


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

**ISOMERIZAÇÃO DO n-HEXANO SOBRE
CATALISADORES Pt-Ni SUPORTADOS NA ZEÓLITA
H-BEA NANOCRISTALINA**

Patrícia Moreira Lima

SÃO CARLOS-SP
2008



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

**ISOMERIZAÇÃO DO n-HEXANO SOBRE
CATALISADORES Pt-Ni SUPORTADOS NA ZEÓLITA
H-BEA NANOCRISTALINA**

Patrícia Moreira Lima

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, na área de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

SÃO CARLOS-SP

2008

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

L732in

Lima, Patrícia Moreira.

Isomerização do N-hexano sobre catalisadores Pt-Ni suportados na zeólita H-BEA nanocristalina / Patrícia Moreira Lima. -- São Carlos : UFSCar, 2008.
148 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2008.

1. Isomerização. 2. N - hexano. 3. Zeólita beta. 4. Nanocristais. 5. Catalisadores bimetálicos. I. Título.

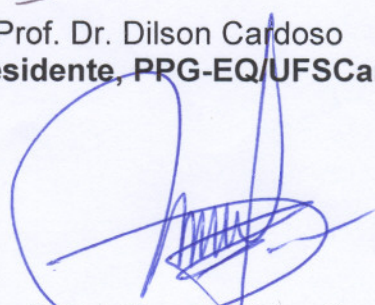
CDD: 661 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **PATRÍCIA MOREIRA LIMA**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 11 DE NOVEMBRO DE 2008.

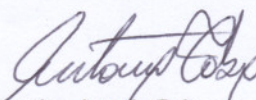
BANCA EXAMINADORA:



Prof. Dr. Dilson Cardoso
Presidente, PPG-EQ/UFSCar



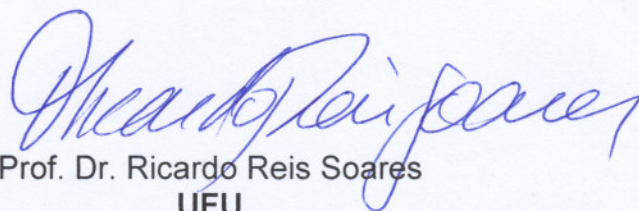
Prof.^a. Dr.^a. Teresita Garetto
INCAPE/Argentina



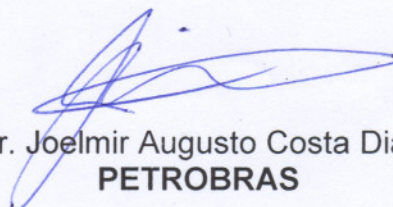
Prof. Dr. Antonio José Gómez Cobo
UNICAMP



Prof. Dr. Ernesto Antonio Urquieta-Gonzalez
PPG-EQ/UFSCar



Prof. Dr. Ricardo Reis Soares
UFU



Dr. Joelmir Augusto Costa Dias
PETROBRAS

Agradeço a Deus que com Sua Luz Divina me guiou nos momentos mais difíceis, me dando forças para superar todas as dificuldades e para alcançar mais essa Conquista!

“A ciência humana de maneira nenhuma nega a existência de **Deus**. Quando considero quantas e quão maravilhosas coisas o homem compreende, pesquisa e consegue realizar, então reconheço claramente que o espírito humano é obra de **Deus**, e a mais notável”.

(Galileu Galilei)

Aos meus pais **Djalma e Maria;**

A vocês, meus queridos pais, dedico esta minha Conquista por todo Amor, Carinho e Dedicção com que vocês me educaram.

Obrigada pelo apoio e pelos ensinamentos que me ajudaram nos momentos mais difíceis. Ainda me lembro quando sai de casa para iniciar minha longa jornada...

Durante todos esses anos distante e apesar de toda saudade, vocês sempre me apoiaram em todas minhas decisões, e graças a vocês eu cheguei onde estou!

A vocês, meu eterno Amor e minha eterna Gratidão!

“Os nossos pais amam-nos porque somos seus filhos, é um fato inalterável. Nos momentos de sucesso, isso pode parecer irrelevante, mas nas ocasiões de fracasso, oferecem um consolo e uma segurança que não se encontram em qualquer lugar”.

(Bertrand Russell)

Aos meus irmãos Paulo e Marcos pelo apoio, carinho e amizade.

“Os momentos mais felizes da minha vida foram aqueles, poucos, que pude passar em minha casa, com minha família”.

(Thomas Jefferson)

**“Aprender é a única coisa que a mente
nunca se cansa, nunca tem medo e nunca
se arrepende”.**

(Leonardo da Vinci)

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador professor **Dr. Dilson Cardoso** pela paciência em transmitir todos seus conhecimentos e por sua orientação segura que me encorajou em muitos momentos difíceis. Obrigada principalmente pela confiança depositada em mim e por sua generosidade.

Ao professor **Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.** (UFC) pela oportunidade dada para que eu pudesse realizar as medidas de difusividade no laboratório do grupo GPSA em Fortaleza, e por sua importante contribuição na discussão desses resultados.

Ao **Dr. Armin Feldhoff** e ao professor **Dr. Juergen Caro** da Universidade de Leibniz na Alemanha, pelas micrografias de MEV e MET em alta-resolução.

À professora **Dra. Teresita Garetto** (INCAPE) pelo apoio dado para realização das medidas de Quimissorção de Hidrogênio no Laboratório de Catálise em Santa Fé, Argentina, e por toda sua ajuda na discussão dos resultados. Agradeço principalmente pela hospedagem e pela calorosa recepção.

Ao Engenheiro **Carlos Alberto Monteiro** (CENPES/PETROBRAS) pelas análises de IV com adsorção de piridina e pelas análises de RMN.

Ao professor **Dr. Ricardo Reis Soares** (UFU) pelas sugestões e pela contribuição dada ao trabalho.

À Dra. **Maura Hebling Jordão** (Rhodia) pela contribuição dada ao trabalho no Exame de Qualificação.

Ao professor **Dr. Ernesto Urquieta González** (UFSCar) pelas sugestões e pela contribuição dada ao trabalho durante todo o desenvolvimento deste.

Aos técnicos **Rômulo, Oscar, Espanhol** (DEQ-UFSCAR) pela colaboração e auxílio técnico no decorrer deste trabalho e ao técnico **Ademir** (DQ-UFSCar) pela confecção dos reatores.

À todos os colegas do LabCat pela amizade e companheirismo, mesmo aqueles que estão longe mas que sempre serão lembrados, em especial: **Lílian, Renata Uema, Paulo, Demian, Letícia, Kátia, Karol, Miriam, Vanessa, Janete, Cássia, Natália, Adriana e Alexandre.**

Aos colegas de outros laboratórios do DEQ com os quais compartilhei muitos momentos bons durante esses anos, em especial: **Leonardo, Dasciana, Ana Maria, Néstor e César.**

À **Letícia** e ao **Leandro** pela contribuição dada na correção da Tese.

À **Miriam** por toda sua ajuda nos momentos que precisei e por toda sua generosidade.

À todos os professores e funcionários do DEQ que de forma direta ou indireta me auxiliaram no desenvolvimento desse trabalho.

Ao Laboratório de Catálise da UFSCar (LabCat), no qual tive a oportunidade de trabalhar e me dedicar integralmente para realização desse trabalho.

Ao CNPq pelo auxílio financeiro dado a esta pesquisa.

BREVE CURRÍCULO DA AUTORA

Patrícia Moreira Lima nasceu na cidade de Goiânia, estado de Goiás em 01 de março de 1977.

Em 1995 ingressou no curso de Engenharia Química na Universidade Federal de Uberlândia (UFU). Durante o quarto ano do curso, realizou um trabalho de iniciação científica com bolsa PIBIC/CNPq na área de Sistemas Particulados intitulado: “*Estudo Comparativo de Formulações de Fertilizantes NPK na Qualidade de Sementes de Milho Recobertas em Leito de Jorro*”, sob a orientação do prof. Dr. José Romário Limaverde. No último ano de curso, participou de um programa de intercâmbio entre a UFU e o Instituto Nacional de Ciências Aplicadas (INSA) na cidade de Lyon na França, por um período de um ano. Nesse período na França, realizou um estágio de seis meses em uma usina siderúrgica.

Em Dezembro de 2001 concluiu o curso de graduação obtendo o título de Engenheira Química.

Em Agosto de 2002, ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química na Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), área de Sistemas Particulados, sob a orientação do professor Prof. Dr. Ronaldo Guimarães Corrêa e co-orientação do prof. Dr. José Teixeira Freire. Em Agosto de 2004, defendeu sua Dissertação de Mestrado, obtendo título de Mestre em Engenharia Química com o trabalho intitulado: “*Análise da Fluidodinâmica e Transferência de Calor em Leito de Jorro com Alimentação Contínua*”.

Em Setembro de 2004, iniciou o curso de doutorado na mesma universidade, na área de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise sob a orientação do prof. Dr. Dilson Cardoso. Em novembro de 2008, a autora foi submetida ao exame de Defesa de Tese de Doutorado para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química com o trabalho intitulado: “*Isomerização do n-hexano sobre catalisadores Pt-Ni suportados na zeólita H-BEA nanocristalina*”. Os membros da banca examinadora aprovaram a autora por unanimidade com conceito “A”.

PUBLICAÇÕES DECORRENTES DO TRABALHO

• Artigos Completos Publicados em Periódicos

1. LIMA, P. M.; GONÇALVES, C. V.; CAVALCANTE Jr., C.L.; CARDOSO, D. *Sorption kinetics of linear paraffins in zeolite BEA nanocrystals*. Microporous and Mesoporous Materials, in Press, 2008.
2. LIMA, P. M.; CAVALCANTE Jr., C.L.; GARETTO, T.; CARDOSO, D. *Isomerization of the n-hexane over Pt-Ni catalysts supported on nanocrystalline HBEA zeolite*. (Em andamento).

• Publicação em Congresso Internacional

1. LIMA, P. M.; CARDOSO, D. *Isomerization of n-hexane over Pt-Ni catalysts supported on HBEA zeolite*. In: 14th Congresso Internacional de Catálise, 2008, Seoul, Korea.
2. LIMA, P. M.; BARSÍ, F.; CAVALCANTE Jr., C.L.; CARDOSO, D. *Isomerização de n-parafinas sobre Pt-Ni suportados na Zeólita Beta nanocristalina*. In: XXI Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 2008, Málaga-Espanha.
3. LIMA, P. M.; GONÇALVES, C. V.; CAVALCANTE Jr., C.L.; CARDOSO, D. *Difusão de hidrocarbonetos lineares na zeólita Beta pelo método ZLC*. In: XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 2006, Gramado-RS.

• Publicação em Congressos Nacionais

1. LIMA, P. M.; CAVALCANTE Jr., C.L.; CARDOSO, D. *Isomerização de n-Parafinas Sobre Pt-Ni Suportados Na Zeólita Beta Nanocristalina*. In: VIII Encontro Regional de Catálise, 2008, Campinas-SP.

2. LIMA, P. M.; CARDOSO, D. *Isomerização do n-hexano sobre catalisadores Pt-Ni suportados na zeólita H-BEA*. In: 14º Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de Galinhas-PE.

3. LIMA, P. M.; CAVALCANTE Jr., C.L.; CARDOSO, D. *Determinação da Difusividade de Alcanos Lineares em Cristais da Zeólita Beta*. In: VII Encontro Regional de Catálise, 2006, Lorena-SP.

4. LIMA, P. M.; GONÇALVES, C. V.; TORRES, A. E.; AZEVEDO D. C.; CAVALCANTE Jr. C. L.; CARDOSO, D. *Difusão de hidrocarbonetos lineares na zeólita Beta pelo método ZLC*. In: 6th Encontro Brasileiro de Adsorção, 2006, Maringá-PR.

RESUMO

Esse trabalho teve como objetivo investigar os principais fatores que auxiliam na alta atividade da zeólita Beta (H-BEA) comparada com outras estruturas zeolíticas, usando como critério a reação de isomerização do n-hexano.

Com esse objetivo, neste trabalho foram preparados catalisadores monometálicos de Ni e Pt e bimetálicos Pt-Ni, suportados na zeólita Beta comercial obtida com uma razão Si/Al global igual a 9,0. Para comparação, foram preparados catalisadores Pt-Ni suportados na zeólita HUSY com razão Si/Al de rede igual a 11,0. O método utilizado para a dispersão dos metais na zeólita foi a troca iônica competitiva, utilizando como materiais precursores os amin complexos: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ e $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Os catalisadores foram preparados com diferentes teores molares de metal total: 80, 130, 180 e 230 μmol metal/ g_{cat} .

Após o processo de troca iônica, os materiais foram calcinados a 500 °C sob fluxo de ar comprimido e reduzidos pelo método designado como 'ativação rápida', no qual uma alta velocidade de aquecimento e um alto fluxo de hidrogênio são aplicados. As zeólitas foram caracterizadas pelas técnicas de DRX, ^{29}Si MAS-RMN, ^{27}Al MAS-RMN, HRMEV, HRMET, ZLC e IV com adsorção de piridina. Os materiais calcinados contendo os metais suportados, foram caracterizados pelas técnicas de RTP, HRMET e Quimissorção de H_2 , e avaliados na isomerização do n-hexano na temperatura de 230 °C.

A zeólita Beta utilizada ($\text{Si}/\text{Al}_{\text{global}} = 9,0$) consiste de agregados de nanocristais (20-30 nm), determinados pela técnica de HRMET. Este resultado está bem próximo do diâmetro médio dos cristalitos obtido por DRX, que foi 14 nm. A influência da dimensão dos cristais na velocidade de dessorção de parafinas lineares foi observada pelo método ZLC. A taxa de dessorção obtida com a zeólita H-BEA foi bem maior quando comparada com a obtida para zeólita H-USY, que possui cristais maiores (800 nm). A análise de acidez pela adsorção de piridina na região do IV, mostrou que a zeólita H-BEA apresenta menor quantidade de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis que a zeólita H-USY, contudo esses sítios são mais fortes.

Os catalisadores Pt-Ni/HBEA mostraram atividade muito superior que os catalisadores Pt-Ni/HUSY. Este comportamento está relacionado aos cristalitos bem

menores da zeólita Beta, os quais aumentam a difusão das moléculas. Além disso, os cristalitos muito pequenos da Beta proporcionam um maior grau de redução dos cátions e de dispersão dos metais nos catalisadores Pt-Ni/H-BEA, o que foi observado através das técnicas de RTP e Quimissorção de H₂, respectivamente. Entre os catalisadores bimétálicos, com diferentes proporções de Pt e Ni, a maior atividade foi observada com o catalisador contendo 60 % de Pt e 40% de Ni. Este resultado é muito interessante devido à redução de custos em relação ao catalisador monometálico de platina.

ABSTRACT

This work had as a goal to investigate the main factors that explain the highest activity of zeolite Beta in relation to the other zeolitic structures, using the n-hexane isomerization as a criterion.

With this goal, in this work monometallic catalysts of Pt and Ni, and bimetallic catalysts Pt-Ni were prepared using the commercial zeolite Beta with Si/Al global ratio equal to 9,0. For comparison, catalysts Pt-Ni supported on zeolite H-USY with Si/Al framework ratio equal to 11,0 were prepared. The method utilized to disperse the metals in the zeolite was the competitive ion exchange, using as precursors the amin complexes: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ and $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. The catalysts were prepared with different molar contents of metal: 80, 130, 180 and 230 $\mu\text{mol metal/ g}_{\text{cat}}$.

After the ion exchange, the materials were calcined at 500 °C under air flow and reduced by the method designated as 'rapid activation', in which a high rate heating and a high hydrogen flow are applied. The zeolites were characterized by XRD, ^{29}Si MAS-NMR, ^{27}Al MAS-NMR, HRSEM, HRTEM, ZLC and IR with adsorption of pyridine. The samples containing the metals were characterized by TPR, HRTEM and Hydrogen Chemisorption, and evaluated in n-hexane isomerization at 230 °C.

The zeolite Beta used ($\text{Si}/\text{Al}_{\text{global}} = 9,0$) consists of nanosized crystallites (20-30 nm) aggregates, determined by HRTEM analysis. This result is too close to the average diameter of the crystallites obtained by XRD that was 14 nm. The influence of zeolite crystallites size in the desorption rates of n-paraffins was observed by ZLC method. The desorption curves obtained from zeolite Beta were well faster when compared to the ones obtained from zeolite USY (800 nm). The acidity analysis by IR with adsorption of pyridine showed that zeolite H-BEA presents lower quantity of Brønsted acid sites than zeolite H-USY, however these sites are stronger.

Pt-Ni/HBEA catalysts showed much higher activity than Pt-Ni/HUSY ones. This behavior can be related to the much smaller crystallites of zeolite Beta, which increases the diffusion of molecules. Besides this, the very small crystallites of zeolite Beta increase the reduction of the metallic cations and the metals dispersion in the Pt-Ni/HBEA catalysts, what was observed by the TPR and Hydrogen Chemisorption techniques, respectively. Among the bimetallic samples with different Pt and Ni

proportions, the higher activity was observed with the catalyst containing 60 % of Pt and 40 % of Ni. This result is very interesting due the costs reduction in relation to the platinum monometallic catalyst.

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| Breve Currículo da Autora..... | i |
| Publicações Decorrentes do Trabalho..... | ii |
| Resumo..... | iv |
| Abstract..... | vi |
| Sumário..... | viii |
| Nomenclatura..... | xi |
| | |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| | |
| <i>CAPÍTULO II</i> | |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 5 |
| 2.1. <u>Zeólitas</u> | 5 |
| 2.1.1. Conceitos Gerais..... | 5 |
| 2.1.2. Estrutura da Zeólita Beta..... | 6 |
| 2.2. <u>Difusão em Sólidos Porosos</u> | 8 |
| 2.3. <u>Métodos Experimentais de Medidas de Difusividade</u> | 12 |
| 2.4. <u>Mecanismo Bifuncional de Isomerização</u> | 13 |
| 2.5. <u>Isomerização de Alcanos com Catalisadores Bifuncionais</u> | 19 |
| | |
| <i>CAPÍTULO III</i> | |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS..... | 27 |
| 3.1. <u>Preparação dos Catalisadores</u> | 27 |
| 3.1.1. Troca iônica da zeólita Beta com cátions amônio..... | 27 |
| 3.1.2. Obtenção dos complexos de níquel e platina..... | 29 |
| 3.1.3. Troca iônica dos metais com a zeólita Beta..... | 30 |
| 3.1.4. Processo de Calcinação: obtenção dos sítios ácidos..... | 33 |
| 3.1.5. Processo de Ativação: obtenção dos sítios metálicos..... | 35 |
| 3.2. <u>Caracterização da Zeólita Beta</u> | 36 |
| 3.2.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ²⁹ Si e ²⁷ Al..... | 36 |
| 3.2.2. Difração de Raios X (DRX)..... | 37 |

| | |
|---|-----------|
| 3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 38 |
| 3.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta-Resolução..... | 39 |
| 3.2.5. Fissorção de Nitrogênio – Análise Textural..... | 39 |
| 3.2.6. Método Cromatográfico da Coluna de Comprimento Zero (ZLC) | 40 |
| 3.2.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Adsorção de Piridina..... | 43 |
| 3.3. <u>Caracterização dos Catalisadores Suportados</u> | 45 |
| 3.3.1. Redução a Temperatura Programada (RTP)..... | 45 |
| 3.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)..... | 46 |
| 3.3.3. Quimissorção de Hidrogênio..... | 47 |
| 3.4. <u>Avaliação Catalítica</u> | 48 |
| 3.4.1. Condições empregadas..... | 49 |
| 3.4.2. Procedimento empregado..... | 50 |
| | |
| CAPÍTULO IV | |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 53 |
| 4.1. <u>Preparação dos Catalisadores</u> | 53 |
| 4.1.1. Troca iônica da zeólita Beta com cátions amônio..... | 53 |
| 4.1.2. Análise do teor de alumínio após a troca iônica..... | 54 |
| 4.1.3. Análise química de Ni e Pt após a troca iônica..... | 55 |
| 4.2. <u>Avaliação Catalítica</u> | 59 |
| 4.2.1. Efeito da temperatura e do tempo de ativação rápida | 60 |
| 4.2.2. Estudo do efeito de teor de Pt..... | 68 |
| 4.2.3. Estudo do efeito da razão Si/Al..... | 74 |
| 4.3. <u>Caracterização da Zeólita Beta</u> | 75 |
| 4.3.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ²⁹ Si e ²⁷ Al..... | 75 |
| 4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)..... | 76 |
| 4.3.3. Difração de Raios X(DRX)..... | 78 |
| 4.3.4. Microscopia Eletrônica em Alta-Resolução: Varredura e de Transmissão (HRMEV e HRTEM)..... | 79 |
| 4.3.5. Fissorção de Nitrogênio – Análise Textural..... | 81 |
| 4.3.6. Método Cromatográfico da Coluna de Comprimento Zero (ZLC) | 83 |
| 4.3.7. IV com Adsorção de Piridina..... | 90 |

| | |
|---|-----|
| 4.4. <u>Caracterização dos Catalisadores Suportados</u> | 97 |
| 4.4.1. Redução a Temperatura Programada (RTP)..... | 97 |
| 4.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)..... | 103 |
| 4.4.3. Quimissorção de Hidrogênio..... | 120 |
| 5. CONCLUSÕES | 124 |
| 6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 127 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 128 |
| ANEXOS | 135 |
| LISTA DE TABELAS | 140 |
| LISTA DE FIGURAS | 142 |

NOMENCLATURA

A₀ – Atividade no tempo zero, denominada nesse trabalho como atividade inicial

d – diâmetro do poro

D – diâmetro dos cristalitos

D_m – Dispersão metálica global

NH₄-BEA(9) – Zeólita Beta comercial na forma amoniacal com razão Si/Al global a 9,0

NH₄-BEA(19) – Zeólita Beta comercial na forma amoniacal com razão Si/Al global a 19,0

H-USY(11) – Zeólita Y comercial ultraestabilizada na forma protônica com Si/Al de rede igual 11,0

DRX – Difração de Raios X

EDX – Energia Dispersiva de Raios X

IV – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

IV-piridina – Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com adsorção de piridina

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

HRMEV – Microscopia Eletrônica de Varredura em Alta-Resolução

MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão

HRMET – Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta-Resolução

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RTP – Redução a Temperatura Programada

ZLC – Método Cromatográfico da Coluna de Comprimento Zero

RON – Número de Octanas ou Octanagem

FID – Detector de Ionização de Chama

1. INTRODUÇÃO

Diversas fontes de energia são utilizadas pelo homem visando o bem estar de toda a sociedade. Dentre essas fontes são objeto de grande interesse aquelas que derivam do petróleo. Essa especial atenção se deve ao envolvimento em uma série de processos que envolvem alta tecnologia e que se destacam economicamente.

No contexto atual, as questões ambientais vem sendo cada vez mais respeitadas, levando as fontes renováveis e alternativas de energia a conquistarem seu espaço. Entretanto, a otimização do uso dos combustíveis derivados do petróleo continua sendo desejável. Dessa forma, a obtenção de combustíveis de melhor qualidade e com maior potencial de aproveitamento têm impulsionado linhas de pesquisas e esforços industriais.

Essa crescente preocupação com o meio ambiente é responsável também pelas novas restrições antipoluentes para os combustíveis. Mudanças na legislação ambiental foram impostas por diversos países para redução dos problemas de poluição causados por diversos compostos. O uso de chumbo tetraetila, por exemplo, foi suspenso por ser altamente tóxico. Foi determinada ainda a redução de compostos aromáticos, em destaque o benzeno, empregados na gasolina para o aumento de sua octanagem. Essas mudanças têm motivado a comunidade científica no desenvolvimento de novos processos e na formulação de novos catalisadores para produção de combustíveis mais limpos.

Uma das alternativas para o aumento da octanagem da gasolina, que tem despertado grande interesse nas indústrias de refino do petróleo é o processo de isomerização de alcanos lineares. Esta reação visa transformar parafinas de cadeia linear, particularmente as de 5 a 7 átomos de carbono (C5-C7) que possuem baixa octanagem, provenientes da destilação, em parafinas de cadeia ramificada que apresentam alta octanagem.

A isomerização de *n*-parafinas C5 e C6 para produção de gasolina de alta octanagem é um processo bem estabelecido industrialmente, podendo ser citados vários processos comerciais, tais como os processos [1]: a) "ISAL" da Intevap/UOP b) "once-through", "Ipsorb" e "Hexorb" do IFP; c) "TIP" e "Permex" da UOP e d) "Hysomer" da Shell.

Com respeito à qualidade dos combustíveis, legislações ambientais estão dirigidas a reduzir o conteúdo de enxofre e aromáticos na gasolina e diesel. Uma rota atualmente em desenvolvimento é o uso de catalisadores de isomerização na produção de gasolina de baixo teor de enxofre. Esta rota surge do fato de que diversos países, inclusive o Brasil, estão reformulando sua gasolina, introduzindo especificações de menor teor de enxofre e por vezes menor teor de olefinas e aromáticos, visando à redução dos níveis de emissões (Tabela 1.1) [1].

Tabela 1.1. Especificações da gasolina reformulada em diversos países.

| País | Enxofre (ppm) | Aromáticos (% vol) | Benzeno (%vol) | Olefinas (%vol) | Previsão (a) |
|-----------------------|--------------------------|-------------------------------|---------------------------|----------------------------|-------------------------|
| Brasil | 1300 (b) 50 (c) | 40 | | 25 | Atual 2009 |
| Europa (d) | 50 10 | 35 35 | 1 1 | 18 14 | Atual 2009 |
| Japão | 50 | | | | Atual |

Notas: a= previsão de entrada no mercado; b=gasolina tipo C Comum (portaria ANP nº 309 12/01), c= proposta ANP – Fase 5; d= baseado na norma EU-15.

Os catalisadores utilizados nos processos de isomerização são chamados bifuncionais, pois contêm um sítio desidrogenante (metais como Pt, Pd, Ni ou combinações desses elementos) sobre um suporte com propriedades ácidas, em geral zeólitas, sílica-aluminas ou aluminas modificadas com halogenetos (sendo o mais comum o cloreto).

Os catalisadores mais utilizados pelas indústrias de refino do petróleo são preparados à base de platina suportada em alumina clorada. Atualmente, estes suportes vêm sendo substituídos por zeólitas, pois estas são mais resistentes à desativação por impurezas presentes na carga (como água e enxofre), não apresentam problemas de corrosão devido à perda de halogênios e/ou à necessidade de adição contínua de cloretos para manter a atividade do catalisador [2]. Além disso, as zeólitas comparadas aos suportes de aluminas ou sílica-alumina amorfos apresentam uma maior densidade de sítios ácidos e maior concentração de

reagentes em volta dos sítios ativos devido à condensação capilar nos poros da zeólita [3].

Os catalisadores mais empregados comercialmente no processo de isomerização de alcanos C5-C6 são os formados por Pt/HMOR, devido à elevada força ácida de seus sítios [4]. Porém, esses catalisadores apresentam menor atividade que os catalisadores formados por Pt/HY [5], devido à rápida desativação ocasionada pelo sistema unidimensional de poros da zeólita Mordenita, enquanto a zeólita Y apresenta menor limitação difusional através de seu sistema de poros tridimensional. Dessa forma, diversos trabalhos têm-se dedicado ao estudo da isomerização de alcanos utilizando catalisadores Pt/HY [5-7].

A platina (Pt) que atua como sítio hidrogenante/desidrogenante é o metal mais estudado nesse tipo de reação, pois confere ao catalisador alta atividade e estabilidade durante várias horas de reação. Contudo, esse metal apresenta um alto valor econômico, sendo de grande interesse obter um catalisador de custo mais baixo que possua propriedades iguais ou superiores às da platina.

Trabalhos realizados nesse Laboratório estudando sistemas bimetálicos Pt-Ni na zeólita Faujasita mostraram que os catalisadores contendo apenas níquel (Ni), apresentaram baixa atividade, desativando nos primeiros minutos de reação. Porém com adição de platina (Pt) observou-se um aumento significativo na atividade e na estabilidade desses catalisadores. Além disso, em uma determinada proporção de Ni e Pt a atividade do sistema bimetálico foi maior que a do sistema monometálico de Pt [8-10].

Por outro lado, trabalhos recentes revelam que o catalisador Pt/H-BEA apresenta atividade bem superior em relação aos catalisadores Pt/H-FAU na isomerização do n-hexano e do n-heptano, além de alta seletividade aos isômeros bi-ramificados [11-13], sendo que esses autores apenas sugerem que esse comportamento está relacionado à elevada força ácida dos seus sítios da Beta.

Neste contexto, muitos trabalhos mostram a alta potencialidade da zeólita Beta, mas poucas informações são dadas em relação aos fatores que auxiliam na alta atividade dessa zeólita. Além disso, com interesse em se obter catalisadores mais ativos e seletivos com menor custo, este trabalho tem como objetivo principal:

- identificar os motivos pelos quais a zeólita Beta tem se mostrado mais ativa que outras estruturas zeolíticas, usando como critério a isomerização do n-hexano,

Com esse objetivo, foram realizadas as seguintes etapas:

- preparação de catalisadores bifuncionais e bimetálicos, contendo Pt e Ni suportados na zeólita Beta (Pt-Ni/HBEA);
- identificação das propriedades da zeólita Beta e dos catalisadores bimetálicos Pt-Ni/HBEA através de diversas técnicas de caracterização buscando informações (difusividade, grau de redução, grau de dispersão, quantidade e força dos sítios ácidos) que auxiliam na compreensão de suas propriedades catalíticas;
- avaliação do desempenho desses catalisadores na isomerização do n-hexano, no que se refere à atividade e seletividade aos compostos bi-ramificados.

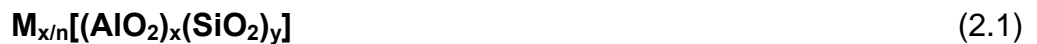
CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

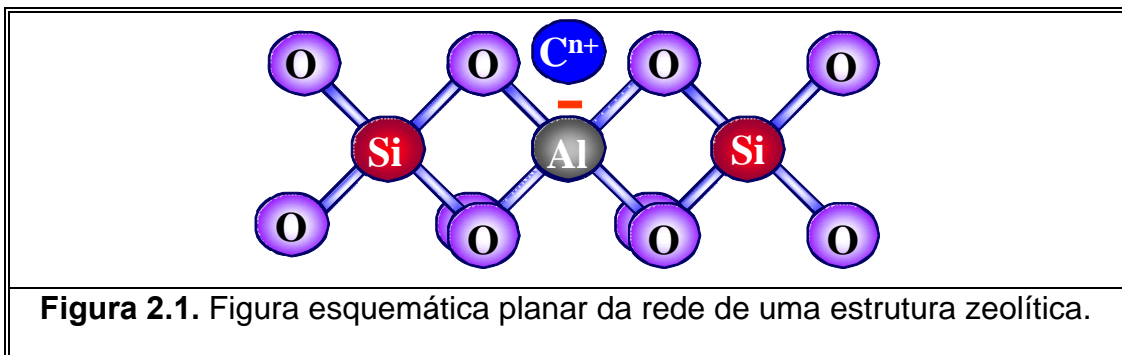
2.1. Zeólitas

2.1.1. Conceitos Gerais

Os sólidos microporosos formados por alumino-silicatos também denominados zeólitas, são materiais cristalinos formados por uma rede tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio. Os átomos de Al ou Si ocupam o centro do tetraedro e os átomos de oxigênio os vértices [14], como mostrado na Figura 2.1. A fórmula estrutural de uma zeólita baseia-se na unidade de cela unitária, a menor unidade da estrutura, cuja fórmula química global é:



onde M é um cátion de valência n; x e y o número de tetraedros de Al e Si, respectivamente, cuja soma indica o número total de tetraedros por cela unitária.



As principais propriedades das zeólitas são [14-15]:

- estrutura microporosa, formando uma estrutura de canais e cavidades com dimensões de poros uniformes, conferindo a esses materiais a propriedade de seletividade de forma;

- capacidade de troca iônica, devido à mobilidade dos cátions de compensação;
- acidez interna e alta estabilidade térmica.

Essas propriedades são responsáveis por diversas aplicações, como purificação e secagem de gases industriais e líquidos, refino de petróleo (reações de craqueamento e hidrocrackeamento), petroquímica (reações de alquilação de aromáticos e isomerização de xilenos), detergentes (retirada de Mg de águas duras) e tratamento de efluentes nucleares.

As zeólitas podem ser classificadas de acordo com a dimensão cristalográfica principal dos poros, a qual é determinada pelo número de átomos de oxigênio (ou de tetraedros de Si ou Al) que formam o anel de acesso aos poros. A Tabela 2.1 mostra alguns exemplos:

Tabela 2.1. Classificação das zeólitas quanto à dimensão dos poros e número de átomos de oxigênio.

| Zeólitas | Dimensão do poro d (nm) | Átomos de oxigênio no anel | Exemplos |
|-----------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| Microporo extragrande | $d > 0,9$ | > 12 | MCM-9, VPI-5, MCM-41 |
| Microporo grande | $0,6 < d < 0,9$ | 12 | MOR, FAU, BEA, |
| Microporo médio | $0,5 < d < 0,6$ | 10 | ZSM-5, ZSM-11 |
| Microporo pequeno | $0,3 < d < 0,5$ | 8 | Erionita, A |

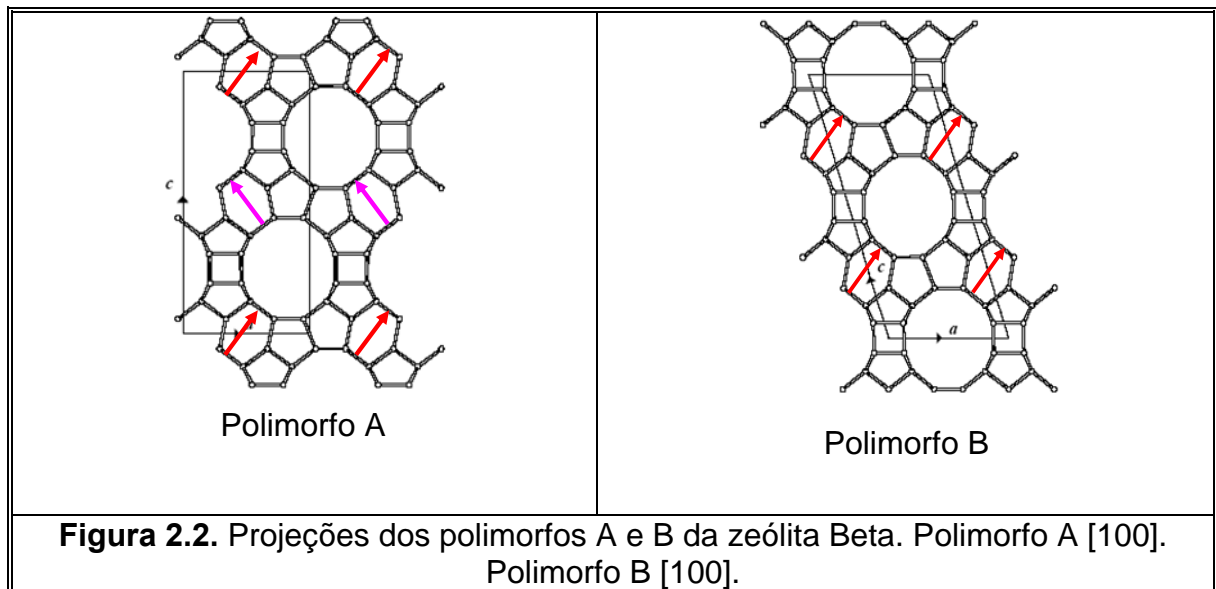
2.1.2. Estrutura da Zeólita Beta

A primeira zeólita Beta foi sintetizada em 1967, por Wadlinger et al. [16], sendo utilizado um direcionador orgânico (TEAOH- hidróxido de tetraetilamônio). Sua estrutura só foi determinada em 1988 por Treacy e Newsam [17], devido a sua complexidade.

A estrutura da zeólita Beta consiste do intercrescimento desordenado de duas estruturas distintas, denominadas de polimorfos A e B. O polimorfo A

representa uma seqüência de empilhamento direita (D), ou esquerda (E), constituído por dois enantiomorfos com simetria tetragonal. O polimorfo B tem uma seqüência de empilhamento alternado (DEDEDE).

As estruturas destes polimorfos estão representadas na Figura 2.2. Eles possuem sistemas tridimensionais de canais, com poros delimitados por anéis de 12 tetraedros. Os canais nas direções do plano [010] e [100] são retos e ortogonais com abertura dos poros de 0,73x0,67 nm. Já os canais na direção do plano [001] são tortuosos com abertura dos poros de 0,56x0,56 nm, como mostrado na Figura 2.3.



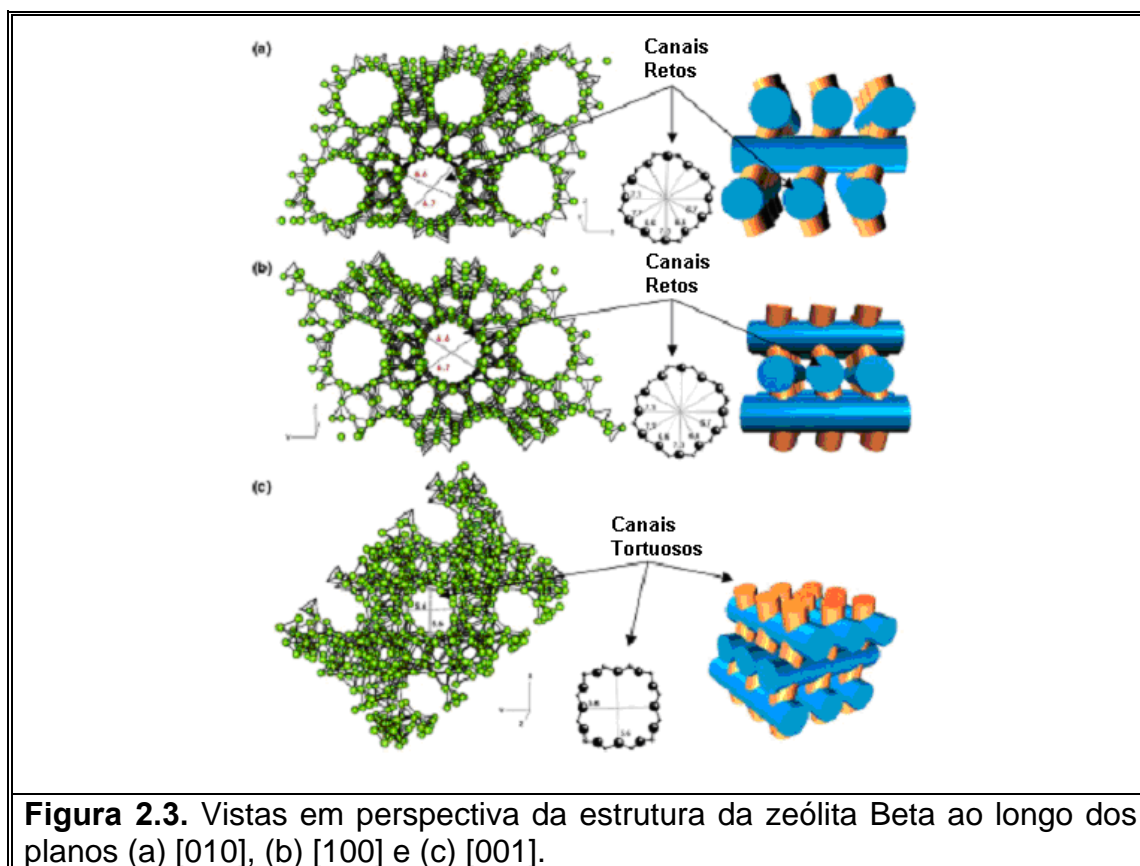
O intercrescimento facilita o aparecimento de falhas de empilhamento, resultantes do deslocamento das camadas no plano [001] que, entretanto, não diminuem a capacidade de adsorção dessa zeólita, ou seja, não ocorre bloqueio ou diminuição do tamanho dos poros, uma vez que estes são interconectados; existe apenas uma alteração em sua tortuosidade.

A zeólita Beta cristalina apresenta uma cela unitária constituída por 64 tetraedros, cuja fórmula típica é:



onde $0,1 < n < 7$.

A zeólita Beta é um catalisador importante devido à sua grande estabilidade térmica e hidrotérmica, estabilidade ao tratamento ácido, elevada força ácida e particular hidrofobicidade [18].

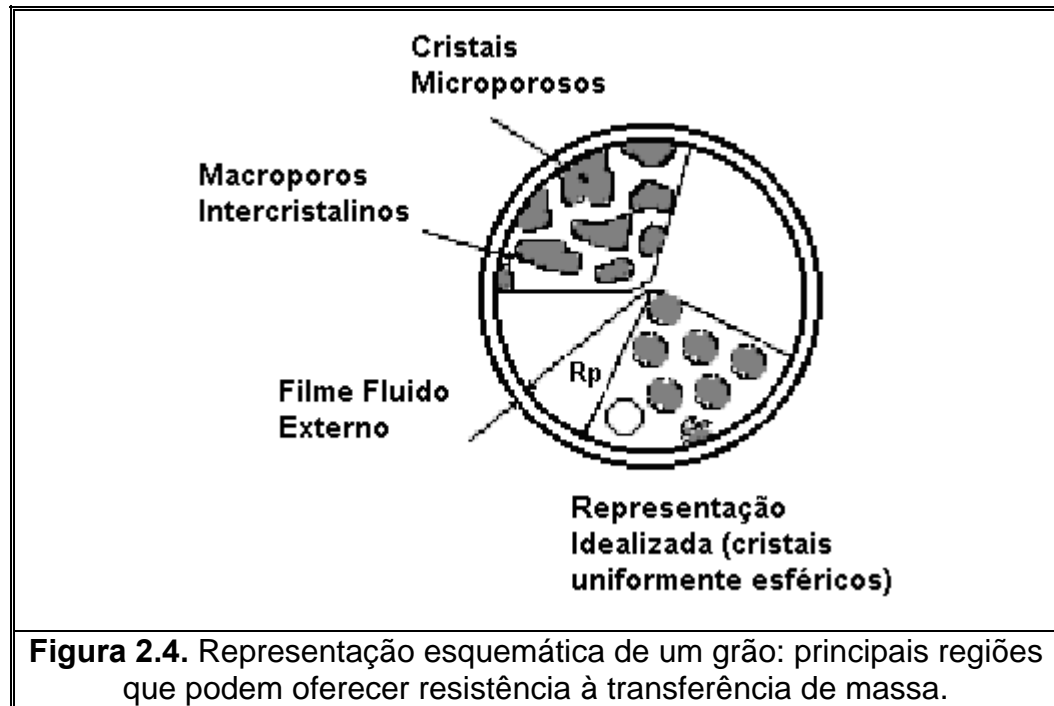


2.2. Difusão em Sólidos Porosos

Dentre os aspectos essenciais ao verdadeiro entendimento dos processos em meios porosos estão os aspectos fenomenológicos, que dizem respeito aos mecanismos de transporte e interações físico-químicas que ocorrem em nível de poro. No que se refere aos mecanismos de transporte em cinética de adsorção, quando se deseja projetar um processo catalítico ou de separação, utilizando zeólitas, é essencial a compreensão das resistências à transferência de massa envolvidas no processo como um todo, desde a transferência de massa na fase fluida externa até a difusão nas regiões microporosas dos cristais [19].

No caso em que se tem a acomodação dos cristais sob a forma de grãos, tem-se um maior número de resistências à transferência de massa do que

nos cristais isolados. O estudo destas resistências pode ser realizado considerando um conjunto de resistências em série, associadas a cada região, ilustradas pela Figura 2.4:



- resistência no filme fluido externo à partícula,
- resistência à difusão intercrystalina (macroporo),
- resistência à difusão intracrystalina (microporo),
- e ainda podendo considerar uma resistência em torno dos próprios cristais, conhecida como “barreira de superfície” [20].

No caso particular de catalisadores, a resistência à transferência de massa constitui um fator crítico para os processos de conversão catalítica, visto que os melhores catalisadores são aqueles cujos sítios ativos são mais acessíveis. Deste modo, uma devida compreensão das dificuldades quanto à acessibilidade, avaliada pela taxa de difusão de moléculas típicas do processo nestes materiais, pode estimar a eficiência do processo.

2.2.1. Resistências difusionais internas

De acordo com a Union of Pure & Applied Chemistry (IUPAC), a classificação de poros quanto ao diâmetro é feita em três diferentes categorias:

- Microporos: diâmetros < 20 nm
- Mesoporos: 20 < diâmetros < 50 nm
- Macroporos: diâmetros > 50 nm

Não obstante, esta classificação da IUPAC é um tanto arbitrária, visto que as denominações microporo, mesoporo ou macroporo irão depender de fato da relação direta do tamanho destes poros com o tamanho das moléculas neles adsorvidas. Além disso, a partir da relação tamanho de poro/ tamanho da molécula o critério para denominação estará baseado na diferença dos tipos de forças que controlam o comportamento da adsorção [20].

Diferentes mecanismos difusivos podem controlar o transporte nestas distintas regiões. Desta maneira, tem-se que microporo será aquele que não tiver seu diâmetro muito maior que o diâmetro molecular, onde as forças de superfícies são dominantes e a molécula está atraída pelo campo de força exercido pelas paredes do poro, constituindo assim uma fase.

Mesoporo será a denominação para o poro cujas paredes já não exercem tanta influência sobre as moléculas, mas cujo diâmetro não seja maior que o livre caminho médio destas. Na região de mesoporo, o mecanismo de difusão denominado Knudsen, no qual a frequência de colisões das moléculas com as paredes é maior do que as colisões entre as próprias moléculas é o mais significativo. Pode haver também significantes contribuições de difusão superficial e efeitos de capilaridade.

Finalmente o macroporo é aquele que possui o diâmetro muito superior em relação ao diâmetro das moléculas e que desempenham um importante papel nas propriedades de transporte, mas que pouco contribuem na capacidade de adsorção. As moléculas em presença de um macroporo colidirão mais entre si do que com as paredes do poro, e o curso destas dentro do poro dependerá basicamente da pressão, com comportamento similar à difusão em fluido livre [20].

Medidas de taxas de adsorção em cristais zeolíticos podem ser geralmente interpretadas conforme um modelo de resistência à difusão no microporo. No caso de cristais muito pequenos, a situação não é tão simples. As divisões formadas na montagem dos cristais podem atuar nas medidas de modo semelhante a um adsorvente macroporoso, uma vez que a taxa de difusão pode ser controlada pelo transporte dentro do espaço intercrystalino. Para a devida interpretação dos dados cinéticos obtidos nestas circunstâncias, pode ser necessário o uso de um modelo mais complicado que inclua resistências difusionais no microporo e no macroporo.

No caso de grãos de zeólitas, formados por partículas (cristais) microporosas, agregadas, muitas vezes com o auxílio de um ligante, existe uma distribuição bimodal definida de tamanho de poro, assim, a distinção entre microporos, mesoporos e macroporos é mais clara. Dependendo do sistema em particular e das condições, ambas as resistências difusionais no macroporo e microporo podem controlar o comportamento do transporte ou mesmo serem ambas significativas.

Resistência externa para transferência de massa

A resistência à transferência de massa através do filme fluido externo à partícula do catalisador dependerá basicamente das condições hidrodinâmicas do sistema, afetando a espessura da camada laminar que envolve a partícula. Na prática, para a maioria dos sistemas reais, as resistências à transferência de massa interna são muito mais significativas que a resistência externa à partícula, portanto, esta pode ser desconsiderada [21].

Difusão no microporo

Normalmente, a resistência à difusão nos microporos é a mais importante e a responsável pela seletividade de forma usualmente associada às diversas zeólitas. Na região intracrystalina, as diferentes interações moleculares entre os vários adsorbatos e a estrutura da zeólita podem levar a diferenças no comportamento cinético das espécies químicas [19].

A difusão no microporo é dominada por interações entre as moléculas e as paredes do poro. A difusão neste regime recebe algumas denominações como:

difusão configuracional, difusão intracristalina ou simplesmente difusão no microporo.

Peneiras moleculares como as zeólitas encontram sua maior aplicação em processos industriais de separação e catálise. Nestas aplicações, a migração, ou difusão das moléculas do adsorbato através dos poros e cavidades dentro dos cristais, se apresenta como um aspecto importante e, muitas vezes, exerce um papel dominante no processo. Em algumas aplicações o transporte intracristalino pode ser inclusive um fator determinante do processo. A limitação da migração molecular pode, portanto, influenciar adversamente a eficiência de um processo. Assim como também há casos onde a limitação migratória de uma dada espécie com relação a outras pode ser vantajosa, caracterizando uma seleção, que pode ser útil em separações e catálise seletiva [22,23].

2.3. Métodos Experimentais de Medidas de Difusividade

Segundo Kärger e Ruthven [20], existem três distintos tipos de estudo de difusividade. O primeiro trata da investigação do processo elementar em nível molecular, onde se estuda o movimento de moléculas individuais sob condições de equilíbrio. O segundo trata também do estudo da difusão elementar, só que de um grande número de moléculas em equilíbrio dinâmico e macroscópico. Neste caso, o estudo é de difusividade intrínseca. O terceiro trata do estudo da difusividade quando se tem um gradiente de concentração, ou um gradiente de potencial químico, que é denominado como o estudo da difusividade de transporte.

