devido ter sido utilizada uma temperatura de 400 °C na calcinação, pois o mesmo não acredita que seja possível a formação de cátions  $Pt^{+2}$ , coordenados à rede da zeólita Beta, a essa temperatura. Chmelka *et al.* (1993) observaram que a partir da reação de PtO com os prótons ( $H^+$ ) tem-se a formação de  $Pt^{+2}$  e água na zeólita Y calcinada em temperaturas acima de 400 °C, conforme Equação 4.1.





#### 4.3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A partir da microscopia eletrônica de transmissão foi possível obter informações sobre a distribuição<sup>14</sup> e tamanho das partículas metálicas (platina). Na Figura 4.9 estão presentes as micrografias dos catalisadores Pt/H-HZSM-5 (11,5), (25,0), (40,0) (com ampliação de 140.000 vezes) e (15,0) (com ampliação de 300.000 vezes).



**Figura 4.9** – Microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores: (a) Pt/H-HZSM-5 (11,5), (b) Pt/H-ZSM-5 (15,0), (c) Pt/H-ZSM-5 (25,0) e (d) Pt/H-ZSM-5 (40,0).

A partir da Figura 4.9 mediu-se o tamanho das partículas metálicas cujos valores encontram-se presentes na Tabela 4.6.

<sup>14</sup> A distribuição do metal foi analisada apenas qualitativamente, não foram realizadas medições das distâncias entre as partículas.

**Tabela 4.6** – Tamanho das partículas metálicas obtido pela microscopia eletrônica de transmissão.

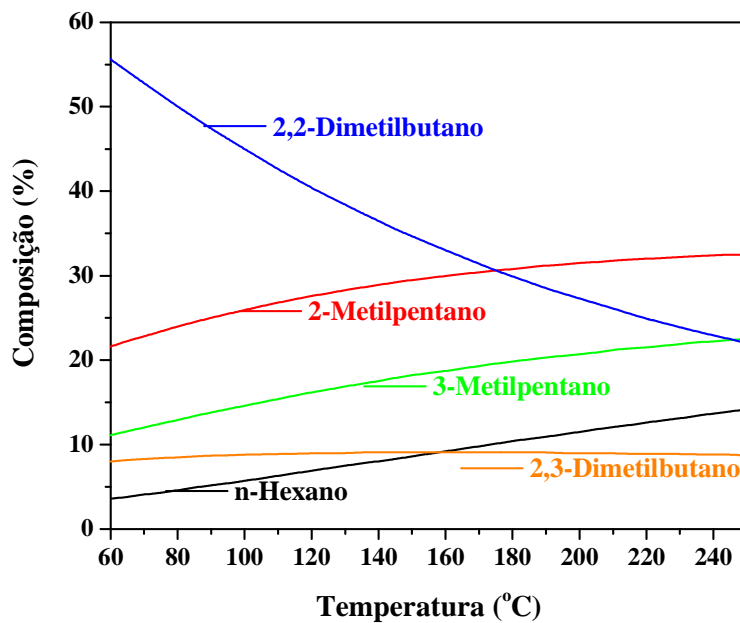
Catalisador	Menor partícula (nm)	Maior partícula (nm)
Pt/H-ZSM-5 (11,5)	8,1	23,1
Pt/H-ZSM-5 (15,0)	-	2,8
Pt/H-ZSM-5 (25,0)	10,5	22,5
Pt/H-ZSM-5 (40,0)	14,7	25,3

Analisando a Figura 4.9 e a Tabela 4.6 tem-se que o catalisador Pt/H-ZSM-5 (15,0) apresentou tamanho de partícula metálica inferior a 3,0 nm. Esse catalisador apresentou os melhores resultados de conversão e atividade, como será apresentado no item 4.4. Comparando os catalisadores Pt/H-ZSM-5 (11,5) e (25,0), tem-se que o de razão Si/Al igual a (11,5) apresenta menor tamanho de partícula metálica; contudo, o catalisador com razão Si/Al igual a (25,0), aparentemente, apresenta uma melhor distribuição das partículas metálicas. Já o catalisador Pt/H-ZSM-5 (40,0) apresentou uma boa dispersão do metal, embora obteve o maior tamanho de partícula; assim como pode ser observada uma menor quantidade de partículas metálicas quando comparado com os outros catalisadores.

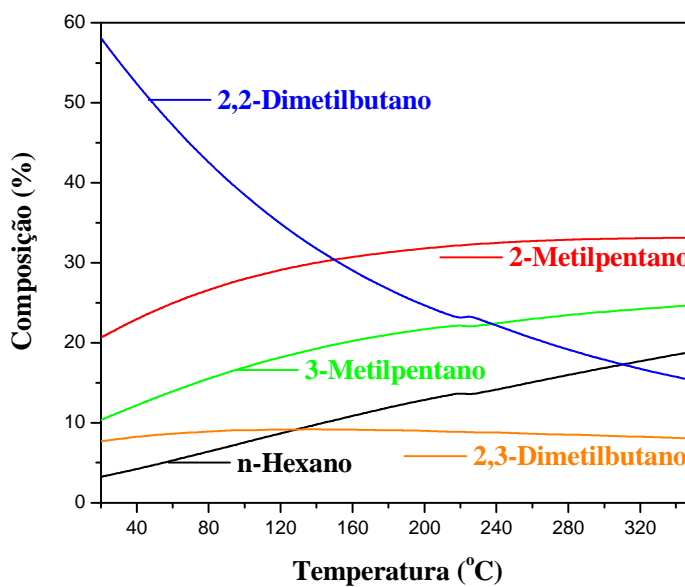
Vale salientar que não foi realizado nenhum tratamento estatístico com relação aos resultados do tamanho das partículas metálicas. Para cada amostra foram retiradas de 8 a 10 imagens e mediu-se o tamanho das menores e maiores partículas. Com relação à distribuição das partículas metálicas, a análise realizada foi apenas visual.

#### 4.4 Simulação da Reação de Isomerização do n-Hexano

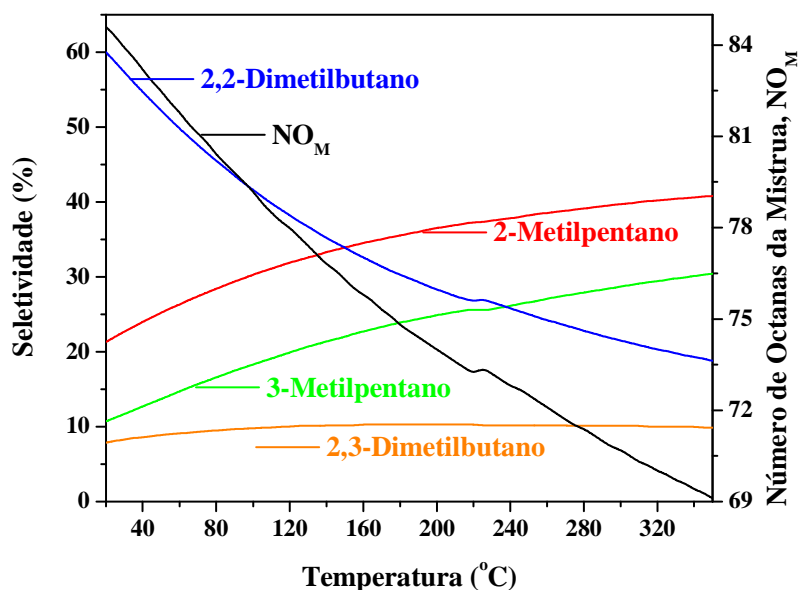
A partir das simulações realizadas utilizando as especificações do item 3.2.5, determinou-se a composição dos isômeros formados para os sistemas (reator de equilíbrio termodinâmico) operando a 1 e 30 bar, e a seletividade e octanagem da mistura final que sai do reator para o sistema operando a 30 bar. Os resultados encontram-se presentes nas Figuras 4.10, 4.11 e 4.12.



**Figura 4.10** – Composição em função da temperatura da reação de isomerização de n-hexano no equilíbrio termodinâmico a 1 bar.



**Figura 4.11** – Composição em função da temperatura da reação de isomerização de n-hexano no equilíbrio termodinâmico a 30 bar.



**Figura 4.12** – Seletividade e número de octanas do produto da reação de isomerização do n-hexano no equilíbrio termodinâmico em função da temperatura a bar.

As Figuras 4.10, 4.11 e 4.12 estão de acordo com o exposto no item 2.6.2, isto é, com a diminuição da temperatura a concentração dos compostos bi-ramificados formados tendem a aumentar; já a concentração dos compostos mono-ramificados diminui. Com isso, tem-se a que é de suma importância realizar estudos para se conseguir um catalisador que realize a reação de isomerização a temperaturas cada vez menores, pois dessa forma não apenas irá se ter uma diminuição na quantidade de calor gasto no processo como se obterá uma mistura final de isômeros com maior octanagem.

Das Figuras 4.11 e 4.12 tem-se uma perturbação nas curvas na temperatura de 230 °C. Tal perturbação é relativa a mudança de fase do sistema visto que a pressão e temperatura crítica dos n-hexanos situam-se em torno de 30 bar e 230 °C, respectivamente, conforme presente na Tabela 2.7.

Para a temperatura inicial de 20 °C, para o sistema operando a 30 bar, o valor de octanagem determinado foi 84,6, estando próximo ao valor especificado para a gasolina comum utilizada no Brasil (IAD = 87,0), conforme Regulamento Técnico ANP N° 7 (2009), podendo dispensar assim um possível processo de destilação para separar os compostos com maior octanagem.