O estudo de difusividade de transporte pode ser realizado a partir de diversos métodos, que visam investigar o comportamento do fluxo molecular de um sistema sujeito a um gradiente de concentração. Assim, alguns métodos adotam medições sob regime estacionário, onde se tem um gradiente de concentração constante durante o experimento. Outros aplicam regime transiente, nos quais o gradiente de concentração e o fluxo variam constantemente durante o período análise. Estes métodos, através dos quais se podem obter, diretamente do experimento, o fluxo e o gradiente de concentração simultaneamente e calcular a difusividade pela aplicação da 1ª Lei de Fick são denominados 'métodos diretos'. Outros cujos resultados são ajustados a um modelo matemático apropriado para a determinação da difusividade, são denominados 'métodos indiretos'.

Dentre os métodos existentes sob regime transiente, os de medidas de cinética de adsorção (medidas uptake) encontram-se já bem fundamentados e citados na literatura para medidas de difusividades em zeólitas. Eles podem ser classificados em: métodos em batelada (Ex. gravimétrico, volumétrico, etc.) e em escoamento (Ex. cromatográfico, coluna de comprimento zero -ZLC, etc.).

Método da coluna de comprimento zero (ZLC)

O método ZLC foi desenvolvido por Eic e Ruthven em 1988 [24] para medidas de difusão intraparticular em sólidos micro e macroporosos, em fase líquida ou gasosa. É especialmente útil para medidas de difusão de espécies fortemente adsorvidas e bastante apropriado para uso de cristais, visto que somente uma pequena quantidade de adsorvente é requerida e altos valores de difusividades podem ser medidos.

Neste método, a vantagem do uso cromatográfico é mantida devido ao uso de grandes vazões de gases de arraste que minimizam os efeitos de resistência de massa externa e de transferência de calor, observados nos sistemas estáticos. Além disso, os efeitos de dispersão axial observados no método cromatográfico são eliminados, ou minimizados devido ao uso de pequenas quantidades de adsorvente (1-2 mg).

O aparato experimental é similar ao método cromatográfico convencional, exceto que a coluna empacotada é substituída por uma instalação na forma de uma camada muito fina de cristais zeolíticos (~1 mm), chamada de comprimento zero, disposta entre dois discos porosos sinterizados.

O princípio da técnica consiste em equilibrar a amostra de adsorvente com o adsorvato presente em uma corrente de gás inerte, a uma pressão parcial conhecida, até atingir a saturação. Após esse equilíbrio, a corrente de alimentação é trocada pela corrente contendo apenas o gás inerte, e a composição da corrente de saída é monitorada por um detector sensível (FID).

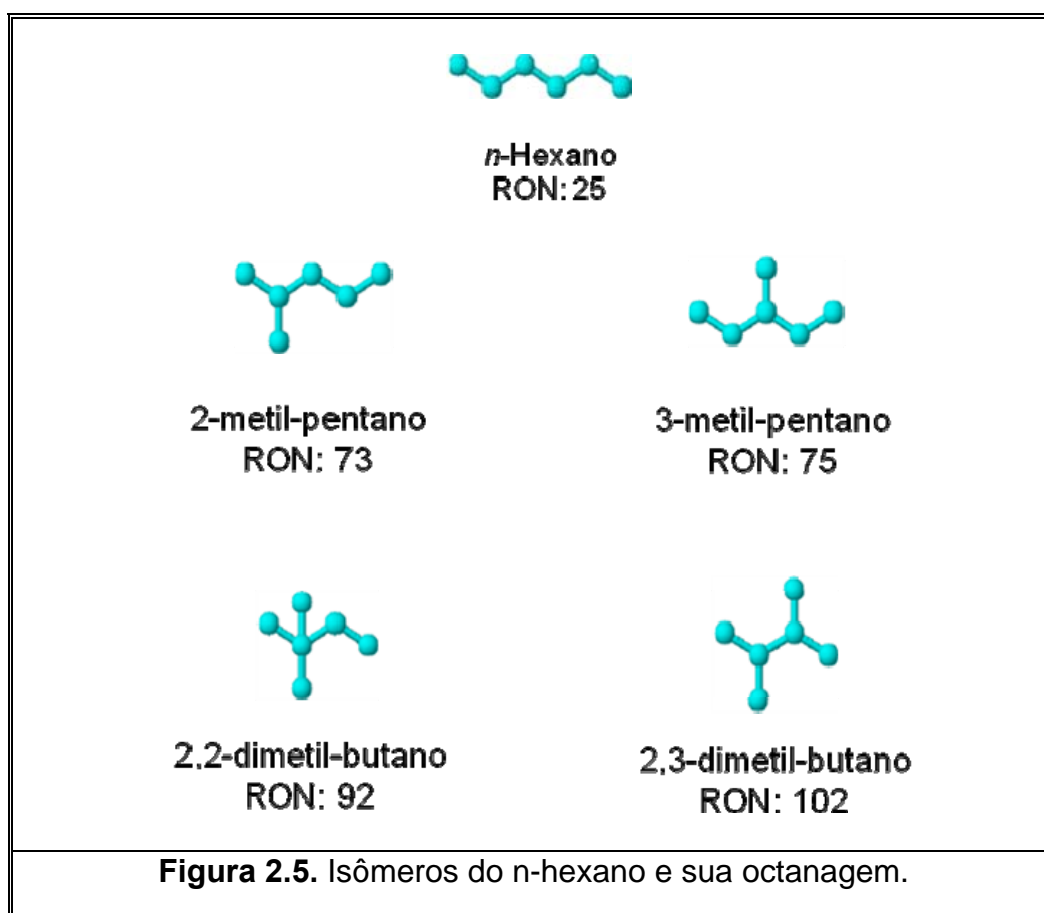
2.4. Mecanismo Bifuncional de Isomerização

Alguns processos industriais de refino de petróleo e petroquímica empregam catalisadores que apresentam dois tipos de sítios: os metálicos, cuja

principal função é a desidrogenação/hidrogenação, e os ácidos, cuja função é a isomerização e o craqueamento. Dentre esses, a isomerização de parafinas lineares tem despertado grande interesse das indústrias de petróleo, por produzir parafinas ramificadas que apresentam maior octanagem, sem o uso de compostos tóxicos e poluentes.

Um dos fatores envolvidos para avaliar a qualidade da gasolina é sua propriedade anti-detonante, que está relacionada com o número de octanas. Quanto maior a octanagem, maior seu poder anti-detonante e melhor é a qualidade da gasolina.

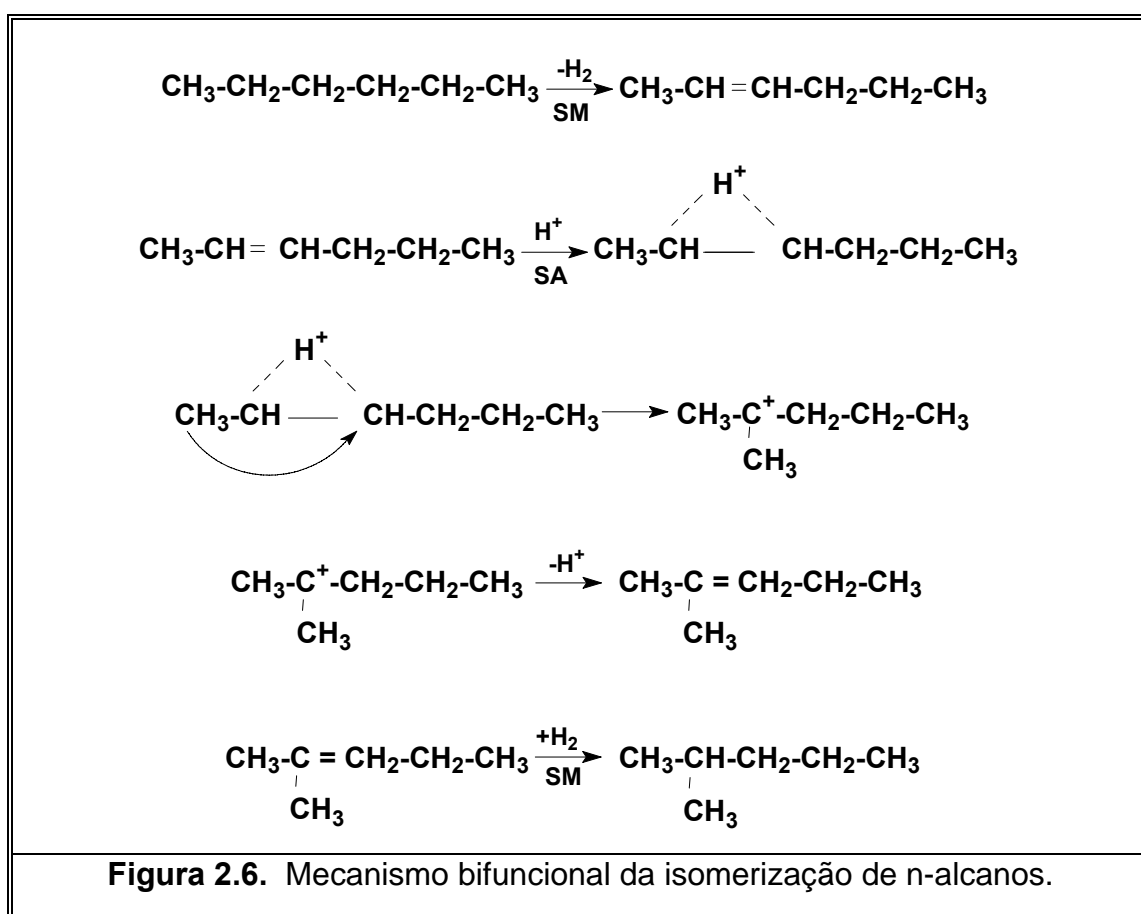
A Figura 2.5 mostra exemplos dos isômeros da molécula do n-hexano e seus respectivos números de octanas (RON-Research Octane Number).



A transformação de alcanos lineares sobre catalisadores bifuncionais ocorre através de etapas, que envolvem os sítios metálicos e os ácidos, e etapas de transporte entre esses sítios [25-26]. Um esquema geral do mecanismo bifuncional

está apresentado na Figura 2.6. As diversas etapas associadas à este mecanismo estão descritas abaixo:

- 1) adsorção e desidrogenação do n-alcano formando uma olefina sobre o sítio metálico;
- 2) difusão da olefina até os sítios ácidos;
- 3) protonação da olefina sobre o sítio ácido levando à formação de um carbocátion;
- 4) isomerização do carbocátion, seguida por desprotonação formando uma iso-olefina.
- 5) difusão da iso-olefina até os sítios metálicos;
- 6) hidrogenação da iso-olefina formando o iso-alcano sobre o sítio metálico.



Diversas experiências permitiram confirmar este mecanismo bifuncional, mostrando: (i) a participação de ambas funções na reação; (ii) a

existência de intermediários olefínicos dessorvidos e a elevada velocidade de formação e de transformação desses intermediários; (iii) que a variação da velocidade de isomerização com as características do catalisador e a pressão parcial dos reagentes é coerente com o mecanismo proposto [27].

A participação dos sítios ácidos e metálicos foi demonstrada :

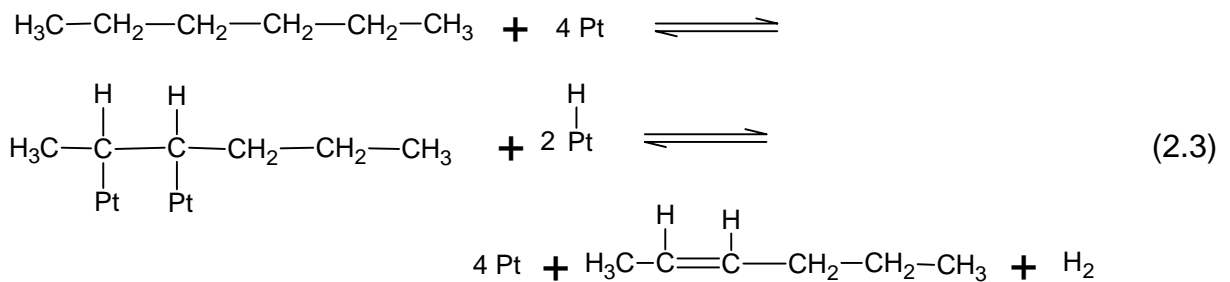
- Quando na mistura física de um suporte ácido (ex. um zeólito) e de platina depositada sobre um suporte não ácido [26], a atividade da mistura foi maior do que da soma das atividades dos seus componentes;
- Os intermediários olefínicos, apesar de serem desfavorecidos em equilíbrio termodinâmico, foram observados por cromatografia em fase gasosa ou por espectroscopia de massa [28].

Para que a reação de isomerização ocorra rapidamente é necessário que cada uma de suas etapas seja rápida, tanto a etapa de desidrogenação/hidrogenação sobre os sítios metálicos, tanto a isomerização estrutural das olefinas sobre os sítios ácidos.

A variação da atividade da isomerização de catalisadores bifuncionais com a sua atividade hidrogenante e sua acidez ocorre da seguinte forma:

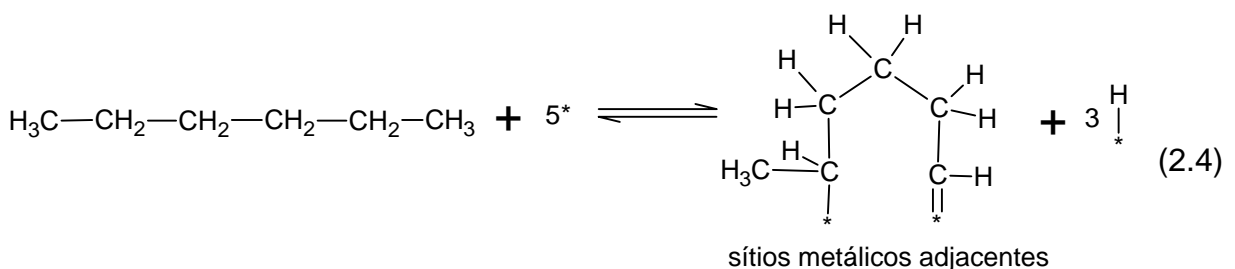
- Quando a atividade hidrogenante é baixa, a etapa cineticamente limitante é a desidrogenação das n-parafinas (etapa 1) ou a hidrogenação das iso-olefinas (etapa 6) sobre os sítios metálicos. A velocidade de isomerização aumenta com a atividade dos sítios metálicos (por exemplo pelo aumento do teor metálico).
- Para valores elevados da atividade hidrogenante, a etapa de protonação da olefina nos sítios ácidos (etapa 3) torna-se cineticamente limitante. A velocidade de isomerização, neste caso não depende portanto da atividade dos sítios metálicos, mas somente da acidez. Quanto maior for a acidez, mais elevada será a velocidade de isomerização.

A isomerização também pode ocorrer sobre superfícies metálicas [29] através de mecanismos que diferem do mecanismo bifuncional discutido anteriormente. Quando a adsorção da parafina na superfície metálica envolve dois átomos de carbono adjacentes, a parafina pode romper dois átomos de hidrogênio e adsorver como uma espécie olefínica. A dessorção sem a readição de átomos de hidrogênio leva a uma olefina em fase gasosa como descrito na equação 2.3:

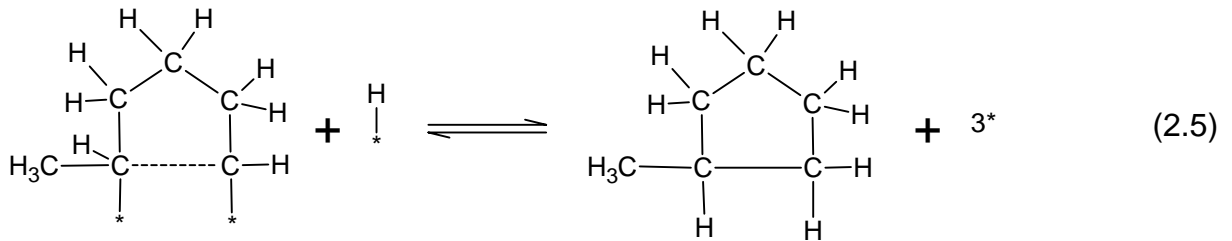


Se, por outro lado, a parafina adsorve através de átomos de carbono que não são adjacentes, uma alternativa para dessorção é a formação de uma nova ligação C-C, levando a formação de espécies com anéis de cinco ou seis membros. Esta reação requer que esses átomos de carbono não adjacentes sejam separados por quatro ou cinco átomos de carbono, e sejam ligados a átomos de metal adjacentes. Este mecanismo é particularmente evidente sobre superfícies de Pt e parece envolver a formação de hidrocarbonetos intermediários com anéis de cinco e seis membros, e sua subsequente abertura em uma outra posição da ligação C-C. A seqüência da reação é dada a seguir:

1) Duas ligações C-H que não são adjacentes são quebradas e o hidrocarboneto adsorve sobre a superfície com átomos de C ligados aos sítios metálicos vizinhos como mostrado na equação 2.4:

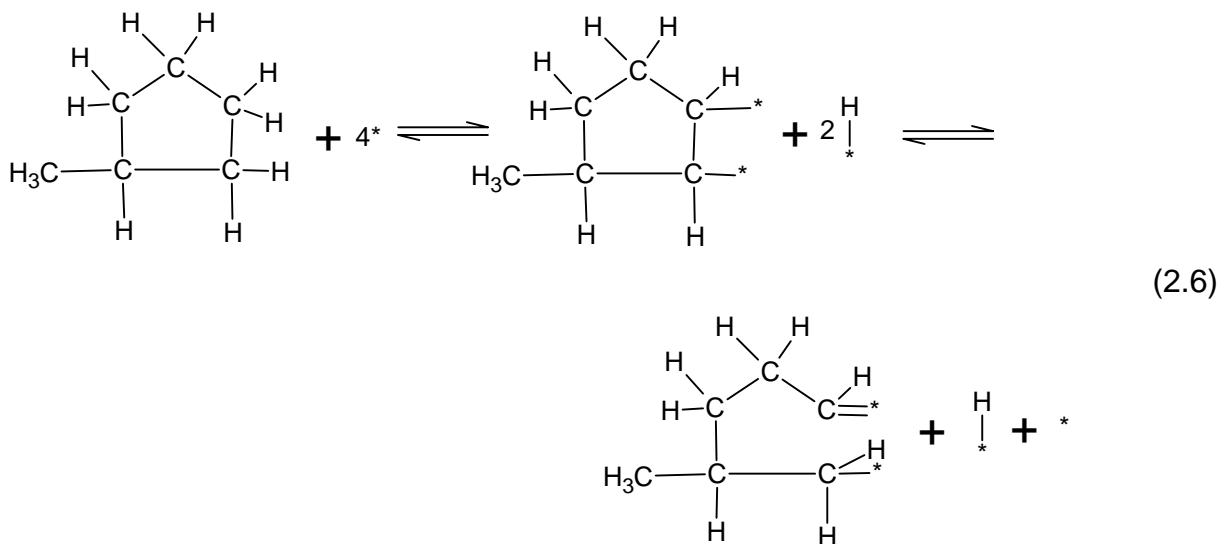


2) A ligação C-C é formada entre os dois átomos de carbono ligados aos sítios metálicos, resultando na formação de um anel de ciclopentano ou cicloexano:

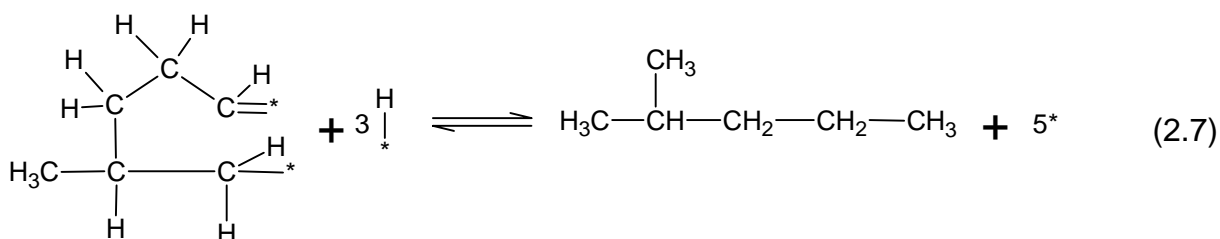


A dessorção de uma espécie com anel de cinco membros (metilciclopentano) ou de seis membros (cicloexano) pode ocorrer.

3) A espécie cíclica pode readsorver na superfície ou mudar os átomos de carbono os quais são atualmente ligados às superfícies sem dessorver, e a ligação C-C entre os dois átomos adsorvidos (diferentes daqueles adsorvidos durante o fechamento do anel) pode ser quebrada:



4) Adição do átomo de hidrogênio a espécie adsorvida e a dessorção sem refazer a ligação C-C, leva finalmente a isomerização estrutural. Por exemplo, a reação global é a isomerização do n-hexano em 2-metil-pentano:



Dautzenberg e Platteeuw [30] estudaram a reação de isomerização do n-hexano com um catalisador monofuncional de Pt suportado em uma alumina não ácida. Esses autores observaram que na temperatura de 440 °C e na pressão de 9,5 atm a conversão foi de aproximadamente 30 % e a seletividade de 80 % sendo que, o único isômero formado foi o 2-metil-pentano.

Paál et al. [31] estudaram a reação de isomerização do n-hexano na temperatura de 330 °C com catalisadores de Pt suportados na zeólita Na-Y, não ácida. Estes autores observaram que para conversões entre 15-23 % a seletividade a isômeros foi de aproximadamente 40 %. Já Phatanasri et al. [11] empregando catalisadores bifuncionais Pt-HY na reação de isomerização do n-hexano a 250 °C observaram que para uma conversão de 20 % a seletividade a isômeros foi quase 100 %. Portanto, apesar da isomerização poder ocorrer em sítios metálicos, este processo é desvantajoso do ponto de vista energético e de seletividade, em comparação com o mecanismo bifuncional.

2.5. Isomerização de Alcanos com Catalisadores Bifuncionais

Catalisadores bifuncionais são aqueles que apresentam dois tipos de sítios ativos. Um exemplo desse tipo de catalisador são os que possuem sítios metálicos, cuja função é desidrogenar / hidrogenar e sítios ácidos, cuja principal função é craquear ou isomerizar (por exemplo, metais suportados em zeólitas ácidas).

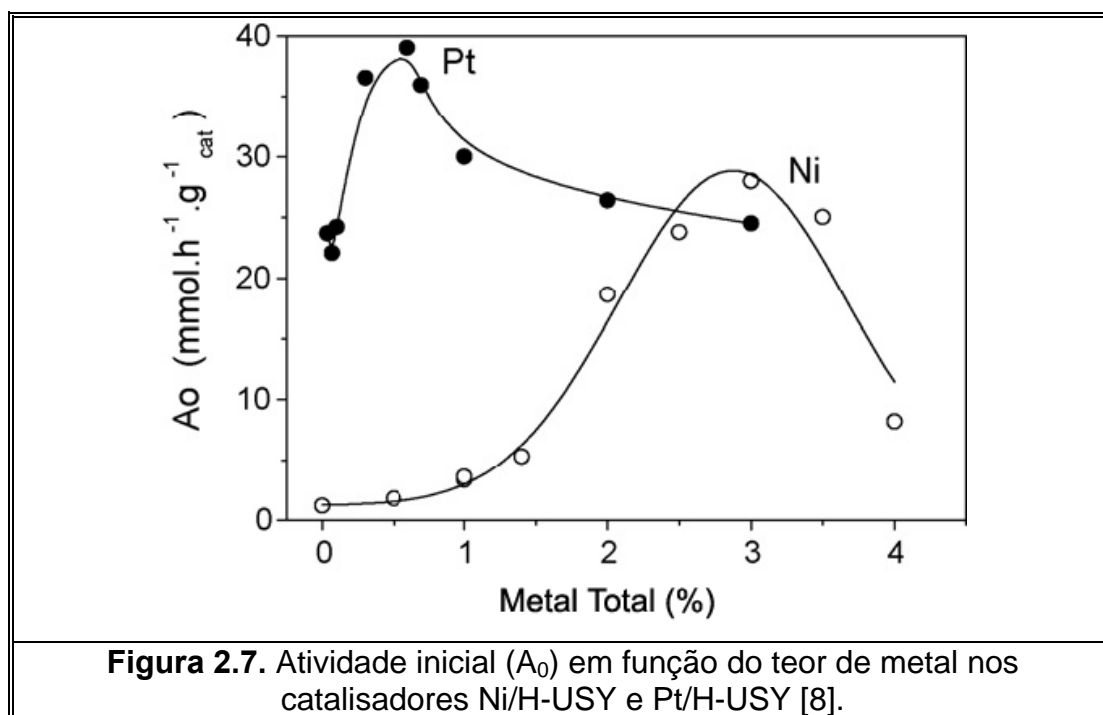
Os catalisadores mais empregados comercialmente no processo de isomerização de alcanos C5-C6 são os formados por Pt/HMOR, devido à elevada força ácida de seus sítios [4]. Porém, esses catalisadores apresentam menor atividade que os catalisadores formados por Pt/HY [5-7], devido à rápida desativação ocasionada pelo sistema unidimensional de poros da zeólita Mordenita. Já a zeólita Y apresenta menor limitação difusional através de seu sistema de poros

tridimensional. Dessa forma, diversos trabalhos têm-se dedicado ao estudo da isomerização de alcanos utilizando catalisadores Pt/HY [5-7].

Os trabalhos desenvolvidos nesse Laboratório têm sido realizados utilizando a zeólita Faujasita (Y). Primeiramente Simões [8] em 1999, estudou catalisadores monometálicos de Ni e Pt e sistemas bimetálicos Pt-Ni suportados na zeólita H-USY de razão Si/Al de rede igual a 11, na reação de isomerização do n-hexano na temperatura de 250 °C.

Simões [8] observou que os catalisadores contendo apenas níquel (Ni), apresentaram baixa atividade, desativando nos primeiros minutos de reação. O máximo de atividade foi obtida para o catalisador Ni/H-USY contendo 3% em massa de metal e com o catalisador Pt/H-USY contendo 0,5 % (Figura 2.7). Porém com adição de platina (Pt), observou-se um aumento significativo na atividade e na estabilidade desses catalisadores. O catalisador com uma proporção de 20% de Pt e 80% de Ni foi mais ativo que o catalisador contendo somente platina (Figura 2.8).

Jordão [9] também trabalhou com catalisadores monometálicos de Ni e Pt, e catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportados na zeólita USY (Si/Al_{rede} = 11,0) denominada zeólita Y11. As condições de isomerização do n-hexano foram as mesmas empregadas por Simões [8].



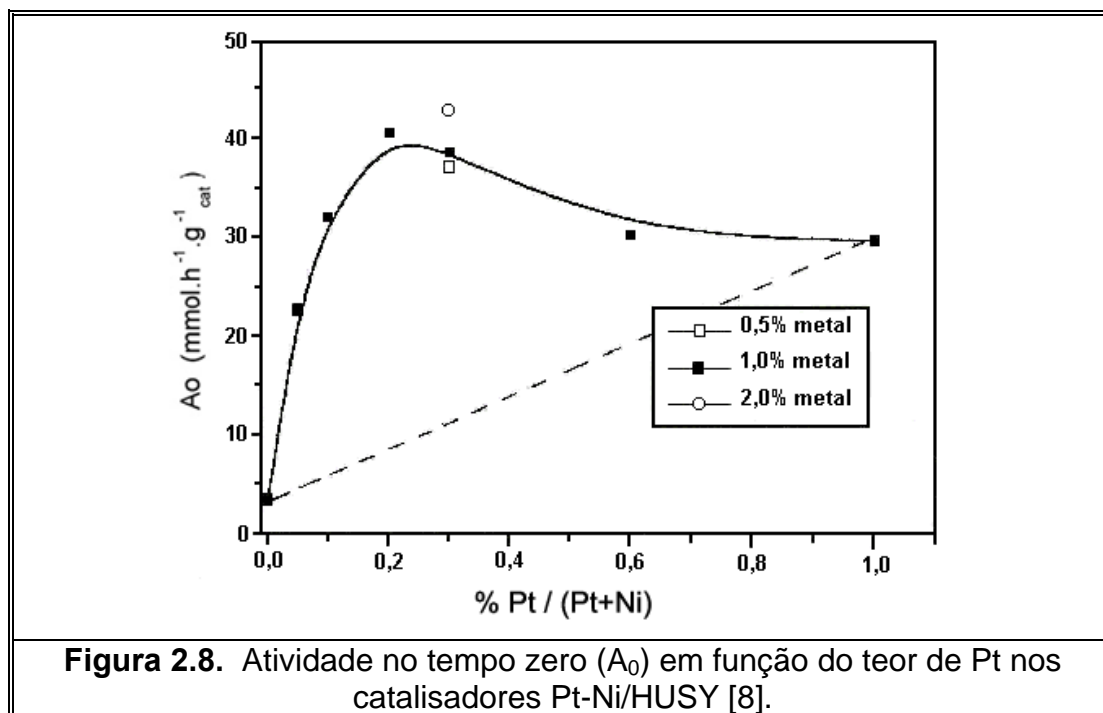


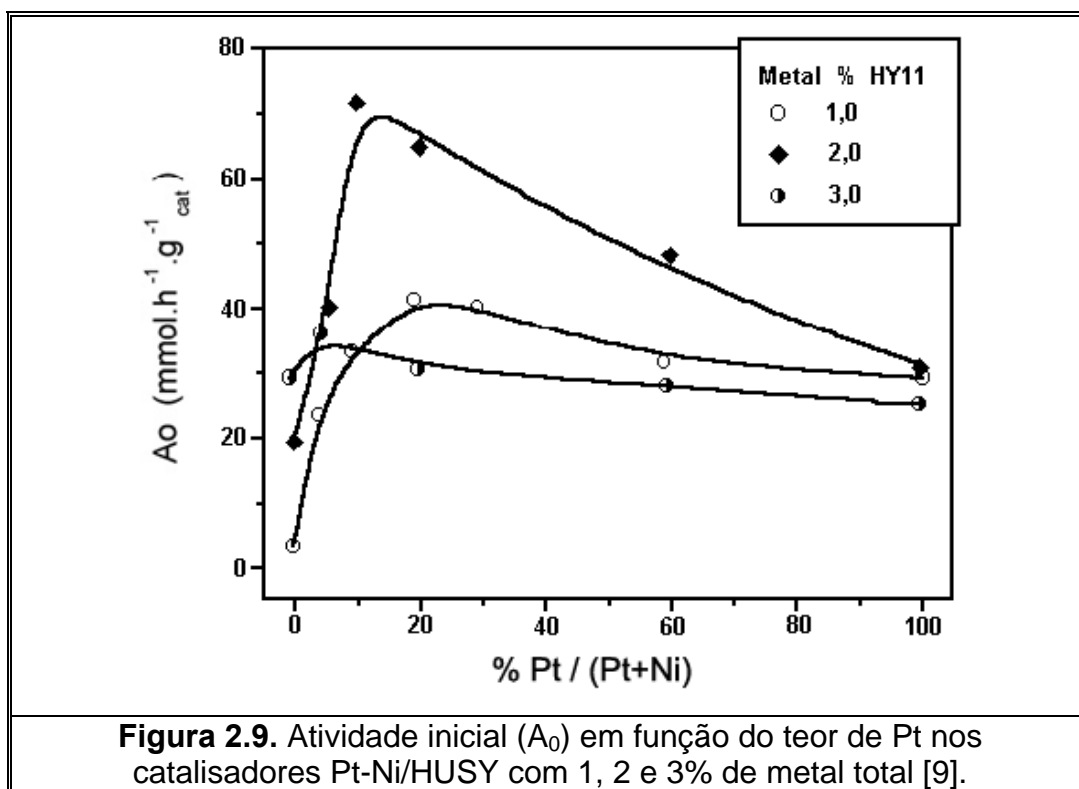
Figura 2.8. Atividade no tempo zero (A_0) em função do teor de Pt nos catalisadores Pt-Ni/HUSY [8].

Os resultados de atividades iniciais obtidos por Jordão [9] em função do teor de Pt mostraram que para o catalisador contendo somente Ni a atividade inicial foi muito baixa. Porém, à medida que se aumentou o teor de Pt foi observado um aumento na atividade inicial. Como pode ser visto na Figura 2.9, o máximo na curva de atividade foi observado para o catalisador que continha cerca de 10% de Pt e 90% de Ni quando o teor de metal total era de 2%, e 5% de Pt e 95% de Ni, quando o teor total de metal no sólido era de 3%.

As hipóteses levantadas por Jordão [9] para maior atividade catalítica dos catalisadores bimetálicos em relação aos catalisadores monometálicos de platina, foram levantadas a partir das análises de HRMET. As partículas formadas pelo dois metais apresentaram diâmetro menor que as partículas formadas só de platina. A presença do Ni estaria evitando a aglomeração das partículas de Pt, melhorando a dispersão. Os planos cristalográficos observados para as partículas bimetálicas correspondiam aos planos da Pt, porém as análises de EDS confirmaram a presença de Ni. Dessa forma, o níquel estaria servindo de suporte para as partículas de Pt.

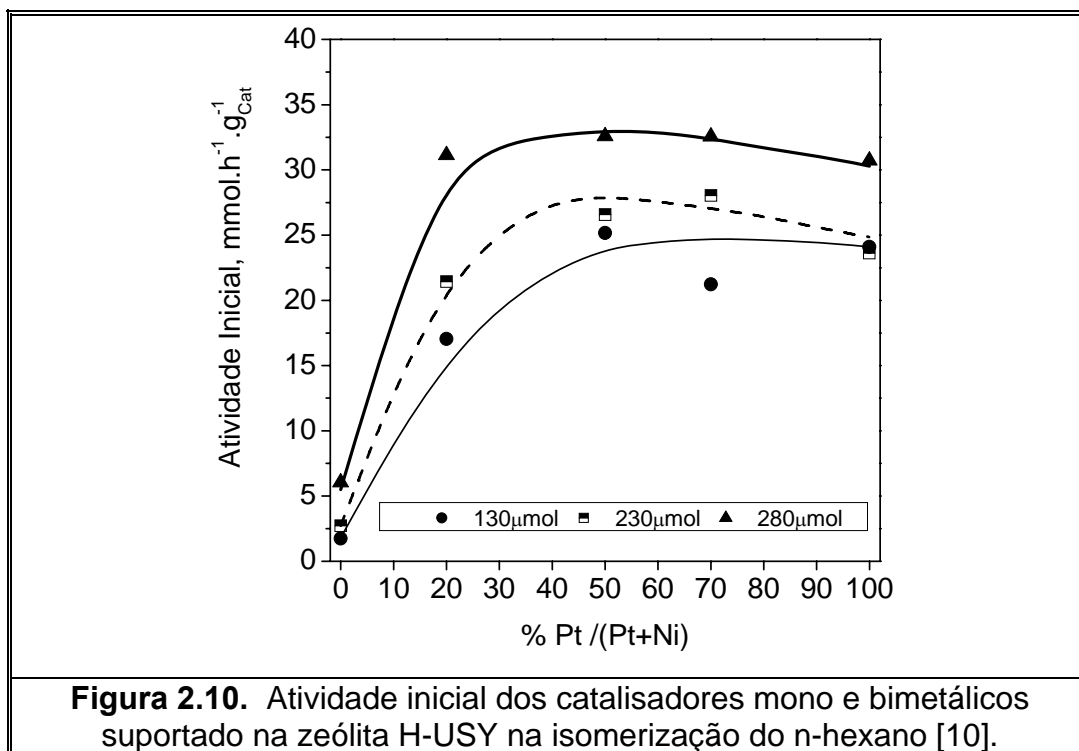
Yoshioka [10] também estudou catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportados na zeólita USY nas mesmas condições de reação empregadas por Simões [8] e Jordão [9], porém utilizando teores molares de metal total. Além disso, em seu estudo foi avaliado um novo método de ativação denominado 'ativação

rápida', onde um alto fluxo de H_2 ($1000 \text{ mL/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$) e uma alta taxa de aquecimento ($30 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) foram empregados a fim de se evitar a migração dos cátions para as pequenas cavidades da zeólita FAU, onde são de difícil acesso. Esse método também teve como objetivo evitar a sinterização das partículas metálicas.



Os valores de atividade inicial para um catalisador bimetálico 50Pt50Ni com 130 e $180 \text{ } \mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ obtidos em diferentes temperaturas finais de ativação rápida, foram comparados com os valores obtidos pela ativação tradicional. Na ativação tradicional utiliza-se um baixo fluxo de H_2 ($550 \text{ mL/g}_{\text{cat}}\cdot\text{h}$) e uma baixa taxa de aquecimento ($2 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). A atividade obtida com o método rápido foi maior ou igual a atividade obtida com o método tradicional, indicando que ativação rápida é vantajosa principalmente pela rapidez desse método.

Yoshioka [10] observou para os catalisadores submetidos ao processo de ativação rápida a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, que a atividade aumentou com teor de Pt até uma proporção de 50% , não variando muito a partir desse teor (Figura 2.10).



2.5.1. Estudos com a zeólita Beta na isomerização de alcanos

Estudos recentes têm demonstrado a potencialidade da zeólita Beta na reação de isomerização de alcanos lineares como será mostrado neste item.

Wang *et al.* [32] estudaram catalisadores Pt/HY, Pt/H-MOR e Pt/H-BEA com razões Si/Al iguais a 7, 13 e 21, respectivamente, na reação de isomerização do n-heptano a 230 °C. Como mostrado na Tabela 2.2, a conversão obtida com o catalisador Pt/H-BEA foi bem superior em relação aos catalisadores Pt/H-MOR e Pt/H-Y, mesmo a zeólita Beta contendo menor quantidade de Al (sítios ácidos) em reação às outras zeólitas.

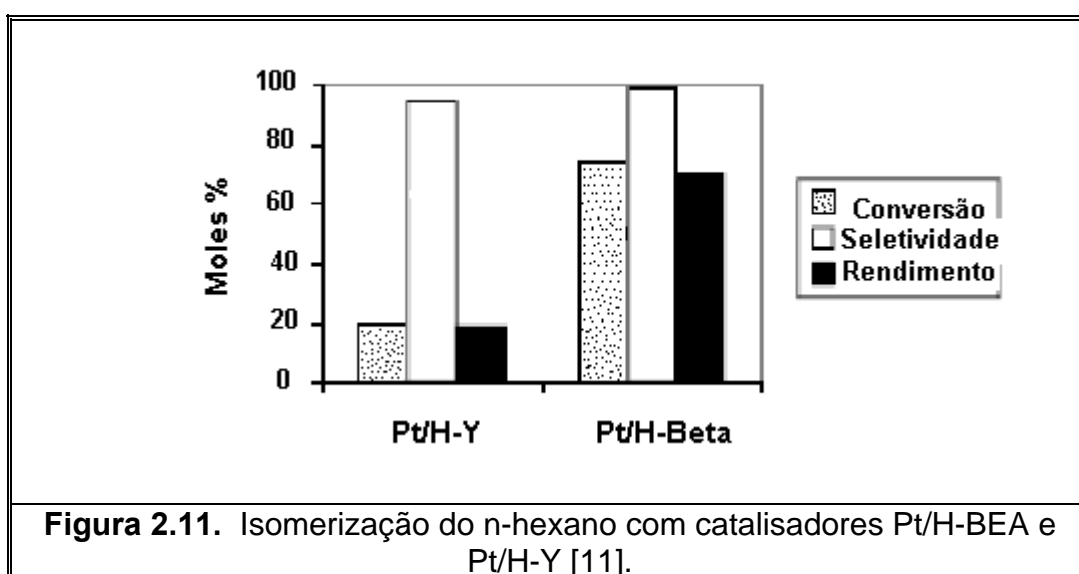
Tabela 2.2. Isomerização do n-heptano com catalisadores Pt/H-zeólitas [29].

| | Conversão (%) | Seletividade isômeros (%) | Distribuição isômeros (%) | |
|--------------|---------------|---------------------------|---------------------------|-------|
| | | | Mono | Multi |
| Pt/H-Y(7) | 32,6 | 97,2 | 81,9 | 18,1 |
| Pt/H-MOR(13) | 15,2 | 28,9 | 72,9 | 27,1 |
| Pt/H-BEA(21) | 92,9 | 33,1 | 67,9 | 32,1 |

A mais baixa conversão do catalisador Pt/H-MOR foi atribuída por esses autores à rápida desativação devido ao seu sistema de poros unidimensional e também, à alta densidade de sítios ácidos fortes nessa zeólita. Já a maior conversão e menor seletividade aos isômeros do catalisador Pt/H-BEA frente ao catalisador Pt/H-Y foram atribuídos à maior força dos sítios da zeólita Beta (sem comprovação).

Phatanasri *et al.* [11] estudaram catalisadores Pt/H-BEA e Pt/H-Y com 0,6 % de Pt em massa na reação de isomerização do n-hexano à temperatura de 250 °C. A Figura 2.11 apresenta os resultados de conversão, seletividade e rendimento aos isômeros. A maior conversão e o maior rendimento aos isômeros foram obtidos com o catalisador Pt/H-BEA.

Phatanasri *et al.* [11] determinaram através da adsorção de piridina na região do infravermelho (IV), as quantidades dos sítios ácidos de cada zeólita. A quantificação foi feita através das áreas relacionadas às bandas de Brønsted e Lewis, definidas como A_B e A_L . Já a força desses sítios foi avaliada através da temperatura requerida para reduzir metade da quantidade de piridina adsorvida, definida como $T_{B/2}$ e $T_{L/2}$, respectivamente. A maior temperatura significa que mais dificilmente a piridina é desorvida e conseqüentemente mais fortes são os sítios.



Como mostrado na Tabela 2.3 a zeólita H-BEA apresentou menor quantidade de sítios ácidos, porém esses são mais fortes que os da zeólita H-Y. Com essa observação, esses autores atribuíram o melhor desempenho catalítico do

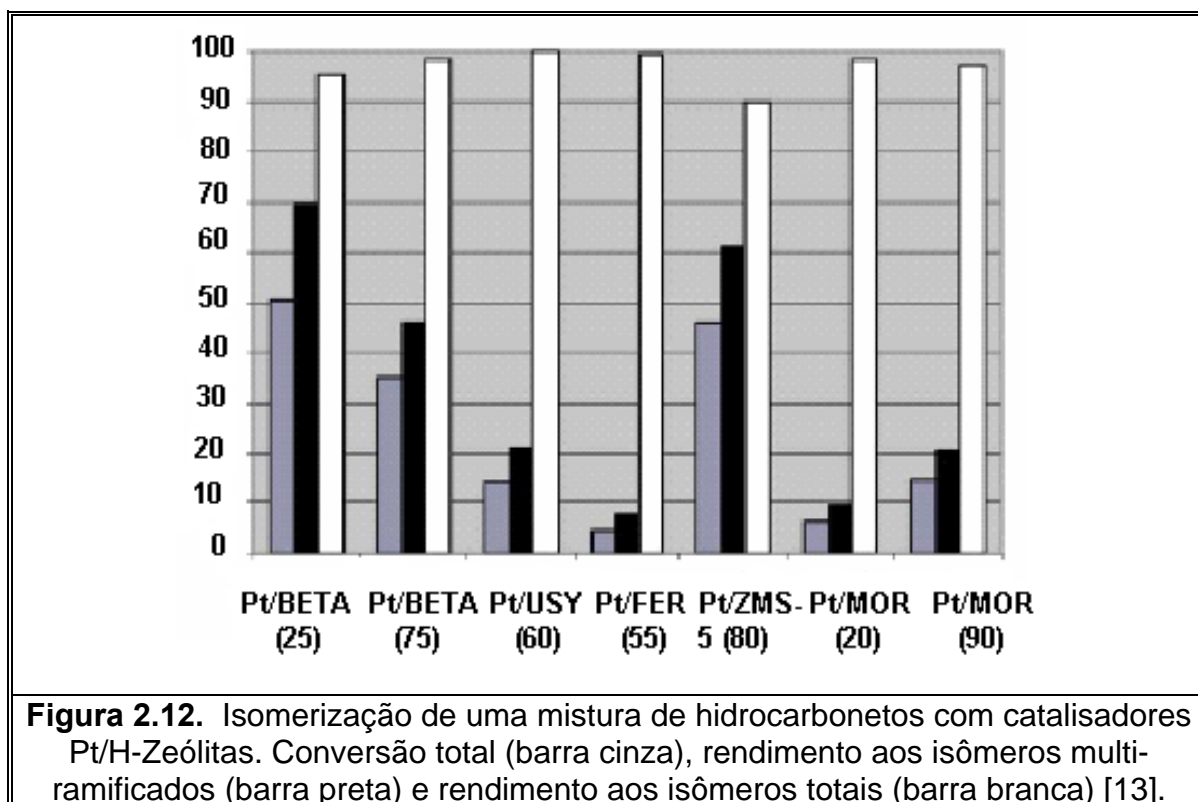
catalisador Pt/H-BEA devido à maior força ácida de seus sítios, já que ambas zeólitas possuem diâmetros dos poros similares.

Tabela 2.3. Acidez de Brønsted e Lewis das zeólitas H-BEA e H-Y [11].

| Catalisador | A _B | A _L | T _{B/2} | T _{L/2} |
|-------------|----------------|----------------|------------------|------------------|
| H-BEA | 150,9 | 106,3 | 434,5 | 247,1 |
| H-Y | 206,0 | 287,4 | 369,3 | 156,3 |

Roldán *et al.* [13] estudaram a isomerização de uma mistura ternária de hidrocarbonetos contendo 65 % em massa de n-hexano, 20 % de ciclohexano e 15 % de n-heptano com catalisadores contendo 0,5% de platina suportada nas zeólitas Beta, Mordenita, USY, Ferrerita e ZMS-5.

A Figura 2.12 abaixo mostra que o catalisador Pt/H-BEA com razão SiO₂/Al₂O₃ igual a 25 apresentou melhor conversão e alta seletividade aos isômeros. Esses autores relacionaram o melhor desempenho catalítico desse catalisador à sua elevada força ácida observada através da técnica de dessorção a temperatura programada com adsorção de piridina (TPD de piridina).



Eswaramoorthi *et al.* [33] preparam catalisadores com 0,1 % em massa de Pt variando a quantidade de Ni (0; 0,1; 0,3 e 0,5 %) suportados na zeólita Beta ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10,0$) e MOR ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,5$). Esses catalisadores foram testados na isomerização do n-heptano na faixa de temperatura de 225-375 °C. Esses autores observaram que os catalisadores bimetálicos contendo 0,3 % de Ni e 0,1 % de Pt suportados na Beta e os catalisadores contendo 0,1 % de Ni e 0,1 % de Pt suportados na MOR apresentaram melhor conversão e seletividade aos isômeros.

Eswaramoorthi *et al.* [33] atribuíram o melhor desempenho catalítico dos catalisadores bimetálicos ao menor diâmetro das partículas metálicas encontradas com os dois metais em relação ao catalisador contendo somente platina.

Chica e Corma [34], em 2007, estudaram a influência do tamanho dos cristais da zeólita Beta na reação de isomerização do n-octano. A zeólita Beta comercial ($\text{Si}/\text{Al} = 16,0$) com cristalitos de 30 nm apresentou melhor conversão e seletividade aos produtos ramificados quando comparada com a zeólita Beta sintetizada ($\text{Si}/\text{Al} = 50,0$) com cristais de 1000 nm.

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação dos Catalisadores

3.1.1. Troca iônica da zeólita Beta com cátions amônio

A zeólita Beta utilizada nesse trabalho, para a preparação dos catalisadores, foi obtida comercialmente da Zeolyst com razão Si/Al global igual a 9,0 e 19,0, como especificadas na Tabela 3.1. Nessa tabela são indicadas também, as propriedades da zeólita Y utilizada em alguns ensaios catalíticos para comparação com a Beta.

Tabela 3.1. Especificações da zeólita Beta obtida comercialmente.

| Amostra | Si/Al | Forma Nominal do Cátion | Na ₂ O (% p/p) | Marca |
|----------------|------------------------------|-------------------------|---------------------------|-----------|
| BEA (CP 814-C) | 9,0 (global) | Amônio | 0,05 | Zeolyst |
| BEA (CP 814-N) | 19,0 (global) | Amônio | 0,05 | Zeolyst |
| USY (EZ-190P) | 3,0 (global) 11,0 (rede)* | Hidrogênio | 0,1 | Engelhard |

* Determinada através da técnica de RMN por Jordão [9].

As zeólitas CP 814-C e CP 814-N, obtidas comercialmente na forma amoniacal, foram denominadas nesse trabalho como NH₄-BEA(9) e NH₄-BEA(19), respectivamente.

De acordo com os estudos realizados por Simões [8], se a troca iônica com a solução dos metais for realizada diretamente com a zeólita na sua forma protônica, a eficiência de troca é baixa devido à redução do valor do pH reacional. Fazendo-se a troca dos prótons com os cátions amônio, a eficiência de troca dos cátions metálicos com a zeólita é aumentada.

Apesar das zeólitas NH₄-BEA(9) e NH₄-BEA(19) estarem na forma amoniacal, de acordo com suas especificações comerciais (Tabela 3.1), estas foram

submetidas ao processo de troca iônica com solução de cloreto de amônio (NH_4Cl). Esse procedimento foi realizado para garantir que toda a zeólita esteja na sua forma amoniacal, pois é possível a presença de eventuais prótons, devido à troca incompleta no material industrial e/ou cátions Al^{+3} extra-reticulares, formados durante a calcinação da zeólita recém-sintetizada (contendo cátions orgânicos).

As condições dessa troca foram as mesmas empregadas em trabalhos anteriores desenvolvidos nesse laboratório [8-10], e estão apresentadas na Tabela 3.2 abaixo:

Tabela 3.2. Condições de troca da zeólita Beta com cátions amônio.

| Condições de Troca | |
|--|---|
| Concentração de NH_4Cl | $C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 1 \text{ mol/L}$ |
| Massa de NH_4Cl | $m_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 79,4 \text{ g}$ (Marca CHEMCO); |
| Massa de zeólita | $m_{\text{zeo}} = 100 \text{ g}$ |
| Volume de solução / massa de zeólita | $V_{\text{sol}} / m_{\text{zeo}} = 14 \text{ mL/g}$ |
| Tempo de troca | $t_{\text{troca}} = 24 \text{ horas}$ |
| Temperatura | ambiente $\sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$ |

Para a massa de zeólita utilizada (100 g), primeiramente preparou-se em um balão volumétrico, 1400 mL da solução de NH_4Cl (1 mol/L) utilizando 79,4 g do sólido. Essa solução foi adicionada à zeólita formando uma suspensão, a qual foi deixada sob agitação à temperatura ambiente durante 24 h. Para verificação da possível troca de prótons presentes na zeólita com os cátions amônio da solução, o pH da suspensão foi medido no início e no final da troca e comparado com o pH da solução de NH_4Cl adicionado à zeólita.

Após a troca iônica, o material foi lavado com água desionizada durante a filtração a vácuo para remoção de íons Cl^- . Esse procedimento foi realizado até a completa extinção desses íons presentes na água de lavagem, o que foi verificado através das seguintes etapas:

- 1) A solução do filtrado a ser analisada foi previamente acidificada com uma solução de ácido nítrico, HNO_3 (6,0 mol/L).

- 2) Posteriormente adicionou-se à essa solução gotas de nitrato de prata, AgNO_3 (0,2 mol/L).
- 3) A confirmação da presença de íons Cl^- foi feita pela turbidez da solução analisada, decorrente da formação de cloreto de prata (AgCl_2).

O primeiro filtrado, obtido antes da lavagem da amostra com água desionizada, foi recolhido para análise química de Al que foi possivelmente lixiviado. Terminado o processo de filtração, o material foi seco em estufa a 110 °C por 2 h.

3.1.2. Obtenção dos complexos de níquel e platina

De acordo com a literatura [35], os melhores precursores para se obter boa dispersão dos metais de transição em zeólitas são seus amin-complexos. Dessa forma, para a incorporação dos cátions níquel e platina (Ni^{2+} e Pt^{2+}), utilizou-se os complexos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, respectivamente. O complexo de platina foi obtido comercialmente pela Aldrich, e o complexo de níquel foi sintetizado segundo a metodologia sugerida por Brauer [36].

A obtenção do complexo de níquel pode ser realizada pela substituição do ligante H_2O por NH_3 , conforme a reação química abaixo:



Os reagentes utilizados nessa síntese estão descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3.3. Reagentes utilizados na síntese do complexo de níquel.

| Reagentes | Marca |
|---|----------------|
| $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Riedel de Haën |
| NH_4OH | Quimex P.A |
| Etanol 95% | Merck |
| Acetona | Synth |

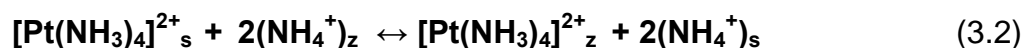
Essa metodologia de síntese seguiu as seguintes etapas:

- 1) Em um Erlenmeyer de 125 mL foram dissolvidos 16 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com 20 mL de água desionizada.
- 2) A solução aquosa de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada à uma solução concentrada de 50 mL de NH_4OH para evitar a formação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em solução. Quando adicionamos a solução concentrada de NH_4OH , moléculas de NH_3 competem com a água proveniente do sal hidratado de níquel, e cristais de cor violeta começam a serem formados.
- 3) Adicionou-se 25 mL de etanol a essa mistura reacional sob agitação, e em seguida esta mistura foi levada ao congelador por aproximadamente 3 h, para completa cristalização do complexo a ser obtido ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$).
- 4) O material foi filtrado a vácuo, sendo sucessivamente lavado com aproximadamente 200 mL de acetona.
- 5) O material foi seco em dessecador sob vácuo por 12 horas à temperatura ambiente.

3.1.3. Troca iônica dos metais com a zeólita Beta

Na preparação de catalisadores bifuncionais, onde o sítio metálico é responsável pela função hidrogenante e desidrogenante, é muito importante obter uma boa dispersão e uma distribuição homogênea dos metais sobre o suporte. Para isto, foi desenvolvida uma técnica denominada troca iônica competitiva [37], que permite uma distribuição mais homogênea quando comparado ao método de troca iônica convencional.

Dessa forma, a troca iônica competitiva foi utilizada neste trabalho para dispersão dos metais na zeólita NH_4BEA . Esse método consiste em introduzir na fase líquida um excesso de íons de competição (íons NH_4^+ , por exemplo) com os íons do metal desejado. Este processo, exemplificado para o complexo de platina suportado na zeólita NH_4BEA , está esquematizado a seguir:



onde z= zeólita e s= solução;

O excesso de íons NH_4^+ presentes em solução desloca o equilíbrio da reação para esquerda, aumentando a concentração de íons metálicos em solução, e conseqüentemente, permitindo a sua difusão e migração para dentro da zeólita.

Inicialmente foram preparadas soluções dos complexos de níquel e platina, denominadas soluções estoques, com concentrações 0,05 mol/L e 0,01 mol/L, respectivamente. Na preparação de cada solução estoque, adicionou-se uma solução NH_4Cl de forma que se obtivesse uma razão molar de íons $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+} = 20,0$ e uma razão molar $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+} = 10,0$. Esses valores foram os quais Simões [8] obteve uma melhor eficiência de troca dos metais Ni e Pt, e que foram empregados em trabalhos anteriores [9,10]. Um exemplo da planilha utilizada para o cálculo das soluções estoques de níquel e platina está apresentado no Anexo A-1.

Preparação dos catalisadores monometálicos e bimetálicos

Na preparação de catalisadores monometálicos e bimetálicos, dependendo do teor de metal desejado, calculava-se o volume da solução estoque de Ni e/ou Pt, para uma determinada quantidade de zeólita (geralmente 3 g). O volume de água adicionado foi determinado de modo que a concentração final dos cátions metálicos na fase líquida, na preparação de todas amostras, fosse 0,005 mol/L. Um exemplo da planilha utilizada para se obter as proporções dos metais níquel e platina desejados está apresentado no Anexo A-2.

A solução estoque contendo os metais Ni e/ou Pt foi adicionada sobre uma suspensão contendo a zeólita em água já em agitação. Para obter uma melhor eficiência de troca dos cátions de transição, adicionou-se algumas gotas de uma solução concentrada de NH_4OH (2,5 mol/L), de modo que a troca fosse realizada em pH igual a 10. Esse sistema foi deixado sob agitação durante 5 h e após esse período, as amostras foram lavadas com água desionizada sob filtração a vácuo e secas em estufa a 110 °C por 2 h.

Para determinação dos valores reais do teor de metal presente no sólido, recolheu-se o primeiro filtrado para a análise química dos metais Ni e/ou Pt presentes. A análise foi feita pela técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente. Nessas condições em que foi realizada a troca iônica, observou-se que a eficiência de troca foi de aproximadamente 100 % para ambos cátions de transição.

Escolha dos teores metálicos

Os catalisadores bimetálicos foram preparados com teores molares constantes. A utilização do teor molar constante, e não de teores mássicos como empregados no trabalho de Jordão [9], iniciou-se a partir dos trabalhos de Yoshioka [38] e Barsi [39]. Os pesos atômicos dos metais Pt e Ni são bastante diferentes (195,1 versus 58,71), e para efeito comparativo entre os catalisadores, utilizar teores molares constantes dos metais se torna mais adequado.

Com o intuito de verificar a influência da proporção de platina e do teor total de metal nas propriedades dos catalisadores bimetálicos (Pt-Ni), preparou-se uma série de amostras com a zeólita NH₄-BEA ($\text{Si}/\text{Al}_{\text{global}} = 9,0$) contendo diferentes valores de teor molar de metal total: 80, 130, 180 e 230 $\mu\text{mol metal}/\text{g}_{\text{cat}}$. Para efeito comparativo, a escolha desses teores foi feita com base no trabalho de Yoshioka [10] com a zeólita USY ($\text{Si}/\text{Al}_{\text{rede}} = 11,0$). Para cada teor de metal foram preparados catalisadores contendo diferentes proporções de platina: 0, 30, 50, 60, 80 e 100 %, como mostrado nas Tabelas 3.4 a 3.7:

Tabela 3.4. Catalisadores Pt-Ni/NH₄BEA (9) com 80 μmol de metal/ g_{cat} .

| Catalisadores | μmol de Pt-Ni/ g_{cat} | % Massa |
|---------------|---|-----------|
| 0Pt-100Ni | 0 -80 | 0-0,47 |
| 30Pt -70Ni | 24-56 | 0,47-0,33 |
| 50Pt-50Ni | 40-40 | 0,78-0,23 |
| 60Pt -40Ni | 48-32 | 0,94-0,19 |
| 80Pt -20Ni | 64-16 | 1,25-0,09 |
| 100Pt-0Ni | 80-0 | 1,56-0 |

Tabela 3.5. Catalisadores Pt-Ni/NH₄BEA (9) com 130 μmol de metal/ g_{cat} .

| Catalisadores | μmol de Pt-Ni/ g_{cat} | % Massa |
|---------------|---|-----------|
| 0Pt-100Ni | 0-130 | 0-0,76 |
| 30Pt -70Ni | 39-91 | 0,76-0,53 |
| 50Pt-50Ni | 65-65 | 1,27-0,38 |
| 60Pt -40Ni | 78-52 | 1,52-0,31 |
| 80Pt -20Ni | 104-26 | 2,03-0,15 |
| 100Pt-0Ni | 130-0 | 2,54-0 |

Tabela 3.6. Catalisadores Pt-Ni/NH₄BEA (9) com 180 μmol de metal/ g_{cat}.

| Catalisadores | μmol de Pt-Ni/ g _{cat} | % Massa |
|---------------|---------------------------------|-----------|
| 0Pt-100Ni | 0-180 | 0-1,06 |
| 30Pt -70Ni | 54-126 | 1,05-0,74 |
| 50Pt-50Ni | 90-90 | 1,75-0,53 |
| 60Pt -40Ni | 108-72 | 2,1-0,42 |
| 80Pt -20Ni | 144-36 | 2,81-0,21 |
| 100Pt-0Ni | 180-0 | 3,51-0 |

Tabela 3.7. Catalisadores Pt-Ni/NH₄BEA (9) com 230 μmol de metal/ g_{cat}.

| Catalisadores | μmol de Pt-Ni/ g _{cat} | % Massa |
|---------------|---------------------------------|-----------|
| 0Pt-100Ni | 0-230 | 0-1,35 |
| 30Pt -70Ni | 69-161 | 1,35-0,94 |
| 50Pt-50Ni | 115-115 | 2,24-0,67 |
| 60Pt -40Ni | 138-92 | 2,7-0,54 |
| 80Pt -20Ni | 184-46 | 3,6-0,27 |
| 100Pt-0Ni | 230-0 | 4,49-0 |

3.1.4 Processo de Calcinação: obtenção dos sítios ácidos

O processo de calcinação da zeólita amoniacal, a qual contém o cátion amônio compensando a carga da rede (NH₄-BEA), tem como objetivo remover a água e amônia, deixando um próton que irá compensar a rede, conferindo à zeólita um caráter ácido. Esse próton que gera os sítios ácidos de Brønsted está ligado ao átomo de oxigênio, que por sua vez está conectado aos átomos vizinhos de Si e Al. O esquema do processo de calcinação da zeólita NH₄-BEA está mostrado abaixo:



Além da decomposição do cátion amônio, ocorre a decomposição dos complexos dos metais presentes na zeólita após a troca iônica, onde ocorre a quebra da ligação de coordenação entre os ligantes NH₃ e os cátions dos complexos

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, deixando dessa forma os cátions Pt^{2+} e Ni^{2+} , compensando uma parte da carga da rede zeolítica.

O procedimento de calcinação empregado foi o mesmo adotado em trabalhos anteriores [8-10] para a zeólita $\text{NH}_4\text{-Y}$. O processo de calcinação consistiu em duas etapas como descrito na Figura 3.1.

- **Etapa I:** A amostra foi aquecida até a temperatura de 200 °C, sob fluxo de nitrogênio de 100 mL/min.g_{cat} com uma velocidade de aquecimento de 10 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 1 h.
- **Etapa II:** O gás nitrogênio foi trocado por ar comprimido mantendo-se a vazão de 100 mL/min.g_{cat}. A amostra então foi aquecida até 500 °C a uma taxa de aquecimento de 2 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 2 h.

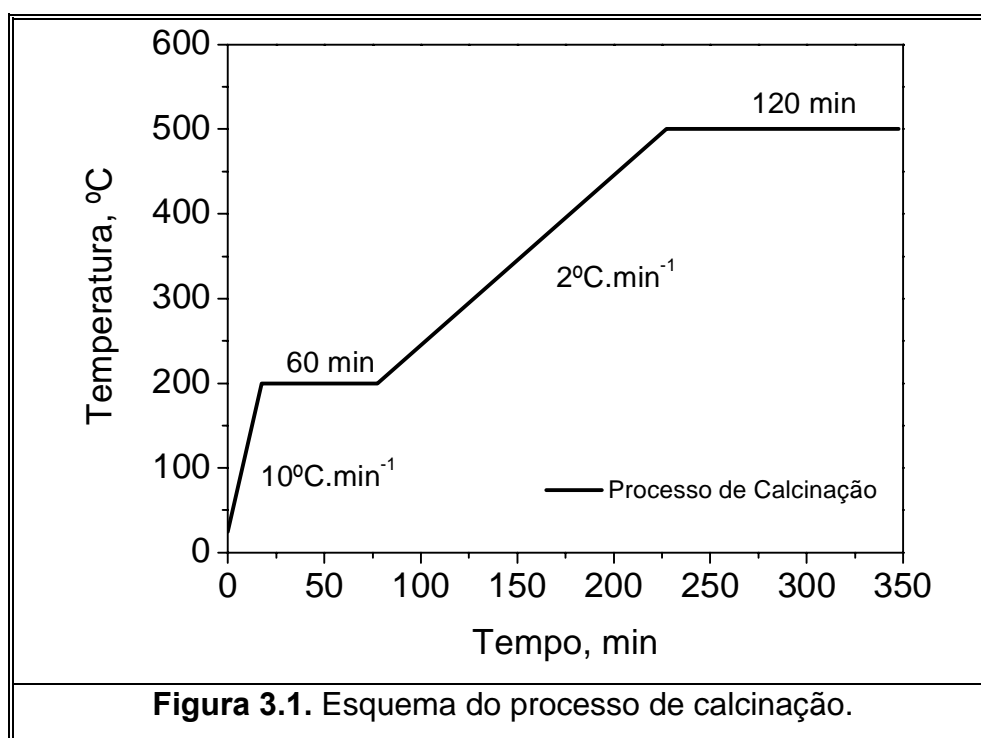


Figura 3.1. Esquema do processo de calcinação.

O objetivo da etapa I é a dessorção de água fisissorvida na zeólita. Já a etapa II tem como objetivo a decomposição dos cátions amônio (NH_4^+) e dos complexos metálicos. A temperatura de 500 °C foi escolhida por Jordão [9] para garantir a total decomposição dos complexos metálicos e também dos cátions amônio. De acordo com alguns trabalhos da literatura citados por Jordão [9], a

decomposição térmica dos complexos $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ e $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ocorre até nas temperaturas de 300 e 360 °C, respectivamente, e a decomposição dos cátions amônio para zeólita $\text{NH}_4\text{-Y}$, ocorre entre 300 e 400 °C.

Durante a etapa II, utilizou-se um alto fluxo de ar comprimido e uma baixa velocidade de aquecimento para evitar auto-redução dos íons metálicos pelos ligantes NH_3 , o que pode levar à formação de grandes aglomerados de partículas com conseqüente queda na dispersão metálica.

3.1.5. Processo de Ativação: obtenção dos sítios metálicos

O objetivo dessa etapa de ativação é a redução dos íons metálicos de transição e a conseqüente regeneração dos sítios ácidos da zeólita (formação de H^+). A redução dos íons metálicos de transição é usualmente conduzida em fluxo de H_2 após a calcinação, conforme a reação abaixo:



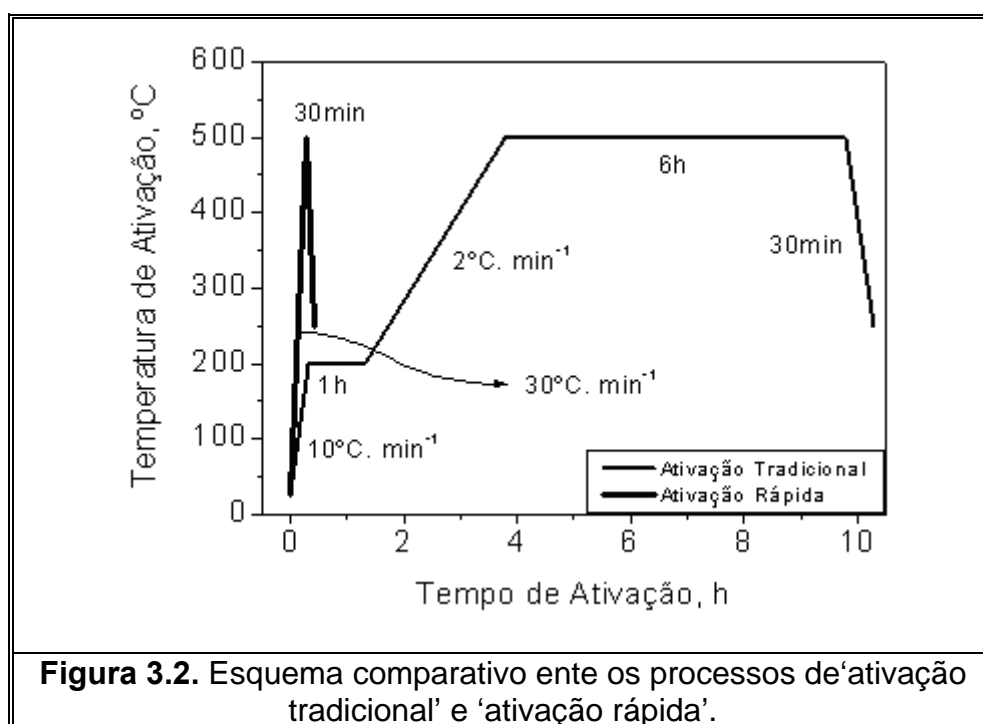
onde M^{2+} : metal com valência 2+

Dois processos de ativação foram utilizados nesse trabalho. O primeiro processo de ativação empregado para redução dos íons metálicos foi o chamado processo de ‘ativação rápida’, desenvolvido nesse Laboratório por Yoshioka *et al.* [40]. Esse processo consistiu em aquecer, *in situ*, a amostra com diferentes patamares de temperaturas ($T = 350, 400, 450, 500$ e 550 °C), utilizando-se uma velocidade de aquecimento de 30 °C/min sob uma vazão de 2 L/min.g_{cat} de H_2 , permanecendo nessas temperaturas por 5, 30 ou 60 min.

O segundo processo empregado, denominado processo de ‘ativação tradicional’, consiste de duas etapas. Na primeira, a amostra é aquecida até 200 °C, a uma velocidade de 10 °C/min, sob uma vazão de 32 mL/min de N_2 , permanecendo nessa temperatura por 60 min, para completa remoção de água fisissorvida na zeólita. Após essa etapa de pré-tratamento, as amostras foram aquecidas até 500 °C, a uma velocidade de aquecimento de 2 °C/min, sob fluxo de H_2 (agente redutor), a uma vazão de 55 mL/min, permanecendo nessa temperatura durante 6 h.

Yoshioka *et al.* [40] observaram que, ao contrário da ‘ativação tradicional’, onde o precursor é aquecido lentamente sob atmosfera de H_2 , a ‘ativação rápida’ traz muitos benefícios. Em primeiro lugar, porque a ‘ativação rápida’ é realizada em um tempo 20 vezes menor e, além disso, o catalisador Pt-Ni/H-USY foi mais ativo na isomerização do n-hexano com o uso da redução rápida. Sendo assim, neste trabalho foram estudados os dois processos de ativação para verificar se a maior atividade com a ‘ativação rápida’ observada para catalisadores Pt/H-USY [40], também era obtida com os catalisadores Pt-Ni/HBEA.

A figura 3.2 mostra um esquema comparativo entre o processo de ‘ativação tradicional’ e o processo de ‘ativação rápida’. No processo tradicional, o tempo total de redução é de 10 h, já o processo de ‘ativação rápida’, para um patamar de 60 min, esse tempo é de no máximo de 1 h e 30 min.



3.2. Caracterização da Zeólita Beta

3.2.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si e ^{27}Al

As amostras comerciais de zeólita Beta ($Si/Al_{global} = 9,0$ e $19,0$) foram analisadas por Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si e ^{27}Al no estado

sólido. As análises foram realizadas no Laboratório de Espectrometria Molecular do Cenpes (Petrobras). O objetivo foi determinar a relação Si/Al de rede das zeólitas, além de se verificar os tipos e teores de alumínio presentes ao longo do tratamento. O equipamento utilizado foi o Varian INFINITY-PLUS-400 equipado com sonda VT CP/MAS de 7,5 e 2,5 mm, respectivamente, para as análises de ^{29}Si e ^{27}Al . As amostras foram completamente hidratadas antes de serem analisadas. As condições experimentais estão indicadas na Tabela 3.8 abaixo:

Tabela 3.8. Condições utilizadas nas análises de RMN ^{29}Si e ^{27}Al .

| Parâmetro | ^{29}Si | ^{27}Al |
|---|-----------------------|--|
| Frequência (MHz) | 79,2 | 103,9 |
| Pulso | 90° (5,5 us) | 90°/20 (1,0 us) |
| Intervalo entre pulsos (s) | 20 | 0,5 |
| Núcleo desacoplado | ^1H | |
| Modo do desacoplador | “gated” | |
| Numero de transientes | 500 | 15000 |
| Rotor | 7,5 mm (zircônia) | 2,5 mm (zircônia) |
| Velocidade de rotação no MAS (Hz) | 3000 | 20000 |
| Referência para os deslocamentos químicos | Caulim (-91.5 ppm) | $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0 ppm) |

3.2.2. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X foi utilizada para confirmação da fase BEA da zeólita Beta comercial (Si/Al = 9,0) e para determinação da dimensão de seus cristalitos. A amostra foi caracterizada utilizando radiação Cu- K_α ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), velocidade de varredura 0,5 °/min e variação do ângulo 2θ de 5° a 45°, em um Difratorômetro Rigaku DMAX 2500PC.

O diâmetro médio dos cristalitos foi determinado através da equação de Scherrer [41], representada abaixo:

$$D = \frac{K\lambda}{B(2\theta)\cos(\theta)} \quad (3.5)$$

onde:

θ = ângulo de Bragg em graus;

λ = o comprimento da radiação (nm);

$B(2\theta)$ = largura na metade da linha de difração corrigida (rad);

D = dimensão dos cristalitos (nm);

K = é uma constante de proporcionalidade que depende da forma das partículas, geralmente assumidas como esféricas (0,9-0,94).

Esta relação deve ser corrigida devido ao erro instrumental, que é a correção que leva em consideração as variáveis da experiência do tipo e dimensões de colimador, velocidade de varredura, não paralelismo do feixe etc. A correção instrumental é realizada medindo a largura a meia altura de uma amostra com diâmetro de cristalito grande sem microdeformações. A amostra padrão utilizada nesse trabalho foi a sílica (SiO_2). A largura a meia altura da amostra sem o efeito instrumental foi determinada pela relação:

$$B(2\theta)^2 = B_a^2 - B_r^2 \quad (3.6)$$

onde:

B_a = largura a meia altura relativa a amostra (neste trabalho foi obtida em relação ao pico de difração mais intenso apresentado pela zeólita Beta);

B_r = largura a meia altura relativa ao padrão.

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizada para obter-se informações sobre a morfologia e as dimensões das partículas das zeólitas Beta comerciais.

Na preparação das amostras, alguns miligramas da zeólita foram dispersos em acetona, em um banho de ultra-som, por aproximadamente 10 min. Algumas gotas dessa suspensão foram depositadas através de uma pipeta de Pasteur em um porta-amostra de alumínio de 2,5 cm de diâmetro. Em seguida a

amostra foi submetida a um revestimento de ouro e mantida 24 h em dessecador a vácuo, antes da realização das análises. As análises foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Phillips XL30 TMP (DEMA/UFSCar), com 30 KV de voltagem, filamento de tungstênio e poder de resolução de 4 nm.

A análise de MEV da zeólita Beta (Si/Al= 9,0) também foi realizada em um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL JSM-6700F (Field-Emission), com voltagem de 30 KV e de alta resolução (1,0 nm). Este Microscópio está localizado no departamento de Físico-química e Eletroquímica da Universidade de Hannover na Alemanha.

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta-Resolução

Para determinação das dimensões dos cristalitos da zeólita Beta (Si/Al = 9,0) empregou-se também, a técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta-Resolução (HRMET). A análise foi feita em um Microscópio JEOL JEM-2100F-UHR, operando a 200 KV. O Microscópio é de ultra-alta resolução, pois permite uma resolução menor que 0,19 nm.

3.2.5. Fisissorção de Nitrogênio - Análise Textural

As isotermas de adsorção de nitrogênio das zeólitas Beta foram obtidas a – 196 °C em um equipamento ASAP (*Accelerated Surface Area and Porosimetry*), Micromeritics modelo 2400. As isotermas foram obtidas após pré-tratamento das zeólitas a 200 °C e vácuo por 2 h.

O volume de poros pode ser determinado pelo método t-plot, a partir coeficiente linear do gráfico do volume adsorvido em função de t (espessura estatística do filme formado por um adsorbato sobre um adsorvente não poroso a uma determinada pressão). O valor de t pode ser determinado pela equação (3.7) de Harkins e Jura:

$$t = [13,99 / (0,0340 - \log(P / P_0))]^{0,5} \quad (3.7)$$

Apesar do método BET não ser a técnica mais indicada para determinação da área superficial específica para sólidos microporosos, uma vez que

uma das condições da utilização da equação BET é a formação de multicamadas quando P tende a P_0 , esse método foi utilizado para a determinação da área superficial externa.

3.2.6. Método Cromatográfico da Coluna de Comprimento Zero (ZLC)

O método Cromatográfico da Coluna de Comprimento Zero (ZLC) foi utilizado para analisar a difusão de hidrocarbonetos lineares no interior dos cristais da zeólita Beta, em vista da importância desses estudos para compreensão de suas propriedades catalíticas.

Unidade experimental do ZLC

Os estudos foram realizados no aparato experimental ZLC (DEQ-UFC), conforme mostrado na Figura 3.3. Este sistema consiste de uma pequena camada de cristais zeolíticos (coluna de comprimento zero) empacotados entre dois discos sinterizados presentes no interior de uma união 1/8", que por sua vez encontra-se no interior do forno de um cromatógrafo a gás (VARIAN CG 3800). A zeólita utilizada foi a zeólita Beta $\text{NH}_4\text{-BEA}$ ($\text{Si}/\text{Al}_{\text{global}} = 9,0$).

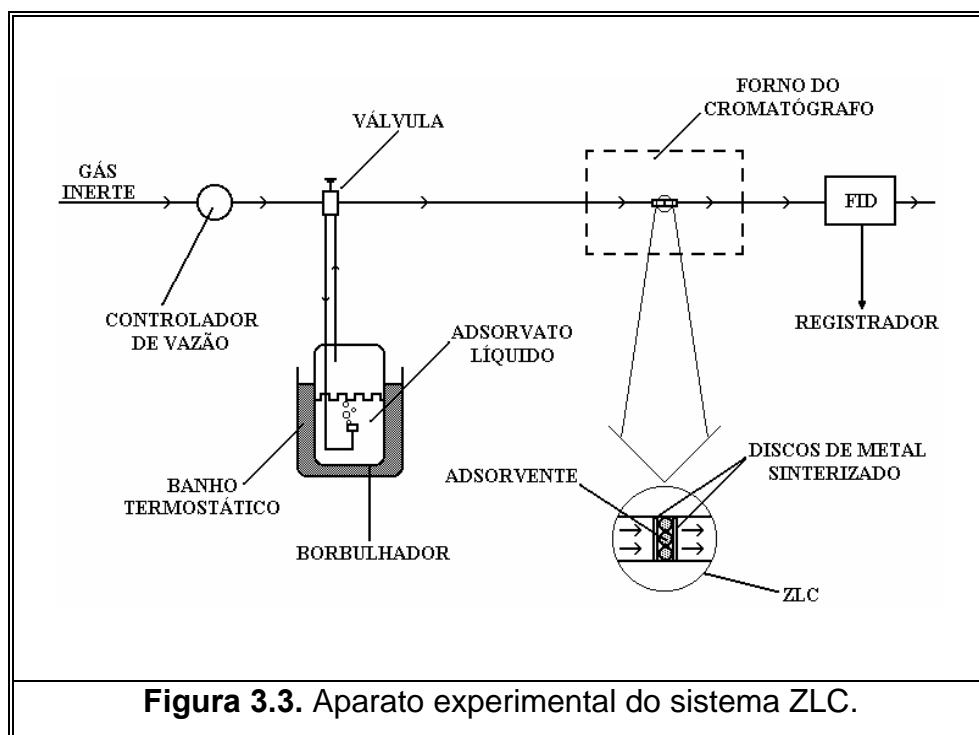


Figura 3.3. Aparato experimental do sistema ZLC.

Antes da realização dos experimentos, a zeólita foi submetida a um processo de pré-tratamento através da passagem de uma corrente de gás inerte (N₂) a 350 °C por um período de 4 h, para eliminação de água ou outras espécies adsorvidas. Essas condições foram as mesmas empregadas no trabalho Cavalcante *et al.* [42] utilizando a zeólita H-USY no mesmo sistema experimental do ZLC. Nessas condições, deve ocorrer a decomposição do cátion amônio formando a zeólita H-BEA.

Após esse tratamento, a amostra foi resfriada até a temperatura do experimento. Em seguida, uma corrente de gás inerte contendo uma concentração mínima de adsorbato, preferencialmente na região da lei de Henry da isoterma de adsorção, foi equilibrada com o adsorvente. Após a saturação, a corrente de alimentação foi trocada rapidamente, por meio de uma válvula de 4 vias, pela corrente contendo apenas o gás inerte. O adsorbato foi dessorvido da amostra zeolítica e sua concentração, na corrente efluente, foi monitorada pelo detector de ionização de chama (FID). Todo o sistema foi controlado por um microcomputador que, por sua vez, também realizou a aquisição dos dados experimentais. A curva de dessorção foi monitorada em termos de concentração de adsorbato versus tempo.

Nesse estudo foi avaliada a influência do comprimento da cadeia da molécula do adsorbato, da temperatura e da vazão de purga na cinética de dessorção.

O Modelo Matemático do ZLC

O modelo matemático do ZLC em fase gasosa, como proposto por Eic e Ruthven [24], assume equilíbrio linear na superfície do cristal, concentração uniforme do adsorbato no leito adsorvente e desconsidera o volume morto da fase fluida quando comparado com o volume morto da fase adsorvida, conforme mostrado na Equação 3.8:

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3.8)$$

onde D é a difusividade intracristalina ou intrapartícula, q é a concentração de adsorbato e r é a coordenada radial.

As condições iniciais e de contorno mostradas nas Equações 3.9 e 3.10:

$$t \leq 0, \quad q = q_0 = Kc_0 \quad (3.9)$$

onde K é a constante de Henry e C_0 é a concentração da fase fluida no tempo zero.

$$t > 0, \quad r = 0, \quad \frac{\partial q}{\partial r} = 0 \quad (3.9a)$$

$$r = R, \quad -D \left(\frac{\partial q}{\partial r} \right)_R - \frac{1}{3} \frac{\varepsilon v R}{(1-\varepsilon)z} \cdot \frac{q}{K} = 0 \quad (3.10)$$

onde R é o raio do cristal ou da partícula e ε é a porosidade, v é a velocidade intersticial e z é o comprimento do leito.

A Equação 3.9 considera que o sistema encontra-se na região de equilíbrio linear (região da lei de Henry). Já na Equação 3.10, assume-se que a transferência de massa no filme externo à partícula é rápida o suficiente para assegurar que, sob condições de purga, a concentração de adsorbato é muito baixa na superfície do cristal. A validade desta suposição pode ser convenientemente verificada pelo uso de diferentes gases de purga (geralmente He ou N₂) que possuam difusividades moleculares substancialmente diferentes [24].

Brandani e Ruthven [43] apresentaram uma solução analítica para o modelo. A expressão resultante para a taxa de dessorção é mostrada na Equação 3.11:

$$\frac{c}{c_0} = 2L \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\exp\left(-\frac{\beta_n^2 Dt}{R^2}\right)}{[\beta_n^2 + L(L-1)]} \quad (3.11)$$

na qual β_n é dado pelas raízes da Equação auxiliar 3.12:

$$\beta_n \cot \beta_n + L - 1 = 0 \quad (3.12)$$

e L é definido de acordo com a Equação 3.13:

$$L = \frac{1}{3} \frac{FR^2}{KV_s D} \quad (3.13)$$

onde F é a vazão do gás de purga e V_s é o volume do adsorvente.

A partir dessas equações, pode-se observar que o gráfico de $\ln (C/C_0)$ versus t irá fornecer uma estimativa direta dos parâmetros D e L .

Uma solução alternativa, válida para tempos curtos, também foi apresentada por Brandani e Ruthven [43] de acordo com a equação 3.14.

$$\frac{c}{c_0} = \frac{1}{L} \left[\sqrt{\frac{R^2}{\pi D t}} - 1 \right] \quad (3.14)$$

Neste caso, o gráfico de (C/C_0) versus $t^{1/2}$ fornecerá também uma estimativa dos parâmetros D e L . Esta solução também pode ser usada para avaliar o percurso difusional principal na estrutura cristalina, caracterizando como difusão isotrópica (tridimensional) ou anisotrópica (em uma só direção), como mostrado por Cavalcante Jr. *et al.* [44].

Neste estudo, os parâmetros D e L foram estimados a partir de medidas experimentais, usando a solução completa do modelo, através do simulador gPROMS com programa de estimação de parâmetros gEST (Process System Enterprise Ltd., 2005).

3.2.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Adsorção de Piridina

Com objetivo de quantificar e avaliar a força dos sítios ácidos das zeólitas Beta ($\text{Si}/\text{Al}_{\text{global}} = 9,0$ e $19,0$) empregou-se a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com adsorção de piridina e dessorção a diferentes temperaturas (150 a 350 °C). Para comparação, as análises também foram realizadas com duas zeólitas FAU comerciais, uma zeólita USY obtida pela

Engelhard com razão Si/Al de rede igual a 11,0 e outra zeólita Y com razão Si/Al de rede igual 4,5, fornecida CENPES/ Petrobras.

As zeólitas Beta, de acordo com as informações do fabricante, foram obtidas na forma amoniacal, mas como foi dito no item 3.1.1, estas amostras foram submetidas à troca iônica com solução de cloreto de amônio, devido a possível presença de prótons provenientes de uma troca incompleta do material industrial. Já as zeólitas Y foram obtidas na forma protônica, e posteriormente trocadas com solução de cloreto de amônio.

As amostras, previamente calcinadas a 550 °C e moídas até granulometria igual ou inferior a 0,044 mm (325 mesh), foram prensadas (1ton) em forma de pastilhas auto-suportadas, com massa entre 10 e 14 mg e diâmetro de 14 mm.

Em um aparato de vidro, as pastilhas foram submetidas a vácuo e aquecimento a 470 °C por 3 h para ativação da superfície. Em seguida, as pastilhas foram resfriadas à temperatura ambiente e os espectros relativos ao pré-tratamento, para análise da região de hidroxilas, foram coletados.

A adsorção de piridina foi realizada a partir de dosagens de 1 torr direcionadas a cada pastilha e deixadas por 10 min. Para quantificação dos sítios ácidos, a temperatura foi posteriormente elevada a 150 °C para a dessorção da piridina fisissorvida na amostra e este patamar de temperatura foi mantido por 2 h, sob vácuo.

Neste experimento, efetuou-se a dessorção em mais duas temperaturas (250 e 350 °C) de forma a se tentar avaliar a força ácida dos sítios das zeólitas. As etapas do procedimento experimental empregado na realização das análises estão descritas na Tabela 3.9.

A coleta dos espectros foi realizada no espectrômetro FT-IR Nicolet, modelo Magna 760, utilizando detector DTGS-Csl. A janela utilizada é de fluoreto de cálcio e os espectros foram coletados com resolução de 4 cm⁻¹ e varredura de 64 scans.

Os valores de área das bandas foram determinados utilizando-se o “software” OMNIC desenvolvido pela Nicolet. Este calcula o valor $I = \int A(\nu) d\nu$, onde $A(\nu)$ representa a variação de absorbância em função do número de onda. Para efetuar a quantificação, todos os espectros foram normalizados para a massa de 10 mg de amostra.

Tabela 3.9. Condições para análise de IV com adsorção de piridina.

| | | |
|-----------------|---|---|
| 1ª Etapa | Pré-tratamento da amostra sob vácuo: Aquecimento até 470 °C com uma rampa de 10 °C/min, permanecendo nessa temperatura por 3 h. | Obtenção do espectro após o pré-tratamento, verificando ausência de água. |
| 2ª Etapa | Difusão da piridina na amostra a T ambiente: Difusão da piridina nas amostras a temperatura ambiente durante 10 min para permitir equilíbrio de adsorção. | Obtenção do espectro após a difusão da piridina. |
| 3ª Etapa | Dessorção da piridina a 150°C: Dessorção da piridina, sob vácuo, a 150 °C, durante 2 h. | Obtenção do espectro após a dessorção da piridina a 150 °C. |
| 4ª Etapa | Dessorção da piridina a 250°C: Dessorção da piridina, sob vácuo, a 250 °C durante 2 h. | Obtenção do espectro após a dessorção da piridina a 250 °C. |
| 5ª Etapa | Dessorção da piridina a 350°C: Dessorção da piridina, sob vácuo, a 350 °C. durante 2 h. | Obtenção do espectro após a dessorção da piridina a 350 °C. |

3.3. Caracterização dos Catalisadores Suportados

3.3.1. Redução a Temperatura Programada (RTP)

A Técnica de Redução a Temperatura Programada (RTP) foi utilizada para obter informações sobre a redutibilidade de espécies oxidadas. O princípio desta técnica consiste em medir o consumo de hidrogênio (agente redutor) associado com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada.

Na realização das análises, utiliza-se uma mistura gasosa de hidrogênio (agente redutor), diluído em gás inerte, o que permite a medida de consumo de hidrogênio mediante um detector de condutividade térmica. A técnica de RTP pode ser utilizada para o estudo da distribuição das espécies presentes na amostra, bem como a localização dessas espécies no caso de catalisadores metálicos suportados em zeólitas.

As análises de RTP foram realizadas em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705, com detector de condutividade térmica (DEQ/UFSCar). Antes da realização das análises, a amostra (100 mg) foi submetida a um processo de pré-tratamento a 200 °C por 1 h sob fluxo de N₂, a uma vazão de 30 mL/min e taxa de aquecimento de 10 °C/min. Esse processo tem como finalidade a remoção de água adsorvida fisicamente na zeólita. Terminado o pré-tratamento, o forno foi resfriado até temperatura ambiente e o fluxo substituído por uma mistura gasosa contendo 5,1 % (v/v) de H₂ em N₂ a uma vazão de 30 mL/min. As análises foram realizadas sob uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1000 °C. Na saída do reator está localizada uma armadilha fria (trap), imersa em uma mistura de nitrogênio líquido e álcool, para reter a água produzida durante a redução, evitando sua passagem para detector.

Redução a Temperatura Programada após a Ativação Rápida

A análise de RTP após o processo de ativação rápida foi realizada com o objetivo de analisar a quantidade de cátions possivelmente não reduzidos durante este processo, para simular as condições de redução dos cátions empregadas antes dos testes catalíticos.

Desta forma, as amostras foram primeiramente submetidas às condições da ativação rápida como descritas no item 3.1.5. Após a ativação, esperou-se o forno resfriar até a temperatura ambiente e o fluxo de H₂ foi substituído pela mistura gasosa contendo 5,1 % (v/v) de H₂ em N₂. As condições empregadas para análises de RTP foram as mesmas descritas anteriormente para o RTP sem ativação das amostras.

3.3.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi utilizada com intuito de obter informações sobre a distribuição do tamanho e a dispersão das partículas metálicas na zeólita Beta. Além disso, identificar elementos químicos presentes na amostra através da técnica de microanálise (EDX).

As amostras a serem analisadas por MET foram previamente reduzidas pelo processo de 'ativação rápida' em diferentes temperaturas (T= 350, 400, 450 e 550 °C) e tempo de redução (30 e 60 min). Após a redução, as amostras foram

transferidas, a temperatura ambiente, para um porta-amostra de plástico contendo heptano, para evitar a re-oxidação do metal.

Na preparação das amostras, alguns miligramas da zeólita foram dispersos em álcool isopropílico através de um banho de ultra-som por aproximadamente 10 min. Algumas gotas dessa suspensão foram depositadas em um porta-amostra, que consiste de uma grade de cobre de diâmetro de 3 mm.

As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Transmissão (IQ-UNESP, Araraquara-SP), no microscópio Philips modelo CM 200, operando a 200 KV com filamento de tungstênio. O equipamento também é provido de um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X (EDX), Priceton Gamma-Tech, composto de um detector de Si(Li) com 5 eV de resolução. As microanálises foram realizadas utilizando uma sonda de 10 a 100 nm, utilizando um tempo de contagem de 200 segundos e um “tempo morto” menor que 15 %.

3.3.3. Quimissorção de Hidrogênio

A técnica de Quimissorção de Hidrogênio (H_2) foi utilizada para determinar a dispersão metálica global na zeólita Beta, a partir da quantidade de hidrogênio quimissorvida na superfície do metal. Quanto maior a dispersão, mais expostos estão os metais e, portanto, mais eficiente é o catalisador.

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

O equipamento utilizado foi o Micromeritics Autochem II 2920 (*Automated Catalyst Characterization System*), localizado no Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), em Santa Fé, Argentina.

Antes do início da análise de Quimissorção de H_2 , o precursor calcinado (100 mg) foi reduzido pelo processo de ‘ativação rápida’ a diferentes temperaturas por 30 min. As condições de redução foram as mesmas empregadas para ativar o

catalisador antes dos testes catalíticos. Depois da redução, os catalisadores foram resfriados em fluxo de argônio (Ar) a uma vazão de 70 mL/min. A quimissorção foi realizada a 40 °C através de pulsos de 0,5 mL contendo uma mistura gasosa de 5 % de H₂ em Ar, repetidamente injetados até a completa saturação, onde o hidrogênio não é mais quimissorvido. O volume total de hidrogênio quimissorvido foi estimado adicionando a fração de H₂ consumido em cada pulso.

A dispersão metálica (D_m) é definida como a razão entre o número de átomos de metal que estão na superfície do catalisador e o número total de átomos metálicos presentes no catalisador. Os valores de dispersão foram obtidos pela equação 3.15.

$$D_m(\%) = \frac{\left(\frac{V_m \cdot n}{22414} \right)}{\left(\frac{m \cdot C_m}{100} \right)} \quad (3.15)$$

sendo,

V_m = volume de hidrogênio na monocamada quimissorvida, (cm³);

n = estequiometria de quimissorção, (átomos de metal = átomos de hidrogênio);

m = massa de catalisador, (g);

C_m = carga metálica do catalisador, (mol/g_{cat});

22.414 é igual ao volume em cm³ para um átomo grama (gás ideal).

Para o cálculo do número total de átomos metálicos presentes no catalisador, assumiu-se a hipótese que todos os cátions estivessem reduzidos.

3.4. Avaliação Catalítica

Nesse trabalho, a avaliação catalítica consistiu em determinar a atividade e a seletividade dos catalisadores monometálicos Ni/H-BEA, Pt/H-BEA e dos catalisadores bimetálicos Pt-Ni/H-BEA com a zeólita Beta (Si/Al = 9,0) na reação de isomerização do n-hexano. Essa avaliação foi feita sob o efeito das condições de ativação rápida, do teor total de metal e da proporção de platina do catalisador. Para

efeito comparativo, foram realizados alguns testes catalíticos com a zeólita Beta de razão Si/Al global igual a 19,0 e com a zeólita USY de razão Si/Al de rede igual 11,0.

Foram fixados os parâmetros temperatura, pressão de reação, razão molar gás de arraste/reagente e tempo de contato. As avaliações catalíticas foram realizadas em um reator de vidro borossilicato de leito fixo. O reagente n-hexano utilizado foi da marca Aldrich (99+%, 0,659 g/mL).

3.4.1. Condições empregadas

Baseados em trabalhos anteriores realizados nesse laboratório com a zeólita Faujasita (USY) [9,10], testes catalíticos preliminares foram realizados com a zeólita Beta (Si/Al = 9,0) a uma temperatura de 250 °C, mantendo uma relação molar $H_2/n-C_6H_{14} = 9,0$. O tempo de contato foi de 0,076 h, sendo a vazão de n-C₆H₁₄ igual a 2 mL/h, e a massa de amostra de 100 mg. Para trabalhar com conversões mais baixas (menores que 30 %) e assim fazer um estudo comparativo entre diferentes catalisadores, foi necessário além de utilizar uma massa de amostra de 50 mg, trabalhar com uma temperatura mais baixa de reação (230 °C). Desta forma, as condições empregadas em todos testes catalíticos foram:

- Massa de catalisador (W) = 50 mg
- Temperatura de reação = 230 °C
- Pressão = atmosférica
- Relação molar $H_2/n-C_6H_{14} = 9,0$
- Fluxo n-C₆H₁₄ (F) = 2 mL/h
- Tempo de contato (W/F) = 0,038 h
- Tempo de reação = 3 a 6 h

Todas as amostras foram ativadas *in situ*, de acordo com as condições de redução detalhadas no item 3.1.5.

Os produtos gasosos da reação foram analisados por cromatografia gasosa, utilizando um cromatógrafo a gás VARIAN Star 3400 equipado com uma coluna capilar LM-1 e detector de ionização de chama (FID). As especificações da coluna, bem como as condições utilizadas no cromatógrafo estão detalhadas a seguir:

Especificações da Coluna Cromatográfica

- Coluna capilar CB-1 ou CPSil 5
- Fase Ativa: 100 % dimetipolisiloxano
- Comprimento: 50 m
- Diâmetro interno: 0,25 mm
- Espessura: 0,6 μm

Condições utilizadas no cromatógrafo

- Temperatura da Coluna: 45 °C
- Temperatura do Detector (FID): 210 °C
- Temperatura do Injetor: 200 °C
- Pressão da coluna: 14 psi
- Gás de arraste: Hélio
- Vazão do divisor (split): 30 mL/min

Vazões dos gases de alimentação do FID

- Hélio: 30 mL/min
- Hidrogênio: 30 mL/min
- Ar Sintético: 300 mL/min

3.4.2. Procedimento empregado

O detalhamento do procedimento para a realização dos testes catalíticos pode ser descrito de acordo com as seguintes etapas:

1) Conectou-se o reator na linha utilizando vedações de latão e verificando cuidadosamente se não havia vazamentos nessas conexões com fluxo de N_2 .

2) Iniciou-se o processo de ativação de acordo com as condições detalhadas no item 3.1.5. Por exemplo, no caso da ativação rápida abriu-se o cilindro de H_2 , ajustando a vazão para 100 mL/min. Em seguida, a amostra era

aquecida utilizando um controlador de temperatura Flyever com uma velocidade de 30 °C/min, até atingir a temperatura de redução desejada ($T = 350, 400, 450, 500$ ou 550 °C). Atingida a temperatura, o cronômetro era acionado para a contagem do tempo de redução (5, 30 ou 60 min). A temperatura do reator era constantemente monitorada por um termopar tipo Chromel-Alumel inserido no bulbo do reator, através de um indicador digital de temperatura e o fluxo de H_2 controlado utilizando um fluxímetro digital.

3) Terminado o processo de ativação, o controlador de temperatura era desligado para que a temperatura do reator resfriasse até 230 °C (temperatura de reação).

4) Após a estabilização da temperatura de reação, o cromatógrafo era ligado de acordo com as condições descritas no item 3.4.1, tomando-se o cuidado de abrir previamente os cilindro de gases He para alimentação da coluna e do FID, ar sintético e H_2 para o FID e ar comprimido para o acionamento das válvulas pneumáticas. A vazão do divisor (30 mL/min) era constantemente controlada utilizando um fluxímetro digital, através de uma saída na lateral esquerda do cromatógrafo.