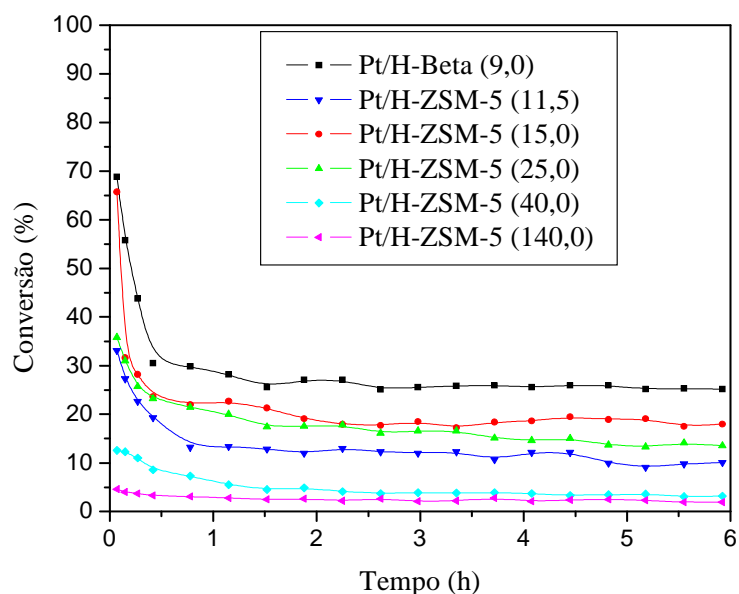
## 4.5 Avaliação Catalítica

Para determinação e análises dos resultados das avaliações catalíticas utilizaram-se os dados e equações presentes nos ANEXOS I, II e III, determinando a conversão, atividade catalítica final e inicial, seletividade e estabilidade dos catalisadores utilizados.

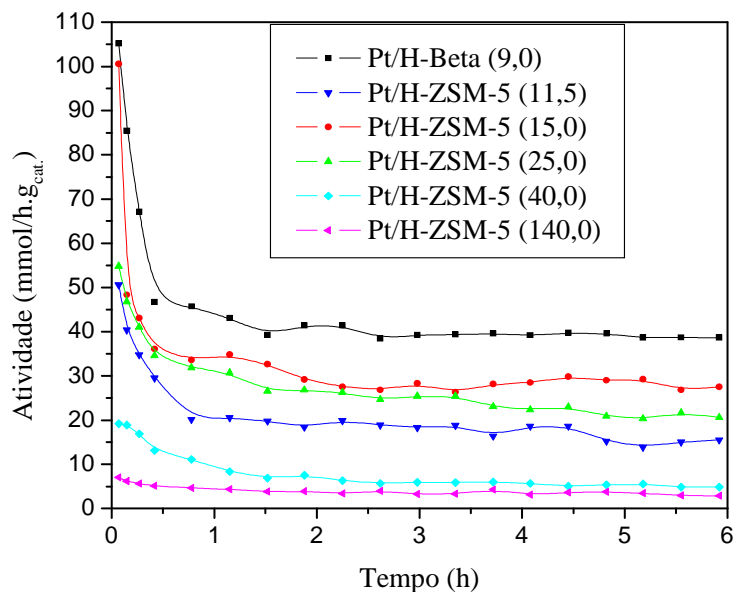
### 4.5.1 Estudo do Efeito da Razão Si/Al

Para realização do estudo, utilizou-se a mesma massa de catalisador (100,0 - 100,3 mg) para todas as reações, sendo as mesmas realizadas a 230 °C e pressão ambiente (~ 1 bar), variando unicamente a razão Si/Al da zeólita ZSM-5.

Nas Figuras 4.13 e 4.14 estão presentes os resultados da conversão e atividade obtidos durante aproximadamente 6 horas de reação de isomerização de n-hexano catalisada por Pt/H-ZSM-5 nas razões Si/Al utilizadas no trabalho.



**Figura 4.13** – Conversão do n-hexano em função do tempo de reação utilizando as zeólitas ZSM-5 e Beta.



**Figura 4.14** – Atividade catalítica em função do tempo de reação utilizando as zeólitas ZSM-5 e Beta.

Conforme resultados apresentados acima, observa-se que a conversão e a atividade diminuem com o aumento da razão Si/Al, ou seja, com a diminuição dos sítios ácidos, exceto para o catalisador Pt/H-ZSM-5 (11,5). Os resultados estão de acordo com o encontrado por Lima (2008) que realizou a reação de isomerização do n-hexano utilizando o catalisador Pt/H-Beta, Gheno & González (2002) que realizaram a conversão de n-butano em isobuteno utilizando o catalisador Ga/H-ZSM-5, Asensi & Martínez (1999) que realizaram a reação de isomerização do n-buteno para isobuteno utilizando o catalisador H-FER e Ravishankar & Sivasanker (1996) que realizaram a hidroisomerização do n-hexano sobre Pt/H-MCM-22.

Alvarez *et al.* (1996) e Ravishankar & Sivasanker (1996) observaram que é necessário ter um balanço entre as funções metálicas e ácidas, visto que tal relação afeta a atividade, estabilidade e seletividade dos catalisadores. Com isso, a diminuição do teor de alumínio, e como consequência, dos sítios ácidos, afeta o “poder” de isomerização/craqueamento dos catalisadores, já que estes sítios são os responsáveis pela isomerização dos carbocátions provenientes da desidrogenação nos sítios metálicos, conforme discutido no item 2.6.1. Segundo Guisnet *et al.* (1987), um número ótimo para sítios ácidos disponíveis por átomo de platina é 6, ou seja,  $n_{Pt}/n_{H^+} = 0,17$ .

Para as razões Si/Al (40,0) e (140,0) a baixa conversão pode ser consequência da baixa concentração de sítios ácidos, já que os mesmos são responsáveis pela etapa de isomerização.

A partir das Figuras 4.13 e 4.14, pode-se observar que o catalisador Pt/H-ZSM-5 (11,5) não foi o que obteve melhores resultados de atividade e conversão, como era esperado. Tal fato pode ser atribuído a menor distribuição das partículas metálicas, conforme

apresentado no item 4.3.4. Outra explicação pode ser dada pela concentração real dos sítios ácidos presentes em cada catalisador, assim como as forças de tais sítios. Para determinação da concentração e força dos sítios ácidos é necessário realizar dessorção a temperatura programada de amônia e infravermelho com adsorção de piridina, respectivamente.

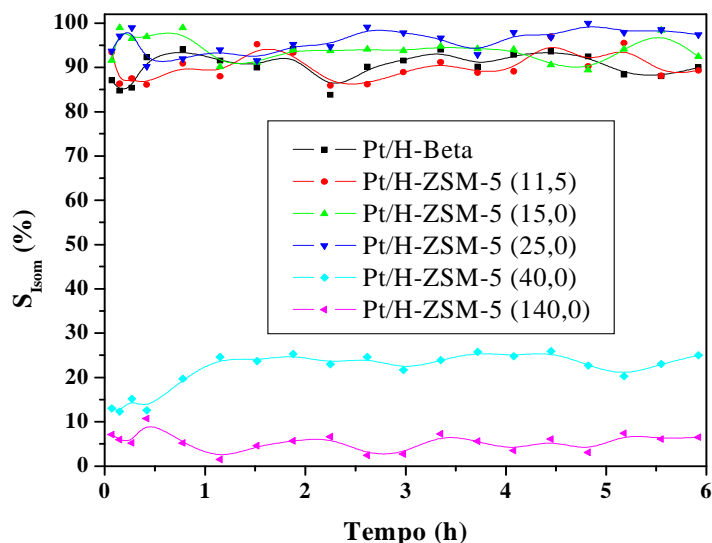
#### **4.5.2 Estudo do Efeito do Tipo de Estrutura**

A fim de verificar a influência do tipo de material zeolítico utilizado, realizou-se também a reação de isomerização do n-hexano catalisada por Pt/H-Beta, comparando com os resultados obtidos com a zeólita ZSM-5. Os resultados estão presentes nas Figuras 4.13 e 4.14.

Das Figuras 4.13 e 4.14 observa-se que o catalisador Pt/H-Beta apresenta maior grau de conversão e maior atividade quando comparado com Pt/H-ZSM-5. Conforme resultados obtidos por Roldán *et al.* (2005), tal diferença está associada a influência da acidez, pois os sítios ácidos da zeólita Beta são mais fortes que a ZSM-5, e características morfológicas do material, como por exemplo, tipo e abertura poro, como pode ser observado no ANEXO IV. Já Lima (2008) associa a diferença na atividade e conversão ao tamanho do cristalito da zeólita

#### **4.5.3 Seletividade a Isômeros**

A partir dos resultados da conversão do n-hexano utilizando os catalisadores bifuncionais Pt/H-Beta e Pt/H-ZSM-5 para todas as razões Si/Al, para a zeólita ZSM-5, utilizada no trabalho, determinou-se a seletividade para obtenção dos isômeros do n-hexano, conforme apresentado na Figura 4.15. Na Tabela 4.7 estão presentes os valores de seletividade para os isômeros do n-hexano, determinado através da média dos valores obtidos durante 6 horas de reação.



**Figura 4.15** – Seletividade dos catalisadores para obtenção dos isômeros do n-hexano.

**Tabela 4.7** – Seletividade para isômeros do n-hexano obtidos da reação de isomerização do n-hexano catalisada por Pt/H-Beta e Pt/H-ZSM-5.

	Pt/H-Beta	Pt/H-ZSM-5 (11,5)	Pt/H-ZSM-5 (15,0)	Pt/H-ZSM-5 (25,0)	Pt/H-ZSM-5 (40,0)	Pt/H-ZSM-5 (140,0)
$S_{\text{Isom}}$ (%)	89,2	88,2	93,1	96,1	24,5	6,5
2-MC <sub>5</sub>	58,3	74,4	71,3	69,2	71,5	12,5
3-MC <sub>5</sub>	39,0	25,6	28,7	30,8	28,5	87,5
2,2-DMC <sub>4</sub>	2,7					
2,3-DMC <sub>4</sub>						
$S_{\text{Craq}}$ (%)	10,8	11,8	6,9	3,9	75,5	93,5
I/C <sup>15</sup>	8,3	7,5	13,5	24,6	0,3	0,1

Da Tabela 4.7 observa-se que o catalisador Pt/H-Beta foi o único seletivo a isômeros bi-ramificados. Assim como se tem que com o aumento da razão Si/Al, aumenta a seletividade para os isômeros, com exceção das razões (40,0) e (140,0).