5) Assim que as condições de temperatura do cromatógrafo estivessem atingidas, a bomba de infusão para alimentação do reagente era acoplada ao topo do reator utilizando uma seringa de 50 mL. A vazão de alimentação era ajustada para 2 mL/h e a bomba acionada. Após cair a primeira gota de reagente no reator, esperava-se 2 min de alimentação antes de fazer a primeira injeção, tempo suficiente para que o sistema entrasse em regime. Iniciada a primeira injeção com a abertura da válvula, a bomba era desligada depois de 30 segundos (tempo de fechamento da válvula). O tempo de análise cromatográfica dos produtos foi de 14 min. Esse procedimento de desligamento da bomba foi repetido por mais três vezes, obtendo assim os quatro primeiros pontos com injeção manual com 12 min de reação. Na quinta injeção, a bomba não era desligada e o tempo contado de reação foi contínuo.

O esquema experimental utilizado nos ensaios catalíticos está representado na Figura 3.4.

Os produtos de isomerização do n-hexano e seus respectivos tempos de retenção na coluna cromatográfica estão apresentados no Anexo B-1. Os cálculos de atividade e seletividade aos produtos dessa reação foram efetuados a partir dos produtos analisados e a forma como foram calculados está apresentada no Anexo B-2.

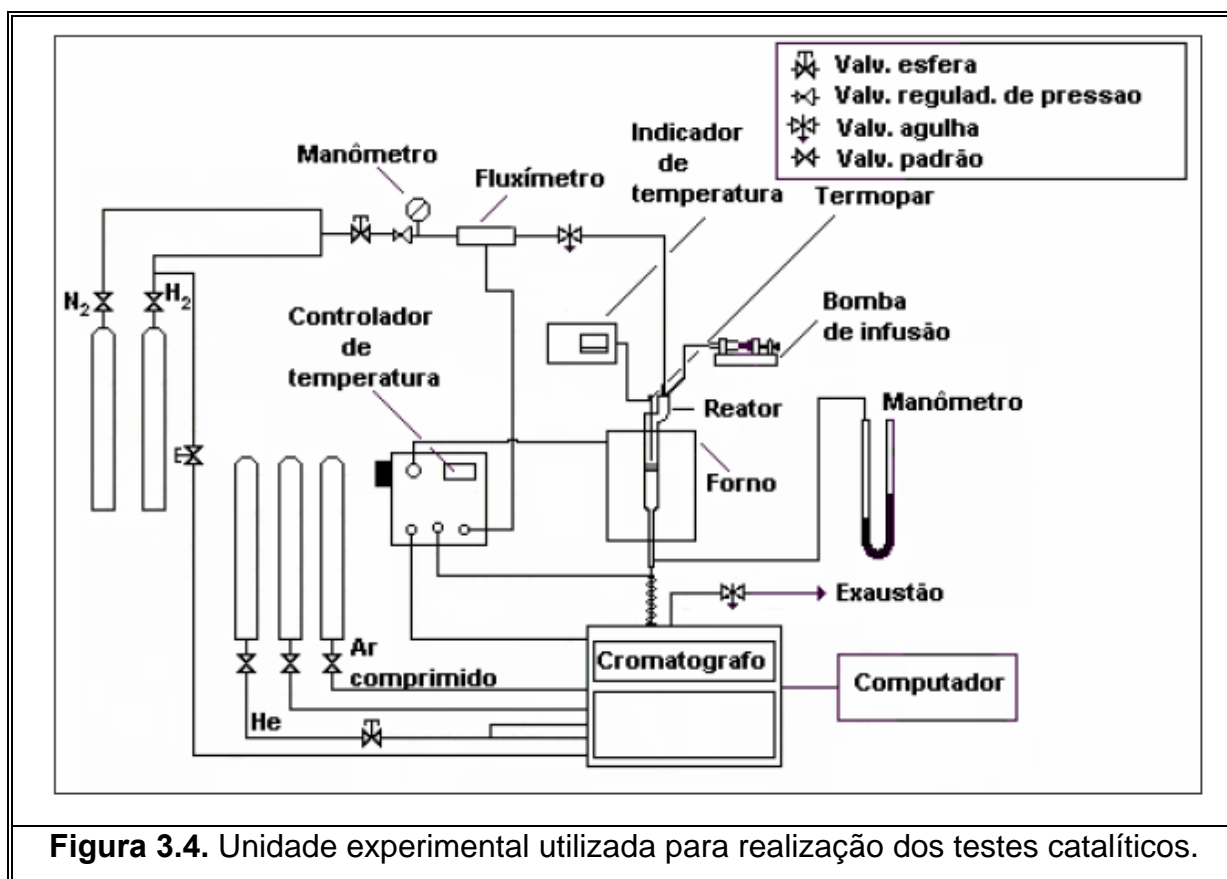


Figura 3.4. Unidade experimental utilizada para realização dos testes catalíticos.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Preparação dos Catalisadores

4.1.1. Troca iônica da zeólita Beta com cátions amônio

Para verificar a presença de eventuais prótons na zeólita NH_4 -BEA com diferentes razões Si/Al (9,0 e 19,0), mesmo estas sendo obtidas comercialmente na forma amoniaca, foi realizada uma troca com 100 g de cada zeólita com solução de cloreto de amônio ($\text{pH}_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 4,5$).

Pode-se observar através da Tabela 4.1 que ao adicionar a solução de NH_4Cl na zeólita Beta, ocorreu um abaixamento instantâneo do pH do meio reacional, indicando que houve a liberação de íons H^+ . Este pH praticamente não se alterou até o final de cada troca, que teve duração de 24 h. Para a zeólita Beta, com razão Si/Al igual a 19,0, foram realizadas três trocas sucessivas e somente na terceira troca, observou-se uma menor variação do pH com adição da solução de NH_4Cl .

Tabela 4.1. Valores de pH no final da troca iônica com cátions amônio.

| Tempo de troca 24 h | 1ª Troca $\text{pH}_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 4,5$ | 2ª Troca $\text{pH}_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 4,5$ | 3ª Troca $\text{pH}_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 4,5$ |
|------------------------|--|--|--|
| Zeólitas | pH final | pH final | pH final |
| NH_4 -BEA(19) | 3,2 | 3,7 | 4,0 |
| NH_4 -BEA(9) | 3,7 | 4,0 | ND |

Já para a zeólita Beta, com Si/Al igual a 9,0, foram realizadas duas trocas sucessivas, sendo que durante essa segunda troca, ocorreu pouca alteração do pH com a adição dos cátions amônio. Como ocorreu uma menor variação do pH em relação a zeólita NH_4 -BEA(19), possivelmente, para esta zeólita com alto teor de alumínio, deve estar ocorrendo também troca com espécies de alumínio extra-reticulares, presentes nas posições catiônicas.

Dessa forma, durante a troca dos cátions amônio com as zeólitas NH₄-BEA(19) e NH₄-BEA(9) observou-se a liberação de íons H⁺ na solução. Esses prótons provavelmente são devido a uma troca incompleta no material industrial e/ou à presença de cátions Al⁺³ extra-reticulares, que quando hidrolisados liberam íons H⁺ na solução de troca. A verificação da possível troca iônica das espécies Al⁺³ extra-estruturais com os cátions amônio foi feita através da análise de Al após o processo de troca iônica, que está mostrada a seguir.

4.1.2. Análise do teor de alumínio após a troca iônica

A quantidade total de alumínio presente no filtrado após a troca iônica da zeólita Beta com a solução de cloreto de amônio foi determinada através da técnica de Espectroscopia de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente. Essa análise foi realizada no Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar (DEMA/UFSCar).

A partir da composição global de Al₂O₃ fornecida pelo fabricante, foi possível calcular a quantidade de Al presente na zeólita Beta antes da troca iônica, e assim verificar se houve perda deste elemento após o processo de troca.

Os resultados da análise da quantidade de Al presente no filtrado após a realização de duas trocas consecutivas, e a quantidade de Al presente na zeólita antes da troca iônica são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Teor de Al presente na zeólita Beta comercial e no filtrado após a troca.

| Zeólitas | Nº.de mols de Al/100g zeólita (fabricante) | 1ª Troca | | 2ª Troca | |
|--------------------------|--|--------------------------------------|--|--------------------------------------|--|
| | | Teor de Al g/100g zeólita (filtrado) | Nº.de mols de Al/100g zeólita (filtrado) | Teor de Al g/100g zeólita (filtrado) | Nº.de mols de Al/100g zeólita (filtrado) |
| NH ₄ -BEA(19) | 0,083 | 0,048 | $1,79 \times 10^{-3}$ | 0,0046 | $0,17 \times 10^{-3}$ |
| NH ₄ -BEA(9) | 0,156 | 0,051 | $1,90 \times 10^{-3}$ | 0,0158 | $0,58 \times 10^{-3}$ |

Pode-se observar que para as duas zeólitas ocorreram perdas de alumínio nas duas trocas iônicas realizadas. Para a zeólita NH₄-BEA(9), a perda de Al foi maior que para zeólita NH₄-BEA(19). Provavelmente, este alumínio seja extra-

estrutural e parte da troca deve estar ocorrendo com estas espécies. Dessa forma, devem existir mais espécies Al^{3+} extra-estruturais compensando a carga na zeólita de menor razão Si/Al.

Comparando esses resultados com os obtidos por Jordão [9], pode-se observar que a quantidade de Al presente no filtrado após duas trocas consecutivas com a zeólita USY ($\text{Si}/\text{Al}_{\text{global}} = 3,0$) foi bem maior ($1,78 \times 10^{-2}$ mols de Al) do que a obtida com a zeólita Beta neste trabalho. O valor da razão Si/Al de rede, determinada através da técnica de RMN para a USY, foi igual a 11,0 [9], indicando a presença de espécies Al^{3+} extra-reticulares devido à desaluminização feita pelo fabricante. Por conseguinte, para a zeólita USY, grande parte da troca ocorreu com essas espécies e não com o próton, pois praticamente não ocorreu abaixamento do pH com a adição da solução de NH_4Cl .

Este resultado sugere que, no nosso caso, grande parte da troca dos cátions amônio com a zeólita $\text{NH}_4\text{-BEA}$ esteja ocorrendo com prótons resultantes de uma troca incompleta do material industrial, já que a quantidade de Al observada após a troca iônica foi muito pequena e ocorreu uma grande variação do pH.

4.1.3. Análise química de Ni e Pt após a troca iônica

Inicialmente, para avaliar a eficiência de troca (%) dos metais Ni e Pt, foi realizada uma troca dos cátions $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ com a zeólita $\text{NH}_4\text{BEA}(19)$, de forma a obter um teor total de metal de $130 \mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$. Através dos valores dos teores iniciais de Ni e/ou Pt, presentes na solução dos complexos, e da análise química desses metais presentes no filtrado foi possível calcular a eficiência de troca, como está mostrado na Tabela 4.3.

O filtrado foi recolhido após 5 h de troca iônica, sendo que, durante a troca com a solução contendo somente Ni, também foram retiradas alíquotas da solução nos intervalos de tempo de 1 e 2 h e levadas à análise química. Esse procedimento foi feito para avaliar a cinética de troca desse metal que possui maior dificuldade de troca que a platina, como observado em trabalhos anteriores [8-10]. Yoshioka [10] observou que na preparação de uma amostra monometálica de níquel com $230 \mu\text{mol metal}/\text{g}_{\text{cat}}$ utilizando a zeólita $\text{NH}_4\text{-USY}(11)$, a eficiência foi de quase 100 % em 1 h de troca.

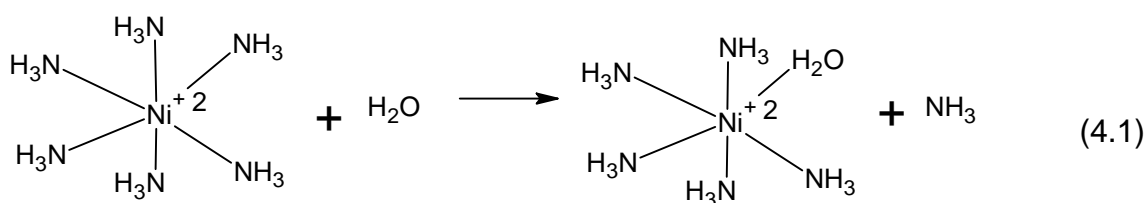
Tabela 4.3. Eficiência de troca e teor real dos metais presentes na zeólita NH₄-BEA(19) com 130 μmol/g_{cat}.

| Amostras Pt-Ni | | 100Ni | 100Ni | 100Ni | 40Pt60Ni | 60Pt 40Ni | 100Pt |
|---|---------|-------|-------|-------|----------|-----------|--------|
| Tempo de troca (h) | | 1,0 | 2,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 |
| pH final | | 7,9 | 7,8 | 7,6 | 7,7 | 7,6 | 4,2 |
| Teor inicial dos metais na solução (mg) | Ni | 38,15 | 38,15 | 38,15 | 22,89 | 15,26 | - |
| | Pt | - | - | - | 50,72 | 76,08 | 126,80 |
| Teor final dos metais no filtrado (mg) | Ni | 6,49 | 8,21 | 18,85 | 8,09 | 7,27 | - |
| | Pt | - | - | - | 1,22 | 1,37 | 2,55 |
| Eficiência de troca (%) | Ni | 83,0 | 78,5 | 50,6 | 64,7 | 52,3 | - |
| | Pt | - | - | - | 97,6 | 98,2 | 97,8 |
| Teor Real de Ni e Pt na zeólita (μmol) | Ni | 107,9 | 102 | 65,8 | 50,5 | 27,2 | - |
| | Pt | - | - | - | 50,8 | 76,6 | 127,4 |
| Teor Real de Metal Total (μmol) | Pt e Ni | 107,9 | 102 | 65,8 | 101,3 | 103,8 | 127,4 |

É interessante notar na Tabela 4.3 que a eficiência de troca do níquel com a zeólita Beta diminuiu com o tempo, provavelmente devido à variação observada no pH. Mesmo esta variação sendo muito pequena, após 5 horas de troca, a eficiência caiu de 83 % (pH = 7,9) para 50 % (pH = 7,6). Essa queda no pH, pode estar relacionada à presença de prótons de difícil acesso que não foram trocados durante a troca iônica com cátions amônio.

O mesmo resultado de baixa eficiência de troca do Ni foi observado nas amostras contendo os dois metais (Ni e Pt). A eficiência foi de 65 % para a amostra contendo 40 % de Pt e 60 % de Ni (pH = 7,7) e 52 % para amostra contendo 60 % de Pt e 40 % de Ni (pH = 7,6). Por outro lado, pode-se observar que a eficiência de troca da platina em todas as amostras foi de aproximadamente 98 %. Essa eficiência não variou com o pH da solução de troca, mesmo com um pH ácido na amostra contendo somente platina (pH = 4,2) e com um pH neutro nas amostras bimetálicas (pH = 7,6-7,7).

A diferença entre os valores de pH das soluções contendo somente Pt (pH = 4,2) ou Ni (pH = 7,9) pode estar relacionada com a maior facilidade do complexo de níquel hidrolisar frente ao complexo de platina. Desta forma, ocorreria um aumento do pH devido à maior liberação de íons OH^- em solução. Esta reação está detalhada através das equações 4.1 e 4.2. Primeiramente, ocorre a hidrólise do cátion tetraamin-níquel gerando amônia, e esta por sua vez é hidrolisada liberando os íons OH^- .



Os resultados de eficiência de troca dos metais Ni e Pt observados neste trabalho com a zeólita Beta estão de acordo com estudos realizados por Simões com a zeólita USY [8]. Quanto menor o pH da solução, menor a eficiência de troca para o níquel. Já a eficiência de troca da platina foi de quase 100 %, independentemente do pH. Isso mostra que a platina possui grande afinidade pela zeólita.

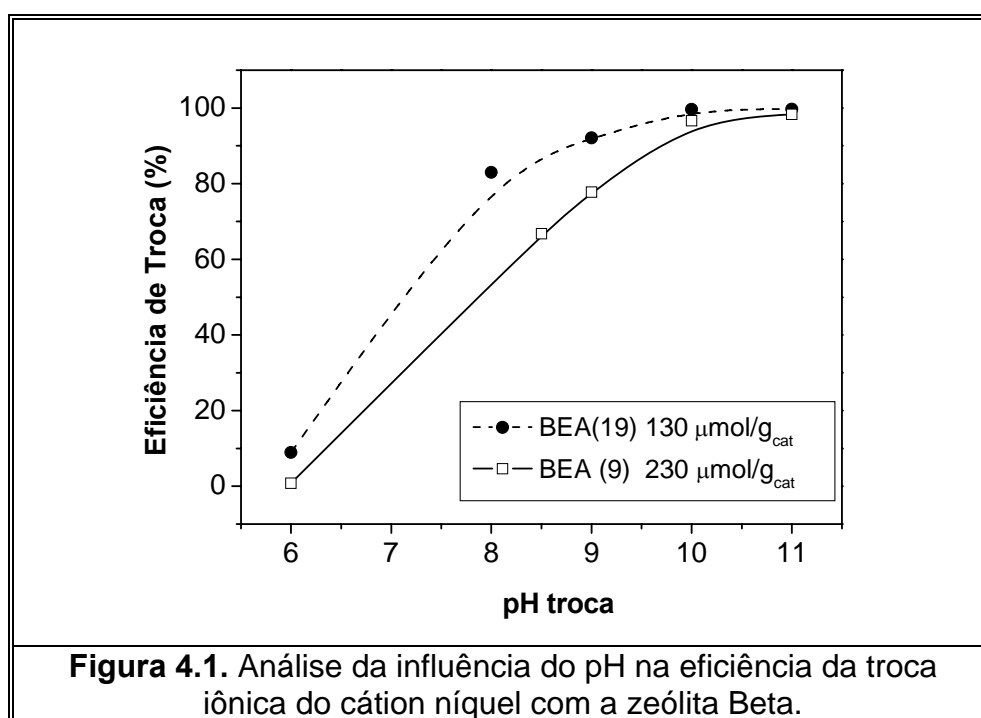
Devido a baixa eficiência de troca do níquel, o teor real de metal calculado está bem aquém do teor total de metal desejado ($130 \mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$). Dessa forma, realizou-se um estudo da influência do pH na troca iônica do Ni e da Pt com a zeólita Beta, visando aumentar a eficiência de troca do Ni e conseqüentemente, obter valores do teor de metal total mais próximos dos valores nominais desejados.

Influência do pH na troca iônica do Ni e da Pt

Para o estudo da influência do pH na eficiência de troca iônica, inicialmente foram preparadas amostras contendo somente níquel com um teor de $130 \mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ utilizando a zeólita Beta estudada anteriormente, $\text{NH}_4\text{-BEA}$ (19).

Nesse estudo, variou-se o pH da solução de troca (zeólita + complexo de níquel) entre os valores 6,0 e 11,0. Na preparação da solução com o pH igual 6,0 (ácido) foi adicionada uma solução diluída de HCl (0,3 mol/L). Já na preparação das soluções com valores de pH iguais a 9, 10 e 11 (básico), adicionou-se uma solução concentrada de NH_4OH (2,5 mol/L). O tempo de troca para todas amostras foi de 5 h.

Pode-se notar através da Figura 4.1 que a eficiência de troca do níquel aumentou significativamente com o aumento do pH, atingindo um valor de quase 100 % com pH igual 10,0 e 11,0. O mesmo comportamento foi observado ao estudar a zeólita Beta obtida posteriormente, com menor razão Si/Al, $\text{NH}_4\text{-BEA}(9)$, e preparada com um maior teor de metal ($230 \mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$). A partir desses resultados, o pH escolhido para o processo de troca iônica dos cátions metálicos na preparação de todos catalisadores foi igual 10,0.



Para verificar se a alta eficiência de troca da platina, como mostrada na Tabela 4.3, se manteria em um pH igual a 10,0, foram preparadas amostras da zeólita Beta ($\text{Si/Al} = 9,0$ e $19,0$) com diferentes teores de metal, como mostrado na Tabela 4.4. Os valores da eficiência de troca do níquel e da platina foram obtidos com um tempo de troca de 5 h e pH igual a 10,0. Pode-se observar que a eficiência

de troca da platina para todas as amostras foi de quase 100 %, e a eficiência do Ni foi superior a 95 %.

Tabela 4.4. Eficiência de troca do Ni e da Pt com a zeólita Beta para pH = 10.

| Amostra | Eficiência do Ni (%) | Eficiência da Pt (%) | Teor Real de Ni ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) | Teor Real de Pt ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) |
|-----------------------------|----------------------|----------------------|--|--|
| NH ₄ -BEA(9) 180 | 99,4 | 99,7 | 178,9 | 179,4 |
| NH ₄ -BEA(9) 230 | 96,6 | 99,4 | 222,2 | 228,7 |
| NH ₄ -BEA(19)130 | 99,6 | - | 129,5 | - |
| NH ₄ -BEA(19)180 | 95,5 | 99,2 | 171,8 | 178,5 |

4.2. Avaliação Catalítica

Para avaliação dos catalisadores Pt-Ni/H-BEA na reação de isomerização do n-hexano, foram realizados alguns testes preliminares iniciando com as mesmas condições empregadas (item 3.3.1) em trabalhos anteriores com a zeólita Y [8-10]. Esses testes foram realizados com um catalisador bimetálico 60Pt40Ni /H-BEA contendo 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ e os resultados de conversão estão mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5. Obtenção das condições de reação para os catalisadores Pt-Ni/H-BEA.

| Teste | Massa de catalisador (mg) | Vazão do reagente (mL/min) | Temperatura de Ativação (°C) | Tempo de ativação (h) | Temperatura de Reação (°C) | Conversão (%) |
|-------|---------------------------|----------------------------|------------------------------|-----------------------|----------------------------|---------------|
| 1 | 100 | 2 | 'tradicional' | 10 | 250 | 68 |
| 2 | 50 | 2 | 500 | 0,5 | 250 | 68 |
| 3 | 50 | 4 | 500 | 0,5 | 250 | 55 |
| 4 | 50 | 8 | 500 | 0,5 | 250 | 48 |
| 5 | 50 | 2 | 500 | 0,5 | 230 | 25 |

No primeiro teste, a amostra (100 mg) foi reduzida pelo processo de 'ativação tradicional' (item 3.1.5) e a temperatura de reação foi de 250 °C. Pode-se

observar que a conversão obtida com o catalisador 60Pt40Ni/H-BEA foi bem alta (68 %), podendo este valor estar próximo da conversão de equilíbrio. Os valores observados de conversão para os catalisadores Pt-Ni/H-USY [8-10], nestas condições, foram bem menores (10-25 %).

Com o objetivo de trabalhar com conversões mais baixas (menores que 30 %) distantes da conversão de equilíbrio, e assim fazer um estudo comparativo entre diferentes catalisadores, foi realizado um segundo teste reduzindo à metade a massa de catalisador (50 mg). A partir desse teste, o processo de 'ativação rápida' foi aplicado para redução do tempo total de avaliação catalítica. Pode-se notar que mesmo com a redução da massa de catalisador a conversão se manteve alta.

Com o aumento da vazão do reagente (teste 3 e 4), para diminuir o tempo de contato, não se observou grande variação na conversão. Dessa forma, para trabalhar com conversões menores que 30 %, além de abaixar a massa de catalisador foi necessário também, abaixar a temperatura de reação de 250 para 230 °C (teste 5).

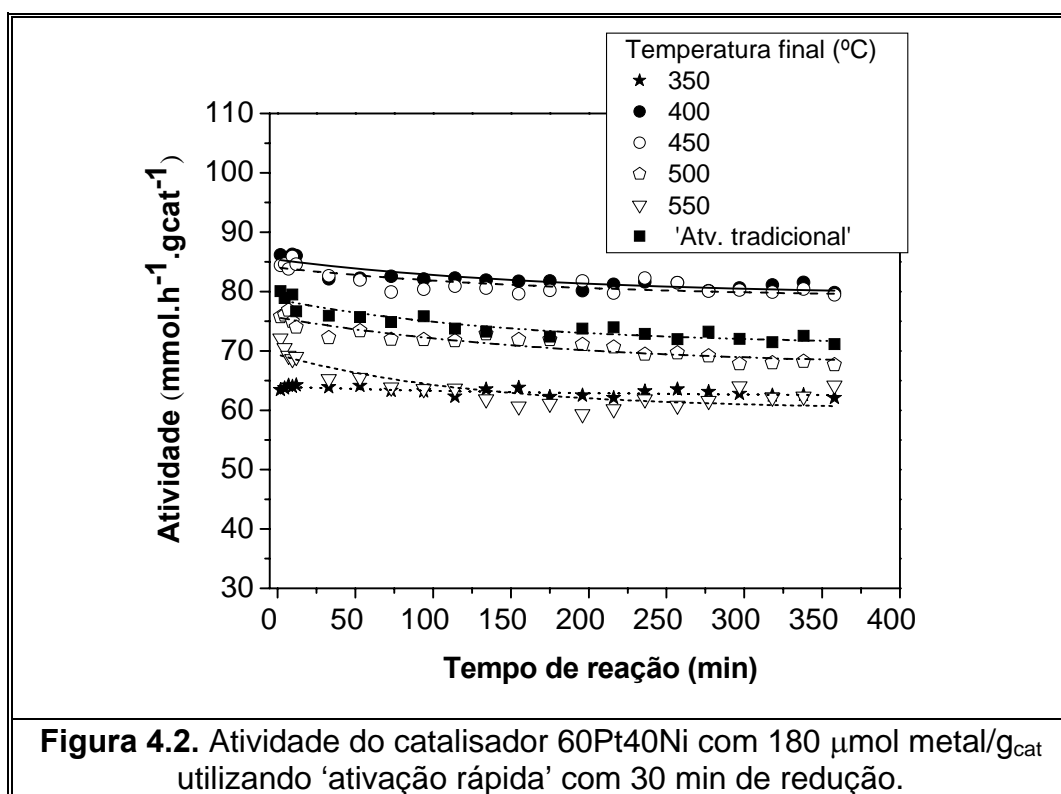
4.2.1. Efeito da temperatura e do tempo de ativação rápida

Com o intuito de verificar a influência das condições de ativação na atividade dos catalisadores Pt-Ni/H-BEA, um estudo variando a temperatura e o tempo de redução foi realizado aplicando o processo de 'ativação rápida', conforme descrito no item 3.1.5.

As Figuras 4.2 e 4.3 apresentam as curvas de atividade obtidas durante 6 h de reação para o catalisador bimetálico 60Pt40Ni/H-BEA com 180 e 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$, respectivamente. Esses catalisadores foram submetidos ao processo de 'ativação rápida' a diferentes temperaturas, com um tempo de redução de 30 min. Para efeito comparativo, essas amostras também foram reduzidas através do processo de 'ativação tradicional' (item 3.1.5).

Pode-se observar que ambos catalisadores apresentaram baixa atividade na temperatura de redução de 350 °C. Esse fato pode ter ocorrido devido a pouca formação de partículas metálicas nessas condições de ativação. De acordo com as análises de RTP, como veremos mais adiante (item 4.4.1), os cátions Ni^{2+} se reduzem em temperaturas bem mais elevadas que os de platina. Mesmo para o catalisador bimetálico 60Pt40Ni, onde se observa que a platina auxilia na redução do

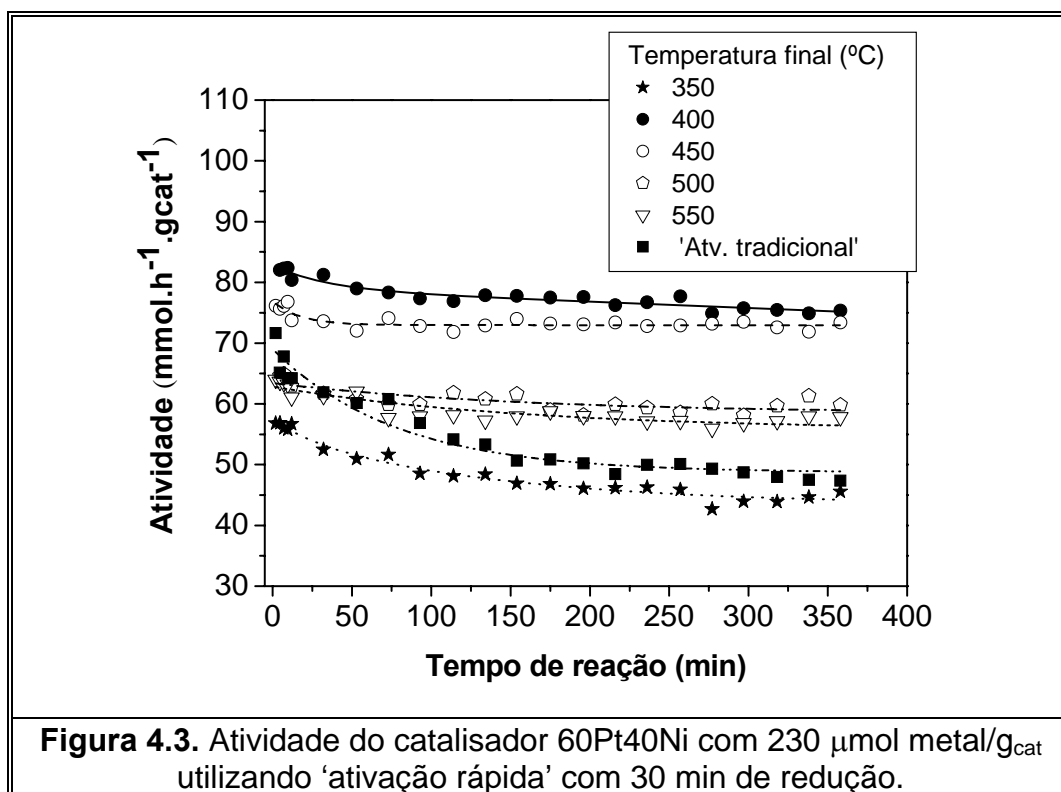
níquel deslocando o pico de redução deste para temperaturas mais baixas, provavelmente na temperatura de 350 °C ainda existem cátions que não se reduziram.



A análise de RTP realizada após a ativação da amostra 60Pt40Ni com 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ na temperatura de 350 °C comprovou essa hipótese (vide item 4.4.1). Portanto, a quantidade de sítios metálicos formados é insuficiente para fornecer intermediários olefínicos para os sítios ácidos, o que justifica a baixa atividade nessas condições de ativação.

Pode-se notar nas Figuras 4.2 e 4.3 que os maiores valores de atividade foram obtidos nas temperaturas de ativação de 400 e 450 °C. Esses valores foram bem próximos para o catalisador 60Pt40Ni com 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ e maior, na temperatura de 400 °C, para o catalisador contendo 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$. Esse resultado pode ser explicado pela formação de uma maior quantidade de partículas metálicas com menores diâmetros, como observado pela análise de MET (vide item 4.4.2). Conseqüentemente, estas se encontram melhores dispersas no catalisador, como será mostrado pela análise de Quimissorção de Hidrogênio (item 4.4.3). Dessa forma, as partículas metálicas estão mais expostas aos reagentes,

justificando o melhor desempenho desses catalisadores nessas condições de ativação.

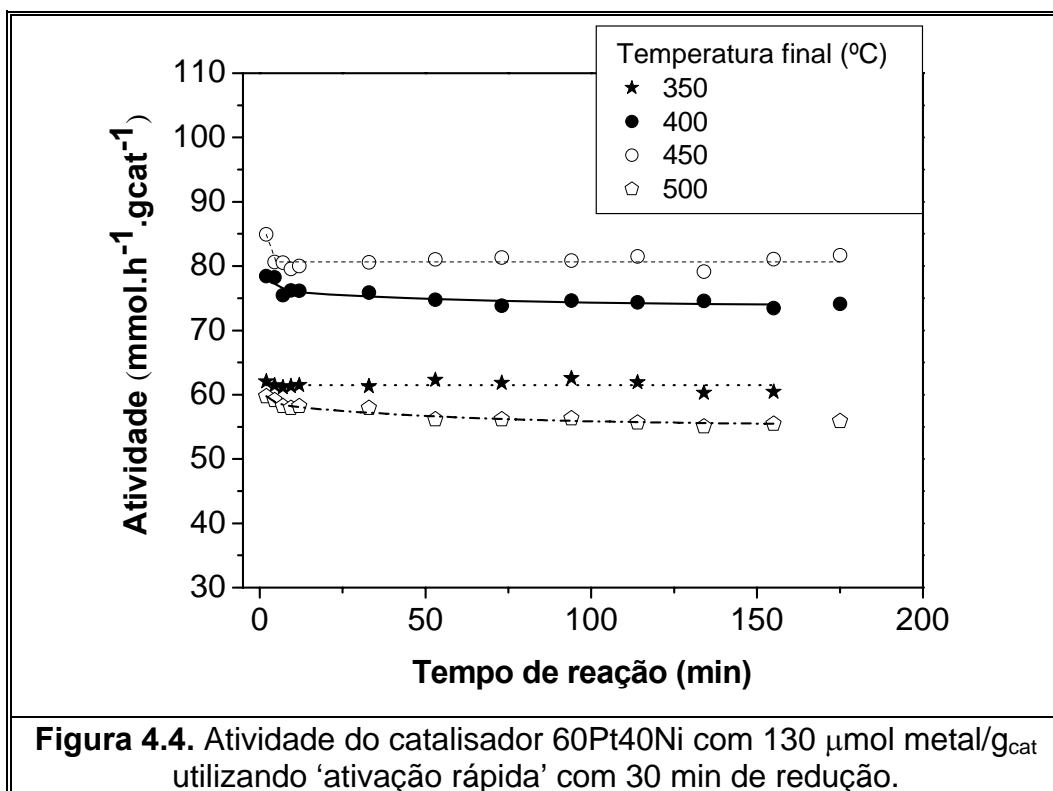


Por outro lado, a atividade dos catalisadores 60Pt40Ni/H-BEA diminuiu significativamente para temperaturas maiores que 450 °C. Esse resultado pode ser devido ao efeito de sinterização das partículas metálicas com o aumento da temperatura. Pela análise de MET (vide item 4.4.2), observou-se para o catalisador 60Pt40Ni, com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativado a 550 °C por 30 min, a formação de partículas com diâmetros bem superiores às aquelas formadas nas temperaturas de 400 e 450 °C. Assim, para temperaturas de redução maiores que 450 °C ocorreu uma queda na dispersão metálica desses catalisadores devido à aglomeração das partículas, conforme será visto no item 4.4.3.

Analisando os resultados de atividade obtidos através do processo de 'ativação tradicional', percebeu-se que os valores eram bem próximos daqueles obtidos com a ativação rápida na mesma temperatura de redução (500 °C), e bem menores quando comparados aos valores obtidos a 400 e 450 °C. Portanto, o processo de 'ativação rápida' apresentou-se bastante vantajoso em relação ao processo tradicional, principalmente pela rapidez desse método.

Um aspecto interessante observado na comparação entre as Figuras 4.2 e 4.3, foi que a atividade dos catalisadores 60Pt40Ni/H-BEA diminuiu quando se aumentou o teor total de metal de 180 para 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$. Através da micrografia obtida para o catalisador com 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativado a 450 °C por 30 min (vide item 4.4.2), foi possível observar maior quantidade de partículas com diâmetros menores e conseqüentemente, melhor dispersas em relação ao catalisador com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$. Através da análise de quimissorção de H_2 (vide item 4.4.3) verificou-se maior dispersão metálica global para os catalisadores 60Pt40Ni com 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ em relação àquele contendo 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$, em diferentes temperaturas de ativação rápida.

Do mesmo modo, também foi feito um estudo com o catalisador contendo 130 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$, como mostrado na Figura 4.4. As curvas de atividade foram obtidas durante 3 h de reação, pois como pode ser observado nas Figuras 4.2 e 4.3, a atividade praticamente não variou após esse tempo de avaliação catalítica.

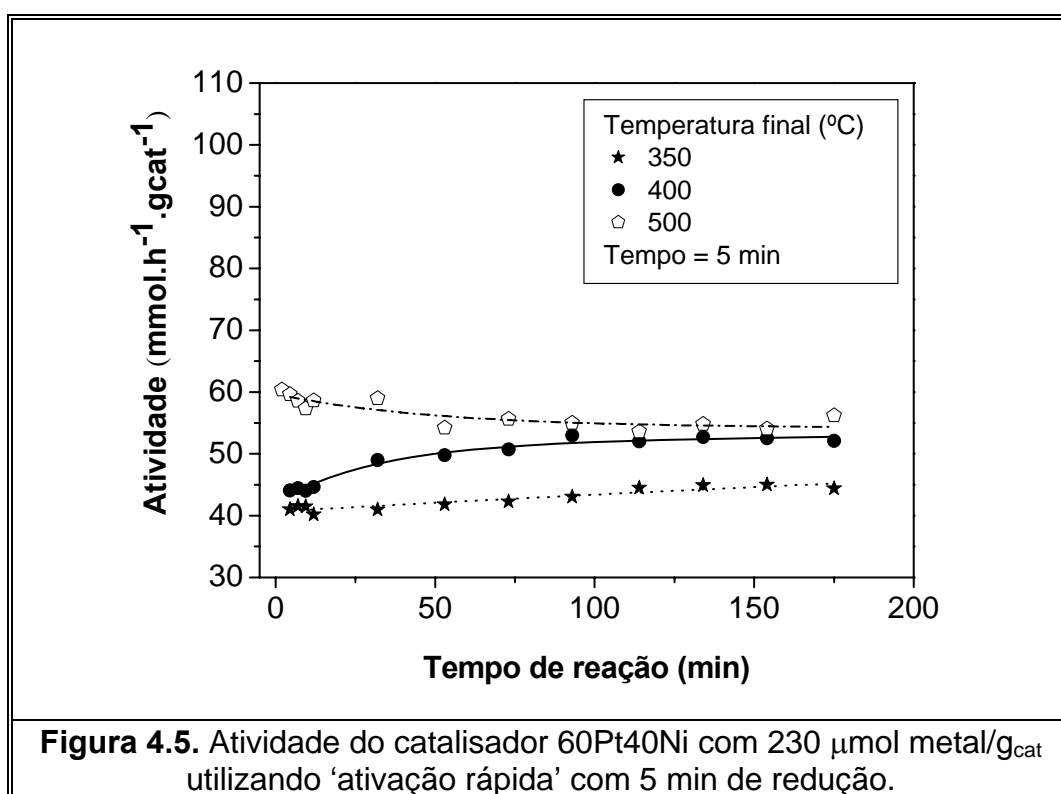


De acordo com os resultados anteriores, o catalisador contendo 130 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ também apresentou baixa atividade nas temperaturas de redução de 350 e 500 °C. A maior atividade foi obtida na temperatura de redução de

450 °C. Pode-se notar que os valores de atividade do catalisador contendo 130 μmol metal/ g_{cat} a 450 °C foram bem próximos dos obtidos com 180 μmol metal/ g_{cat} .

Com o intuito de avaliar melhor a influência do teor total de metal sobre a atividade, estudou-se o efeito da proporção de platina na atividade dos catalisadores Pt-Ni/H-BEA com diferentes teores de metal total, conforme apresentado no próximo item.

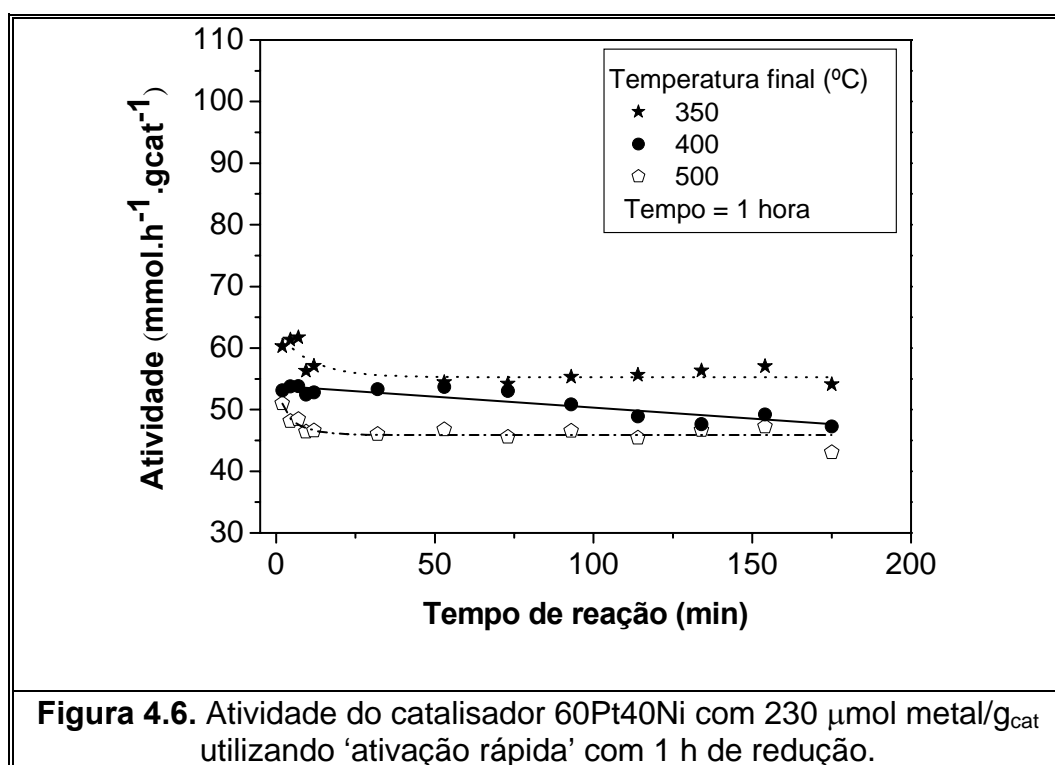
Além da influência da temperatura de redução, foi avaliado o efeito do tempo de permanência na temperatura final da ativação rápida. Para esse estudo, escolheu-se o catalisador com maior teor de metal (230 μmol metal/ g_{cat}). A Figura 4.5 apresenta os valores de atividade do catalisador 60Pt40Ni obtidos com um tempo de redução menor (5 min) do que o estudado anteriormente (30 min).



Verificou-se que para temperaturas mais baixas, 350 e 400 °C, a atividade inicialmente aumentou com o tempo, estabilizando após 100 min de reação. Este resultado mostra que cátions metálicos ainda podem estar sendo reduzidos durante o início da reação, devido ao baixo tempo de permanência nessas temperaturas. Já para a maior temperatura de ativação (500 °C), esse fato não foi observado, o que indica que possivelmente todos os cátions foram reduzidos. Por

isso, pode-se notar que a atividade aumentou com a temperatura de redução, ao contrário do que foi observado com um tempo de 30 min, indicando apenas o efeito da redução na atividade. Com um tempo de 5 min, quanto maior a temperatura, maior a quantidade de cátions metálicos reduzidos, portanto maior a atividade.

A Figura 4.6 mostra os resultados de atividade obtidos com um maior tempo de permanência na temperatura final de 'ativação rápida' (1 hora). Nessas condições, pode-se observar que a atividade decresceu significativamente a partir de 450 °C, da mesma forma como foi observado para os catalisadores reduzidos com 30 min. Os valores de atividade são mais baixos para a temperatura de 500 °C, indicando que em temperaturas mais elevadas o maior tempo de redução deve estar favorecendo a sinterização das partículas metálicas. Esse fator pode explicar a baixa atividade desse catalisador nessas condições.



Comparando as Figuras 4.3, 4.5 e 4.6, pode-se notar que maiores valores de atividade são obtidos com tempo de ativação de 30 min, exceto para a menor temperatura (350 °C), onde a atividade foi maior com um tempo de redução de 1 h. De acordo com as análises de MET realizadas para o catalisador 60Pt40Ni com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativado a 450 °C durante 1h, pode-se observar a formação

de uma grande quantidade de partículas com diâmetros maiores do que aquelas obtidas com o catalisador ativado com 30 min (vide item 4.4.2).

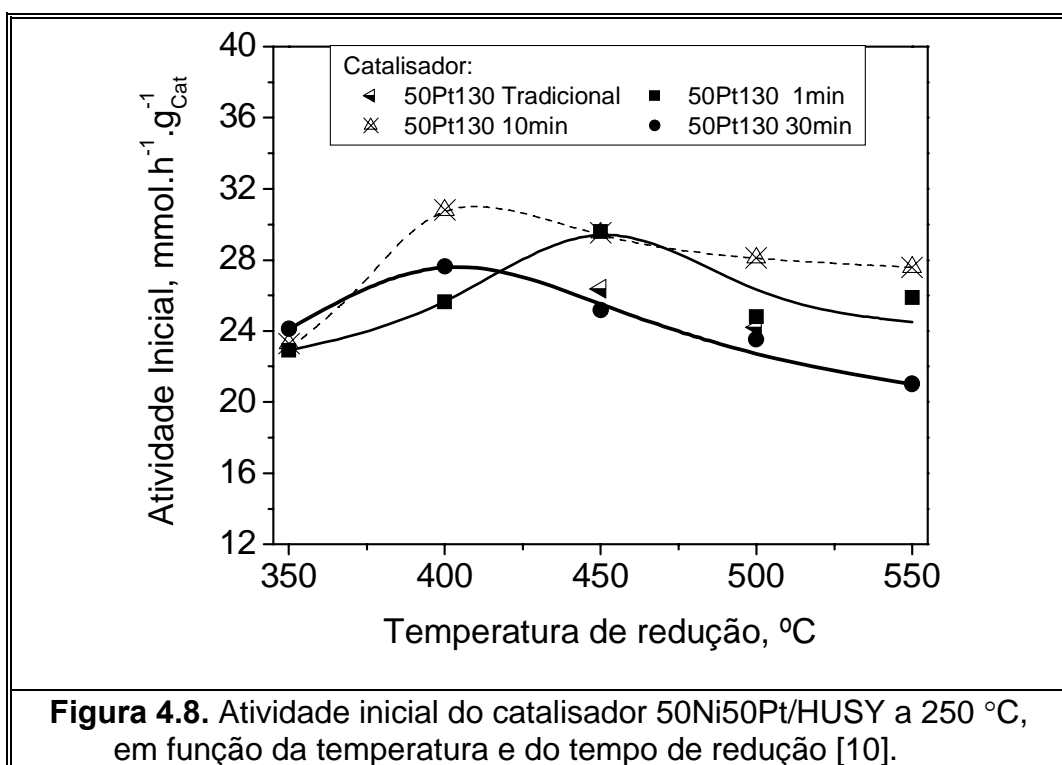
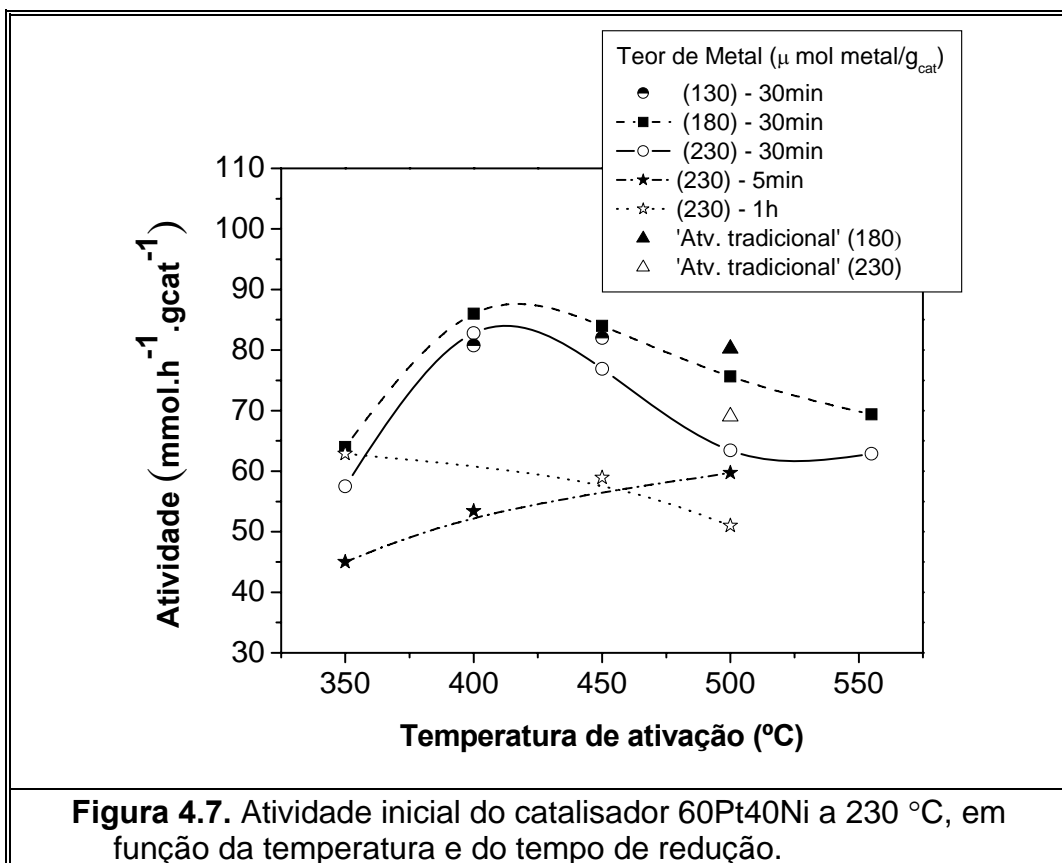
Atividade catalítica no tempo zero de reação

A partir das curvas obtidas de atividade em função do tempo de reação, mostradas nas Figuras 4.2 a 4.6, obteve-se os valores de atividade inicial do catalisador 60Pt40Ni/H-BEA. Estes foram obtidos a partir da extrapolação das curvas para tempo zero de reação, utilizando uma função de decaimento exponencial (Anexo B-2).