#### 4.5.4 Atividade Inicial e Final e Desativação

A partir das curvas de atividade apresentadas no item 4.5.1, obtiveram-se os valores da atividade inicial e final de cada catalisador, conforme ANEXO III.2. Os resultados encontram-se presentes na Tabela 4.8.

<sup>15</sup> Razão entre os produtos de isomerização, I, e os produtos de craqueamento, C.



**Tabela 4.8** – Atividades iniciais e finais das avaliações catalíticas realizadas.

Catalisador	$m_{\text{cat}}$ (mg)	$A_o$ (mmol/h.g <sub>cat</sub> )	$A_f$ (mmol/h.g <sub>cat</sub> )
Pt/H-ZSM-5 (11,5)	100,3	53,4	14,8
Pt/H-ZSM-5 (15,0)	100,1	102,7	27,6
Pt/H-ZSM-5 (25,0)	100,3	57,7	20,8
Pt/H-ZSM-5 (40,0)	100,3	20,2	5,1
Pt/H-ZSM-5 (140,0)	100,2	7,2	3,6
Pt/H-Beta (9,0)	100,0	109,6	39,0

$m_{\text{cat}}$  – Massa do catalisador utilizado,  $A_o$  – Atividade inicial e  $A_f$  – Atividade final.

A estabilidade ou resistência à desativação foi determinada utilizando a Equação III.7 e os resultados encontram-se na Tabela 4.9.

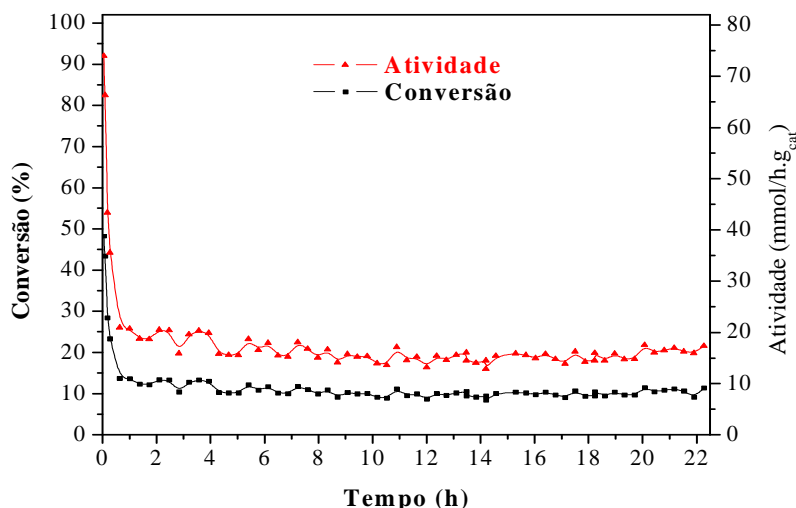
**Tabela 4.9** – Estabilidade catalítica dos catalisadores utilizados.

Catalisador	E
Pt/H-ZSM-5 (11,5)	27,7
Pt/H-ZSM-5 (15,0)	26,9
Pt/H-ZSM-5 (25,0)	36,0
Pt/H-ZSM-5 (40,0)	25,2
Pt/H-ZSM-5 (140,0)	50,0
Pt/H-Beta (9,0)	35,6

A partir da Tabela 4.9, tem-se que o melhor catalisador, com relação à resistência à desativação, foi Pt/H-ZSM-5 (140,0). Contudo, vale ressaltar que tal catalisador apresentou baixa atividade catalítica e seletividade para os isômeros. Com isso, considera-se que obtiveram melhores resultados de resistência a desativação foram Pt/H-ZSM-5 (25,0) e Pt/H-Beta (9,0).

#### 4.5.5 Teste de Estabilidade

A fim de verificar a resistência à desativação, utilizou-se o catalisador Pt/H-ZSM-5 (25,0) durante um longo período de tempo de reação (~ 22,5 h). Os resultados são apresentados na Figura 4.16 e na Tabela 4.10.



**Figura 4.16** – Teste de estabilidade catalítica do catalisador Pt/H-ZSM-5 (25,0) utilizado na reação de isomerização do n-hexano.

**Tabela 4.10** – Atividade inicial e final e estabilidade do catalisador Pt/H-ZSM-5 (25,0) após 22,5 horas de reação.

Catalisador <sup>16</sup>	A <sub>0</sub> (mmol/h.g <sub>cat</sub> )	A <sub>f</sub> (mmol/h.g <sub>cat</sub> )	E
Pt/H-ZSM-5 (25,0)	80,70	16,63	21

Conforme observado na Figura 4.16 e Tabela 4.10, tem-se que o catalisador ainda apresentou atividade, mesmo após de um longo tempo de reação.

A partir dos resultados da conversão determinou-se também a seletividade, conforme Tabela 4.11.

**Tabela 4.11** – Seletividade para isômeros do n-hexano obtidos da reação de isomerização do n-hexano catalisada pelo sistema bicatalítico.

Pt/H-ZSM-5 (25,0)	
S <sub>Isom</sub> (%)	99,9
2-MC <sub>5</sub>	74,3
3-MC <sub>5</sub>	25,7
2,2-DMC <sub>4</sub>	
2,3-DMC <sub>4</sub>	
S <sub>Craq</sub> (%)	0,10

<sup>16</sup> A Massa de catalisador utilizada foi de 100,1 mg.

## 5. CONCLUSÕES

Com exceção da razão (11,5), observou-se que à medida que a razão Si/Al aumenta, isto é, diminui-se a quantidade de alumínio no material, tem-se uma diminuição da atividade catalítica e conversão devido a menor quantidade sítios ácidos.

O tipo de estrutura zeolítica (ZSM-5, Beta) influencia nos resultados de atividade, conversão e seletividade, seja devido a maior acidez dos seus sítios ou a características morfológicas, tais como tipo de poros, diâmetro de poros etc. ou tamanho dos cristalitos.

Houve uma diminuição da conversão e atividade com o aumento da razão Si/Al, à medida que esse valor aumenta. Em contra partida, foi observado um aumento da seletividade para os produtos desejados.

Após um logo tempo de reação, observou-se que o catalisador Pt/H-ZSM-5 (25,0) ainda apresentava atividade catalítica e o mesmo alcançou uma seletividade para isômeros mono-ramificados de 99,9 %.

As simulações utilizando *softwares* de processos são uma ótima ferramenta para se ter uma previsão de como o sistema possa vir a se comportar e assim buscar formas de intervir no meio reacional para se obter o melhor resultado.

## 6. TRABALHOS FUTUROS

- Realizar uma análise a respeito da redução dos íons platina +2 para platina 0;
- Realizar as análises de dessorção a temperatura programada de amônio e infravermelho com adsorção de piridina para determinar a concentração e força dos sítios ácidos;
- Realizar a análise de fisissorção de hidrogênio para determinar a dispersão dos sítios metálicos.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AFONSO, J. C.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. S. **Influence of Weather Conditions on Degradation of a Spent Hydrotreating Catalyst.** An. Assoc. Bras. Quim., v. 52, No. 2, p 67-72, 2003.

AHMED, I. **Influence de la Qualité de la Charge sur les Spécifications et le Rendement des Essences d'Isomérisation.** Argélia, Université M'HAMMAD BOUGUERRA de Boumerdès, 2008. 160 p. (Tese).

ALBAHRI, T. A.; RIAZI, M. R.; ALGATTAN, A. A. **Octane Number and Aniline Point of Petroleum Fuels.** Fuel Chemistry Division Preprints, vol. 47, p. 710-711, 2002.

ALVAREZ, F.; RIBEIRO, F. R.; PEROT, G.; THOMAZEAU, C.; GUISET, M. **Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes: Influence of the Balance between Acid and Hydrogenating Functions on the Transformation of n-Decane on PtHY Catalysts.** Journal of Catalysis, v. 162, p.179-189, 1996.

ALVES, J. K. P. **Estudo do Desempenho Antioxidativo de um Novo Composto Derivado do Cardanol Hidrogenado Aplicado à Gasolina Automotiva.** Natal, UFRN, 2006. 83 p. (Monografia).

ARAÚJO, L. R. R.; SCHMAL, M. **The Calcination Effects on Pt/HZSM-5 Catalysts in the Aromatization of Propane.** Applied Catalysis A: General, v. 203, p. 275–284, 2000.

ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U. **Oxidative Transformations of Organic Compounds Mediated by Redox Molecular Sives.** Angew. Chem. Int. Ed., v. 36, p 1144-1163, 1997.

ASENSI, M. A.; MARTÍNEZ, A. **Selective Isomerization of n-Butene to Isobutene on High Si/Al Ratio Ferrierite in the Absence of Coke Deposits: Implication on the Reaction Mechanism.** Applied Catalysis A: General, v. 183, Issue 1, p. 155-165, 1999.

ASTM D2699. **Standard Test Method for Research Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel.** West Conshohocken: ASTM. 1998.

ASTM D2700. **Standard Test Method for Motor Octane Number of Spark-Ignition Engine Fuel.** West Conshohocken: ASTM. 1998.

BALABAN, A. T.; KIER, L. B.; JOSHI, N. **Structure-Property Analysis of Octane Numbers for Hydrocarbons (Alkanes, Cycloalkanes, Alkenes).** MATCH (Commun. Math. Chem.), v. 28, p. 13-28, 1992.

BÁRCIA, P. S.; SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E. **Adsorption Equilibrium and Kinetics of Branched Hexane Isomers.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 79, p. 145-163, 2005.

BARSI, F. V. **Isomerização do n-Heptano sobre Catalisadores Bifuncionais Pt-Ni Suportados em Zeólitas BEA e FAU.** São Carlos, UFSCar, 2009. 184 p. (Tese).

BRECK, D. **Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use.** New York, 1975, 552 p.

BRITO, K. D.; SOUSA, B. V.; RODRIGUES, M. G. F.; ALVES, J. J. A. **Modelagem Cinética da Isomerização do n-Hexano Usando Catalisadores Bifuncionais Pt-Ni/Mordenita.** In: 4º Congresso de P&D em Petróleo e Gás, Campinas, 2007.

CHERIC. **Chemical Engineering Research Information Center.** Disponível em <<http://www.cheric.org/research/kdb/hcprop/cmprch.php/>>. Acessado em março de 2011.

CHMELKA, B. F.; WENT, G. T.; CSENCSITS, R.; BELL, A. T.; PETERSEN, E. E.; RADKE, C. J. **Oxidation of Reduced Platinum Clusters in Pt-NaY.** Journal of Catalysis, v. 144, p. 506-524, 1993.

CIOLA, R. **Fundamentos da Catálise.** 1ª edição, Editora Moderna, 1981.

CREYGHTON, E. J. **New Applications of Zeolite Beta in Selective Catalytic Hydrogenations.** *Delft University Press, 1996.*

EDGAR, G. **Measurement of the Knock Characteristics of Gasoline in Terms of a Standard Fuel.** *Ind. Eng. Chem.*, v.19, p.145-146, 1927.

ESWARAMOORTHY, I; BHAVANI, A. G.; LINGAPPAN, N. **Activity, Selectivity and Stability of Ni-Pt Loaded Zeolite- $\beta$  and Mordenite Catalysts for Hydroisomerisation of *n*-Heptane.** *Applied Catalysis A: General*, vol. 253, Issue 2, p. 469-486, 2003.

EVERING, B. L.; FRAGEN, N.; WEEMS, G. S. **Light Paraffins Their Commercial Isomerization.** *Chem. Eng. News*, v. 22, No. 21, p. 1898-1902, 1944.

FALCÃO, G. F.; PAIVA, P. R. P. **Caracterização de Zeólita e sua Aplicação como Adsorvente de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .** In: XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM. Rio de Janeiro: CETEM. 2005, p. 1-6.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea.** 1ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

FOGER, K.; SANDERS, J. V.; SEDDON, D. **Channel Arrangements and Activity of Some ZSM Zeolites.** *Zeolites*, vol. 4, No. 4, p. 337-345, 1984.

FOLLETO, E. L.; KUHNEN, H. J.; JOSÉ, H. J. **Síntese da Zeólita ZSM-5 e suas Propriedades Estruturais Após Troca Iônica com Cobre.** *Cerâmica*, v. 46, No. 300, p. 210-213, 2000.

GHENO, S. M.; GONZÁLEZ, E. A. U. **Conversion of *n*-Butane to iso-Butene on Gallium/HZSM-5 Catalysts.** *Braz. J. Chem. Eng.*, v. 19, No. 3, p. 335-342, 2002.

GIANNETTO, G. P. **Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales.** Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1989, 170 p.

GIANNETTO, G.; PEROT, G.; GUISET, M. **Catalytic Properties of ZSM-11 and ZSM-5 Zeolites**. *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 24, p. 631-638, 1985.

GONÇALO, A. C. **Estudo da Eficiência de Novos Aditivos na Gasolina Através da Cromatografia Gasosa**. Natal, UFRN, 2004. 124 p. (Monografia).

GONZAGA, A. C. **Desenvolvimento de Nanocatalisadores (Fe/ZSM-5) Destinados a Reação de Fischer-Tropsch**. Campina Grande, UFCG, 2007. 110 p. (Monografia).

GUISET, M.; RIBEIRO, F. R. **Zeólitos, Um Nanomundo a Serviço da Catálise**. 1ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, 2004.

GUISET, M.; ALVAREZ, F.; GIANNETTO, G.; PEROT, G. **Hydroisomerization and Hydrocracking of n-Heptane on Pt Zeolites. Effect of the Porosity and of the Distribution of Metallic and Acid Sites**. *Catalysis Today*, v. 1, p. 415-433, 1987.

HAAG, S.; HANEBUTH, M.; MABANDE, G. T. P.; AVHALE, A.; SCHWIEGER, W.; DITTMAYER, R. **On the Use of a Catalytic H-ZSM-5 Membrane for Xylene Isomerization**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 96, p. 168-176, 2006.

HAMILTON, B.; FALKINER, R. J. **Motor Gasoline**. *In: Fuels and Lubricants Handbook: Technology, Properties, Performance and Testing*. Glen Burnie/Maryland, 2003, p. 61-88.

HARKINS, W. D.; JURA, G. **Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid**. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 66, p. 1366-1373, 1944.

HOSOYA, H. **Chemical Meaning of Octane Number Analyzed by Topological Indices**. *Croatica Chemica Acta*, v. 75, No. 2, p. 433-445, 2002.

HOU, Z.; HAN, B.; ZHANG, J.; LIU, Z.; HE, J.; ZHANG, X.; YANG, G. **n-Pentane Isomerization in Different Phase Regions Near the Critical Temperature**. *Journal of supercritical Fluids*, v. 25, p. 81-90, 2003.



IUPAC. **Manual of Symbols and Terminology**. Pure Appl. Chem., v. 31, p. 578, 1978.

JIMÉNEZ, C.; ROMERO, F. J.; ROLDÁN, R.; MARINAS, J. M.; GÓMEZ, J. P. **Hydroisomerization of a hydrocarbon feed containing *n*-hexane, *n*-heptane and cyclohexane on zeolite-supported platinum catalysts**. Applied Catalysis A: General, v. 249, p. 175–185, 2003.

JORDÃO, M. H. **Catalisadores Bimetálicos e Bifuncionais para Isomerização do *n*-Hexano: Ni-Pt Suportados na Zeólita HY**. São Carlos, UFSCar, 2001. 237 p. (Tese).

Le PAGE, J. L. **Catalyse de Contact: Conception, Préparation et Mise em Ouvre des Catalyseurs Industriels**. França, Institut Français du Pétrole, 1978, p. 141-331.

LIMA, P. M. **Isomerização do *n*-Hexano sobre Catalisadores Pt-Ni Suportados na Zeólita H-BEA Nanocristalina**. São Carlos, UFSCar, 2008, 148 p. (Tese).

LØFTEN, T. **Catalytic Isomerization of Light Alkanes**. Trondheim, NTNU, 2004. 119 p. (Tese).

LOVELL, W. G. **Knocking Characteristics of Hydrocarbons**. Ind. Eng. Chem., v. 40, No. 12, p. 2388-2438, 1948.

LUNA, F. J. ; SCHUCHARDT, U. **Modificação de Zeólitas para Uso em Catálise**. Quim. Nova, v. 24. No. 6, p. 885-892, 2001.

LUZ, A. B. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais**. Centro de Tecnologia Mineral. Série Tecnologia Mineral, número 68, 1995. 42 p.

MACEDO, J. L. **Preparação e Caracterização de Materiais com Base Zeolítica para Aplicação em Catálise**. Brasília, UnB, 2007. 127 p. (Tese).

MACHADO, F. J.; LÓPEZ, C. M.; CENTENO, M. A.; URBINA, C. **Template-Free Synthesis and Catalytic Behaviour of Aluminium-Rich MFI-Type Zeolites**. Applied Catalysis A: General, v. 181, p. 29-38, 1999.

MALONCY, M. L.; GORA, L.; JANSEN, J. C.; MASCHMEYER, T. **Conceptual Processes for Zeolite Membrane Based Hydroisomerization of Light Alkanes**. *Ars Separatoria Acta*, v. 2, p. 18-28, 2003.

MALONCY, M. L. **The Potential of Zeolite Membranes in Hydroisomerization Processes**. Nederland, Technische Universiteit Delft, 2006, 145 p.

MARQUES, C. A. X.; TEIXEIRA, L. S. G.; PONTES, L. A. M.; SOBRINHO, E. V.; GUIMARÃES, P. R. B.; PADILHA, J. F.; VIANNA, R. F. **Avaliação da Adição de Aditivos do Tipo “Booster” de Octanagem no Poder Antidetonante da Gasolina Automotiva Brasileira**. *In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Rio de Janeiro, 2003.

MEIER, W. M.; OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Structure Types**. 3a ed. Butterworth-Heinemann, Londres, 1992.

MELO, D. C. **Isomerização de n-Hexano sobre Catalisadores Co-Pt Suportados em Zeólita HUSY**. São Carlos, UFSCar, 2002. 160 p. (Dissertação).

MENDONÇA, L. A. **Estudo da Viabilidade Técnica de Recuperação de Metais a Partir de Zeólitas Comerciais Desativadas**. Rio de Janeiro, UFRJ, 2005. 57 p. (Dissertação).

MILLS, G. A.; HEINEMANN, H.; MILLIKEN, T. H.; OBLAD, A. G. **Catalytic Mechanism**. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 45, No. 1, p. 134-137, 1953.

MORAES, J. E. B. **Módulo Experimental para Determinação da Octanagem de Combustíveis**. Porto Alegre, UFRGS, 2003. 78 p. (Dissertação)

OLAH, G. A.; MOLNÁR, Á. **Hydrocarbon Chemistry**. Second Edition. Wiley-Interscience. EUA, Canada, 2003, 895 p.

PASSAGLIA, E.; SHEPPARD, R. A. **The Crystal of Zeolites**. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, v. 45, p. 69-116, 2001.

PEDROSA, A. M. G. **Desenvolvimento de Catalisadores Bifuncionais de Óxido de Zircônio Modificado por Óxidos de Tungstênio e Molibdênio Contendo Platina para a Reação de Isomerização de n-Parafinas.** Natal, UFRN, 2007. 247 p. (Tese)

PENG, D. Y.; ROBINSON, D. B. **A New Two-Constant Equation of State.** *Industrial and Engineering Chemistry: Fundamentals*, v. 15, p. 59-64, 1976.

PERDIH, A.; PERDIH, F. **Chemical Interpretation of Octane Number.** *Acta Chim. Slov.*, v. 53, p. 306-315, 2006.