A Figura 4.7 apresenta a atividade inicial do catalisador 60Pt40Ni com 130,180 e 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$, em função da temperatura final na 'ativação rápida' com diferentes tempos de permanência nessas temperaturas. Esta Figura também faz uma comparação entre os processos de 'ativação rápida' e 'ativação tradicional'.

Os resultados discutidos anteriormente no item 4.2.1 estão sumarizados na Figura 4.7. Podemos verificar que o processo de 'ativação rápida' foi vantajoso em relação ao tradicional, principalmente pela rapidez desse método. Os valores de atividade obtidos pela 'ativação tradicional' estão bem próximos dos obtidos com 'ativação rápida' na mesma temperatura (500 °C) e são mais baixos em relação àqueles referentes às temperaturas de 400 e 450 °C. Dessa forma, esse método pode ser aplicado no processo de ativação dos catalisadores Pt-Ni/H-BEA. Além disso, foi possível notar que os catalisadores bimetálicos reduzidos a 400 e 450 °C com um tempo de redução de 30 min foram mais ativos na reação de isomerização do n-hexano.

A Figura 4.8 mostra os resultados de atividade inicial para o catalisador 50Pt50Ni/HUSY, obtidos pelo processo de 'ativação rápida', estudado por Yoshioka [10]. Observou-se um comportamento similar da influência da temperatura e do tempo de redução na atividade desse catalisador quando comparado ao catalisador 60Pt40Ni/H-BEA. Para um tempo de ativação de 30 min, a atividade passou por um máximo a 400 °C e com um tempo menor, ela tendeu a aumentar com a temperatura de ativação.



Além disso, as atividades dos catalisadores obtidos pelo processo tradicional foram similares à atividade dos catalisadores reduzidos com patamar de 30 min e inferiores às aqueles reduzidos nos patamares de 1 e 10 min. O autor [10] sugere que a alta taxa de aquecimento utilizada na ativação desses catalisadores, 30 °C/min, estaria impedindo que os cátions Pt^{2+} e Ni^{2+} migrassem para as pequenas cavidades da zeólita e, juntamente com o baixo tempo de redução, estaria evitando também o processo de sinterização das partículas metálicas.

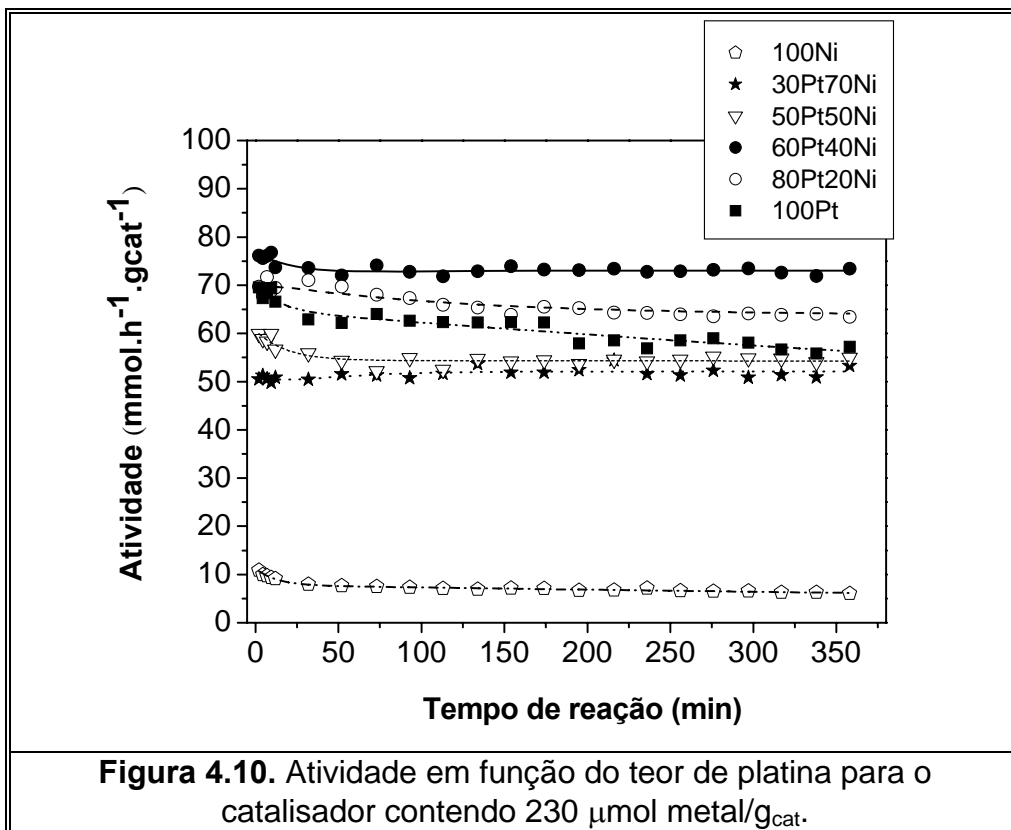
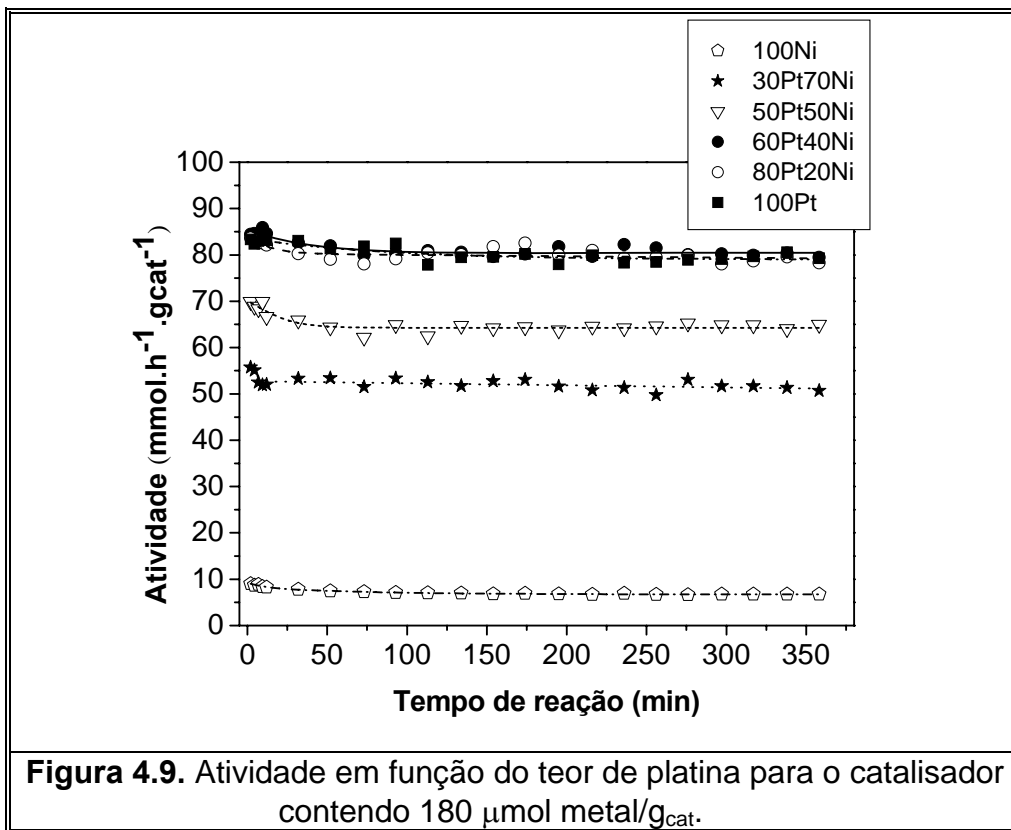
Comparando as Figuras 4.7 e 4.8, pode-se notar que atividades obtidas com o catalisador Pt-Ni/H-BEA foram bem superiores em relação às atividades do catalisador Pt-Ni/H-USY [10] em todas as condições estudadas de ativação, mesmo este último sendo avaliado em uma temperatura maior de reação (250°C).

4.2.2. Estudo do efeito de teor de Pt

As Figuras 4.9 a 4.12 mostram os resultados de atividade em função do tempo de reação para catalisadores com diferentes proporções de platina contendo 180, 230, 130 e 80 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$, respectivamente.

De acordo com os resultados anteriores, esses catalisadores foram submetidos à temperatura de ativação rápida de 450 °C com um tempo de redução de 30 min. Para todos os catalisadores, observou-se um aumento da atividade com o aumento do teor de platina até a uma proporção de 60 % desse metal. A partir desse valor, foi possível observar nos catalisadores com menor e maior teor total de metal, 80 e 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$, respectivamente, que a atividade diminui até a proporção de 100 % platina. Porém, para os catalisadores com 130 e 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$, a atividade praticamente não variou com o aumento do teor de platina de 40 até 100%.

Esse resultado de melhor atividade do catalisador bimetálico em relação ao monometálico de platina foi obtido em trabalhos anteriores com sistemas Pt-Ni/H-Y [8-10]. Jordão [9] observou por HRMET que as partículas formadas durante a redução com o catalisador bimetálico apresentavam menores diâmetros quando comparadas com o catalisador contendo só platina. Sendo assim, a presença do níquel estaria impedindo o crescimento das partículas de platina, aumentando a dispersão metálica.



De acordo com Sachtler e Zhang [35], sob condições em que uma das espécies presentes na mesma zeólita é reduzida mais facilmente, ocorrem interações químicas entre as partículas do elemento reduzido e os íons do elemento não reduzido. Uma vez que os íons interagem fortemente com a estrutura zeolítica, essas espécies iônicas passam então a desempenhar o papel de “âncoras” químicas para as partículas metálicas do elemento reduzido, evitando assim que essas partículas metálicas sofram sinterização com o aumento da temperatura. Portanto, nos catalisadores bimetálicos, a platina estaria facilitando a redução das espécies Ni^{2+} e em contrapartida, os íons Ni^{2+} estariam interagindo com as espécies de platina já reduzidas.

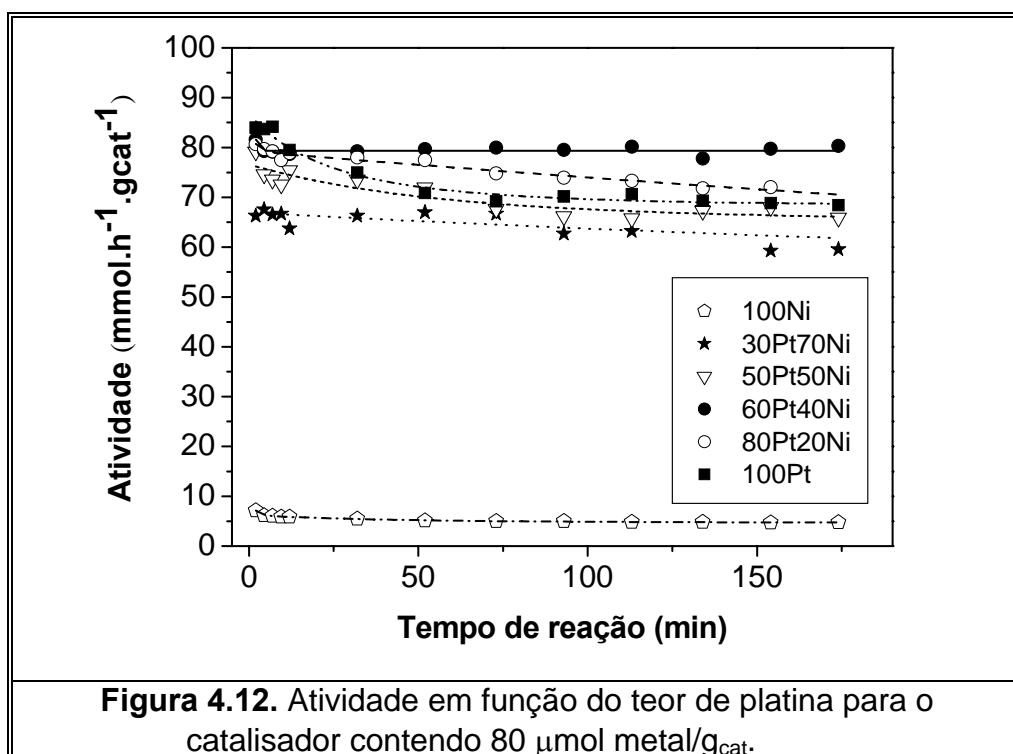
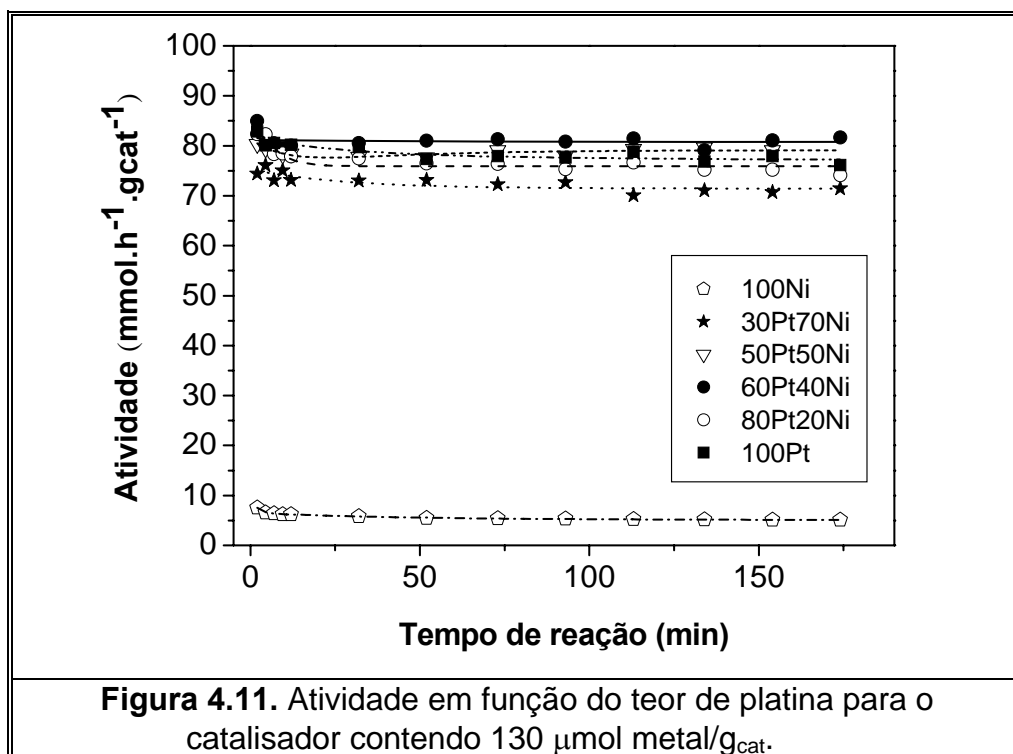
Neste trabalho, a melhor atividade do catalisador bimetálico 60Pt40Ni/H-BEA pode ser explicada pela melhor dispersão metálica obtida em relação ao catalisador Pt/H-BEA, que foi determinada através análise de quimissorção de hidrogênio (item 4.4.3).

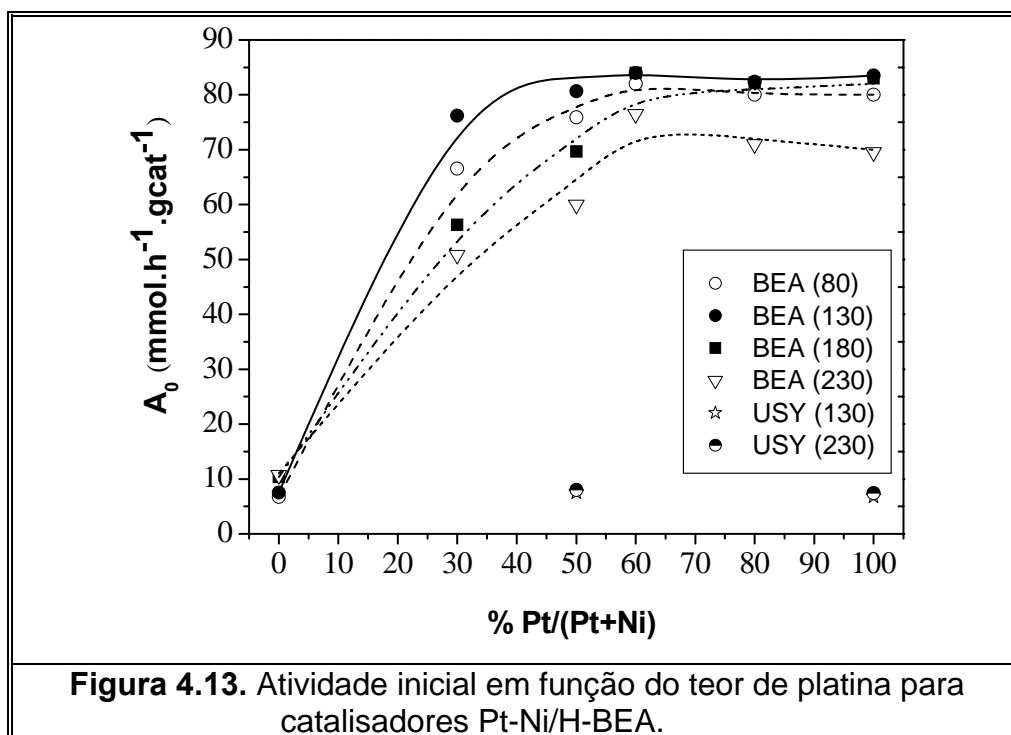
Pode-se observar nas Figuras 4.9 e 4.10 que aumentando o teor total de metal de 180 para 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$, a atividade diminui para todos os catalisadores preparados com diferentes proporções de platina. Esse fato pode ser explicado pela redução da quantidade de metal exposto com o aumento do teor de metal, como foi observado através da quantidade de H_2 quimissorvida para o catalisador 60Pt40Ni (item 4.4.3).

A partir desses resultados, foram preparados catalisadores com menor teor de metal (130 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$), cujos valores de atividade estão apresentados na Figura 4.11. Observou-se que atividade aumentou em relação aos catalisadores contendo 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ com o aumento de teor de platina de 0 a 50 %. Porém a partir dessa proporção de platina, as atividades dos catalisadores com 180 e 130 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ estiveram muito próximas. Para os catalisadores com teor de metal ainda mais baixo (80 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$), observou-se que as atividades foram menores em relação ao catalisador com 130 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$.

A Figura 4.13 apresenta os valores de atividade inicial em função do aumento do teor de platina para catalisadores com diferentes teores de metal. Esses valores foram obtidos a partir da extrapolação para tempo zero das curvas mostradas nas Figuras 4.9 a 4.12. Como foi dito anteriormente, observou-se que com o aumento do teor de platina a atividade aumentou até uma proporção de 60 %

Pt e 40 % Ni. Estes resultados são bastante interessantes frente à redução dos custos com catalisadores bimetálicos em relação aos catalisadores monometálicos de platina.





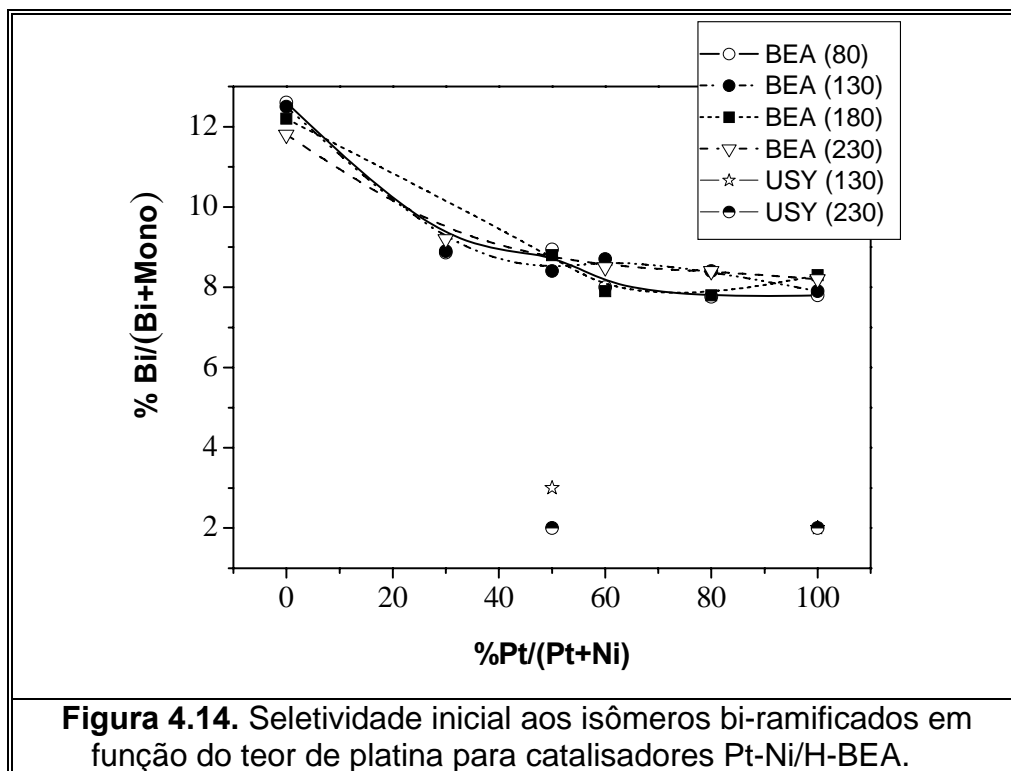
Além disso, são mostrados na Figura 4.13 os valores de atividade inicial obtidos para os catalisadores Pt/H-USY e Pt-Ni/H-USY nas mesmas condições de reação empregadas para os catalisadores Pt-Ni/H-BEA, porém utilizando 100 mg do sólido. Pode-se notar que as atividades obtidas para os catalisadores Pt-Ni e Pt/H-BEA foram bem superiores em relação aos catalisadores suportados na zeólita USY.

O melhor desempenho catalítico da zeólita Beta pode ser explicado pelo diâmetro muito pequeno dos seus cristalitos (14 nm) que facilitam a difusão das moléculas. Como será visto através das curvas de dessorção pelo método ZLC (item 4.3.6), a velocidade de dessorção de parafinas lineares na zeólita Beta foi bem superior em relação a zeólita USY. Além disso, como seus cristais são muito pequenos, podem formar mesoporos intercristalino, o que foi observado pelas isotermas de adsorção (item 4.3.5). A superfície desses mesoporos (superfície externa dos cristalitos) pode conter sítios ativos procedendo assim, a reação nessa região.

Os nanocristais da zeólita Beta, além de promover uma rápida difusão das moléculas durante a reação, facilitam também a acessibilidade da molécula de H₂ durante o processo de ativação da amostra. A análise de RTP (vide item 4.4.1)

mostrou que no catalisador Pt-Ni/H-BEA os cátions foram mais facilmente reduzidos que no catalisador Pt-Ni/H-USY [10]. Além disso, pela análise de quimissorção de hidrogênio (vide item 4.4.3) observou-se uma maior dispersão metálica nos catalisadores suportados na zeólita Beta quando comparados com os catalisadores Pt-Ni/H-USY [10]. Além dos fatores difusividade, grau de redução e dispersão analisados anteriormente, a maior força dos sítios ácidos da Beta, observada pela análise de IV com adsorção de piridina (vide item 4.3.7), pode também estar auxiliando nas suas propriedades catalíticas.

Na Figura 4.14 são apresentados os valores de seletividade inicial aos isômeros bi-ramificados obtidos em função do teor de platina para os catalisadores Pt-Ni/H-BEA.



Os valores de seletividade aos isômeros bi-ramificados diminuem de 12 para 8% com o aumento de teor de platina, não variando muito com o teor total de metal.

Os valores da seletividade aos isômeros totais observados para todos catalisadores Pt-Ni/H-BEA foram superiores a 98 %, portanto praticamente não foi observada reação de craqueamento nas condições estudadas.

Apesar da seletividade aos isômeros bi-ramificados do catalisador Ni/H-BEA tenha sido maior, a atividade desse catalisador foi muito baixa, como foi mostrado na Figura 4.13, proporcionando um rendimento muito baixo desses isômeros. Para o catalisador 60Pt40Ni/H-BEA, que a apresentou maior atividade, a seletividade foi de 9 % para uma conversão de aproximadamente 27 %. A seletividade aos produtos bi-ramificados pode ser aumentada com objetivo de aumentar a octanagem dos produtos, através do aumento da conversão.

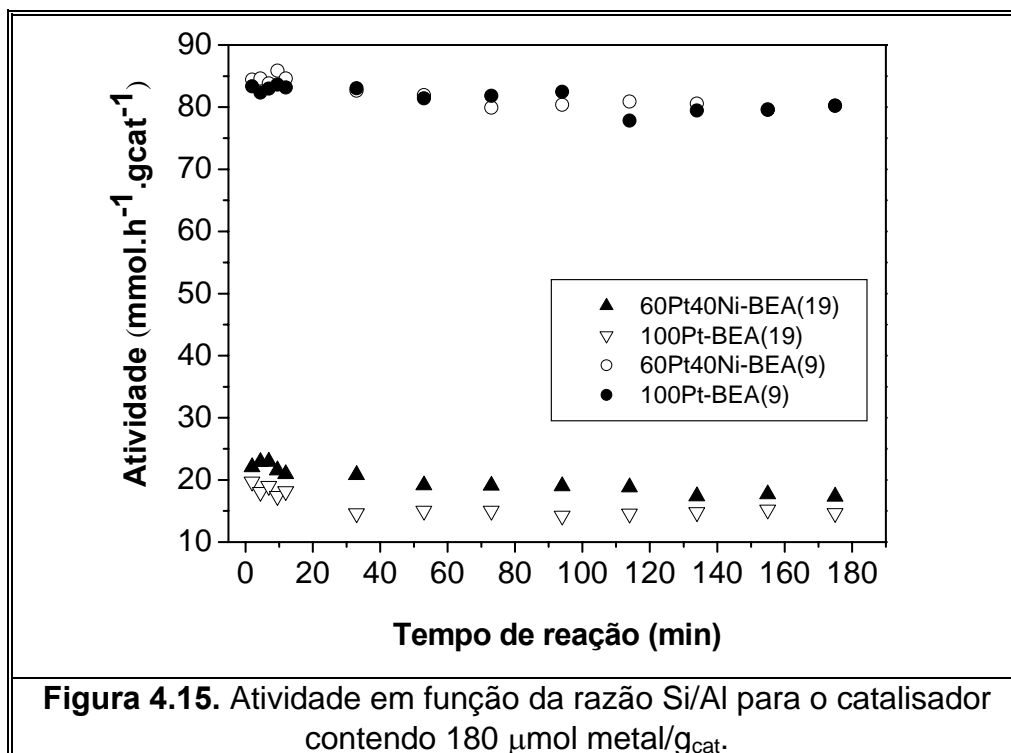
Para a reação realizada com catalisador 60Pt40Ni/H-BEA a uma maior temperatura (250 °C), a conversão foi de 62 % e a seletividade aos isômeros bi-ramificados foi de 18 %. Mesmo com o aumento da temperatura não foi observada a formação de produtos de craqueamento, a seletividade aos isômeros permaneceu acima de 98 %. Os valores de seletividade dos catalisadores Pt-Ni/H-BEA foram bem superiores aos valores obtidos para os catalisadores Pt/H-USY e Pt-Ni/H-USY.

4.2.3. Estudo do efeito da razão Si/Al

A Figura 4.15 mostra os resultados de atividade obtidos durante 3 h de reação para os catalisadores Pt/H-BEA e Pt-Ni/H-BEA com 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$, preparados com a zeólita Beta de razão Si/Al global igual a 19,0. Esses resultados foram comparados com os resultados mostrados anteriormente para os catalisadores preparados com a zeólita Beta de razão Si/Al global igual a 9,0.

Pode-se observar que atividade diminui com aumento da razão Si/Al, ou seja, com a diminuição da quantidade de sítios ácidos. De acordo com a idéia de Alvarez *et al.* [45], na qual a atividade depende de um balanço entre as funções ácidas e metálicas, pode-se afirmar que para a amostra contendo menor quantidade de sítios ácidos, H-BEA(19), não há sítios ácidos suficientes para isomerizar os alquenos intermediários provenientes da desidrogenação nos sítios metálicos, resultando em uma baixa atividade.

Através das análises de IV com adsorção de piridina (vide item 4.3.7) foi possível comprovar a maior quantidade de sítios ácidos na zeólita Beta com razão Si/Al igual a 9,0.



4.3. Caracterização da Zeólita Beta

4.3.1. Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si e ^{27}Al

Os Espectros de RMN de ^{29}Si MAS e ^{27}Al MAS foram obtidos para as amostras de zeólita Beta comerciais ($\text{Si/Al}_{\text{global}} = 9,0$ e $19,0$).

A partir dos espectros de ^{29}Si MAS foram determinadas as relações Si/Al de rede das zeólitas Beta. Os resultados estão mostrados a seguir na Tabela 4.6:

Tabela 4.6. Valores da razão Si/Al de rede obtidos por RMN.

| Amostra | Si/Al REDE |
|---------|------------|
| BEA(9) | 9,6 |
| BEA(19) | 18,1 |

Os valores da relação Si/Al de rede das amostras comerciais BEA (19) e BEA (9), obtidos pelos espectros de ^{29}Si MAS, estão bem próximos dos valores da relação Si/Al global fornecidos pelo fabricante. Esse resultado mostra que a maior

parte dos Al da zeólita Beta estão dentro da rede. Já para zeólita USY, o valor obtido por Jordão [9] para a relação Si/Al de rede foi bem superior ao global ($\text{Si/Al}_{\text{global}} = 3,0$ e $\text{Si/Al}_{\text{rede}} = 11,0$), mostrando que essa zeólita possui uma grande quantidade de alumínio extra-reticulares. Os resultados de teores de Al presentes no filtrado (Tabela 4.2) estão de acordo com os obtidos da relação Si/Al rede (Tabela 4.6.), pois mostram um valor muito baixo quando comparado com o valor obtido por Jordão [9] para a USY.

A tabela 4.7 indica as espécies de alumínio presentes nas zeólitas Beta, bem como a percentagem da intensidade desses sinais, obtidos a partir dos espectros de ^{27}Al RMN MAS:

Tabela 4.7. Tipo de espécies de Al na zeólita Beta e percentagem dos sinais.

| Amostras | Tipos de Al (δ ppm) % Al | | |
|----------|-----------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|
| | Alumínios Tetraédricos (50-63ppm) | Alumínios Intermediários (20-50ppm) | Alumínios Octaédricos (5 -7ppm) |
| BEA (19) | 66 | 3,0 | 31 |
| BEA (9) | 76 | 4,0 | 20 |

Nota-se que, na zeólita Beta com razão Si/Al global maior (1^a. linha), a intensidade do sinal de alumínio tetraédrico (da rede) é menor do que para a outra zeólita e é maior o sinal de alumínio octaédrico (fora da rede). No entanto, tem sido demonstrado em vários trabalhos que os resultados quantitativos de ^{27}Al RMN não condizem com os obtidos por ^{29}Si RMN MAS. O motivo para essa diferença se deve a que o alumínio octaédrico (fora da rede) pode estar distorcido e por isso, a intensidade de seu sinal não pode ser quantificada [46].

4.3.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de MEV foi aplicada com intuito de obter informações sobre a morfologia e as dimensões dos cristais da zeólita Beta. As Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 mostram as micrografias obtidas para as zeólitas $\text{NH}_4\text{-BEA}(9)$ e $\text{NH}_4\text{-BEA}(19)$, utilizando um microscópio Phillips XL 30 TMP (DEMA/UFSCar), com 30 KV e poder de resolução de 4 nm.

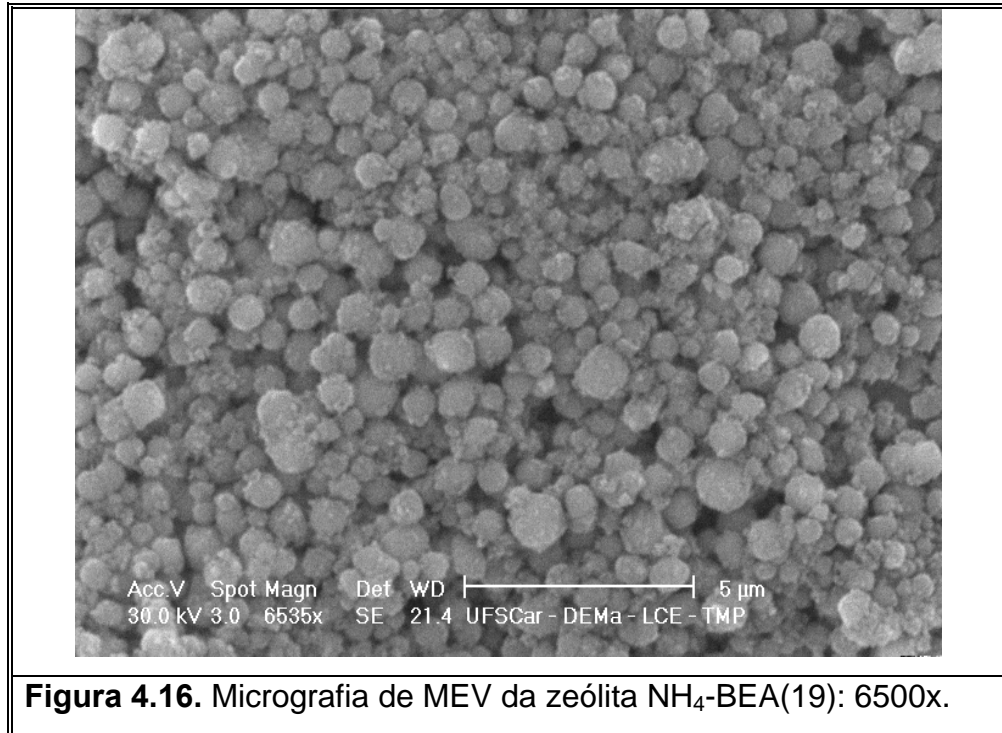


Figura 4.16. Micrografia de MEV da zeólita NH₄-BEA(19): 6500x.

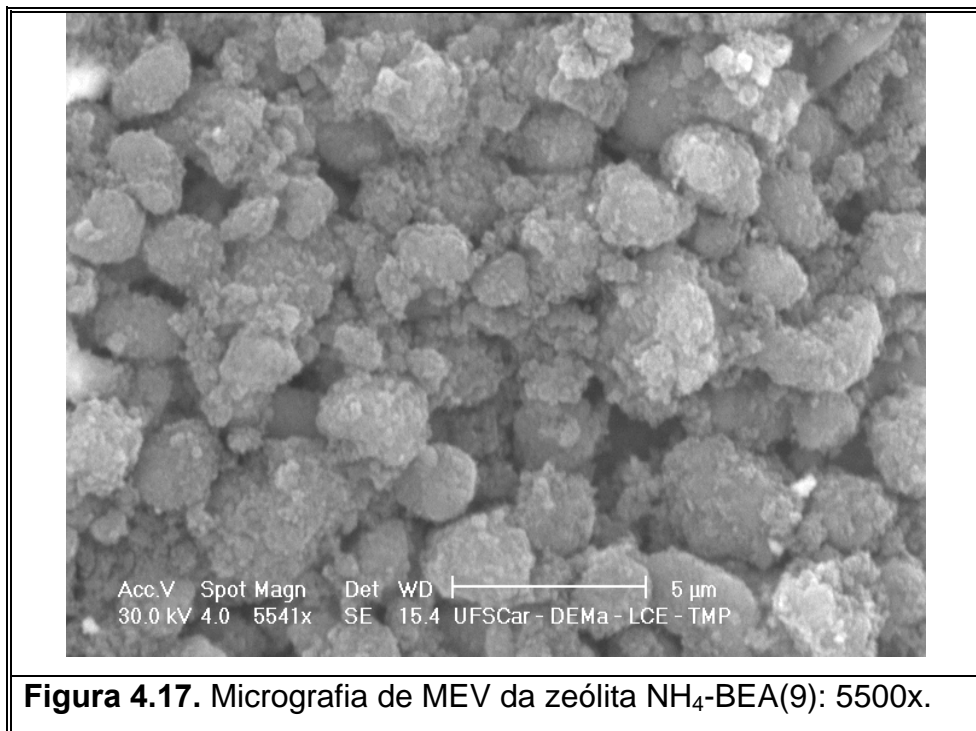


Figura 4.17. Micrografia de MEV da zeólita NH₄-BEA(9): 5500x.

Através dessas micrografias o que foi possível observar foram os grãos da zeólita Beta que consistem em agregados de partículas com diâmetros entre 0,5 e 2,5 µm, considerando-se que esses agregados possuem uma morfologia aproximadamente esférica. Estas partículas, por sua vez, são muito pequenas

(menores que $0,2 \mu\text{m}$) e mesmo através da micrografia realizada com uma maior magnificação (Figura 4.16), não foi possível determinar a dimensão exata das mesmas. Por esta razão, para determinar a dimensão dos cristais da zeólita Beta realizou-se a técnica de Difração de Raios X, como mostrado no próximo item.

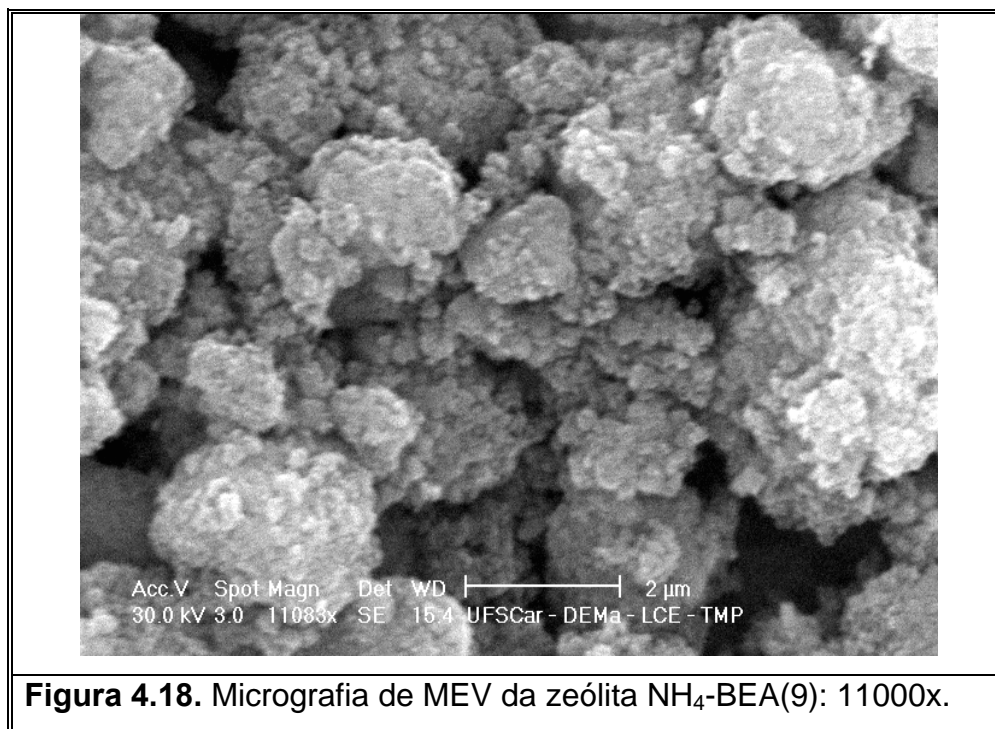


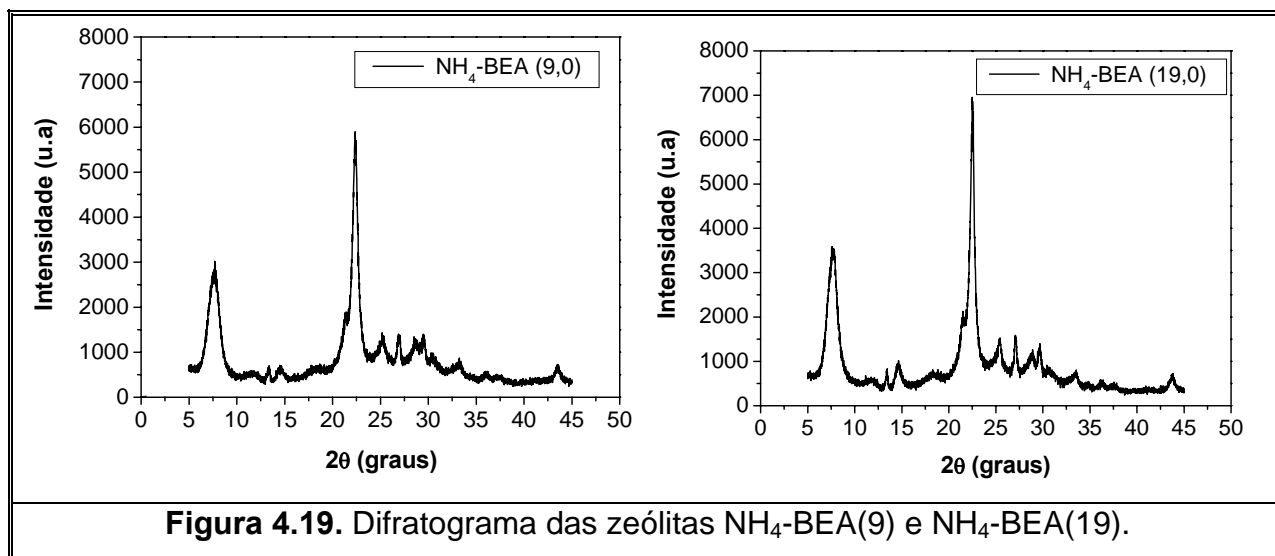
Figura 4.18. Micrografia de MEV da zeólita $\text{NH}_4\text{-BEA}(9)$: 11000x.

4.3.3. Difração de Raios X (DRX)

A técnica de Difração de Raios X foi empregada para a confirmação da fase BEA e também para determinação do diâmetro médio dos cristais das zeólitas comerciais $\text{NH}_4\text{-BEA}(9)$ e $\text{NH}_4\text{-BEA}(19)$.

O difratograma mostrado na Figura 4.19, exibe os picos mais intensos de difração na região 2θ compreendida entre 20 e 32° , confirmando a estrutura BEA dessas zeólitas [47].

A partir da Equação de Scherrer, detalhada no item 3.2.2, determinou-se o diâmetro médio dos cristalitos utilizando a largura a meia altura do pico mais intenso ($2\theta = 22,4^\circ$) relativo às amostras e a largura a meia altura relativa ao padrão ($B_r = 0,19^\circ$).



Os valores obtidos do diâmetro médio dos cristalitos para as zeólitas NH₄-BEA(9) e NH₄-BEA(19) foram 14 e 18 nm, respectivamente. Este resultado está de acordo com os obtidos por Cambior *et al.* [48] na caracterização da zeólita Beta sintetizada com diferentes razões Si/Al. Para uma variação na razão Si/Al entre 9,3 e 30,6, estes autores observaram, pela técnica de DRX, valores do diâmetro médio dos cristalitos entre 15 e 20 nm. Através da técnica de MET, Cambior *et al.* [48] observaram cristalitos entre 5 e 40 nm. Dessa forma, as zeólitas Beta comerciais NH₄-BEA(9) e NH₄-BEA(19) podem ser caracterizadas como zeólitas nanocristalinas, cujos cristais são menores que 100 nm, indicando um sólido com alta área superficial externa [48].

4.3.4. Microscopia Eletrônica em Alta-Resolução: Varredura e Transmissão (HRMEV e HRTEM)

Pela análise de MEV realizada anteriormente, não foi possível determinar a dimensão exata das partículas da zeólita Beta. Dessa forma, também foram obtidas micrografias de MEV em alta resolução (HRMEV) para zeólita Beta (Si/Al = 9,0), utilizando um microscópio JEOL JSM-6700F.

Através da micrografia mostrada na Figura 4.20-a pode-se observar os grãos da zeólita Beta como visto anteriormente. Pela Figura 4.20-b foi possível notar que esses grãos são constituídos de partículas com diâmetros entre 100 e 200 nm.

Finalmente, as micrografias de HRTEM apresentadas nas Figuras 4.21-c e 4.21-d mostram que essas partículas são formadas por cristalitos

entre 20 e 30 nm, alguns deles com morfologia octaédrica, típica da zeólita Beta [49]. Este resultado está bem próximo do diâmetro médio dos cristalitos estimado pela Difração de Raios X, que foi 14 nm, e está de acordo com os valores obtidos por outros autores [48].

Os cristalitos da zeólita Beta são bem menores quando comparados com de outras estruturas zeolíticas. Por exemplo, a zeólita comercial H-USY(11) que foi empregada nesse trabalho para comparação com a Beta, possui cristais com diâmetro de 800 nm, o que foi observado por Cavalcante *et al.* [42].

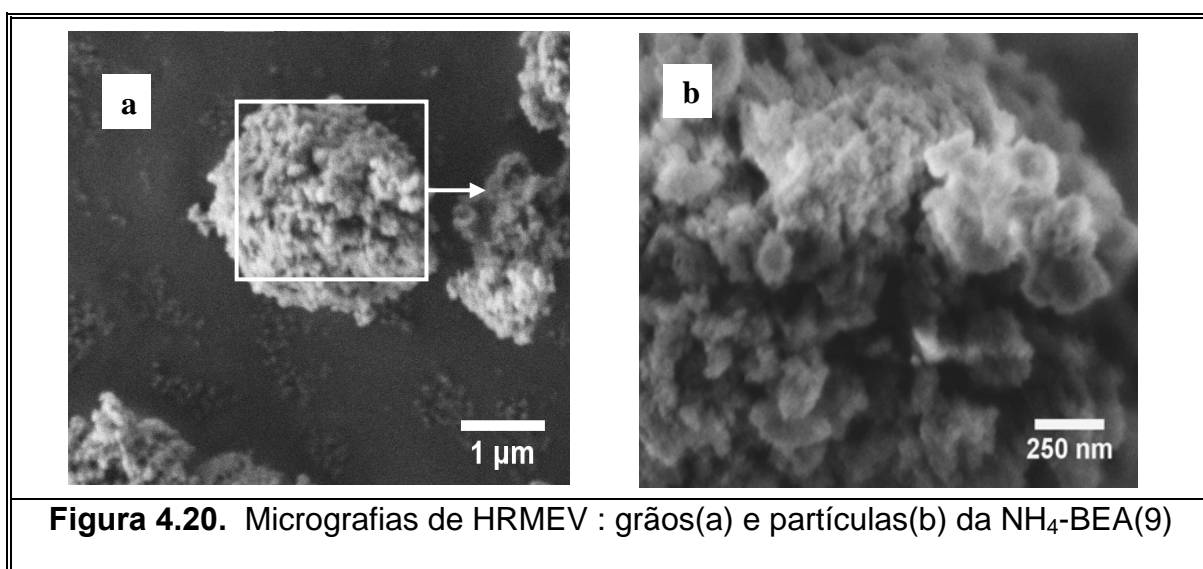


Figura 4.20. Micrografias de HRMEV : grãos(a) e partículas(b) da NH₄-BEA(9)

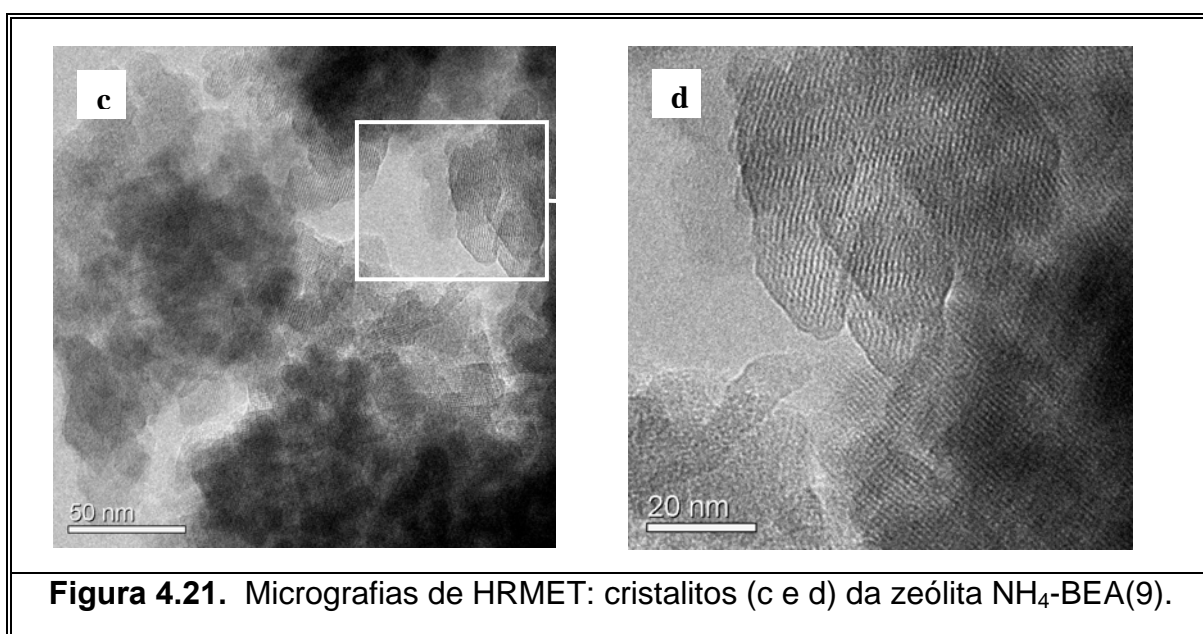
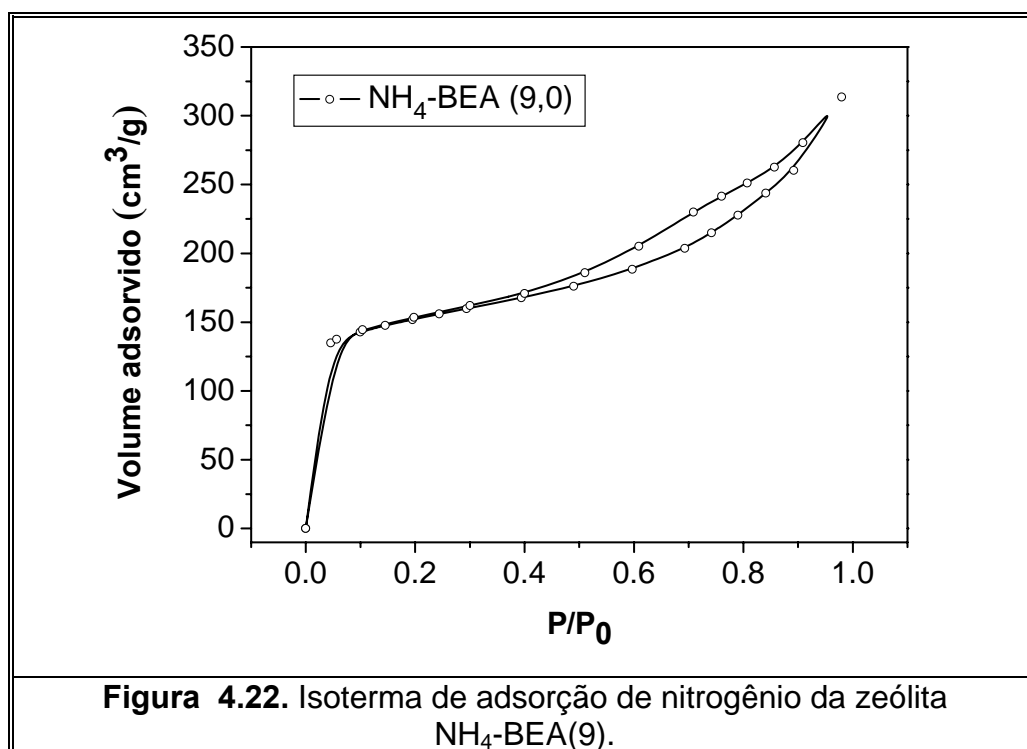


Figura 4.21. Micrografias de HRMET: cristalitos (c e d) da zeólita NH₄-BEA(9).