PERROT, P. **A to Z of Thermodynamics.** Oxford University Press. EUA, 1998, 336 p.

RAVISHANKAR, R.; SIVASANKER, S. **Hydroisomerization of n-Hexane over Pt-H-MCM-22.** *Applied Catalysis A: General*, v. 142, p. 47-59, 1996.

REGULAMENTO TÉCNICO ANP N° 7. **Especificação da Gasolina Comercial.** 2009.

RIBEIRO, O. M. S. **Desenvolvimento de um Modelo Cinético para a Reforma Catalítica do n-Ocatno sobre o Catalisador Pt/L.** Campina Grande, UFCG, 2005. 117 p. (Monografia).

RIBEIRO, F.; MARCILLY, C. H. **Revue de l'Institut Français du Pétrole**, v. xxxiv (3), p. 405-428, 1979.

ROLDÁN, R.; ROMERO, F. J.; SANCHIDRIÁN, C. J.; MARINAS, J. M.; GÓMEZA, J. P. **Influence of Acidity and Pore Geometry on the Product Distribution in the Hydroisomerization of Light Paraffins on Zeolites.** *Applied Catalysis A: General*, v. 288, p. 104-115, 2005.

RUNSTRAAT, A.; KAMP, J. A.; STOBBELAAR, P. J.; GRONDELLE, J.; KRIJNEN, S.; SANTEN, R. A. **Kinetics of Hydro-isomerization of n-Hexane over Platinum Containing Zeolites.** *Journal of Catalysis*, v. 171, p. 77-84, 1997.

SACHTLER, W. M. H.; ZHANG, Z. **Zeolite-Supported Transition Metal Catalysts**. *Advances in Catalysis*, v. 39, p. 129-220, 1993.

SCHERER, E. K. **Transformação de Ciclohexano e Metilciclohexano sobre as Zeólitas HMCM-22, HZSM-5 e HUSY – Rendimento e Seletividade a Hidrocarbonetos Leves**. São Carlos, UFSCar, 2009. 151 p. (Dissertação).

SCHERZER, J. **Octane-Enhancing, Zeolitic FCC Catalysts: Scientific and Technical Aspects**. *Catalysis Reviews Science and Engineering*, v. 31, No. 3, p. 215-354, 1989.

SHERMAN, J. D. **Zeolites: Science and Technology**. NATO ASI Series, Serie E: Applied Sciences, v. 80, p. 587-623, 1984.

SHINZATO, M. C. **Remoção de Metais Pesados em Solução por Zeólitas Naturais: Revisão Crítica**. *Revista do Instituto Geológico*, v. 27-28, p. 65-78, 2007.

SILVA, A. O. S. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**. Natal, UFRN, 2004. 229 p. (Tese).

SIMÕES, V. **Preparação e Propriedades do Catalisador Ni-Pt/HY para a Isomerização do n-Hexano**. São Carlos, UFSCar, 1999. 137 p. (Tese).

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.

SMITH, M. J.; KEMENY, G.; WALDER, F. **A Study of Blended Gasolines Using FT-Raman and FT-IR Spectroscopy**. Nicolet Application Note, No. 9142, 1991.

SMOLENSKII, E. A.; VLASOVA, G. V.; LAPIDUS, A. L. **A Study of the Structure – Octane Number Relationship for Hydrocarbons**. *Physical Chemistry*, v. 397, part I, p. 145-149, 2004.

STIKKERS, D. E. **Octane and the Environment**. The Science of the Total Environment, v. 299, p. 37-56, 2002.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, F. R. **Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites**. Fourth Edition. Elsevier, Amsterdam, 2001.

UNIVERSITÄT FREIBURG. **Silicatchemie – Zeolithe**. Disponível em: <[http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate\\_8\\_9.html](http://ruby.chemie.uni-freiburg.de/Vorlesung/silicate_8_9.html)>. Acessado em 3 de maio de 2011.

WEITKAMP, J. **Zeolites and Catalysis**. Solid State Ionics, v. 131, No. 1-2, p. 175-188, 2000.

YOSHIOKA, C. M. N.; JORDÃO, M. H.; ZANCHET, D.; GARETTO, T. F.; CARDOSO, D. **A New Activation Process of Bimetallic Catalysts and Application to the n-Hexane Isomerization**. Applied Catalysis A: General, v. 355, p. 20-26, 2009.

YOSHIOKA, C. M. N. **Influência do Método de Preparação de Catalisadores Bifuncionais, Pt-Ni/HUSY, na Isomerização do n-Hexano**. São Carlos, UFSCar, 2008. 131 p. (Tese).

ZEOLYST. **ZSM-5**. Disponível em <<http://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zsm-5.aspx>>. Acesso em 10 de janeiro de 2011.

## APÊNDICE A – PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CLORETO DE AMÔNIO

### A.1) Preparação da solução de 1 mol/L de NH<sub>4</sub>Cl para troca iônica amoniacal de diferentes massas de zeólitas.

Determinação da expressão necessária para calcular o volume de água necessário para preparar a solução de 1 mol/L de NH<sub>4</sub>Cl:

$$C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{n_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}}} \rightarrow V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{m_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{M_{\text{NH}_4\text{Cl}} \cdot C_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \quad (\text{A.1})$$

**Tabela A.1** – Especificações para preparação da solução de 1 mol/L de NH<sub>4</sub>Cl para realização da troca iônica amoniacal com diferentes massas de zeólitas.

$m_{\text{zeo}}$ (g)	$m_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ (g)	$M_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ (g/mol)	$C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ (mol/L)	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ (mL)	$V_{\text{sol}}/m_{\text{zeo}}$ (mL/g) <sup>17</sup>
100,0	74,900	53,490	1,000	1400,3	14,0
80,0	59,921	53,490	1,000	1120,2	14,0
60,0	44,938	53,490	1,000	840,1	14,0
40,0	29,959	53,490	1,000	560,1	14,0
20,0	14,980	53,490	1,000	280,1	14,0
10,0	7,490	53,490	1,000	140,0	14,0
5,0	3,745	53,490	1,000	70,0	14,0

<sup>17</sup> Valor ótimo encontrado por Simões (1999).

## APÊNDICE B – CÁLCULOS DE TROCA IÔNICA DA PLATINA NA ZEÓLITA

### B.1) Solução estoque de platina

Determinação da expressão necessária para calcular a solução estoque de platina:

$$m_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2} = M_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2} \cdot V_{\text{Pt}} \cdot [\text{Pt}] \quad (\text{B.1})$$

$$m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \left( \frac{m_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2}}{M_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2}} \right) \cdot \left( \frac{\text{NH}_4^+}{\text{Pt}^{+2}} \right) \cdot M_{\text{NH}_4\text{Cl}} \quad (\text{B.2})$$

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{m_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{(V_{\text{Pt}} \cdot M_{\text{NH}_4\text{Cl}})} \quad (\text{B.3})$$

Realizando os cálculos para preparação da solução estoque de platina, tem-se:

**Tabela B.1**<sup>18</sup> – Especificações para preparação de 100 mL de solução estoque de platina.

	$M_{\text{NH}_4\text{Cl}}$	$M_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2}$	$M_{\text{Pt}}$
<b>M (g/mol)</b>	53,49	334,12	195,09

<b>1. Solução de Platina</b>					
$V_{\text{Pt}}$ (L)	[Pt] (M)	$\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{+2}$	$m_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2}$ (g)	$m_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ (g)	$[\text{NH}_4^+]$ (M)
0,100	0,010	10	0,3341	0,5349	0,1000

### B.2) Determinação do teor de metal

Após o processo de troca amoniacal e secagem do material, a Equação 2.2, que representa a cela unitária da ZSM-5, pode ser expressa como:



Determinação da variável k:

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = a = \frac{(96 - k)}{k} \rightarrow k = \frac{96}{(a + 1)} \quad (\text{B.5})$$

Sendo **a** o valor da razão Si/Al.

Determinação da massa molar da zeólita:

$$M_{\text{zeo}} = (n \cdot M_{\text{NH}_4}) + (n \cdot M_{\text{Al}}) + ((96 - k) \cdot M_{\text{Si}}) + (192 \cdot M_{\text{O}}) \quad (\text{B.6})$$

<sup>18</sup> Variáveis: **Vermelho – variável independente**, preto – parâmetros fixos e **azul – resultados dos cálculos**.

Como a carga negativa na zeólita é gerada pela presença de alumínio da rede, a determinação do teor de alumínio é dada por:

$$\text{Teor}_{\text{Al}} = \frac{k}{M_{\text{zeo}}} \cdot 1 \times 10^6 \quad (\text{B.7})$$

Realizando os cálculos para as razões Si/Al da zeólita ZSM-5 e Beta<sup>19</sup> utilizadas no trabalho, tem-se:

**Tabela B.2** – Determinação do teor de alumínio na zeólita ZSM-5 para cada razão Si/Al.

<b>M (g/mol)</b>			
<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>O</b>	<b>NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>
26,91	28,09	16,00	18,04
<b>ZSM-5</b>			
<b>Si/Al</b>	<b>k (átomos)</b>	<b>M<sub>Zeo</sub> (g/mol)</b>	<b>Teor<sub>Al</sub> (µmoles/g<sub>zeo</sub>)</b>
11,5	7,68	5.897,62	1.302,22
15,0	6,00	5.869,29	1.022,27
25,0	3,69	5.830,37	633,29
40,0	2,34	5.807,58	403,17
140,0	0,68	5.779,58	117,80
<b>Beta</b>			
9,0	7,00	3.963	1.766,13

Tendo em vista que o objetivo do trabalho foi realizar o estudo do efeito da razão Si/Al da zeólita ZSM-5 quando aplicada na reação de isomerização do n-hexano, fixou-se o teor de metal depositado em 120 µmoles de metal/g<sub>cat.</sub>. Esse valor foi fixado levando em consideração que para a amostra (140,0) o valor do teor de alumínio é 117,80 µmoles/g<sub>zeo.</sub>. Vale lembrar que a platina é um metal bivalente, logo seriam necessários apenas 60 µmoles de platina/g<sub>cat</sub> para suprir todo o poder de troca catiônica do material. Como para todas as outras amostras 120 µmoles de metal são inferiores ao poder de troca catiônica, o valor escolhido servirá para avaliar se mesmo utilizando o dobro de platina necessária se conseguirá depositar os 60 µmoles de platina que eram necessários.

<sup>19</sup> Cella unitária da zeólita beta amoniacal: [NH<sub>4</sub>]<sub>7</sub>Al<sub>7</sub>Si<sub>57</sub>O<sub>128</sub>.



### B.3) Volume de solução de platina necessário para preparação dos catalisadores

Preparada a solução estoque e definido o teor de metal a ser depositado, falta agora definir o volume de solução e água necessário para preparar o catalisador. Dessa forma:

Determinação do número de átomos de metal utilizado:

$$n_{\text{metal}} = m_{\text{zeo}} \cdot \left( \frac{n_{\text{metal}}}{g_{\text{zeo}}} \right) \quad (\text{B.8})$$

Sendo  $n_{\text{metal}}$  a quantidade de metal utilizada ( $\mu\text{mol}$ ),  $m_{\text{zeo}}$  a massa da zeólita (g) e  $(n_{\text{metal}}/g_{\text{zeo}})$  a quantidade de metal por grama de zeólita.

Determinação do volume de solução estoque necessária para depositar a quantidade de metal desejada:

$$V_{\text{Metal}} = \frac{n_{\text{Metal}}}{[\text{Metal}]} \quad (\text{B.9})$$

Determinação do volume de água necessário:

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{n_{\text{Metal}}}{[\text{Cátions}]} \quad (\text{B.10})$$

Determinação do percentual de metal destinado à realização da troca competitiva:

$$\% \text{ Metal} = 100 \cdot \left( \frac{M_{\text{Metal}} \cdot [\text{Metal}] \cdot V_{\text{Metal}}}{m_{\text{zeo}}} \right) \quad (\text{B.11})$$

Tomando como base as Equações B.8-11, calculou-se os valores para depositar 120  $\mu\text{moles}$  de metal (Pt) para 1,0 grama de zeólita (ZSM-5 e Beta).

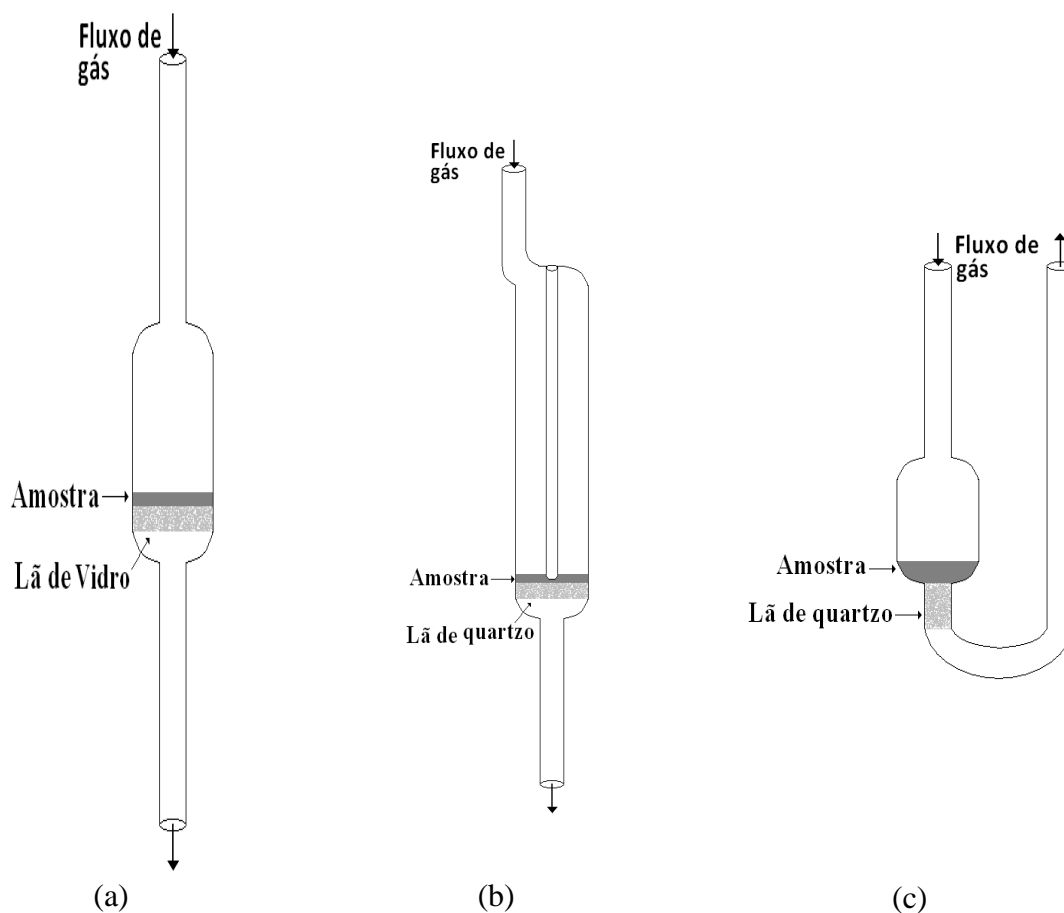
**Tabela B.3** – Volume de água e solução estoque de platina para troca iônica de 120  $\mu\text{moles}$  do metal.

M (g/mol)		[Pt] (M)
Pt(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Pt	
334,120	195,090	0,010
<b>1. Variáveis Independentes</b>		
$m_{\text{zeo}}$ (g)	$n_{\text{Pt}}/g_{\text{zeo}}$ ( $\mu\text{moles}/g_{\text{zeo}}$ )	[Cátions] (M)
1,000	120,0	0,005
<b>2. Cálculo do volume da solução estoque e água utilizado</b>		
$n_{\text{Pt}}$ ( $\mu\text{mol}$ )	$V_{\text{Pt}}$ (L)	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ (L)
120,0	$1,2 \times 10^{-2}$	$1,2 \times 10^{-2}$
<b>3. Percentual de metal utilizado para troca</b>		
% Pt		
2,341		

## APÊNDICE C – REATORES

## C.1) Reatores utilizados na realização do trabalho.

Na Figura C.1 encontra-se presente uma imagem ilustrativa dos reatores utilizados nos processos de calcinação (a), ativação e reação (b) e RTP (c).



**Figura C.1** – Imagem ilustrativa dos reatores utilizados no trabalho: (a) reator para calcinação, (b) reator para redução e reação e (c) reator para RTP.

**ANEXO I – TEMPO DE RETENÇÃO DO n-HEXANO E SEUS ISÔMEROS**

Na Tabela I.1 estão presentes os tempos de retenção de acordo com as condições da coluna cromatográfica especificadas no trabalho, sendo que tais valores correspondem aos especificados por Jordão (1999).

**Tabela I.1** – Tempo de retenção dos produtos de isomerização do n-hexano (JORDÃO, 1999).

<b>Composto</b>	<b>Tempo de Retenção (min)</b>
2,2-Dimetilbutano	9,1
2,3-Dimetilbutano	10,3
2-Metilpentano	10,5
3-Metilpentano	11,1
n-Hexano	12,2

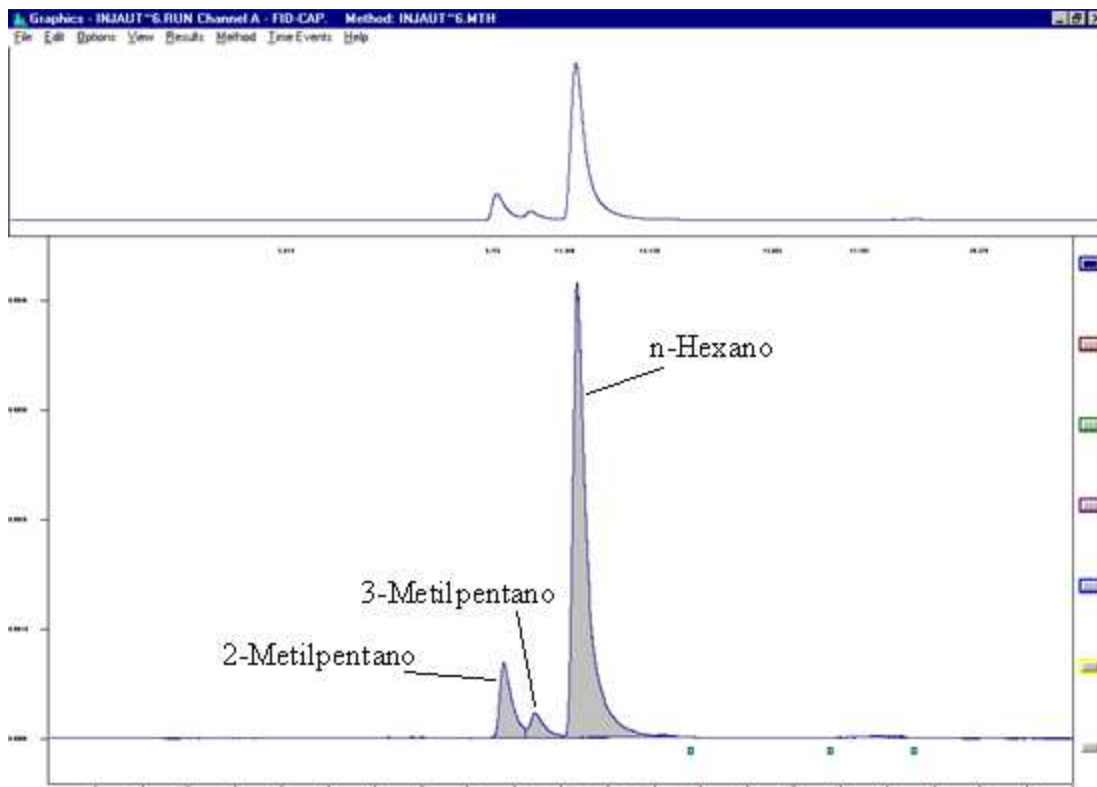
Devido ao tempo de uso da coluna, o desgaste altera os tempos de retenção. Na Tabela I.2 estão presentes os tempos de retenções encontrados nas condições atuais da coluna cromatográfica.