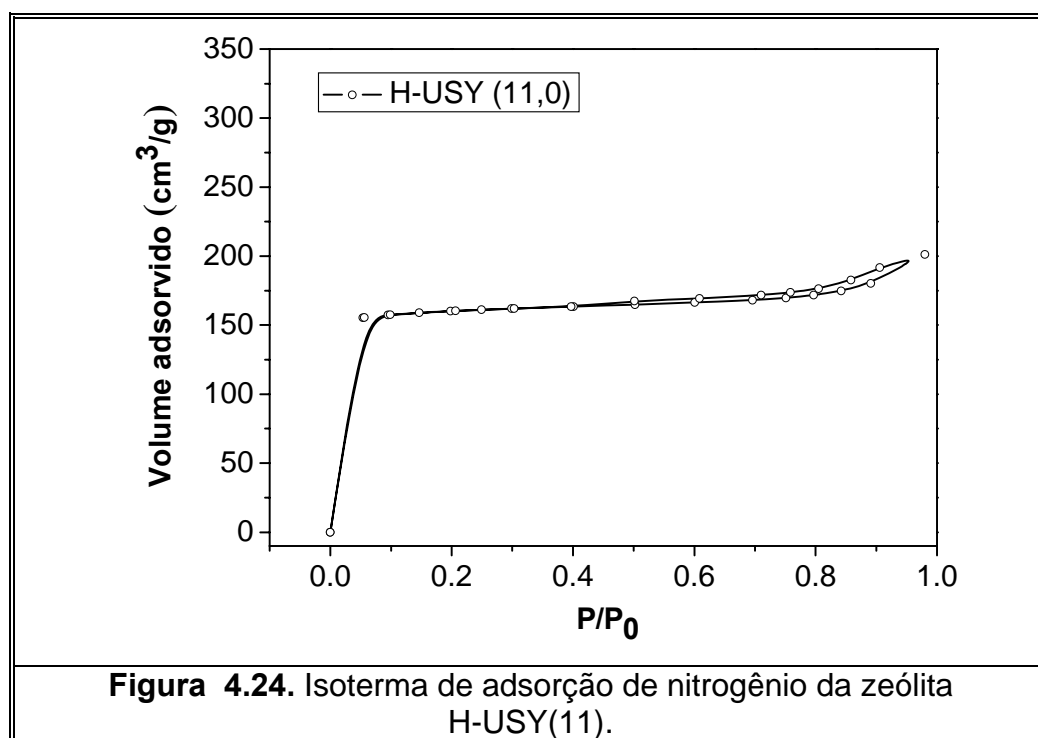
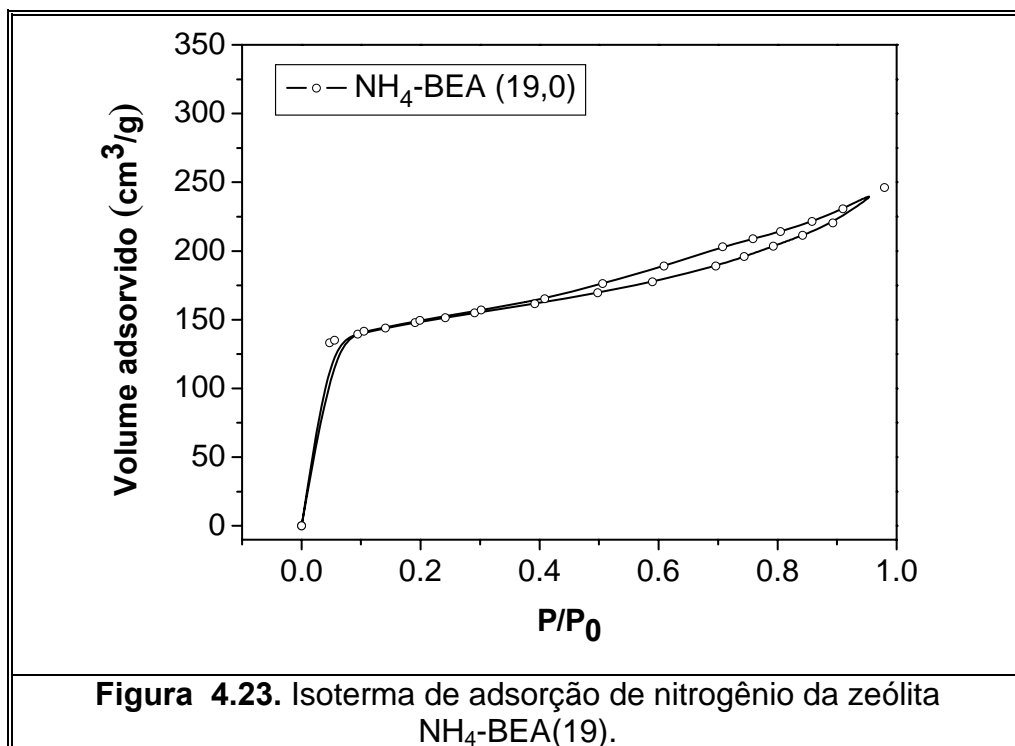
4.3.5. Fisissorção de Nitrogênio - Análise Textural

A análise textural foi realizada para as zeólitas comerciais $\text{NH}_4\text{-BEA}(9)$ e $\text{NH}_4\text{-BEA}(19,0)$. A análise também foi feita para a zeólita $\text{H-USY}(11)$ para comparação com a Beta.

Observou-se que as isotermas da zeólita Beta, apresentadas nas Figuras 4.22 e 4.23, correspondiam a uma isoterma de uma zeólita com cristalitos muito pequenos. Estas isotermas apresentaram um patamar para valores P/P_0 entre 0,05 e 0,4 e depois um ramo de histerese, típico da presença de mesoporos, neste caso formado entre os cristalitos [27].



Já a zeólita $\text{H-USY}(11)$ apresentou uma isoterma (Figura 4.24) característica de sólidos microporosos com superfícies externas relativamente pequenas (tipo I). A quantidade adsorvida tende para um valor limite quando P/P_0 tende para o valor igual a 1,0 [50]. Diferente do que foi observado para Beta, a zeólita USY possui cristais bem maiores e com isso sua área superficial externa é bem menor do que da zeólita Beta.



A Tabela 4.8 apresenta os valores estimados para o volume de microporos utilizando-se o método t-plot (item 3.2.5), bem como os valores da área da superfície externa (mesoporos) das zeólitas Beta e USY. As áreas foram obtidas utilizando-se o método BET. Apesar desse método não ser adequado para sólidos

microporosos, como especificado no item 3.2.5, na região de mesoporos este pode ser aplicado.

Como pode ser observado na Tabela 4.8, a zeólita Beta possui uma superfície externa bem maior do que da zeólita USY, devido à dimensão muito menor de seus cristalitos, como foi observado pela técnica de DRX.

Tabela 4.8. Propriedades texturais das zeólitas Beta e USY.

| Amostra | Área superficial externa (m ² /g) | Volume microporos (cm ³ /g) |
|---------|--|--|
| BEA(9) | 214,4 | 0,14 |
| BEA(19) | 191,1 | 0,15 |
| USY(11) | 57,8 | 0,22 |

4.3.6. Método Cromatográfico da Coluna de Comprimento Zero (ZLC)

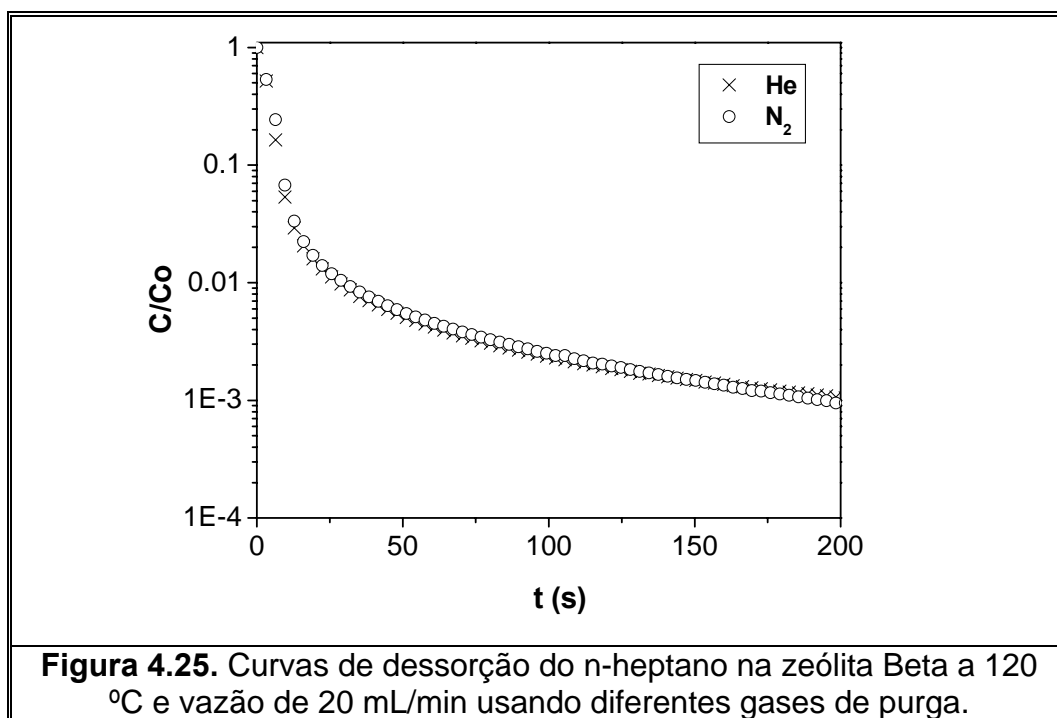
O método ZLC foi aplicado para o estudo da cinética de dessorção de parafinas lineares para estimar a difusividade dessas moléculas nos cristais da zeólita Beta. A zeólita estudada foi a NH₄-BEA(9), que após o pré-tratamento (como especificado no item 3.2.6), foi calcinada e será denominada nos resultados dessa análise como zeólita H-BEA(9).

Cinética de dessorção de n-parafinas na zeólita Beta

O estudo da cinética de dessorção de n-parafinas na zeólita Beta foi realizado sob a influência da vazão de gás de arraste, temperatura e tamanho da cadeia carbônica da n-parafina.

Primeiramente foi feito um estudo para avaliar a possível influência da resistência à transferência de massa no filme externo à partícula. Pela Equação 3.10 do modelo matemático do ZLC (3.2.6), assume-se que a transferência de massa no filme externo à partícula é rápida o suficiente para assegurar que, sob condições de purga, a concentração de adsorbato é muito baixa na superfície do cristal. A validade desta suposição foi verificada pelo uso de diferentes gases de purga com difusividades moleculares substancialmente diferentes.

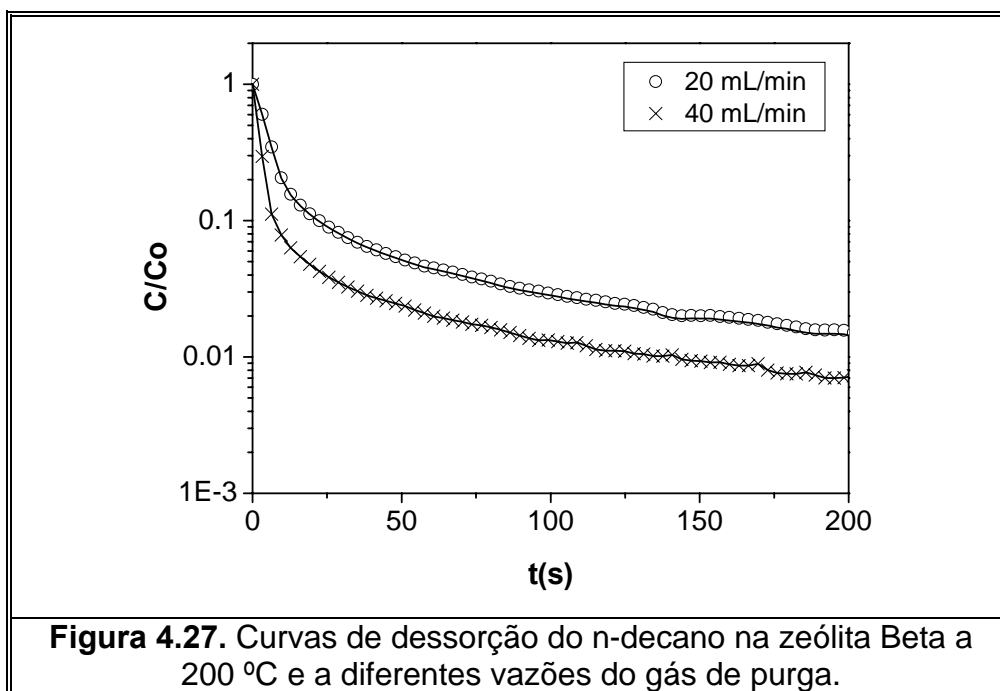
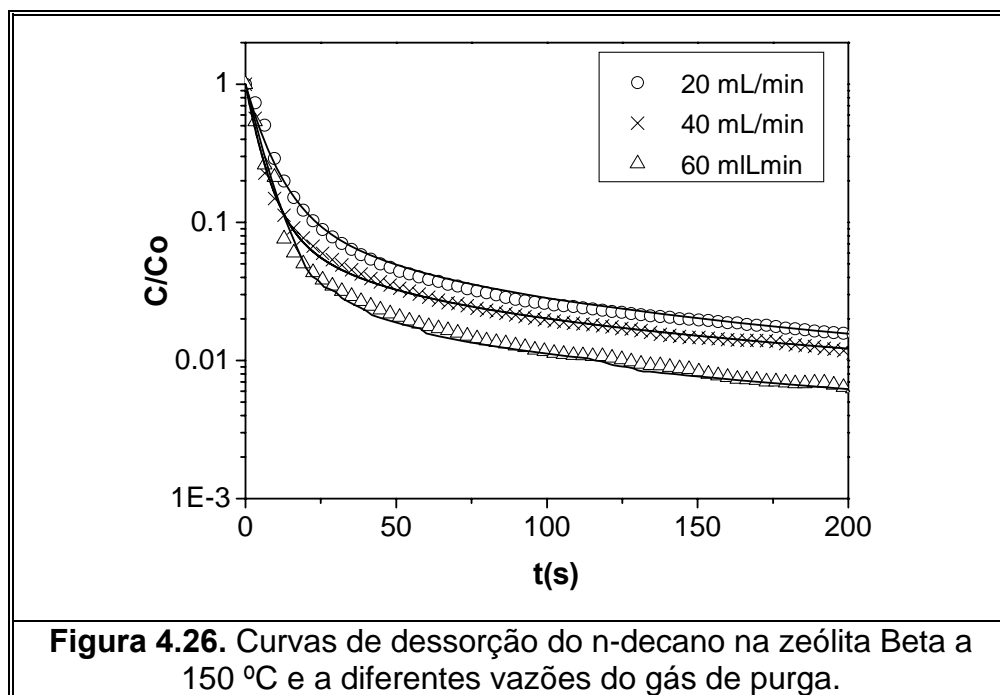
A Figura 4.25 mostra as curvas de dessorção para o n-heptano usando He e N₂, como gases de arraste sob as mesmas condições experimentais. Pode-se observar que as duas curvas coincidem muito bem, indicando que a resistência à transferência de massa no filme externo à partícula pode ser desprezada, uma vez que a taxa de dessorção não varia com o tipo do gás de arraste.



A influência da vazão de purga na cinética de dessorção de parafinas lineares na zeólita Beta foi avaliada através de experimentos com n-decano a 150 e 200 °C (Figuras 4.26 e 4.27).

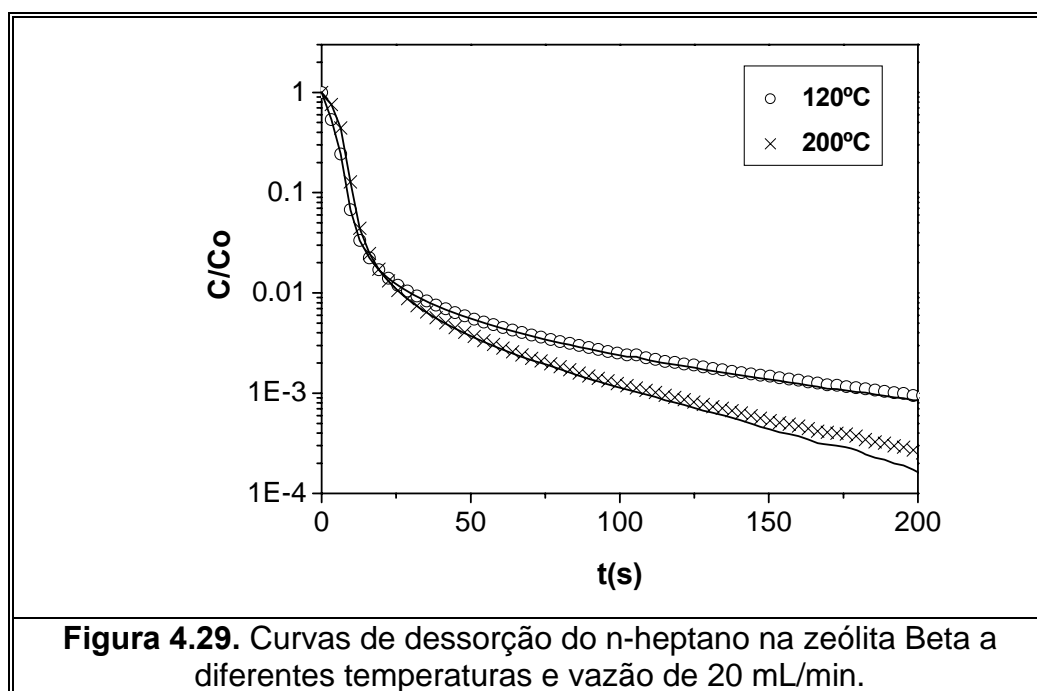
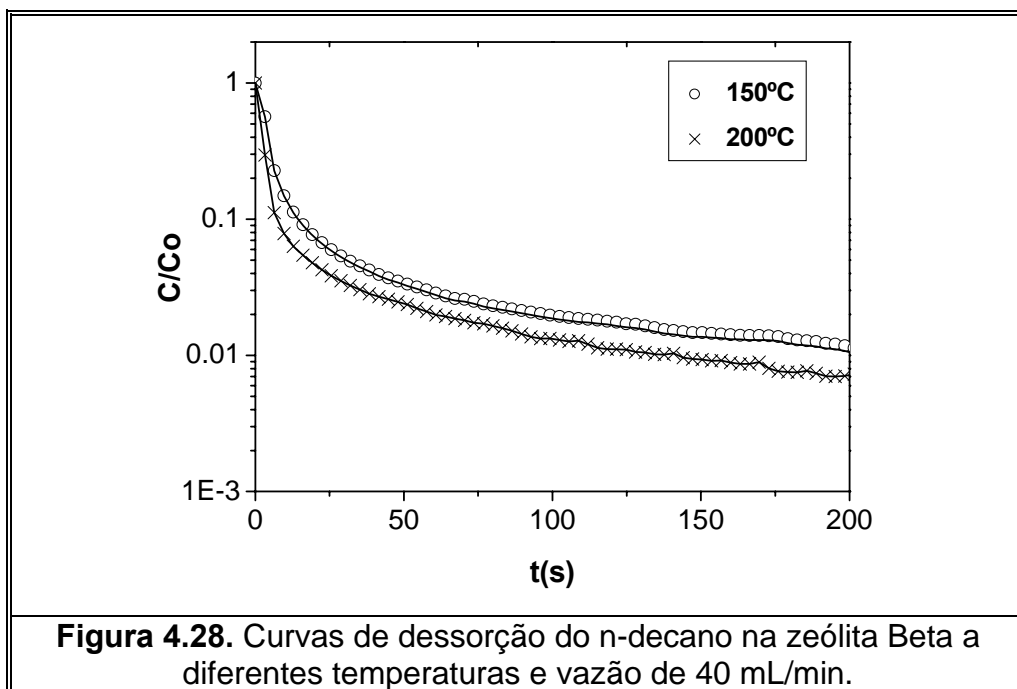
Verificou-se que as curvas obtidas na cinética de dessorção do n-decano, a 150 °C e a diferentes vazões (20-60 mL/min), apresentaram formatos bem similares (Figura 4.26), indicando boa concordância dos resultados experimentais ao modelo proposto, no qual a difusividade intracristalina deve ser independente da vazão do gás de arraste. O mesmo resultado foi observado na cinética de dessorção do n-decano a 200 °C (Figura 4.27).

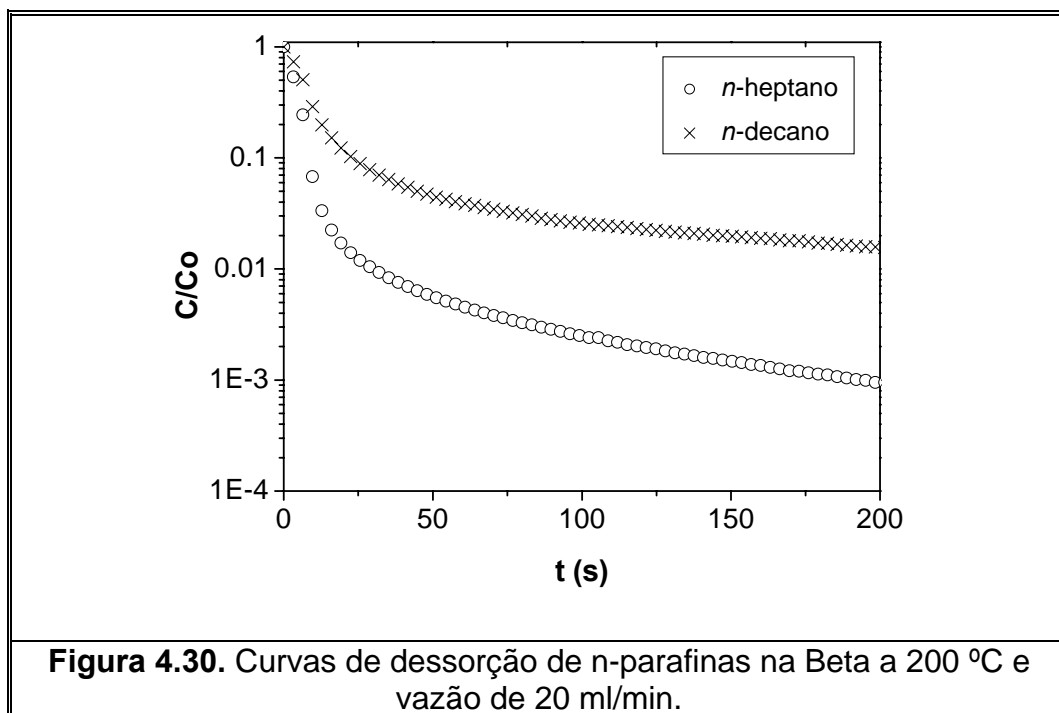
A solução do modelo matemático do ZLC realizada pelo simulador gPROMS (item 3.2.6), que está representada pelas linhas, mostrou um bom ajuste deste modelo com os dados experimentais. Por esta razão, os parâmetros D/R^2 estimados pelo gPROMS foram utilizados nos cálculos da difusividade intracristalina.



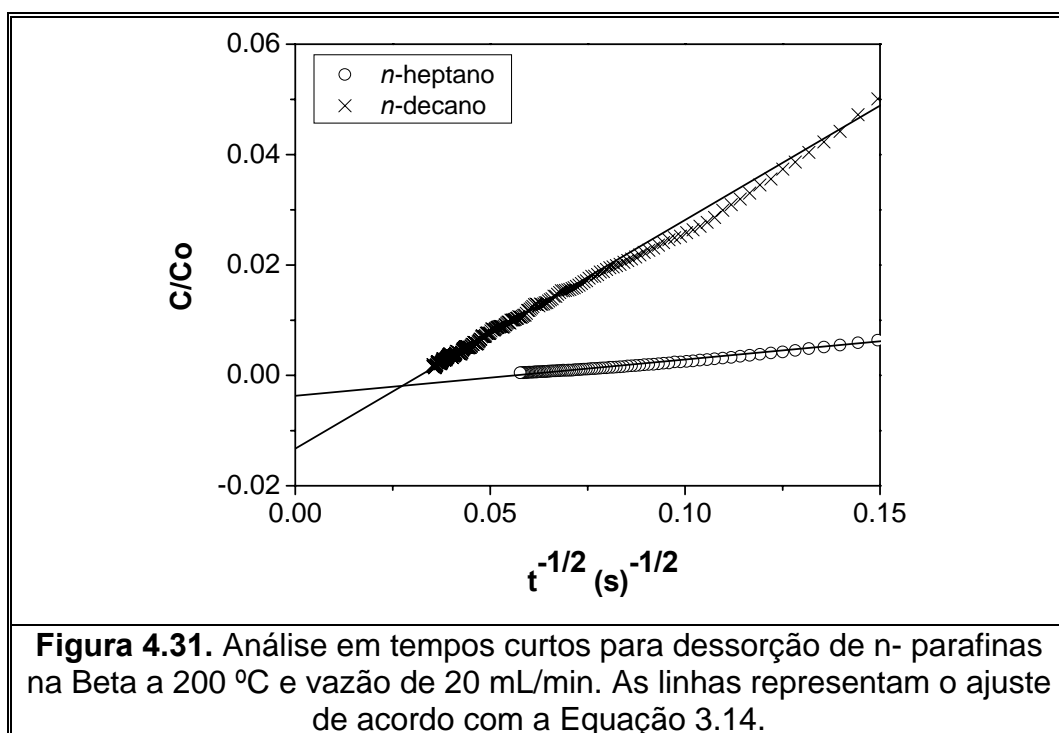
A influência da temperatura na cinética de desorção das parafinas lineares na zeólita Beta é mostrada nas Figuras 4.28 e 4.29. Pode-se notar nestas figuras o aumento da taxa de desorção do n-decano e do n-heptano com a temperatura, respectivamente.

As curvas mostradas na Figura 4.30 confirmam o comportamento cinético esperado para a dessorção de parafinas lineares, apresentando um aumento na velocidade difusional com a diminuição do tamanho da cadeia carbônica.





O gráfico de (C/C_0) versus $t^{-1/2}$ (Figura 4.31) foi obtido para avaliar o percurso difusional principal na estrutura cristalina da Beta, difusão isotrópica ou anisotrópica [44]. As retas ajustadas às curvas interceptam o gráfico a $-1/L$ (ver equação 3.14), indicando difusão isotrópica na zeólita Beta, como era esperado pela sua estrutura.

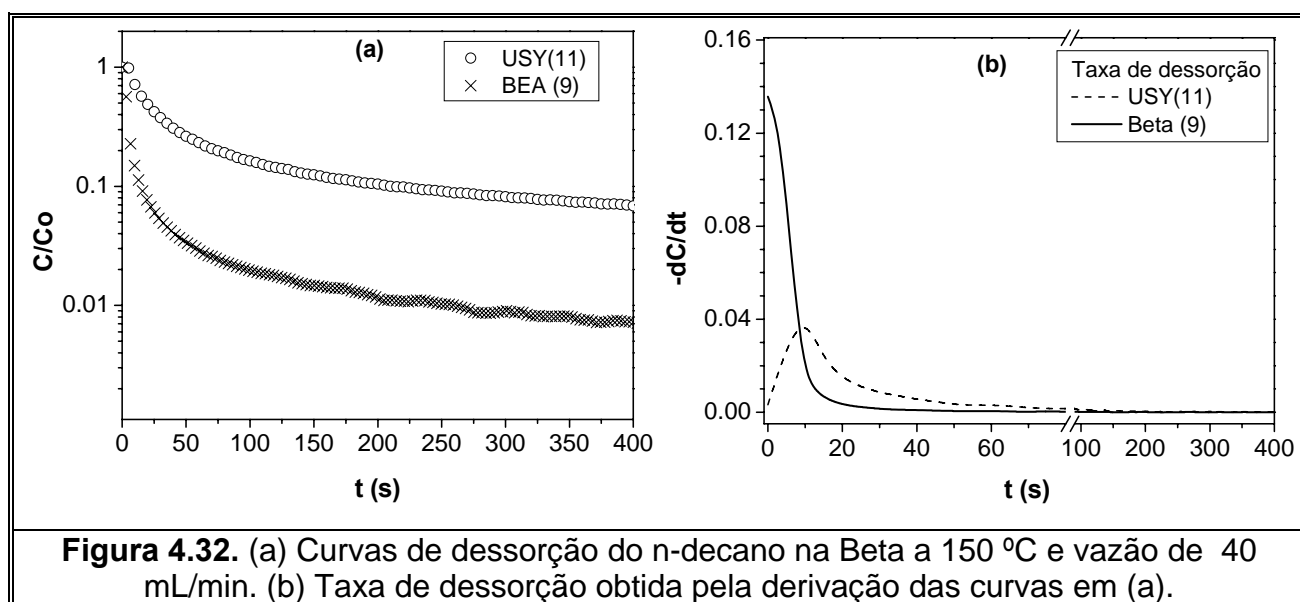


Comparação entre a cinética de dessorção nas zeólitas H-BEA e H-USY

Na Figura 4.32-a, a cinética de dessorção do n-decano na Beta foi comparada com a cinética obtida por Cavalcante Jr. *et al.* [42], usando a zeólita HUSY ($\text{Si}/\text{Al}_{\text{global}} = 3,0$). As curvas foram obtidas nas mesmas condições experimentais e na mesma unidade do ZLC.

Pode-se observar que a cinética de dessorção do n-decano foi bem mais rápida na zeólita Beta do que na USY. Por exemplo, a razão C/C_0 caiu para 10 % em aproximadamente 25 segundos na zeólita HBEA, enquanto na HUSY, esse decaimento ocorreu em 250 segundos. Ambas zeólitas possuem diâmetro dos microporos muito similar (0.74 nm na estrutura FAU e 0.67 nm na BEA). Contudo, o percurso difusional na zeólita Beta é muito mais curto, devido ao diâmetro bem menor de seus cristalitos (14 nm) em relação ao reportado para os cristalitos da zeólita USY, que foi de 800 nm [42].

A Figura 4.32-b mostra outro aspecto importante de ambas zeólitas: a taxa de dessorção do n-decano, obtida pela diferenciação das curvas apresentadas na Figura 4.32-a. Enquanto a taxa inicial de dessorção do n-decano na H-BEA é muito alta e diminui com o tempo, na H-USY é quase zero, e com o tempo aumenta passando por um máximo, mas é sempre muito menor que a taxa de dessorção na H-BEA. Esta resistência inicial na dessorção do n-decano na zeólita USY é provavelmente devido à maior dimensão dos seus cristalitos.



Estimativa da Difusividade Intracristalina

Os valores dos parâmetros D/R^2 (item 3.2.6) estimados para as parafinas lineares C7-C10, a diferentes vazões de gás de arraste e temperatura, usando os dados experimentais, estão listados na Tabela 4.9. Os valores estimados de D/R^2 confirmam as observações qualitativas feitas anteriormente para as curvas de dessorção.

Tabela 4.9. Valores de difusividade de parafinas lineares na zeólita Beta.

| Adsorbato | T (°C) | F (mL/min) | L | D/R^2 ($10^{-4} s^{-1}$) | D ($10^{-20} m^2/s$) R = 7 nm | D ($10^{-18} m^2/s$) R = 100 nm |
|------------------|-------------------|-----------------------|----------|---|---|---|
| n-C7 | 120 | 20 | 400 | 5.89 | 2.88 | 5.89 |
| | 200 | 20 | 301 | 8.98 | 4.40 | 8.98 |
| n-C8 | 150 | 20 | 223 | 1.69 | 0.82 | 1.69 |
| | 200 | 40 | 253 | 4.80 | 2.35 | 4.80 |
| n-C10 | 150 | 20 | 81 | 3.41 | 1.67 | 3.41 |
| | | 40 | 131 | 2.47 | 1.21 | 2.47 |
| | | 60 | 204 | 3.04 | 1.48 | 3.04 |
| | 200 | 20 | 64 | 4.34 | 2.13 | 4.34 |
| | | 40 | 149 | 3.76 | 1.84 | 3.76 |
| | 250 | 20 | 98 | 7.62 | 3.73 | 7.62 |

(D/R^2 em s^{-1} ; L adimensional).

Os valores de difusividade obtidos na zeólita Beta usando o diâmetro médio dos cristalitos de 14 nm, estão extremamente baixos quando comparados com os valores (Tabela 4.10) da literatura para cristais da zeólita NaY, NaX [20], com diâmetros de poros similares. Mesmo os valores de difusividade obtidos considerando o raio das partículas formadas pelos cristalitos primários, observados por HRMEV (100 nm), estão muito baixos.

Pode-se notar também na Tabela 4.10 que a difusividade do n-butano na zeólita NaX (50 μ m) é algumas ordens de magnitude maior que na zeólita NaY (2 μ m). Estes autores sugerem que as taxas de dessorção foram provavelmente controladas pela difusão extracristalina nesses cristais pequenos da zeólita Y. Estas observações podem explicar os resultados obtidos nesse estudo com a zeólita Beta

(Tabela 4.9). A cinética de dessorção foi tão rápida devido aos cristaltos muito pequenos da Beta que o processo pode ser caracterizado como controlado pela difusão em leito, no qual a difusão no interior dos cristais é muito rápida e a resistência dominante à transferência de massa pode ser a difusão extracristalina.

Tabela 4.10. Difusividade de n-parafinas na zeólita FAU reportada da literatura.

| Adsorbato | T (°C) | Método | D (m ² /s) NaX [20] 50 μm | D (m ² /s) NaY [20] 2.0 μm | D (m ² /s) USY [21] 0.8 μm |
|-----------|--------|----------------|--|---|---|
| n-C4 | 130 | Cromatográfico | - | 2,0 x 10 ⁻¹⁵ | - |
| | 150 | ZLC | 4,9 x 10 ⁻¹¹ | - | - |
| n-C7 | 150 | ZLC | 2,0 x 10 ⁻¹¹ | - | 2,4 x 10 ⁻¹⁷ |
| n-C10 | | | 7,0 x 10 ⁻¹² | - | 2,4 x 10 ⁻¹⁷ |

Outro fator a ser considerado, são os efeitos térmicos que podem ser pronunciados na medida de difusão em cristais zeolíticos muito pequenos. Estes efeitos foram avaliados de acordo com um parâmetro adimensional proposto por Brandani *et al.* [51]. Os valores obtidos mostraram que os efeitos térmicos não foram muito significativos na medida de difusão nos cristais da zeólita Beta [52].

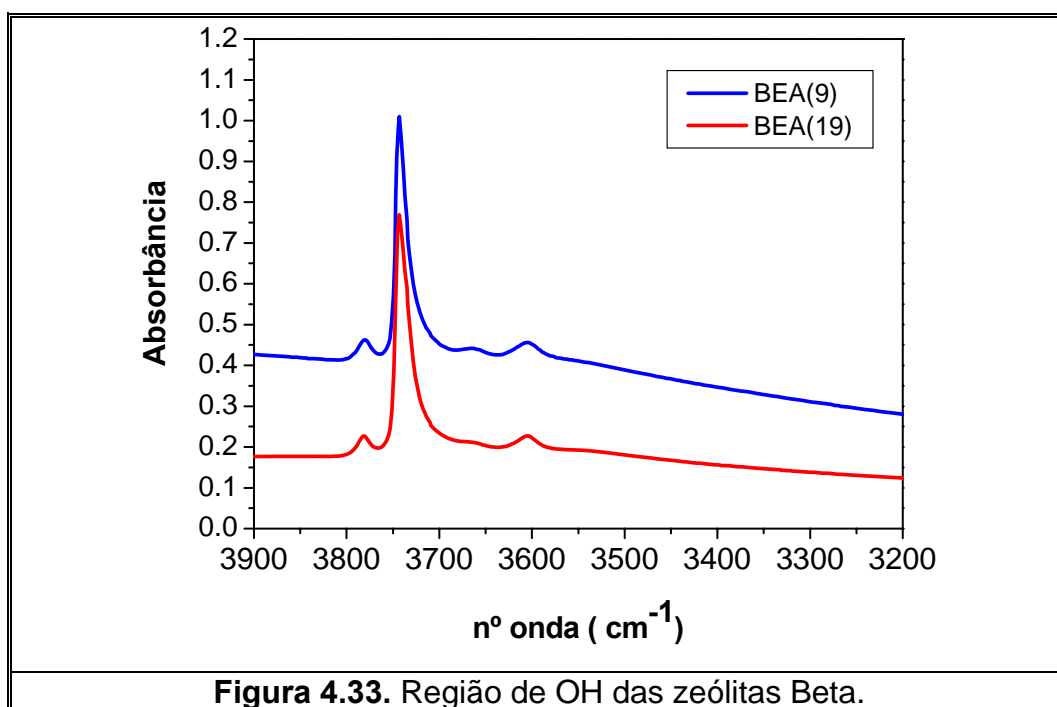
Apesar dos baixos valores de difusividade, foi possível observar através das Figuras 4.32-a e 4.32-b que a cinética de dessorção do n-decano foi bem mais rápida na zeólita Beta do que na USY. Essas observações podem explicar a atividade catalítica na isomerização de alcanos lineares, como foi comprovado no item 4.2. Os cristais muito pequenos e a provável mesoporosidade intracristalina da zeólita Beta devem facilitar o acesso das moléculas aos sítios catalíticos e conseqüentemente, o desempenho catalítico na reação de isomerização.

4.3.7. IV com Adsorção de Piridina

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com adsorção de piridina (IV-piridina) foi aplicada às zeólitas comerciais Beta (Si/Al_{global}= 9,0 e 19,0) e também às zeólitas comerciais Y (Si/Al_{rede}= 11,0 e 4,5). Antes da realização das análises, essas amostras foram calcinadas e em seguida foram obtidos os espectros para análise das hidroxilas estruturais dessas zeólitas.

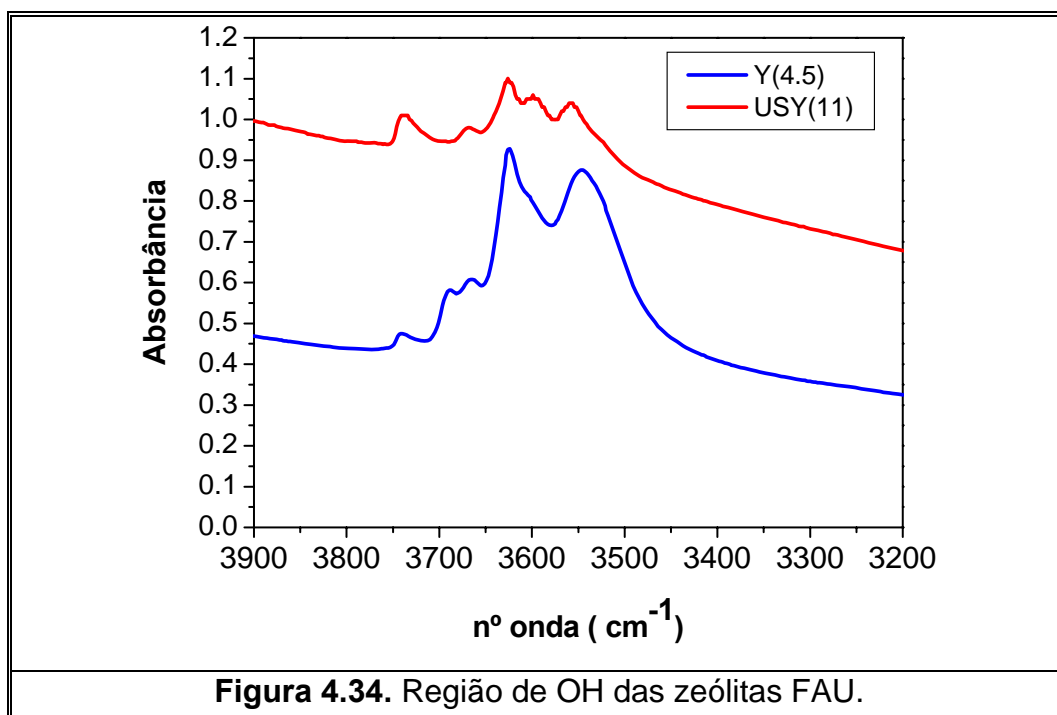
Análise das hidroxilas estruturais

Os espectros das amostras H-BEA(9) e H-BEA(19) são mostrados na Figura 4.33. Pode-se notar claramente a existência de 3 bandas bem definidas em 3782, 3743 e 3606 cm^{-1} , e uma banda fraca em cerca de 3666 cm^{-1} [53-55]. A banda mais intensa (3743 cm^{-1}) pode ser atribuída a grupos silanóis terminais. A banda em 3782 cm^{-1} foi observada somente em amostras submetidas a temperaturas superiores a 497 °C. Esta banda é de caráter mais ácido que o silanol e foi atribuída por Kiricsi *et al.* [56] a espécies de AlOH que estariam deixando a rede e ainda, estariam próximos a um ou mais grupos SiOH. Ela foi denominada VHF (Very High Frequency).



A banda em 3606 cm^{-1} é atribuída à hidroxila em ponte (Si-OH-Al) e apresenta caráter fortemente ácido. A banda fraca em 3666 cm^{-1} é associada a alumínio fora da rede. Pela assimetria da banda em 3743 cm^{-1} , existe provavelmente uma outra banda talvez centrada em 3720 cm^{-1} que pode estar associada a silanóis terminais na superfície interna da zeólita (um pouco mais ácidos). A absorção larga em baixa frequência (3600-3200 cm^{-1}) é perceptível, mas pouco intensa nas duas amostras.

Na Figura 4.34 são apresentados os espectros da região de OH das zeólitas Y analisadas.



A amostra Y(11) apresentou bandas que podem ser classificadas como [56-62]:

- a) 3736 cm^{-1} - grupo silanol;
- b) 3667 cm^{-1} – hidroxilas ligadas a alumínio fora da rede;
- c) 3625 cm^{-1} - hidroxilas de alta frequência;
- d) 3598 cm^{-1} - Esta banda pode ser relacionada a grupos AlOH de espécies de alumínio fora da rede, a grupos hidroxila sem características ácidas ou de forte acidez.
- e) 3558 cm^{-1} - hidroxilas de baixa frequência

A amostra Y(4,5) apresentou bandas que podem ser classificadas como [56-62]:

- a) 3741 cm^{-1} - grupo silanol;
- b) 3689 cm^{-1} e 3665 cm^{-1} – hidroxilas ligadas a alumínio fora da rede;
- c) 3624 cm^{-1} - hidroxilas de alta frequência;

d) 3600cm^{-1} - Este ombro pode ser relacionada a grupos AlOH de espécies de alumínio fora da rede, a grupos hidroxila sem características ácidas ou de forte acidez.

e) 3550 cm^{-1} - hidroxilas de baixa frequência

Foi possível observar através desses espectros que a zeólita Beta possui uma quantidade bem maior de grupos silanóis (SiOH) que a zeólita Y, portanto essa estrutura possui uma maior quantidade de defeitos. Por outro lado, a zeólita Beta apresentou bandas bem fracas associadas a hidroxilas ligadas a alumínio fora da rede, comprovando, como visto por RMN, uma quantidade bem menor dessas espécies em relação à zeólita USY(11).

Quantificação e a avaliação da força dos sítios ácidos

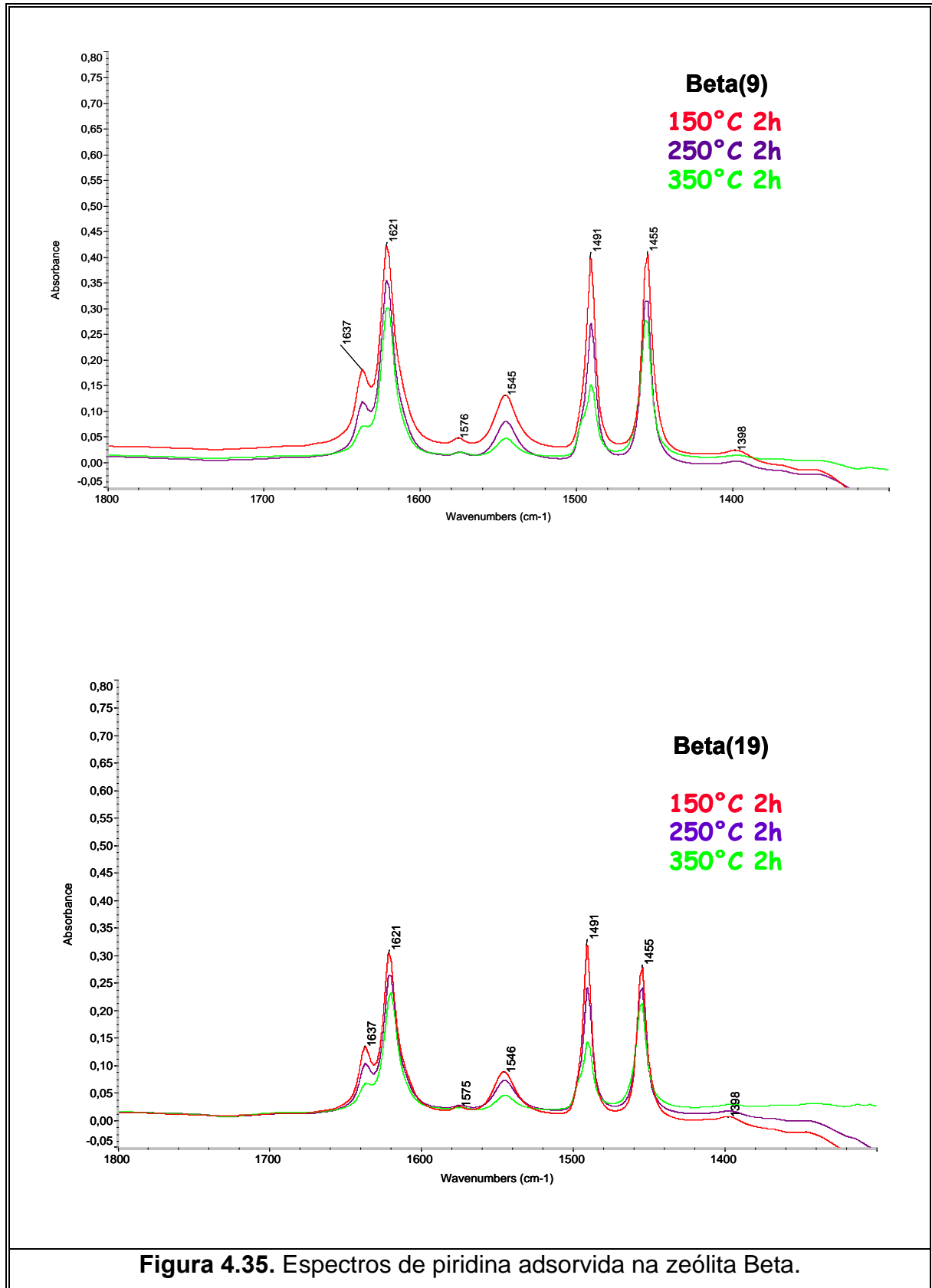
Os espectros na região da piridina obtidos para as zeólitas Beta e Y são mostrados na Figuras 4.35 e 4.36, respectivamente. Estes espectros foram obtidos nas temperaturas de 150, 250 e 350 °C, para avaliação da quantidade de piridina adsorvida nessas temperaturas e conseqüentemente para avaliação da força dos sítios ácidos. Os espectros não foram obtidos à temperatura ambiente pois, para todas as amostras observou-se que a quantidade piridina adsorvida em sítios de Brønsted aumentou quando se aumentou a temperatura para 150 °C.