**Tabela I.2** – Tempo de retenção dos produtos de isomerização do n-hexano determinados experimentalmente.

<b>Composto</b>	<b>Tempo de Retenção (min)</b>
2,2-Dimetilbutano	8,5
2,3-Dimetilbutano	Não determinado
2-Metilpentano	9,7
3-Metilpentano	10,4
n-Hexano	11,3

## ANEXO II – CROMATOGRAMA DOS PRODUTOS DE ISOMERIZAÇÃO DO n-HEXANO

Na Figura II.1 tem-se um cromatograma típico dos produtos da isomerização de n-hexano utilizando o catalisador Pt/H-ZSM-5 (15,0) com 120  $\mu\text{mol}$  de metal por grama de catalisador no tempo de reação de 120 minutos.



**Figura II.1** – Cromatograma da isomerização de n-hexano catalisada por Pt/H-ZSM-5 (15,0).

### ANEXO III – CÁLCULO DA CONVERSÃO, ATIVIDADE, SELETIVIDADE E ESTABILIDADE

A composição percentual mássica dos produtos de reação foi calculada a partir dos resultados obtidos nas análises cromatográficas utilizando o Método de Resposta Molar Relativa (RMR), conforme Equação III.1:

$$f_i = \frac{A_i \cdot (M \cdot RMR)_i^{-1}}{[\sum A_i \cdot (M \cdot RMR)_i^{-1}]} \quad (\text{III.1})$$

Sendo  $f_i$  a fração molar do produto  $i$ ,  $A_i$  a área integrada do pico referente ao produto  $i$  (mássica),  $M_i$  o peso molecular do produto  $i$  e  $(RMR)_i$  a resposta molar relativa do componente  $i$ .

Os valores de RMR utilizados no trabalho encontram-se na Tabela III.1.

**Tabela III.1** – Resposta molar relativa para o n-hexano e seus isômeros (JORDÃO, 1999).

Composto	RMR
2,2-Dimetilbutano	1,01
2,3-Dimetilbutano	1,00
2-Metilpentano	1,01
3-Metilpentano	1,02
n-Hexano	1,00

#### III.1) Conversão global

A conversão global foi calculada através do somatório das razões molares dos produtos formados:

$$X = \frac{\sum f_i}{f_{\text{Hexano}} + \sum f_i} \cdot 100 \quad (\text{III.2})$$

#### III.2) Atividade catalítica

A atividade catalítica foi calculada através da Equação abaixo:

$$A = \frac{\left( \frac{X \cdot Q_{n-c_6}}{100} \right)}{m_{\text{cat}}} \quad (\text{III.3})$$

Sendo  $Q_{n-c_6}$  a vazão molar de alimentação do reagente n-hexano (mol/h) e  $m_{\text{cat}}$  a massa do catalisador (g).

A atividade catalítica no tempo zero ( $A_0$ ) de uso do catalisador foi determinada através da extrapolação exponencial de decaimento da atividade em função do tempo de reação:

$$y = y_0 + A_1 e^{\left(-\frac{x}{t}\right)} \quad (\text{III.4})$$

Sendo que no tempo zero a conversão é zero ( $x = 0$ ), no qual a  $e^0 = 1$ . A atividade inicial,  $A_0$ , é dada por  $A_0 = y_0 + A_1$ .

### III.3) Seletividade

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

$$S_i = \frac{f_i}{X} \cdot 100 \quad (\text{III.5})$$

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

$$S_{\text{iso}} = 100 \cdot \frac{\sum f_{\text{isômeros}}}{X} \quad (\text{III.6})$$

Sendo  $f_{\text{isômeros}}$  a fração molar dos isômeros presentes nos produtos de reação.

### III.3) Estabilidade

A estabilidade,  $E$ , ou desativação, é dada por:

$$E = 100 \frac{A_f}{A_0} \quad (\text{III.7})$$

Sendo  $A_f$  a atividade final do catalisador<sup>20</sup> e  $A_0$  a atividade inicial do catalisador obtida pela extrapolação da curva de atividade no tempo zero, conforme Equação III.4.

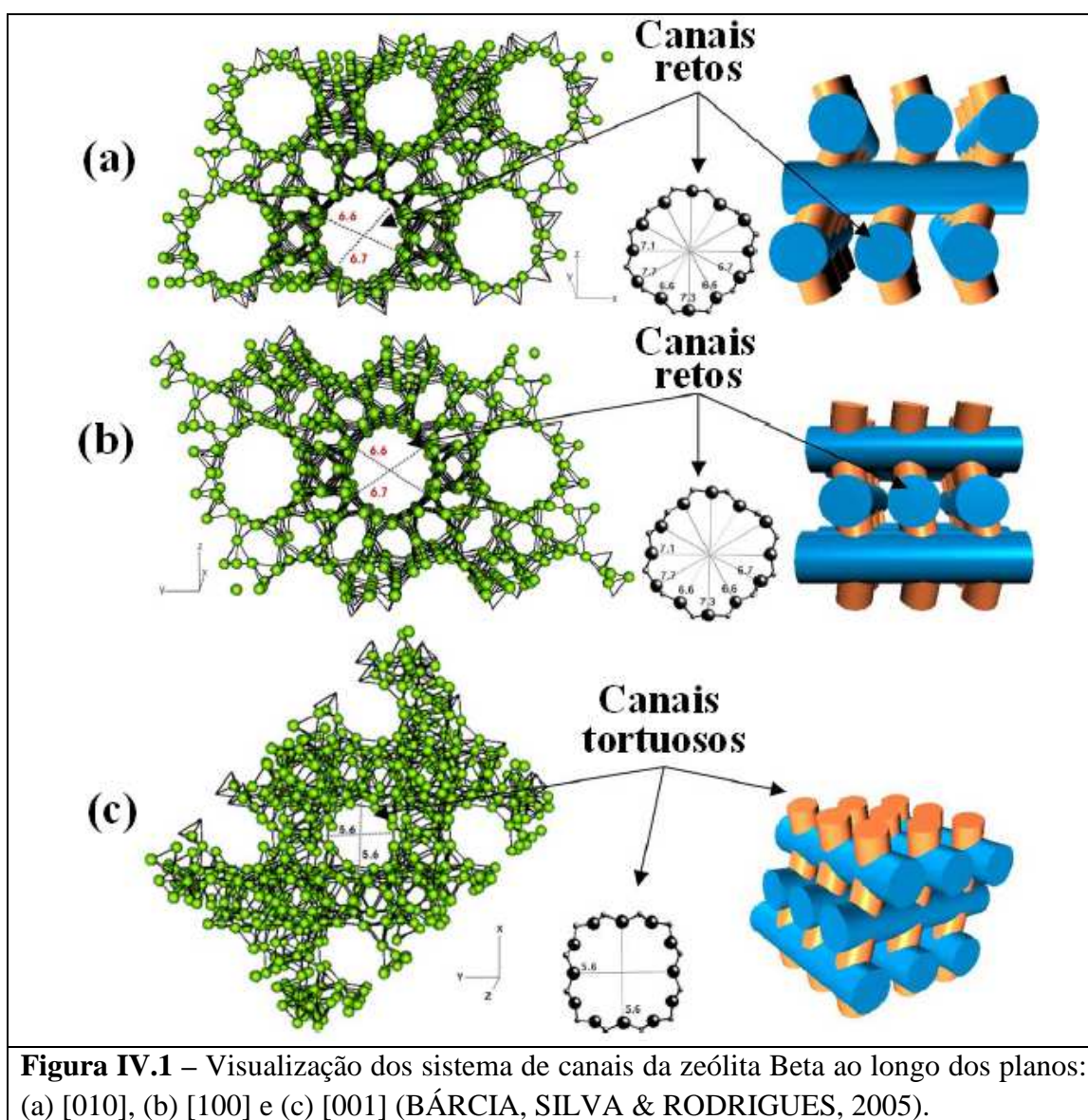
---

<sup>20</sup> Determinado tomando a média dos últimos quatro pontos de atividade obtidos.

## ANEXO IV – ESTRUTURA DA ZEÓLITA BETA

A estrutura da zeólita beta é baseada no intercrescimento desordenado de duas estruturas, os polimorfos A e B, sendo que o polimorfo A representa uma sequência de empilhamento direita (D), ou Esquerda (E), constituído por dois enantiomorfos com simetria tetragonal. O polimorfo B tem uma sequência de empilhamento alternado (DEDEDE) (LIMA, 2008).

Na Figura IV.1 tem uma representação de uma zeólita beta com canais retos nas direções do plano [010] e [100] com abertura de poros 0,67 x 0,67 nm e canais tortuosos na direção de plano [001] com abertura de poros 0,56 x 0,56 nm.