Para a medida da área da banda relativa aos sítios de Brønsted e de Lewis, traçou-se uma linha base entre 1750 e 1375 cm^{-1} . A área do pico de Brønsted foi calculada para a faixa de n° de onda de 1565 - 1510 cm^{-1} e a do pico de Lewis para a faixa entre 1470 - 1420 cm^{-1} [63,64].

As áreas integradas das bandas atribuídas aos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted foram calculadas em unidade arbitrária de absorbância e seus valores são apresentados, respectivamente, nas Figuras 4.37 e 4.38.

Pelos resultados mostrados na Figura 4.37 pode-se notar que de todas as amostras analisadas, a amostra Y(4,5) foi a que apresentou maior quantidade de sítios ácidos de Brønsted e também uma maior quantidade de sítios fortes (que permanecem adsorvidos a 350 °C). Entre as zeólitas Y, quanto maior a relação Si/Al, menor a quantidade de sítios de Brønsted, conforme esperado. Da mesma forma,

dentre as zeólitas Beta, a de maior razão Si/Al, BEA(19), é a que apresentou menor quantidade de sítios ácidos.



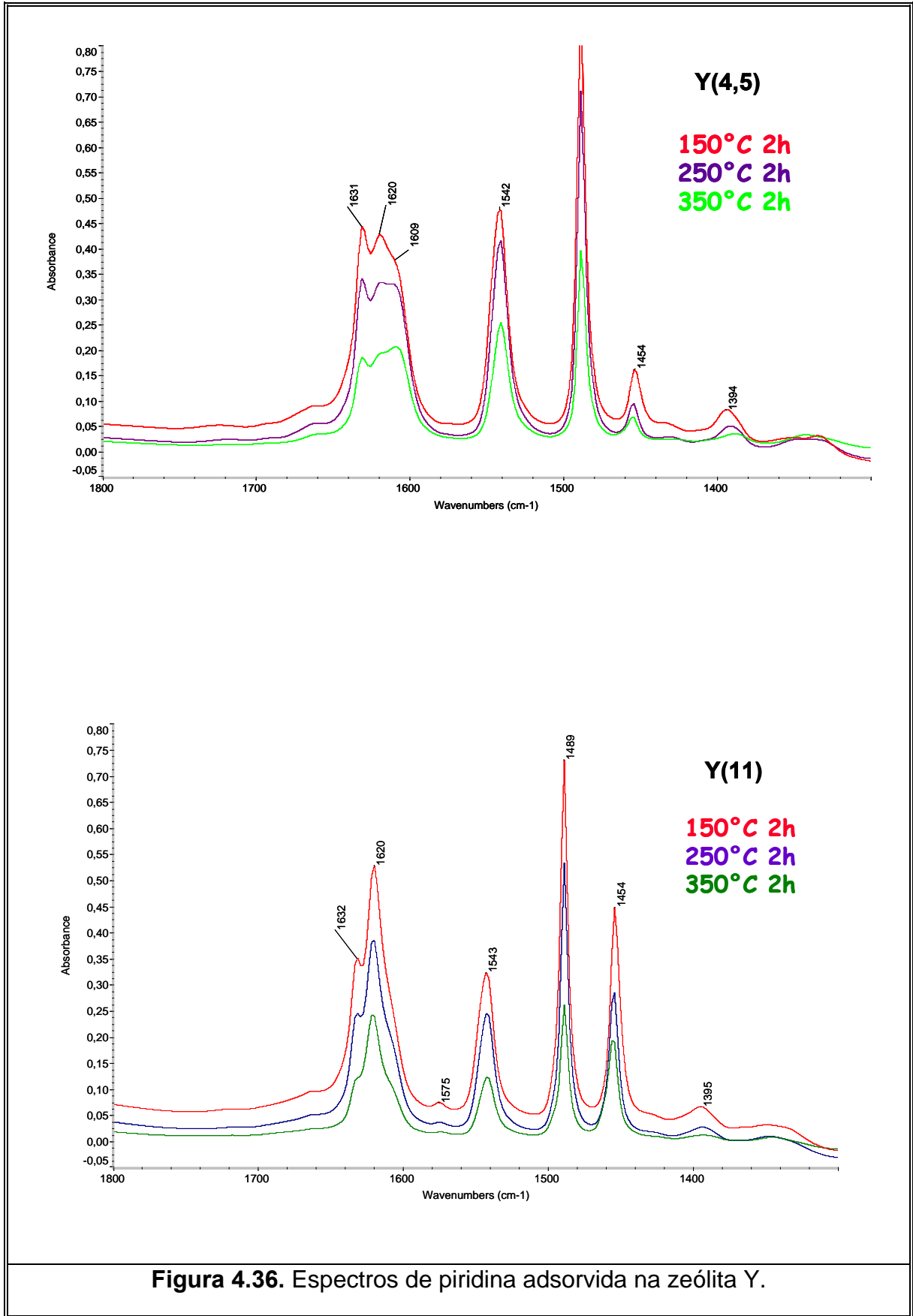
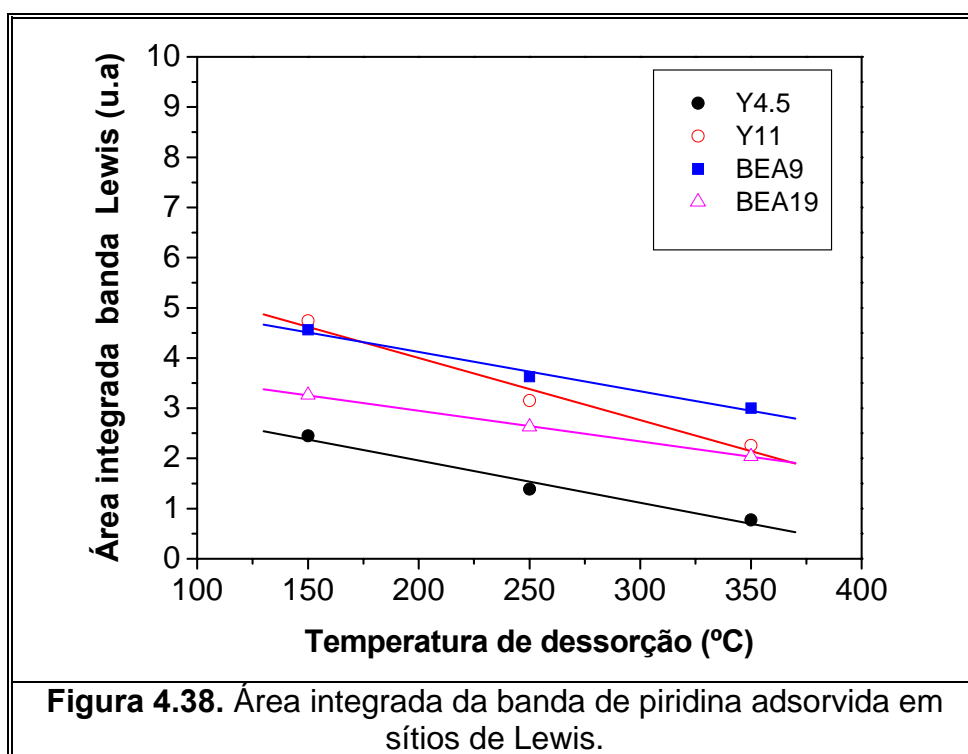
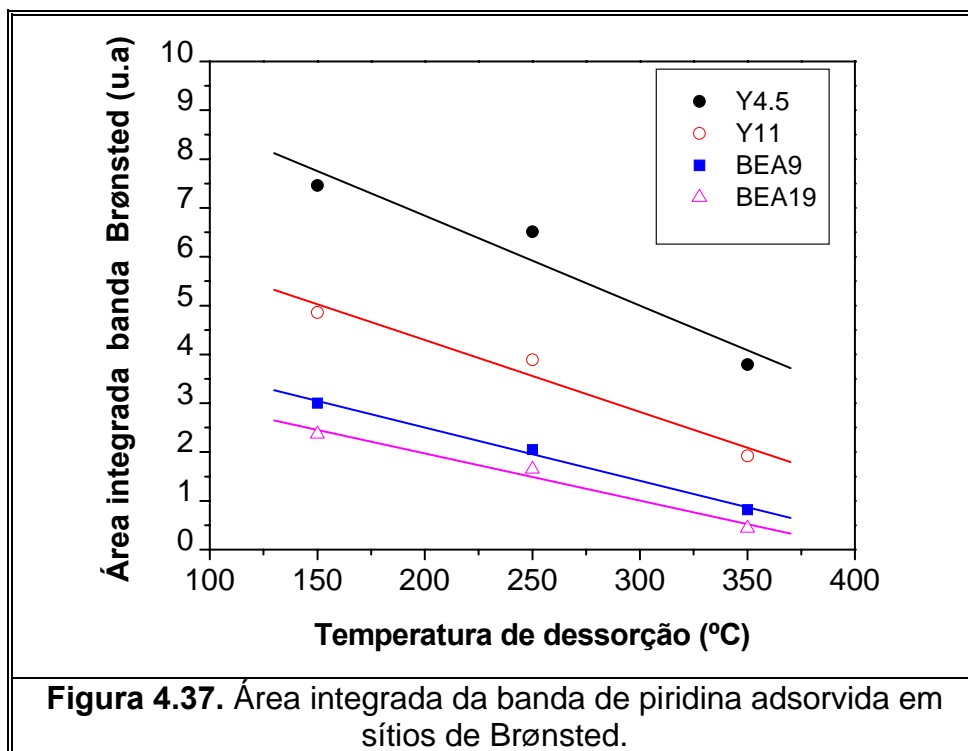


Figura 4.36. Espectros de piridina adsorvida na zeólita Y.



Em geral, a zeólita Beta apresentou menor quantidade de sítios de Brønsted em relação a zeólita FAU, provavelmente devido a maior quantidade de defeitos presentes nessa estrutura.

Por outro lado, os resultados mostrados na Figura 4.38 mostram que a zeólita BEA(9) apresentou uma maior quantidade de sítios de Lewis. Notou-se que,

embora a quantidade de sítios de Lewis a 150 °C (sítios fracos) seja semelhante nas zeólitas Beta(9) e USY(11), na primeira, a quantidade de sítios é bem maior, o que indica que a força média dos sítios (ou proporção de sítios fortes) seja maior nesta zeólita. Destaca-se a baixa concentração de sítios de Lewis da amostra Y(4,5), que pode ser observada pela baixa intensidade da banda em 1453 cm⁻¹. Este resultado é razoável para uma zeólita Y com relação Si/Al baixa (4,5), a qual, provavelmente, não foi submetida a nenhum processo específico de desaluminização, que é, no caso das zeólitas, o que provoca o surgimento de sítios de Lewis.

A força dos sítios de Brønsted presentes nos diferentes materiais pode ser estimada pela comparação dos coeficientes angulares das retas obtidas a partir da quantidade de piridina entre 150 e 350 °C (Figura 4.37). Quanto maior o valor absoluto do coeficiente angular das retas, maior é a quantidade de piridina desorvida com o aumento da temperatura, e portanto, maior a quantidade de sítios mais fracos presentes na zeólita. Da mesma forma, se este coeficiente se aproxima de zero, significa que aproximadamente todos os sítios presentes são fortes.

Nesse contexto, analisando os valores coeficientes angulares (C.A.) presentes na Tabela 4.11, a zeólita Beta apresentou sítios mais fortes que a zeólita Y. Este resultado está de acordo com observado em outros trabalhos [11-13].

Tabela 4.11. Área integrada da banda de piridina adsorvida em sítios de Brønsted e o coeficiente angular das curvas de dessorção.

| BRØNSTED | | | | |
|-----------|--------|--------|--------|--------------------------|
| Amostra | 150 °C | 250 °C | 350 °C | C.A (x 10 ⁴) |
| H-Y(4,5) | 7,46 | 6,51 | 3,79 | 109 |
| H-USY(11) | 4,86 | 3,89 | 1,92 | 147 |
| H-BEA(9) | 3,00 | 2,05 | 0,82 | 109 |
| H-BEA(19) | 2,37 | 1,65 | 0,44 | 97 |

4.4. Caracterização dos Catalisadores Suportados

4.4.1. Redução a Temperatura Programada (RTP)

A Figura 4.39 apresenta os perfis de redução a temperatura programada (RTP) obtidos para os catalisadores monometálicos de níquel e platina,

Pt/H-BEA e Ni/H-BEA, e também para catalisador bimetálico 60Pt40Ni/HBEA, com um teor total de metal de 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ na zeólita Beta com Si/Al igual a 9,0.

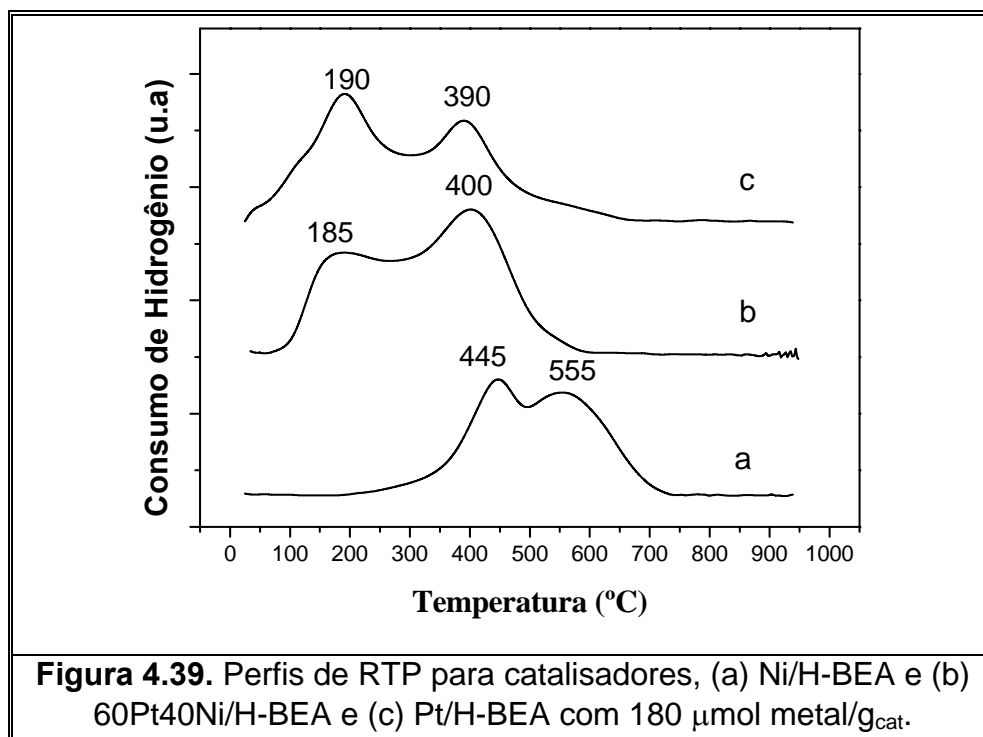


Figura 4.39. Perfis de RTP para catalisadores, (a) Ni/H-BEA e (b) 60Pt40Ni/H-BEA e (c) Pt/H-BEA com 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$.

Catalisador contendo somente Pt

Para o catalisador contendo apenas platina, na curva de RTP observa-se a formação de dois picos, o que pode estar relacionado com os diferentes tipos de interação das espécies de platina com a estrutura da zeólita Beta. Jordão [9] baseada no trabalho desenvolvido por Tzou e colaboradores [65], analisou os perfis de RTP com catalisadores monometálicos Pt/H-Y e atribuiu os picos de redução às diferentes localizações do cátion na zeólita. O pico que ocorre à menor temperatura correspondia à redução dos cátions Pt^{2+} localizados na supercavidade ($T < 300^\circ\text{C}$), o segundo pico à redução dos cátions Pt^{2+} localizados na cavidade sodalita ($T = 300\text{-}500^\circ\text{C}$) e o pico de maior temperatura à redução dos cátions localizados nos prismas hexagonais ($T > 500^\circ$). Yoshioka [10] também observou o mesmo comportamento para o catalisador Pt/H-USY preparado com 130 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$.

A zeólita Beta, no entanto, não apresenta cavidades como a zeólita Faujasita: como dito anteriormente, ela possui dois sistemas de canais retos com abertura 0,76x0,64 nm nas direções [100] e [010] e um sistema de canais tortuosos

com abertura de 0,56x0,56 nm na direção [001]. As interseções formadas entre os canais retos têm diâmetro de aproximadamente 1,2 nm.

De acordo com Creighton [18] as espécies de platina formadas após a calcinação em ar a 400 °C consistem de PtO, estando estas espécies localizadas nos canais retos e/ou nas interseções da zeólita Beta, que são facilmente acessíveis ao hidrogênio. Sem mostrar a curva de RTP esse autor atribui a redução a 200°C à redução de espécies de PtO, pois ele acredita que a formação de cátions Pt^{2+} , coordenados à parede da zeólita é improvável pois a temperatura de calcinação máxima aplicada foi 400 °C. A reação de PtO com os prótons formando Pt^{2+} e água foi observada por Chmelka *et al.* na zeólita Y calcinada em temperaturas acima de 500 °C [63].

Ho *et al.* [67] observaram, para catalisadores Pt/H-BEA preparados por impregnação com solução de $Pt(NH_3)_4(NO_3)_2$ e calcinados em ar a 400 °C, dois picos redução a 250 °C e 430 °C. O pico de menor temperatura foi atribuído à redução de espécies PtO presentes nos canais da zeólita (sem demonstrar a existência dessa espécie), e o de maior temperatura à espécies bem estáveis formadas pela coordenação do cátion tetra-amin platina ($Pt(NH_3)_4^{2+}$) com os grupos silanóis (SiOH), presentes em grande quantidade na zeólita Beta.

Fúnez *et al.* [68] observaram para catalisadores preparados por impregnação com solução de H_2PtCl_6 apenas um pico redução a 390 °C, que foi atribuído à redução de espécies Pt^{2+} a Pt^0 . A Tabela 4.12 sumariza as diferentes atribuições feitas às espécies de platina pelos autores citados anteriormente.

Tabela 4.12. Espécies de platina em zeólitas, atribuídas por diferentes autores.

| Redução | | | | |
|---------------|-------------------------|---------------|-------------|----------------------|
| Material | Espécie | Temperatura | Comprovação | Referência |
| 15% Pt/ NaY | PtO | ND | Raman | Chmelka, 1989 [66] |
| 1,6% Pt/ HBEA | PtO | 200°C | Não | Creighton, 1996 [18] |
| 2% Pt/ HUSY | $Pt^{2+} \alpha(AIO^-)$ | 220°C | Não | Jordão, 2000 [9] |
| 0,4% Pt/ HBEA | PtO | -30°C a 250°C | Não | Ho, 1998 [67] |
| 0,4% Pt/ HBEA | $Pt^{2+} (SiO^-)$ | 430°C | Não | Ho, 1998 [67] |
| HBEA | $Pt^{2+} (AIO^-?)$ | 390°C | Não | Fúnez, 2008 [68] |

O pico observado neste trabalho para o catalisador Pt/H-BEA na temperatura de 190 °C (curva c), pode ser relacionado à redução dos cátions Pt^{2+} ligados aos ânions aluminatos (AlO_4^-) que são mais facilmente reduzidos. Nas condições de calcinação empregadas (500 °C em ar) não é provável a presença das espécies de PtO. Já o pico obtido a 390 °C, pode ser atribuído às espécies formadas pela coordenação do cátion tetra-amin platina ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$) com os ânions silox (SiO^-) Estas espécies podem estar interagindo mais fortemente com a zeólita Beta [67].

Catalisador contendo somente Ni

Analisando o perfil de RTP do catalisador contendo somente níquel (curva a), observamos a formação de dois picos nas temperaturas de 445 e 550 °C. Comparando com os catalisadores monometálicos de Pt, percebemos que a maior parte do níquel se reduz a uma temperatura bem mais elevada que a platina. Além do níquel apresentar maior dificuldade de redução, ele apresenta uma maior mobilidade térmica durante o processo de ativação, devido ao menor tamanho dos seus cátions. Dessa forma, as espécies Ni^{2+} podem migrar para regiões de difícil acesso ao hidrogênio, como o caso das cavidades sodalita e dos prismas hexagonais da zeólita FAU [8].

Baseados no trabalho desenvolvido por Suzuki e colaboradores [69], Simões [8] e Jordão [9] analisando os perfis de redução dos catalisadores Ni/H-Y também atribuíram os diferentes picos de redução às diferentes posições dos cátions na zeólita. O pico de menor temperatura correspondia à redução dos cátions Ni^{2+} localizados na supercavidade ($T < 600$ °C), o segundo pico a redução dos íons Ni^{2+} localizados na cavidade sodalita ($T = 600-700$ °C) e o pico de maior temperatura ($T > 700$ °C) aos cátions localizados no prisma hexagonal.

Fúnez *et al.* [68] observaram para catalisadores Ni/H-BEA preparados por impregnação com solução de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ dois picos de redução a 400 e 610 °C, respectivamente. O pico a 400 °C foi atribuído à redução de espécies NiO a Ni^0 e o pico de maior temperatura à redução de espécies estáveis de Ni^{2+} , localizados nos sítios da zeólita Beta onde o acesso ao hidrogênio é mais difícil. Segundo esses autores parte das espécies NiO formadas durante a calcinação a 550 °C podem reagir com os prótons formando $\text{Ni}(\text{OH})^+$.

Assim como foi feito na análise dos picos de redução da platina, os picos de redução apresentados para o catalisador Ni/H-BEA, neste trabalho, nas temperaturas de 445 e 550 °C foram relacionados à redução de espécies Ni²⁺ ligadas ao ânion aluminato e as espécies provavelmente formadas pela coordenação desses cátions com o ânion silox, respectivamente. A zeólita Beta não apresenta regiões de difícil acesso ao hidrogênio, assim como as cavidades da zeólita FAU, que justificam o pico de redução a maior temperatura como foi mencionado por Fúnez *et al.* [68].

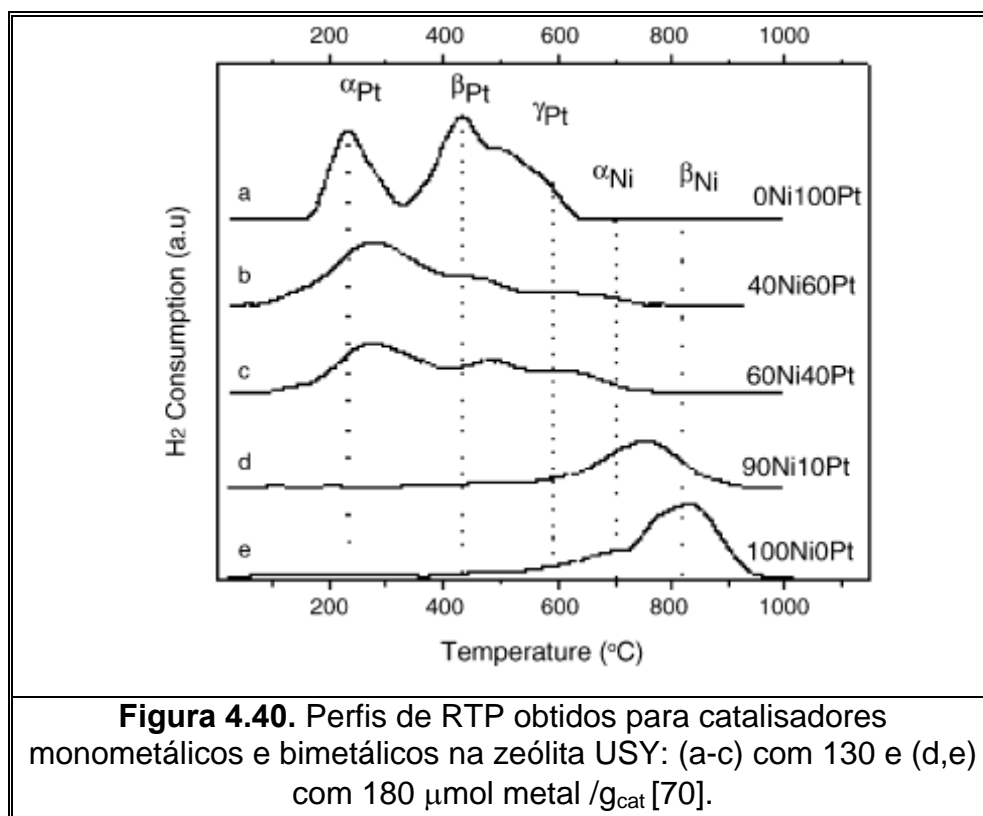
Catalisador contendo Ni e Pt

Para o catalisador bimetálico 60Pt40Ni/H-BEA (curva b) observa-se que a adição de Pt no catalisador contendo Ni altera significativamente o perfil de redução desse cátion. No catalisador contendo somente Ni, os cátions se reduzem entre 445 e 550 °C (curva a), enquanto no catalisador bimetálico ocorreu um deslocamento desses picos para uma temperatura mais baixa (400 °C). Como os cátions Pt²⁺ nos catalisadores bimetálicos se reduzem primeiro que os cátions Ni²⁺, a platina gera sítios metálicos necessários para dissociação da molécula de hidrogênio, facilitando assim, a redução dos cátions níquel. Este resultado está de acordo com os obtidos em trabalhos anteriores para sistemas Pt-Ni /H-Y [8-10].

Na Figura 4.40 são mostrados os perfis de RTP para catalisadores monometálicos de Ni e Pt e bimetálicos Pt-Ni suportados na zeólita USY obtidos por Yoshioka *et al.* [70]. As posições α , β e γ estão relacionadas à redução dos cátions metálicos na supercavidade, na cavidade sodalita e nos prismas hexagonais, respectivamente. O perfil do catalisador 100Ni/H-USY mostra que a redução dos cátions ocorre em temperaturas bem elevadas, entre 700 e 900 °C, devido à migração desses cátions para os prismas hexagonais. Já o perfil obtido nesse trabalho com catalisador 100Ni/H-BEA (Figura 4.39) mostra que a redução das espécies de Ni ocorre em temperaturas mais baixas (entre 445 e 555 °C). Este fato pode estar relacionado à ausência de cavidades na zeólita Beta, e além disso aos seus cristalitos muito pequenos que facilitam o acesso do H₂ aos cátions metálicos.

Comparando agora os perfis de redução da platina, observa-se que a maior parte desses cátions no catalisador Pt/H-BEA se reduzem em baixa temperatura (190 °C), enquanto no catalisador Pt/HUSY a maior parte está se

reduzindo em temperaturas entre 300 e 500 °C . As espécies de platina, como as de níquel nas pequenas cavidades da zeólita Y, se interagem mais fortemente com a estrutura e estão em posições de difícil acesso. O mesmo comportamento foi observado comparando perfil de redução do catalisador bimetálico 60Pt40Ni. Na zeólita USY as temperaturas de redução foram maiores que na Beta.

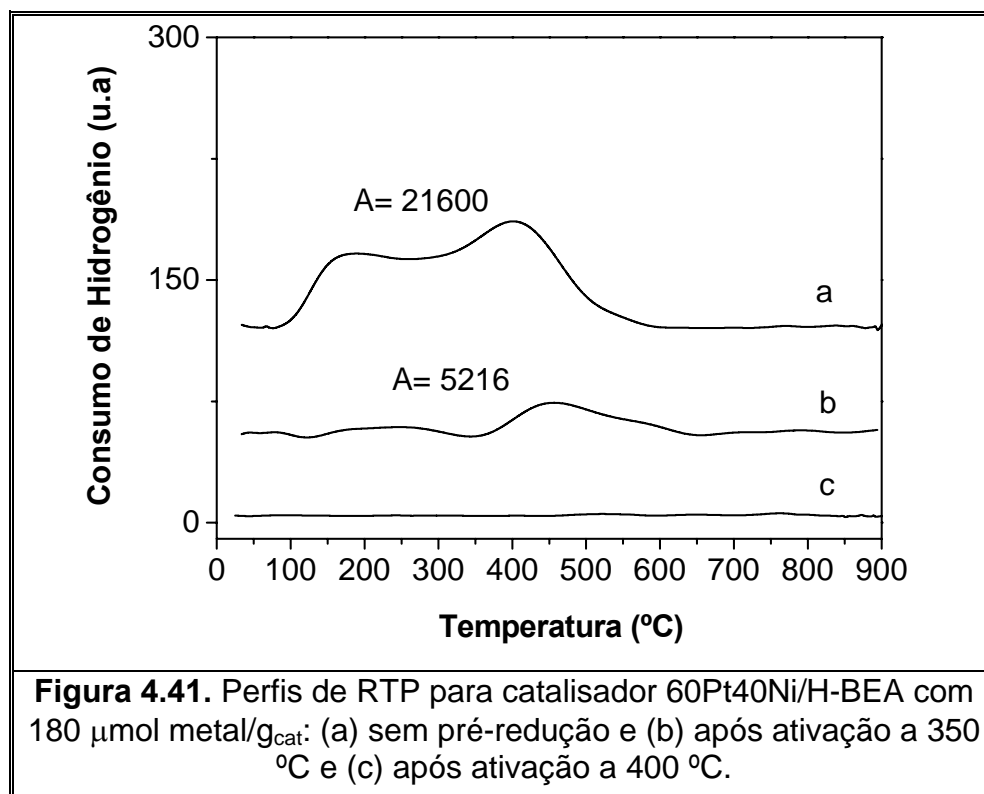


4.4.1.1. Redução a Temperatura Programada após a Ativação Rápida

A Figura 4.41 apresenta o perfil redução do catalisador 60Pt40Ni/H-BEA com 180 $\mu\text{mol metal /g}_{\text{cat}}$ após ter sido submetido ao processo de 'ativação rápida', detalhado no item 3.1.5. O catalisador foi ativado a 350 e 400 °C, a uma taxa de aquecimento de 30 °C/min, permanecendo nessas temperaturas por 30 min.

Foi possível verificar, através do perfil de RTP obtido após a ativação rápida na temperatura de 350 °C, para o catalisador 60Pt40Ni/H-BEA que ainda existem cátions não reduzidos. Através das áreas dos picos, observa-se que estes cátions representam aproximadamente 25 % ($A = 5216$) do total de cátions ($A = 21600$) presentes na amostra. Por outro lado, o perfil de RTP obtido após a ativação do catalisador a 400 °C, mostra que nesta temperatura praticamente todos os

cátions metálicos foram reduzidos. Portanto o processo de 'ativação rápida' para temperaturas acima de 400 °C mostra-se bastante eficiente na redução dos cátions níquel e platina, apesar da rapidez deste método.



Já Yoshioka [10] observou através dos perfis de RTP após ativação rápida para o catalisador bimetálico 50Ni50Pt/H-USY, que só a 500 °C praticamente todos cátions foram reduzidos. Esse resultado comprova que nos catalisadores Pt-Ni/H-BEA os cátions são mais facilmente reduzidos que nos catalisadores Pt-Ni/H-USY. Esse fato pode ser explicado pela maior acessibilidade do hidrogênio aos cátions presentes na zeólita Beta. Como foi dito anteriormente, a maior acessibilidade se deve à inexistência de pequenas cavidades na estrutura Beta, e principalmente aos seus cristalitos muito pequenos que promovem uma rápida difusão das moléculas de H_2 .

4.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão

Através dessa técnica pode-se obter informações sobre a dimensão das partículas metálicas e o efeito de sinterização pelo aumento do diâmetro dessas

partículas. Através das análises de EDX é possível identificar os elementos presentes na amostra.

Para avaliar o efeito do processo de ativação na formação e no crescimento das partículas metálicas, e assim buscar informações que auxiliam na compreensão dos resultados de atividade catalítica, esta técnica foi aplicada para os catalisadores bimetálicos 60Pt40Ni/H-BEA com 180 e 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ obtidos pelo método de ativação rápida. Para o catalisador com 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ a temperatura final de redução foi 450 °C e o tempo de permanência nessa temperatura de 30 min. Já os catalisadores com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ foram analisados em diferentes temperaturas (350, 400, 450, 550 °C) e tempos de redução (30 e 60 min).

a) Catalisador 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativado a 350 °C

As Figuras 4.42 a 4.45 mostram as micrografias obtidas em campo claro para o catalisador 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativado a 350 °C em diferentes regiões. Na Figura 4.42 podem ser observadas partículas grandes com diâmetros entre 15 e 40 nm.

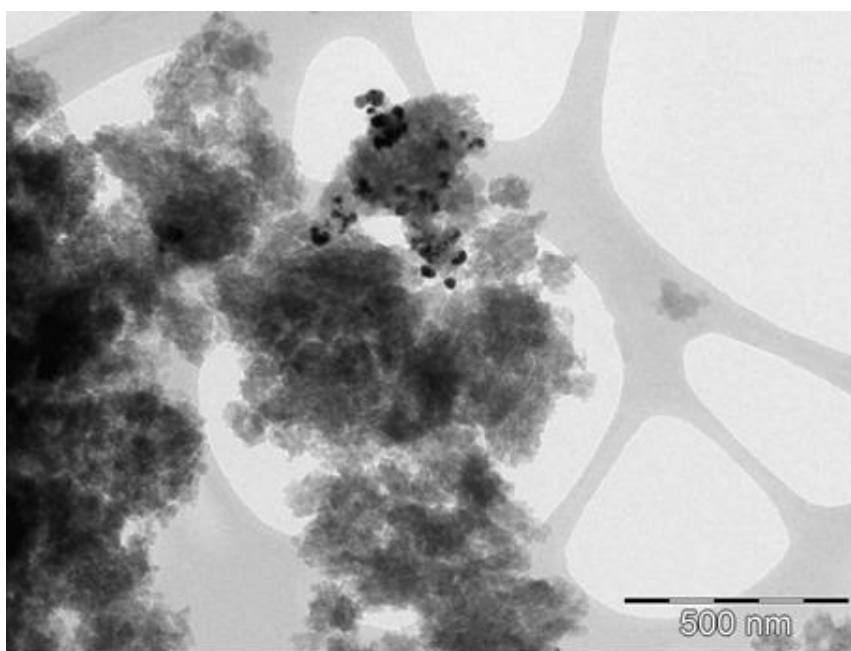


Figura 4.42. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 350 °C (Região 1).

Já na Figura 4.43 partículas com diferentes dimensões são observadas: um grupo de partículas com diâmetros entre 6 e 9 nm e partículas menores, com diâmetro de aproximadamente 2 nm. Estas partículas podem ser visualizadas de forma melhor nas Figuras 4.44 e 4.45, onde as imagens foram obtidas com maiores magnificações.

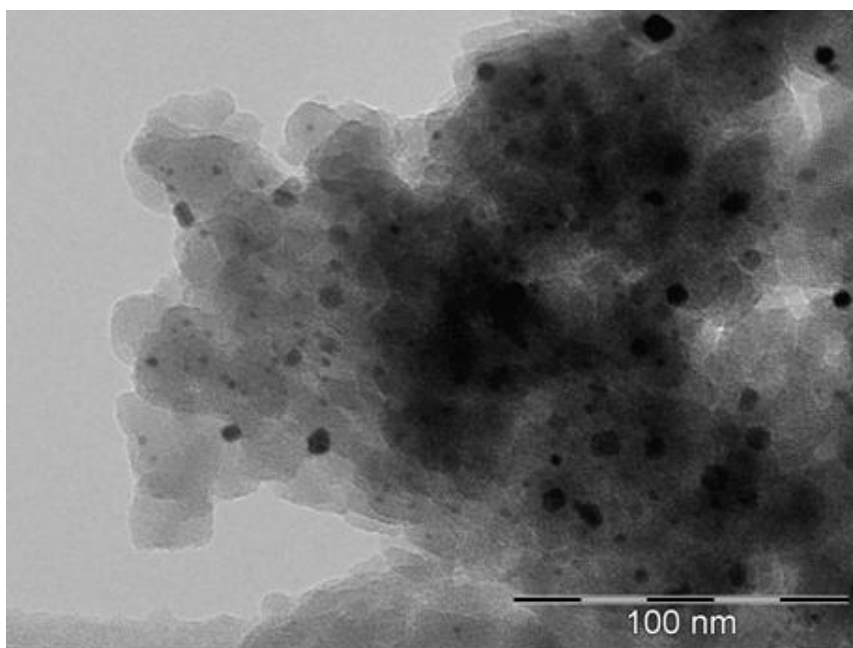


Figura 4.43. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 µmol metal/g_{cat} ativada a 350 °C (Região 2).

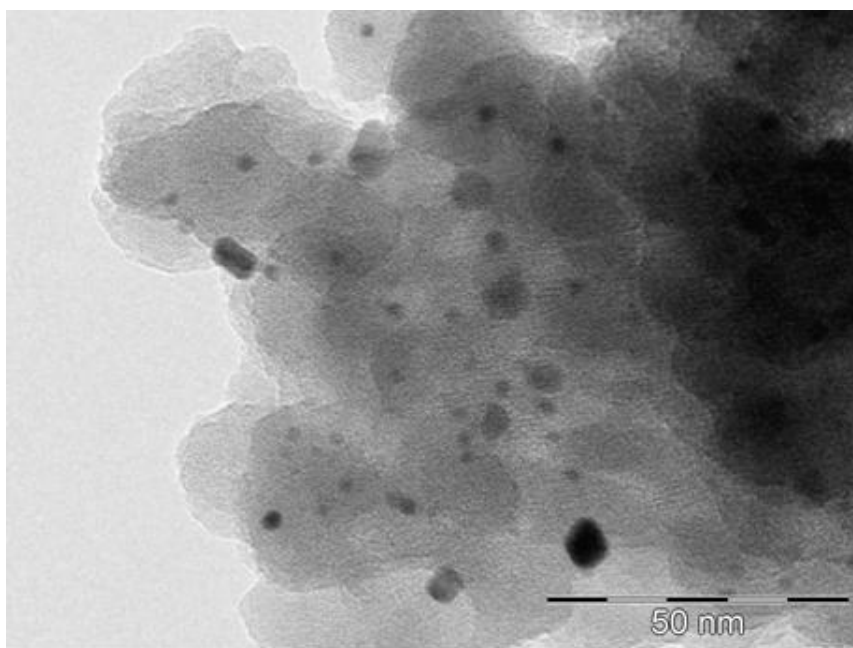


Figura 4.44. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 µmol metal/g_{cat} ativada a 350 °C (Região 3).

A Figura 4.44-a mostra a análise de EDX realizada com uma sonda de 50 nm, obtida para região referente à Figura 4.44. Podemos observar no espectro de EDX, apenas a presença de platina nas partículas metálicas analisadas. O sinais do Si e Al são referentes a zeólita e de Cu ao porta-amostra.

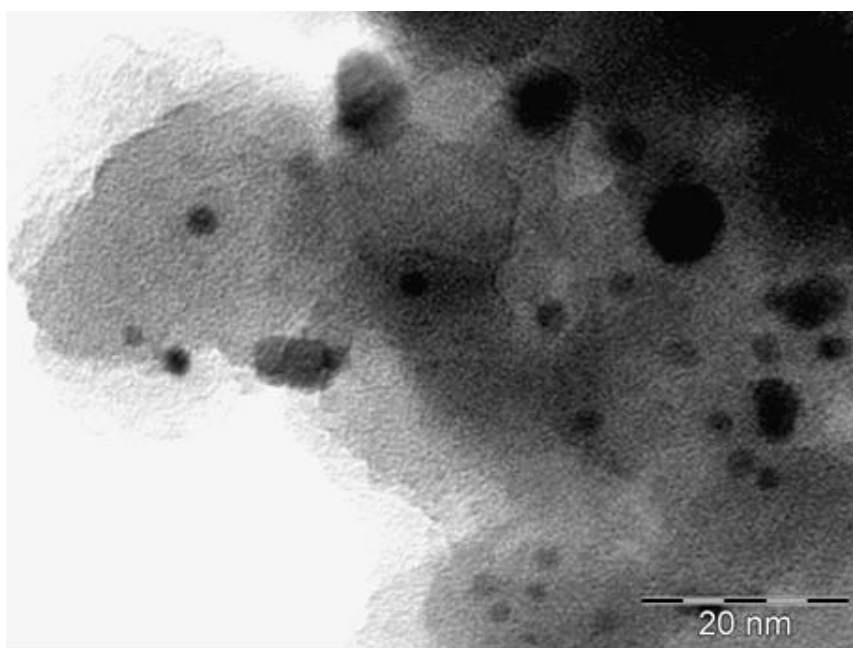
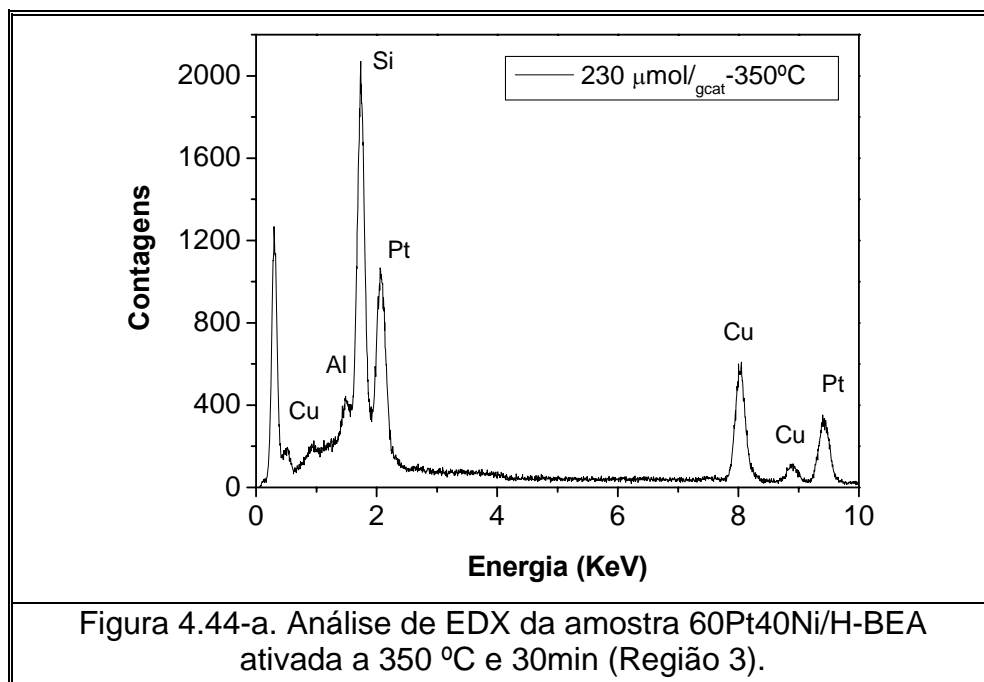


Figura 4.45. Micrografia da amostra 40Ni60Pt/H-BEA com 230 μmol metal/g_{cat} ativada a 350°C (Região 4).

b) Catalisador 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativado até 400 °C

A Figura 4.46 apresenta a micrografia obtida para o catalisador 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ que foi submetido ao processo de ativação rápida até a temperatura de 400 °C por 30 minutos. Pode-se observar na Figura 4.46 partículas metálicas com diâmetros entre 2 e 8 nm.

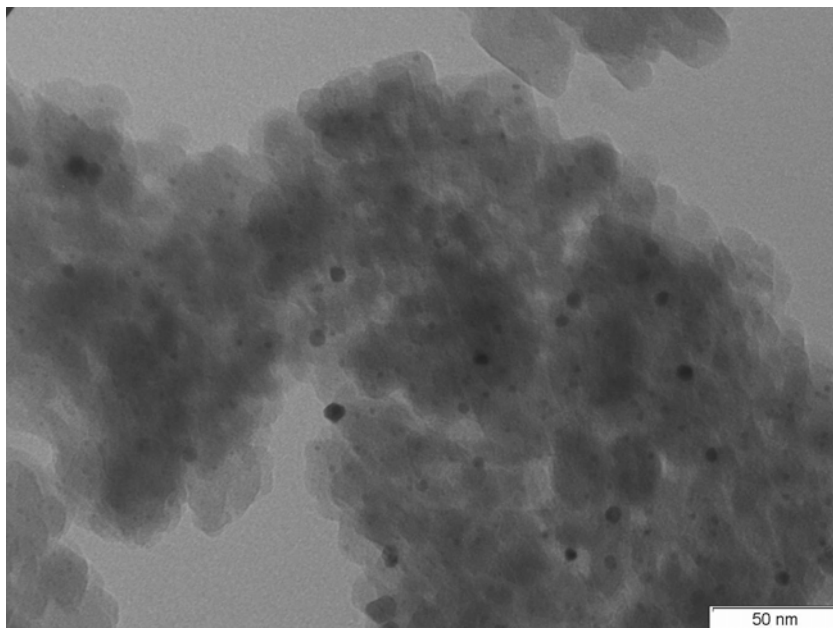


Figura 4.46. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 400 °C (magnificação de 300.000x).

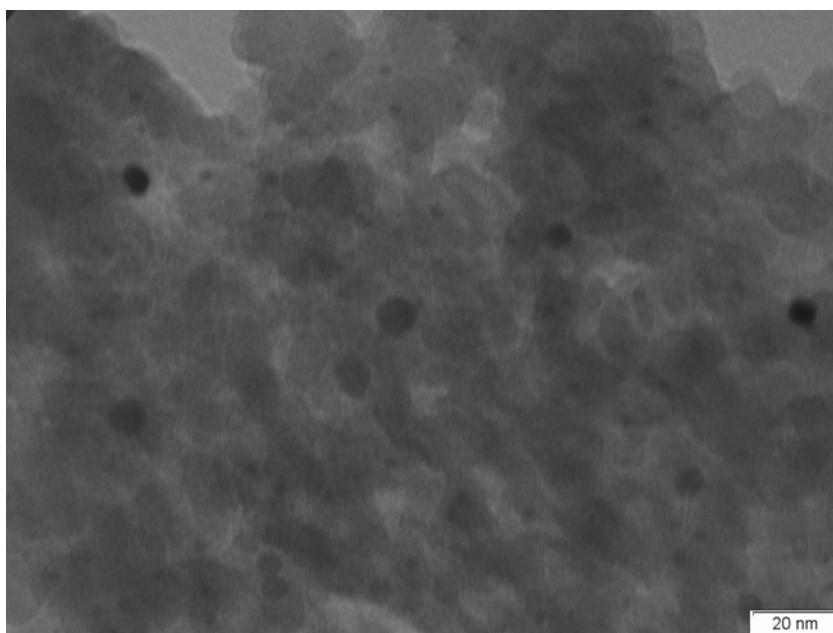


Figura 4.47. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 400 °C (magnificação de 510.000x – Região 1).

Nas Figuras 4.47 e 4.48, partículas com diâmetros maiores, entre 10 e 17 nm, podem ser visualizadas através das micrografias obtidas com maior magnificação em diferentes regiões. Em relação à amostra anterior ativada a 350 °C observou-se uma maior população de partículas menores.

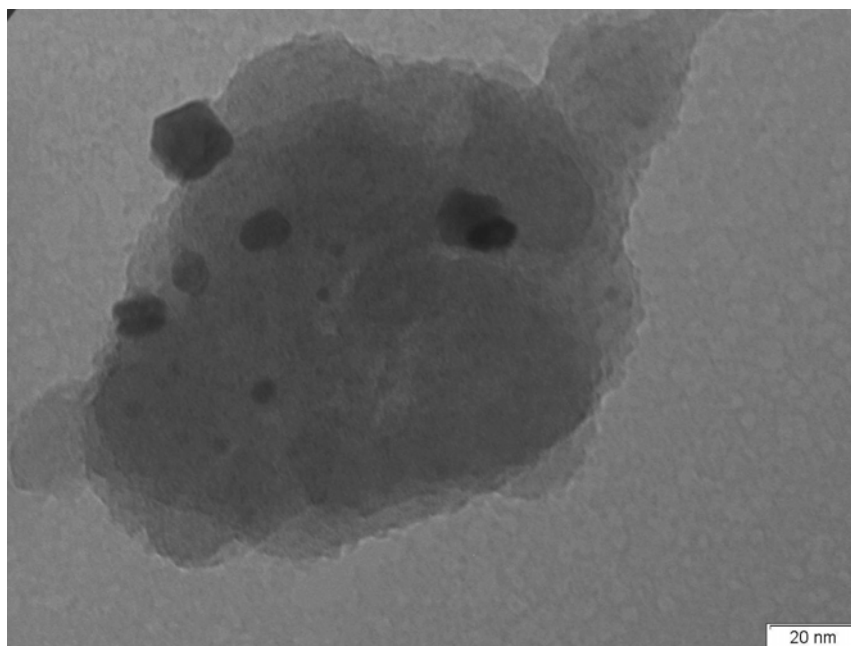


Figura 4.48. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 400 °C (magnificação de 510.000x – Região 2).

c) Catalisador 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativado até 450°C

A Figura 4.49 apresenta a micrografia obtida para o catalisador 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ que foi submetido à temperatura de ativação rápida de 450 °C por 30 minutos.