**LISTA DE QUADROS**

<b>Quadro 1.1</b> – Principais aditivos, função e espécies químicas utilizadas no melhoramento da octanagem da gasolina automotiva.....	1
---	---



**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 2.1</b> – Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.....	5
<b>Tabela 2.2</b> – Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho de microporos .....	6
<b>Tabela 2.3</b> – Aplicações industriais das zeólitas na indústria petroquímica.....	7
<b>Tabela 2.4</b> – Propriedades dos hidrocarbonetos heptano normal e isoctano .....	12
<b>Tabela 2.5</b> – Octanagem dos hidrocarbonetos de referência .....	13
<b>Tabela 2.6</b> – Especificação dos tipos de carbono (primário, secundário terciário ou quaternário) dos hexanos.....	15
<b>Tabela 2.7</b> – Hexanos e suas respectivas octanagens (MON e RON) e índices antidetonante.....	15
<b>Tabela 2.8</b> – Temperaturas de ebulição e crítica e pressão crítica do n-hexano e seus isômeros.....	16
<b>Tabela 2.9</b> – Condições de uso e limitações de alimentação para o processo convencional de isomerização .....	17
<b>Tabela 2.10</b> – Dependência da temperatura na isomerização de equilíbrio termodinâmico de hidrocarbonetos C <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> .....	21
<b>Tabela 2.11</b> – Diâmetro cinético do n-hexano e seus isômeros.....	24
<b>Tabela 3.1</b> – Especificações das zeólitas ZSM-5 e Beta fabricada pela Zeolyst.....	26
<b>Tabela 3.2</b> – Condições de troca iônica com cátions amônio da zeólita ZSM-5 e Beta com solução de cloreto de amônio. ....	26
<b>Tabela 3.3</b> – Teor de alumínio presente nas zeólitas ZSM-5 e Beta. ....	28
<b>Tabela 3.4</b> – Especificações do processo de calcinação. ....	30
<b>Tabela 3.5</b> – Método do processo de ativação rápida. ....	32
<b>Tabela 3.6</b> – Especificações da simulação da reação de isomerização de n-hexano utilizando o <i>software</i> ASPEN PLUS. ....	34
<b>Tabela 3.7</b> – Condições para realização da avaliação catalítica. ....	35
<b>Tabela 3.8</b> – Especificações da coluna cromatográfica. ....	35
<b>Tabela 3.9</b> – Condições empregadas no cromatógrafo. ....	36
<b>Tabela 3.10</b> – Vazões dos gases de alimentação do detector de ionização de chama. ..	36
<b>Tabela 3.11</b> – Etapa de alimentação de reagente com interrupção. ....	37
<b>Tabela 3.12</b> – Etapas para realização das análises de RTP.....	41

<b>Tabela 4.1</b> – Valores de pH no final da troca iônica com cátions amônio após 24 horas de agitação.....	42
<b>Tabela 4.2</b> – Propriedades texturais das zeólitas ZSM-5 e Beta.....	47
<b>Tabela 4.3</b> – Razão Si/Al teórica (fabricante) e real (EDS) das zeólitas ZSM-5 e Beta. ...	48
<b>Tabela 4.4</b> – Teor de alumínio presente nas zeólitas ZSM-5 e Beta utilizando a razão Si/Al determinada por EDS. ....	48
<b>Tabela 4.5</b> – Eficiência de troca de platina presente na zeólita ZSM-5 (11,5), (15,0), (25,0), (40,0) e (140,0). ....	49
<b>Tabela 4.6</b> – Tamanho das partículas metálicas obtido pela microscopia eletrônica de transmissão. ....	53
<b>Tabela 4.7</b> – Seletividade para isômeros do n-hexano obtidos da reação de isomerização do n-hexano catalisada por Pt/H-Beta e Pt/H-ZSM-5. ....	59
<b>Tabela 4.8</b> – Atividades iniciais e finais das avaliações catalíticas realizadas.....	60
<b>Tabela 4.9</b> – Estabilidade catalítica dos catalisadores utilizados. ....	60
<b>Tabela 4.10</b> – Atividade inicial e final e estabilidade do catalisador Pt/H-ZSM-5 (25,0) após 22,5 horas de reação. ....	61
<b>Tabela 4.11</b> – Seletividade para isômeros do n-hexano obtidos da reação de isomerização do n-hexano catalisada pelo sistema bicatalítico.....	61
<b>Tabela A.1</b> – Especificações para preparação da solução de 1 mol/L de NH <sub>4</sub> Cl para realização da troca iônica amoniacal com diferentes massas de zeólitas.....	73
<b>Tabela B.1</b> – Especificações para preparação de 100 mL de solução estoque de platina..	74
<b>Tabela B.2</b> – Determinação do teor de alumínio na zeólita ZSM-5 para cada razão Si/Al.....	75
<b>Tabela B.3</b> – Volume de água e solução estoque de platina para troca iônica de 120 μmoles do metal. ....	76
<b>Tabela I.1</b> – Tempo de retenção dos produtos de isomerização do n-hexano.....	78
<b>Tabela I.2</b> – Tempo de retenção dos produtos de isomerização do n-hexano determinados experimentalmente. ....	78
<b>Tabela III.1</b> – Reposta molar relativa para o n-hexano e seus isômeros.....	80

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> – Desenho esquemático da rede de uma estrutura zeolítica.....	3
<b>Figura 2.2</b> – Unidades de construção de algumas zeólitas com seus respectivos sistemas de canais e dimensões de poros .....	4
<b>Figura 2.3</b> – Tipos de seletividade.....	5
<b>Figura 2.4</b> – Agrupamento de lâminas da organização de tetraedros na formação da estrutura zeolítica ZSM-5 .....	8
<b>Figura 2.5</b> – Sistema de canais da zeólita ZSM-5: (a) visão lateral dos canais retilíneos e (b) visão lateral dos canais sinuosos .....	8
<b>Figura 2.6</b> – Levantamento do número de publicações sobre hidroisomerização.....	18
<b>Figura 2.7</b> – Esquema simplificado da isomerização de alcanos lineares sobre catalisadores bifuncionais.....	19
<b>Figura 2.8</b> – Esquema do mecanismo bifuncional para isomerização de alcanos lineares .	19
<b>Figura 2.9</b> – Mecanismo da formação do 3-metilpentano a partir da isomerização do n-hexano.....	20
<b>Figura 2.10</b> – Ilustração da adsorção e dessorção do n-hexano e seus isômeros na zeólita ZSM-5.....	24
<b>Figura 3.1</b> – Esquema representativo para realização da troca iônica com cátions amônio, filtração a vácuo alimentada por sistema de gotejamento e secagem da zeólitas ZSM-5 e BEA.....	27
<b>Figura 3.2</b> – Representação gráfica do processo de calcinação.....	31
<b>Figura 3.3</b> – Representação gráfica do processo de ativação rápida. ....	32
<b>Figura 3.4</b> – Isomerização de n-hexano em um reator de equilíbrio termodinâmico utilizando o <i>software</i> ASPEN PLUS.....	33
<b>Figura 3.5</b> – Etapas para isomerização do n-hexano e seus respectivos índices antidetonantes [ ] e temperatura de ebulição {°C}. ....	33
<b>Figura 3.6</b> – Etapas para isomerização do n-hexano e seus respectivos índices antidetonantes [ ] e temperatura de ebulição {°C} .....	34
<b>Figura 3.7</b> – Esquema da linha para avaliação da isomerização do n-hexano .....	36
<b>Figura 3.8</b> – Esquema da programação utilizada para o controle da temperatura da coluna do cromatógrafo. ....	38
<b>Figura 4.1</b> – Difractogramas de raios X da zeólita ZSM-5: (a) Padrão da IZA, (b) (11,5), (c) (15,0), (d) (25,0), (e) (40,0) e (f) (140,0). ....	43

<b>Figura 4.2</b> – Difratoformas de raios X da zeólita Beta: (a) Padrão da IZA e (b) (9,0).	44
<b>Figura 4.3</b> – Análise do difratograma de raios X da zeólita ZSM-5 (40,0) utilizando o programa <i>Crystallographica Search-Math</i> .....	44
<b>Figura 4.4</b> – Microscopia eletrônica da varredura da zeólita ZSM-5: (a) (55,0), (b) (11,5), (c) (15,0), (d) (25,0), (e) (40,0) e (f) (140,0).....	45
<b>Figura 4.5</b> – Isotermas de fisissorção de N <sub>2</sub> da zeólita ZSM-5 com diferentes razões Si/Al.	46
<b>Figura 4.6</b> – Espectro de energia dispersiva da zeólita ZSM-5 (15,0).	47
<b>Figura 4.7</b> – Difratoformas de raios X das zeólitas H-ZSM-5: (a) (11,5) e (b) (140,0) e H-Beta: (c) (9,0) com platina suportada.	50
<b>Figura 4.8</b> – Perfis de RTP para o catalisador metálico, platina, suportada no catalisador ácido ZSM-5.....	51
<b>Figura 4.9</b> – Microscopia eletrônica de transmissão dos catalisadores: (a) Pt/H-HZSM-5 (11,5), (b) Pt/H-ZSM-5 (15,0), (c) Pt/H-ZSM-5 (25,0) e (d) Pt/H-ZSM-5 (40,0).	52
<b>Figura 4.10</b> – Composição em função da temperatura da reação de isomerização de n-hexano no equilíbrio termodinâmico a 1 bar.	54
<b>Figura 4.11</b> – Composição em função da temperatura da reação de isomerização de n-hexano no equilíbrio termodinâmico a 30 bar.	54
<b>Figura 4.12</b> – Seletividade e número de octanas do produto da reação de isomerização do n-hexano no equilíbrio termodinâmico em função da temperatura a bar.	55
<b>Figura 4.13</b> – Conversão do n-hexano em função do tempo de reação utilizando as zeólitas ZSM-5 e Beta.	56
<b>Figura 4.14</b> – Atividade catalítica do n-hexano em função do tempo de reação utilizando as zeólitas ZSM-5 e Beta.	57
<b>Figura 4.15</b> – Seletividade dos catalisadores para obtenção dos isômeros do n-hexano.	59
<b>Figura 4.16</b> – Teste de estabilidade catalítica do catalisador Pt/H-ZSM-5 (25,0) utilizado na reação de isomerização do n-hexano.	61
<b>Figura C.1</b> – Imagem ilustrativa dos reatores utilizados no trabalho: (a) reator para calcinação, (b) reator para redução e reação e (c) reator para RTP.....	77
<b>Figura II.1</b> – Cromatograma da isomerização de n-hexano catalisada por Pt/H-ZSM-5 (15,0).....	79
<b>Figura IV.1</b> – Visualização dos sistema de canais da zeólita Beta ao longo dos planos: (a) [010], (b) [100] e (c) [001].....	82