Pode-se notar a presença de partículas com diâmetros entre 2 e 13 nm. Essa distribuição de partículas está bem evidenciada na Figura 4.50, obtida com maior magnificação. Na Figura 4.51 pode-se verificar, em uma outra região, partículas maiores com diâmetros entre 15 e 20 nm.

Percebe-se que os diâmetros dessas partículas estão próximos dos obtidos com os catalisadores ativados a 400 °C.

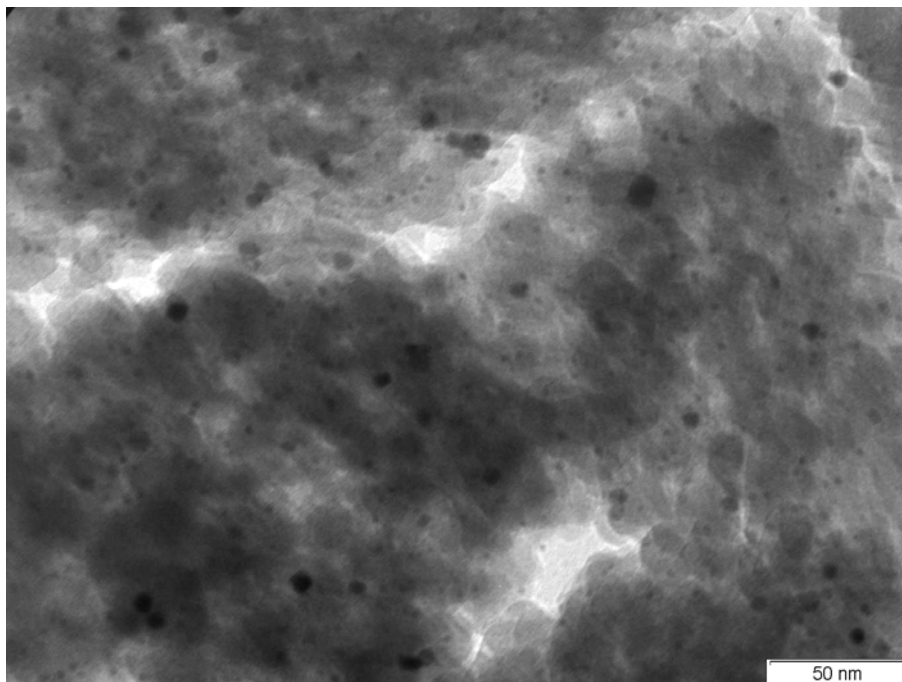


Figura 4.49. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 450 °C (magnificação de 300.000x).

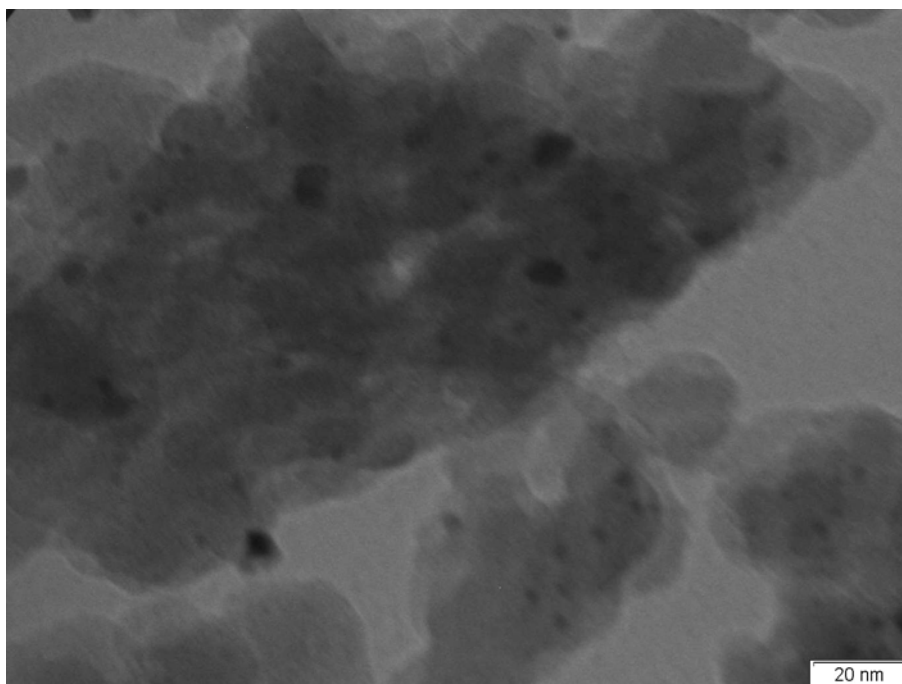


Figura 4.50. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 450 °C (magnificação de 510.000x – Região 1).

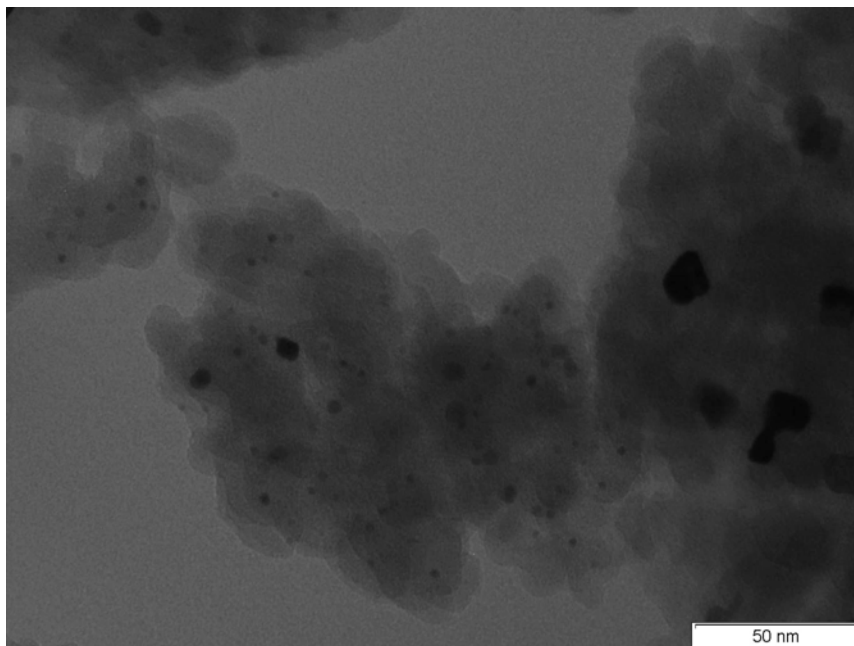


Figura 4.51. Micrografia da amostra 40Ni60Pt/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 450 $^{\circ}\text{C}$ (magnificação de 380.000x – Região 2).

d) Catalisador 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativado até 550 $^{\circ}\text{C}$

O catalisador estudado foi submetido a uma temperatura maior de redução ($T= 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante 30 minutos. Na Figura 4.52 observa-se uma grande quantidade de partículas com diâmetros entre 30 e 40 nm.

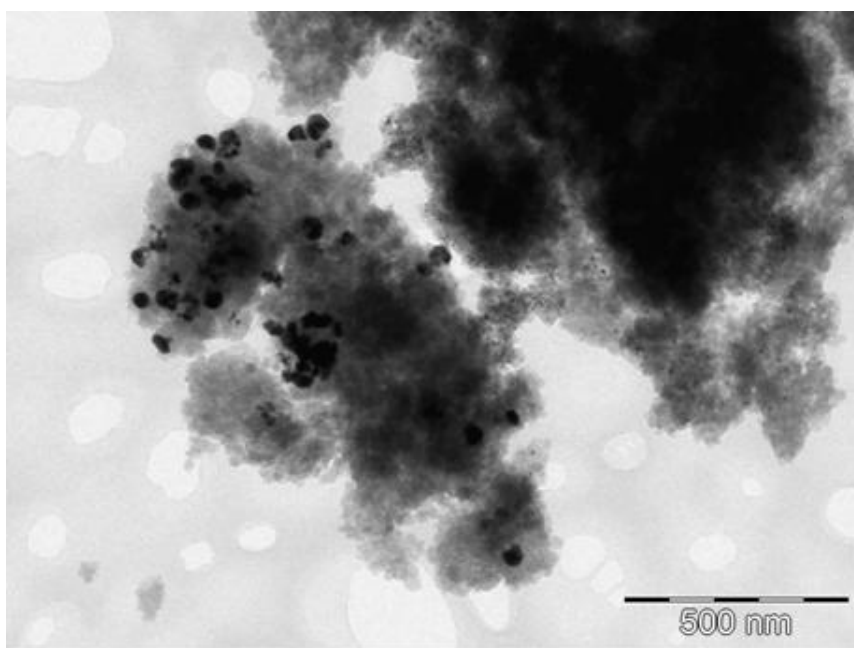


Figura 4.52. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA ativada a 550 $^{\circ}\text{C}$ e 30min (Região 1).

Dessa forma, com o aumento de temperatura ocorreu um aumento considerável no diâmetro das partículas metálicas em relação ao catalisador reduzido na temperatura de 450 °C.

Na Figura 4.53, observa-se a formação de uma partícula extremamente grande com diâmetro de aproximadamente 100 nm. A análise de EDX representada na Figura 4.53-a indica que essa partícula é composta apenas de platina.

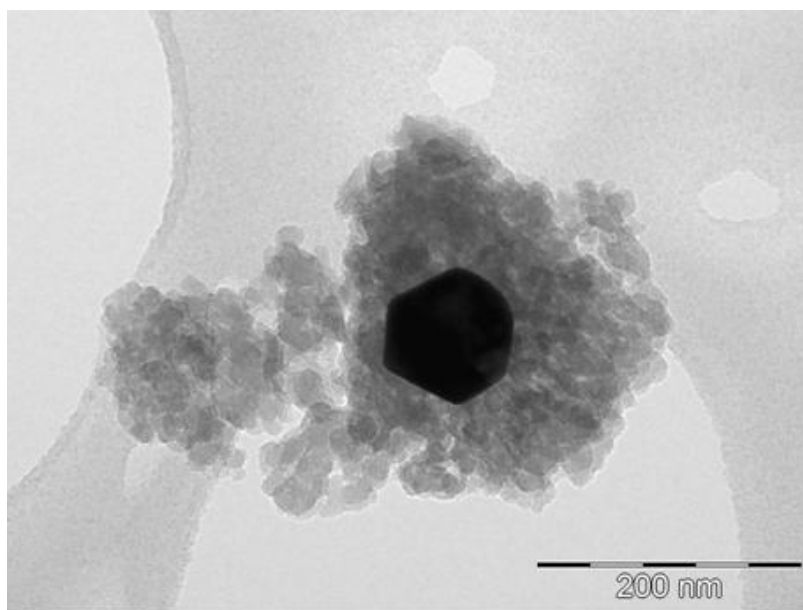


Figura 4.53. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA ativada a 550 °C e 30min (Região 2).

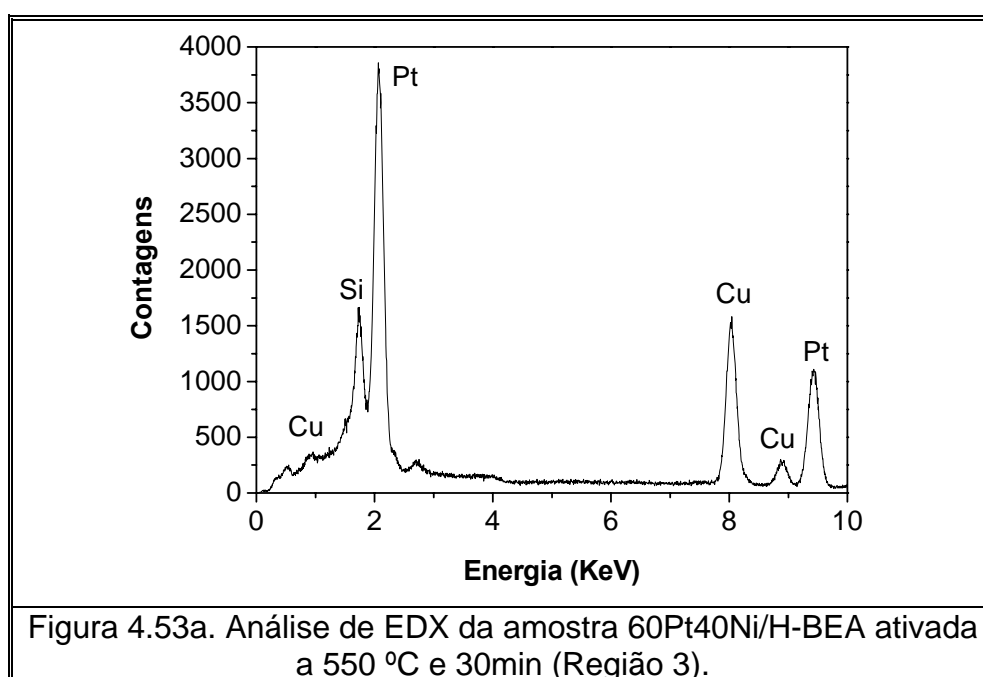


Figura 4.53a. Análise de EDX da amostra 60Pt40Ni/H-BEA ativada a 550 °C e 30min (Região 3).

A Figura 4.54 mostra uma região de partículas com diâmetros entre 5 e 20 nm. O espectro de EDX nessa região obtido com um diâmetro de sonda de 20 nm mostra a presença de platina, sendo que o níquel possivelmente pode estar presente. Em uma outra região analisada, representada pela Figura 4.55, é possível visualizar a presença de partículas bem pequenas em torno de 1,2 nm. Provavelmente estas partículas estão localizadas nas interseções dos canais da zeólita Beta.

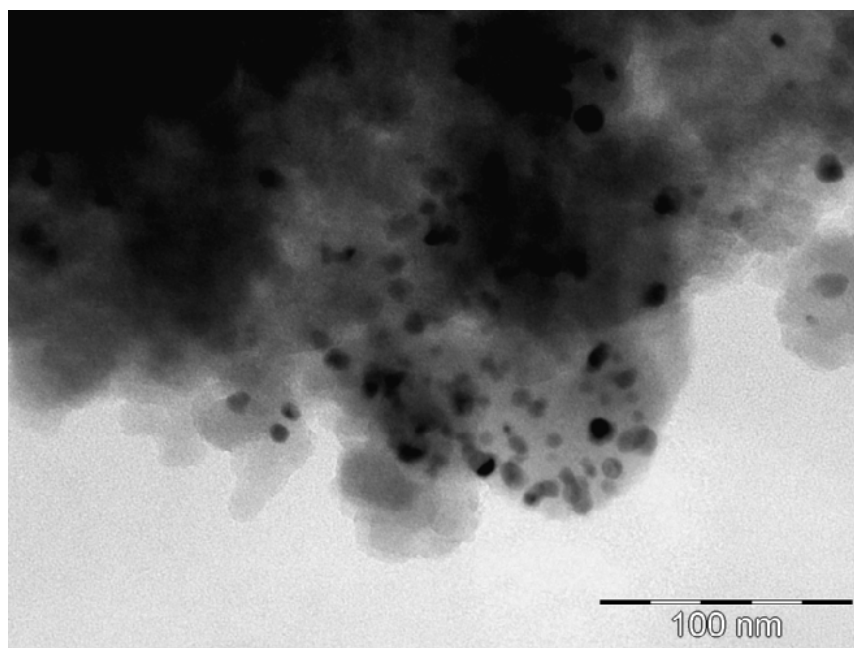


Figura 4.54. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA ativada a 550°C e 30min (Região 4).

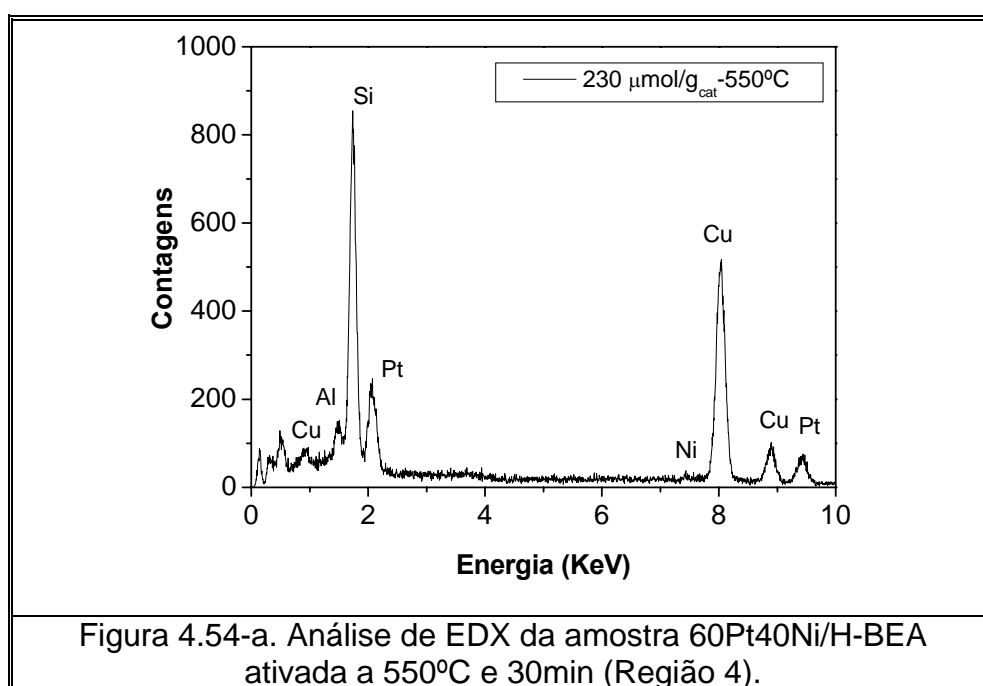


Figura 4.54-a. Análise de EDX da amostra 60Pt40Ni/H-BEA ativada a 550°C e 30min (Região 4).

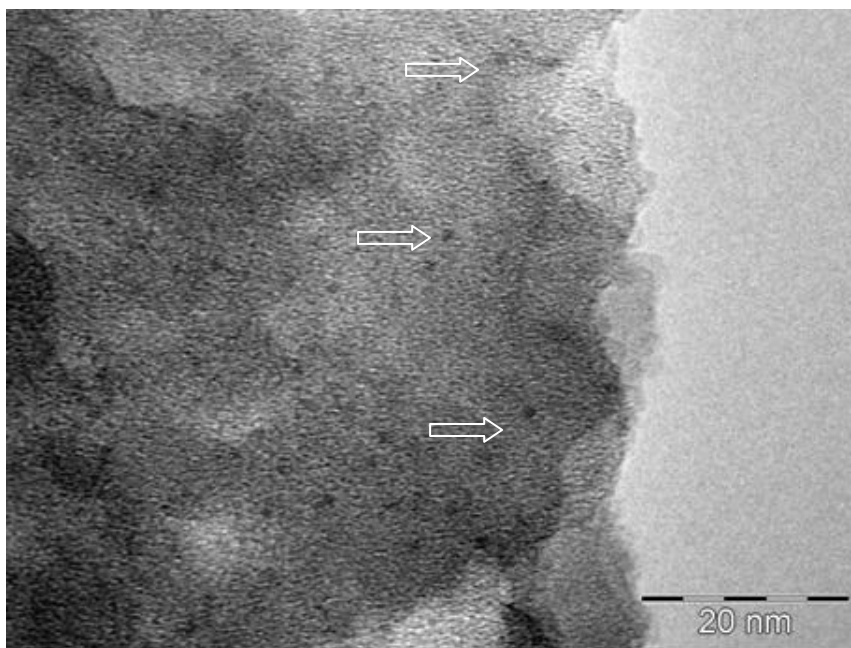


Figura 4.55. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA ativada a 550°C e 30min (Região 5).

e) Catalisador 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativado a 450 °C por 1 h

Nesse estudo o catalisador 60Pt40Ni/H-BEA ativado a 450 °C foi submetido a um maior tempo de redução (1h), para comparação com esse mesmo catalisador reduzido a 450 °C durante 30 minutos.

A micrografia da Figura 4.56 mostra a formação de partículas com diâmetros entre 55 e 100 nm. Comparando com os valores dos diâmetros das partículas obtidas com 30 minutos, nota-se que ocorreu a formação de partículas maiores com o aumento do tempo de redução.

A Figura 4.57 mostra uma região com uma concentração grande de partículas com diâmetro entre 30 e 45 nm. Observamos com o aumento do tempo de redução a formação de uma maior quantidade de partículas com essas dimensões. A Figura 4.57-a apresenta um espectro de EDX obtido para a partícula indicada com uma seta, mostrando a presença apenas de platina.

A micrografia mostrada na Figura 4.58 foi realizada em uma região com partículas de diâmetros menores. Nesta imagem, pode-se observar um grupo de partículas com diâmetros entre 3 e 5 nm e outro grupo com diâmetros entre 8 e 11 nm. Estas diferentes regiões foram analisadas por EDX de acordo com as Figuras 4.58-a e 4.58-b respectivamente, onde observamos novamente a presença de

platina. Na Figura 4.58-b apareceu um pico pequeno referente ao níquel podendo indicar a presença deste metal nestas condições de ativação.

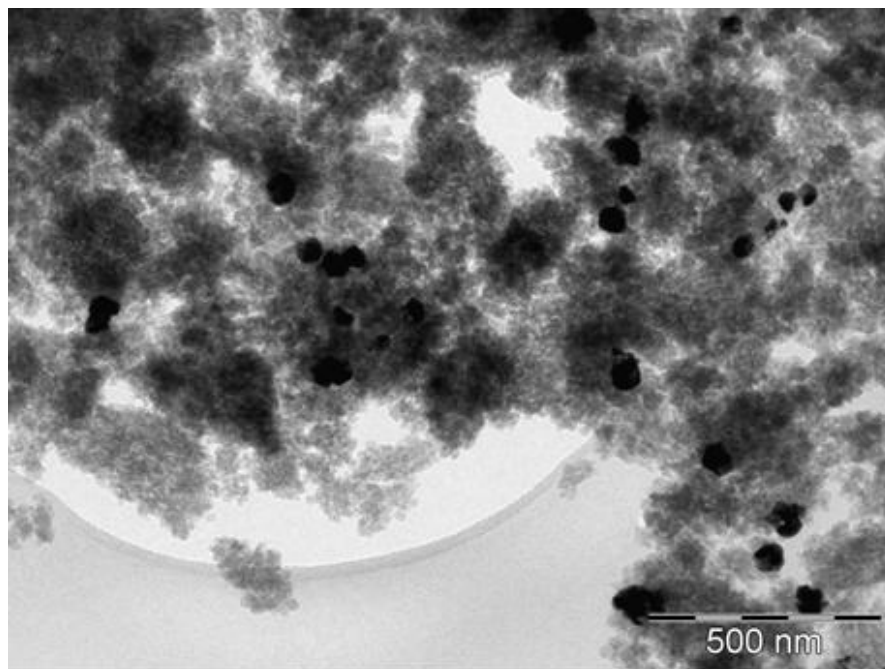


Figura 4.56. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA ativada a 450 °C e 1 h (Região 1).

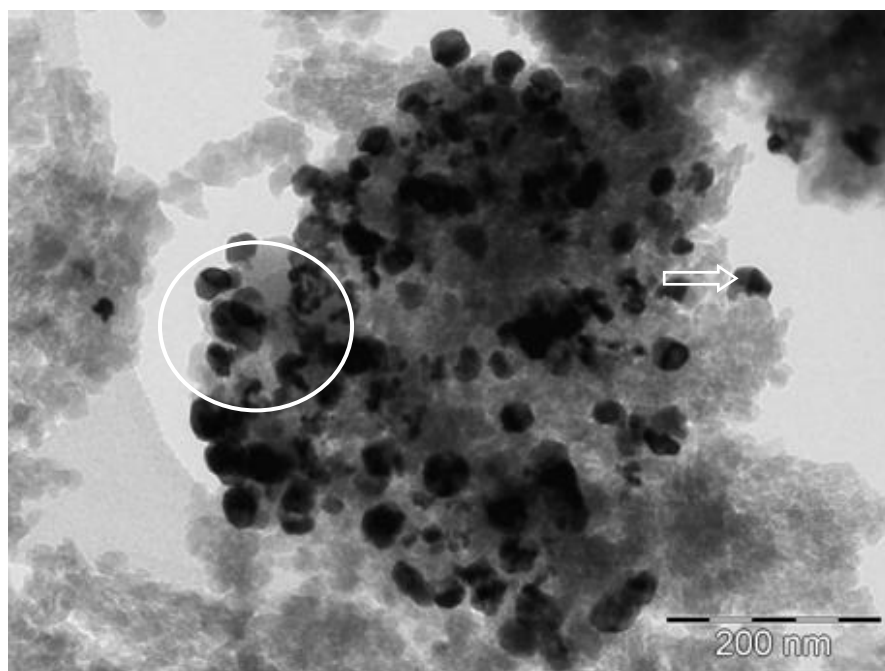


Figura 4.57. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA ativada a 450°C e 1h (Região 2).

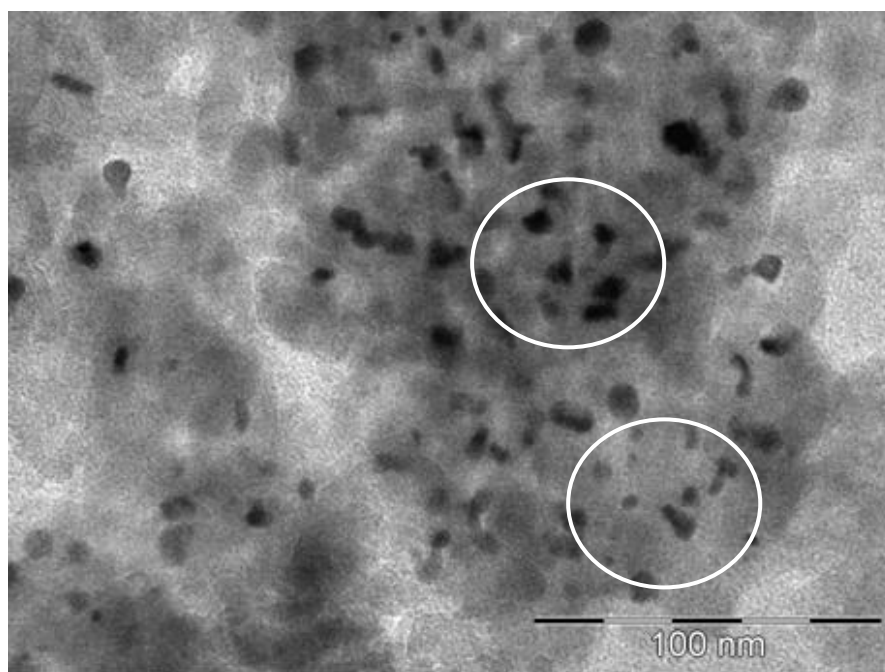
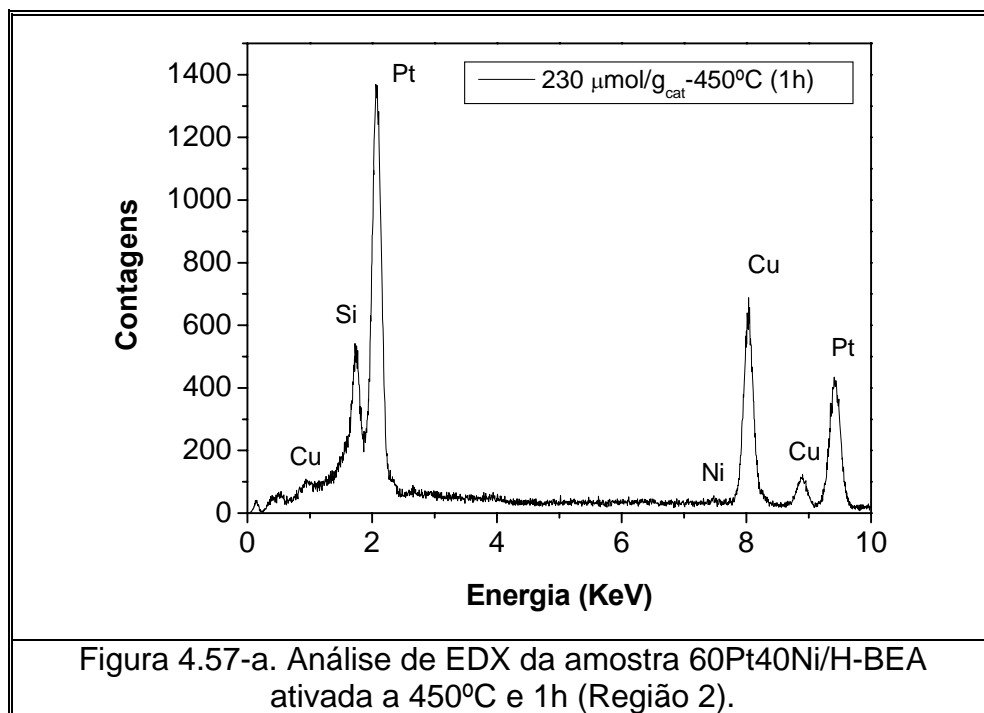
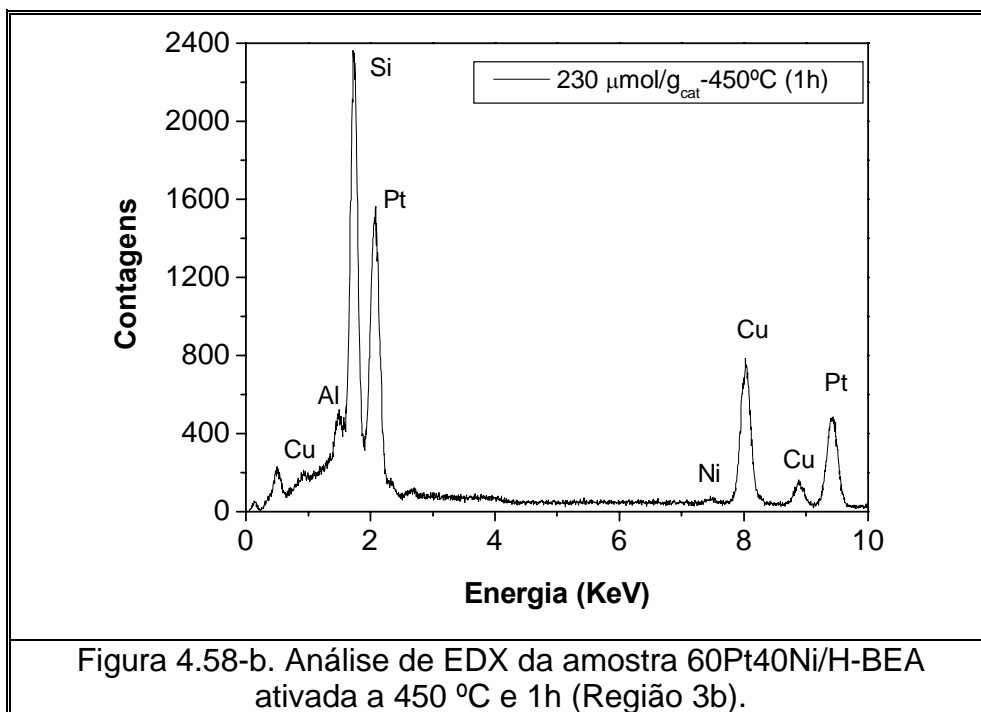
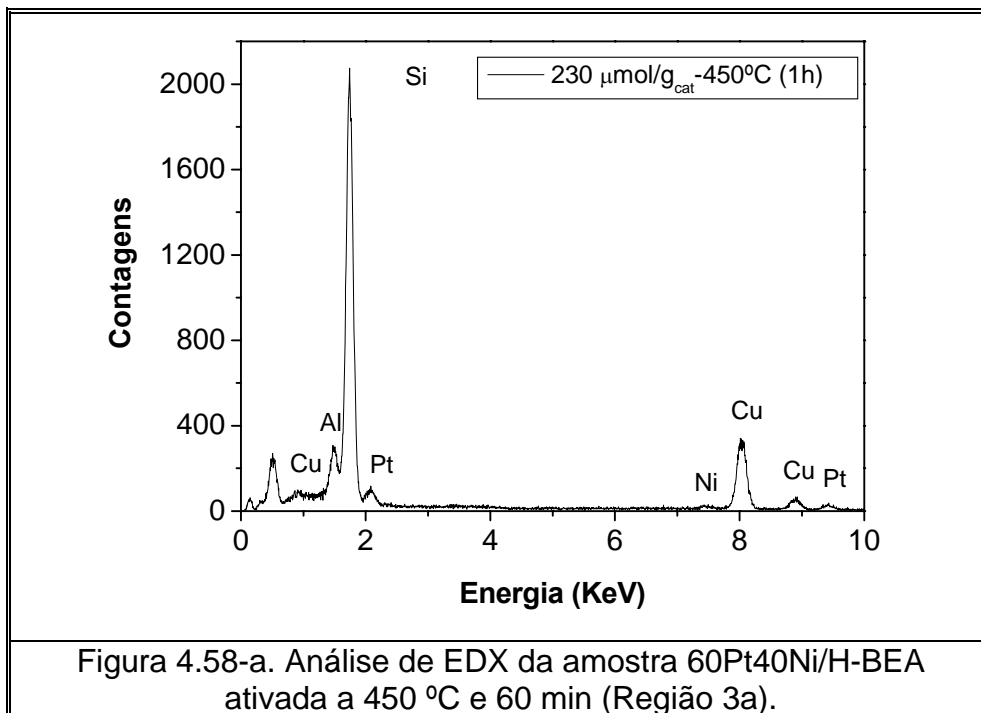


Figura 4.58. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA ativada a 450 °C e 1h (Região 3).



f) Catalisador 60Pt40Ni/H-BEA com 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$

O catalisador 60Pt40Ni com 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ foi submetido à temperatura de redução de 450 °C durante 30 minutos. Na Figura 4.59, partículas com diâmetro entre 6 e 10 nm podem ser observadas.

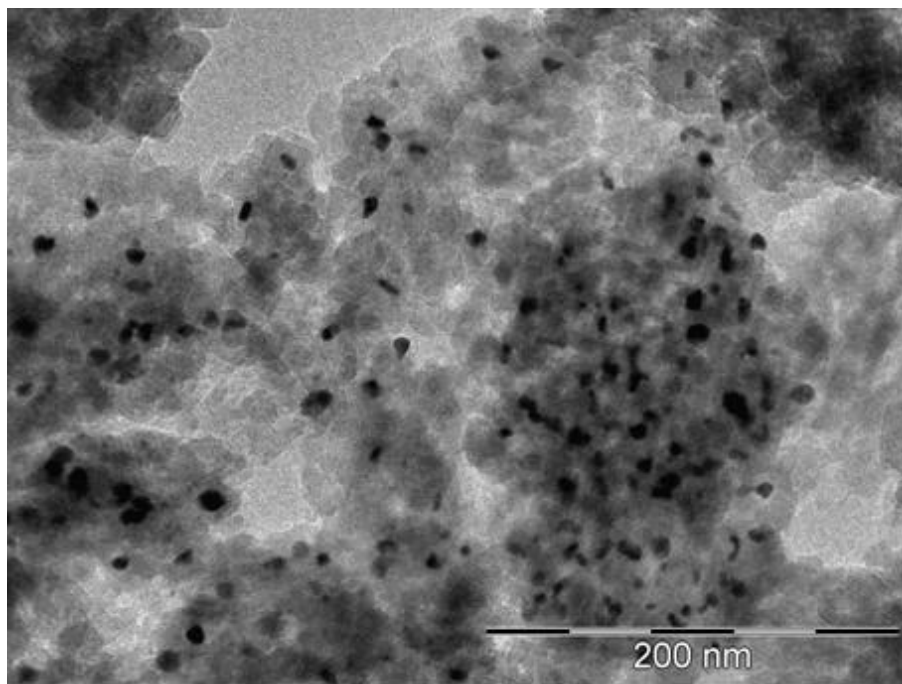


Figura 4.59. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 180 $\mu\text{mol metal.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ativada a 450 °C e 30min (Região 1).

A Figura 4.60 representa uma micrografia realizada em outra região com partículas com diâmetros menores. Podemos observar que a maior parte das partículas apresentam diâmetro entre 1,5 e 2,0 nm, estando estas bem dispersas na estrutura. Comparando com o catalisador 60Pt40Ni com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$, as partículas formadas com menor teor de metal são menores e estão melhor dispersas na estrutura.

Na região indicada na micrografia foi realizada uma análise de EDX. Analisando o espectro (Figura 4.60-a) podemos observar somente a presença da platina. Na micrografia da Figura 4.61 também pode ser observada a presença de partículas com diâmetro entre 1,5-2,0 nm.

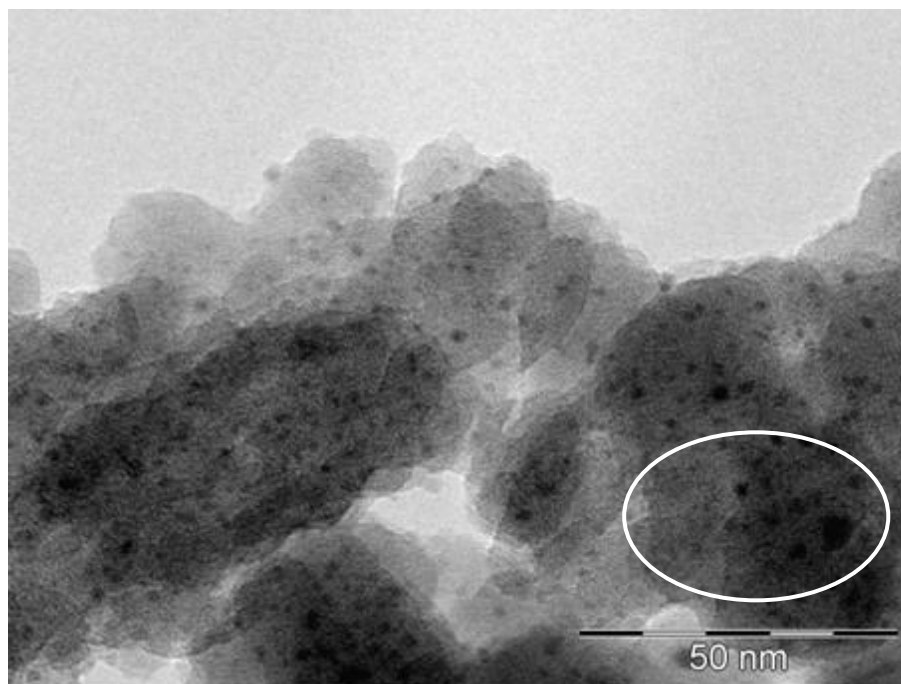
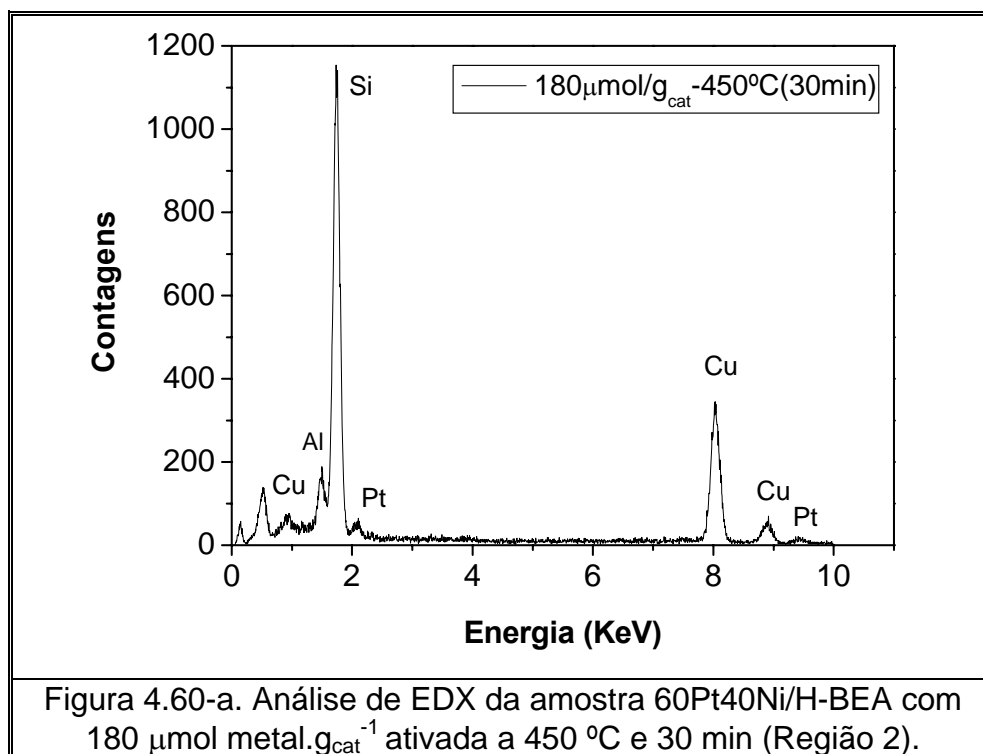


Figura 4.60. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com $180 \mu\text{mol metal.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ativada a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e 30 min (Região 2).



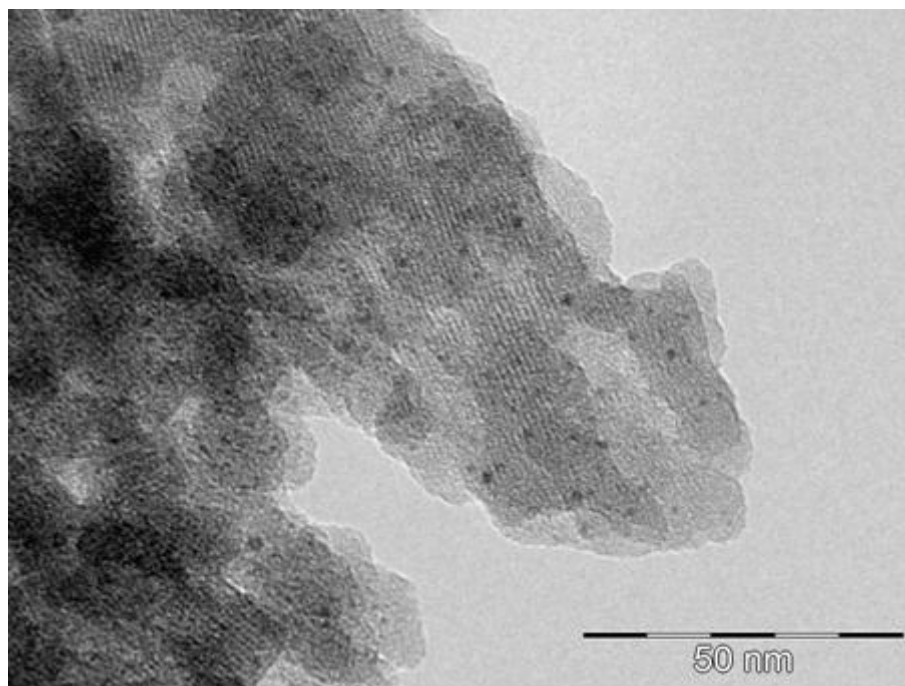


Figura 4.61. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com $180 \mu\text{mol metal.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ativada a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e 30min (Região 3).

Na Tabela 4.13 são apresentados os valores do diâmetro médio das partículas metálicas dos catalisadores 60Pt40Ni/H-BEA obtidos pelo processo de 'ativação rápida' em diferentes temperaturas e tempo de redução. Para o cálculo do diâmetro médio das partículas, utilizou-se aproximadamente, 70 partículas metálicas.

Tabela 4.13. Diâmetro médio das partículas metálicas do catalisador 60Pt40Ni/H-BEA.

| Catalisador ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) | T ($^\circ\text{C}$) | t (min) | D médio (nm) |
|--|----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 180 | 450 | 30 | 3,8 |
| 230 | 350 | 30 | 12,0 |
| 230 | 400 | 30 | 9,2 |
| 230 | 450 | 30 | 6,6 |
| 230 | 550 | 30 | 16,0 |
| 230 | 450 | 60 | 31,7 |

Para os catalisadores 60Pt40Ni/H-BEA com $230 \mu\text{mol metal.g}_{\text{cat}}^{-1}$ e ativados por 30 min é possível observar que partículas metálicas com menores diâmetros foram formadas na temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Acima dessa temperatura, pode-se observar um crescimento significativo das partículas devido ao efeito de sinterização. Comparando o diâmetro médio das partículas metálicas do catalisador 60Pt40Ni/H-BEA ativado durante 30 e 60 min pode-se notar, que o aumento do tempo de redução favoreceu a sinterização dessas partículas. Portanto as condições ótimas de ativação foram $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e 30 min.

Quando comparamos o catalisador 60Pt40Ni/H-BEA com $230 \mu\text{mol metal.g}_{\text{cat}}^{-1}$ ativado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e $350 \text{ }^\circ\text{C}$, verifica-se que a temperatura de $350 \text{ }^\circ\text{C}$ não foi suficiente para que ocorresse a completa redução dos cátions de platina e níquel, como foi verificada pela redução a temperatura programada. Devido a baixa temperatura, a maioria dos cátions encontrados foi de platina o que favorece o aparecimento de partículas com diâmetros maiores.

O catalisador com menor teor metálico ($180 \mu\text{mol metal.g}_{\text{cat}}^{-1}$) ativado a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e 30 min apresentou partículas metálicas menores em comparação com o catalisador com maior teor metálico ativado nas mesmas condições.

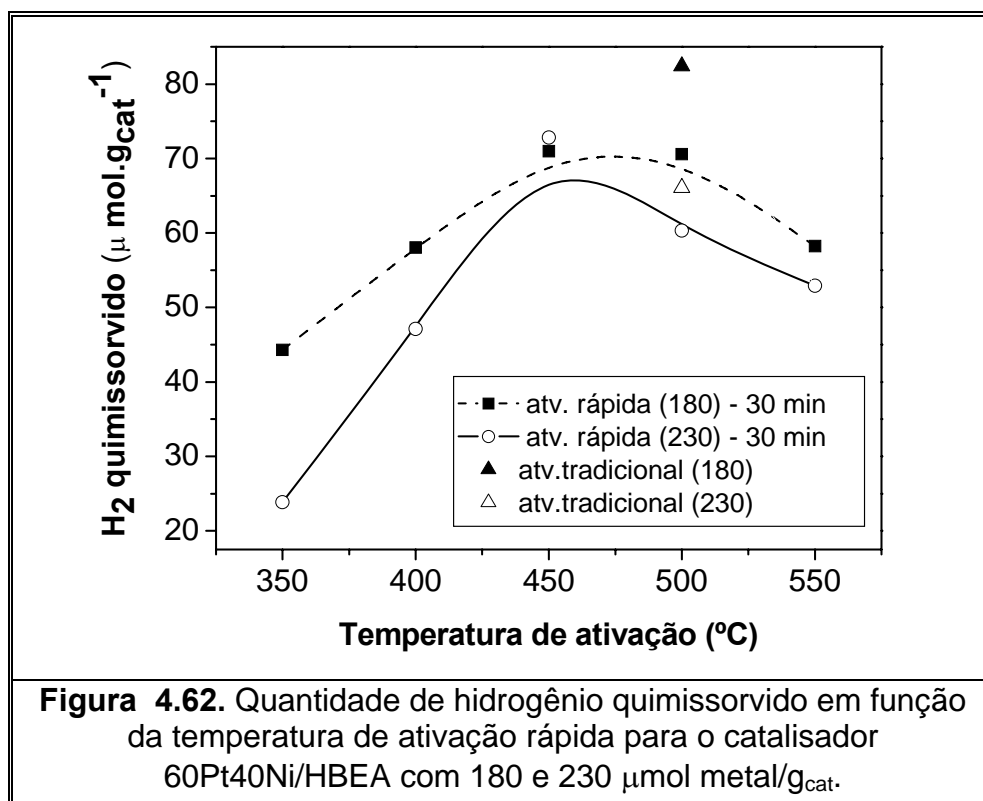
4.4.3. Quimissorção de Hidrogênio

A partir da quantidade de hidrogênio adsorvido irreversivelmente nos sítios metálicos foi possível determinar a dispersão metálica global na zeólita Beta ($\text{Si}/\text{Al}_{\text{global}} = 9,0$). Quanto maior a dispersão, mais expostos estão os metais e portanto, mais ativo será o catalisador.

Para auxiliar na compreensão dos resultados catalíticos mostrados no item 4.2, esta técnica foi aplicada para avaliar a dispersão metálica em função das condições de ativação, do teor total de metal e da proporção de platina nos catalisadores Pt-Ni/H-BEA.

A Figura 4.62 apresenta os resultados de quantidade de hidrogênio quimissorvido em função da temperatura final do processo de 'ativação rápida', para o catalisador 60Pt40Ni/H-BEA com 180 e $230 \mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$. O tempo de permanência nessas temperaturas foi 30 min, condição onde foi observada melhor atividade do catalisador (vide item 4.2).

Para comparação também foi empregado nesses catalisadores o processo de 'ativação tradicional'.



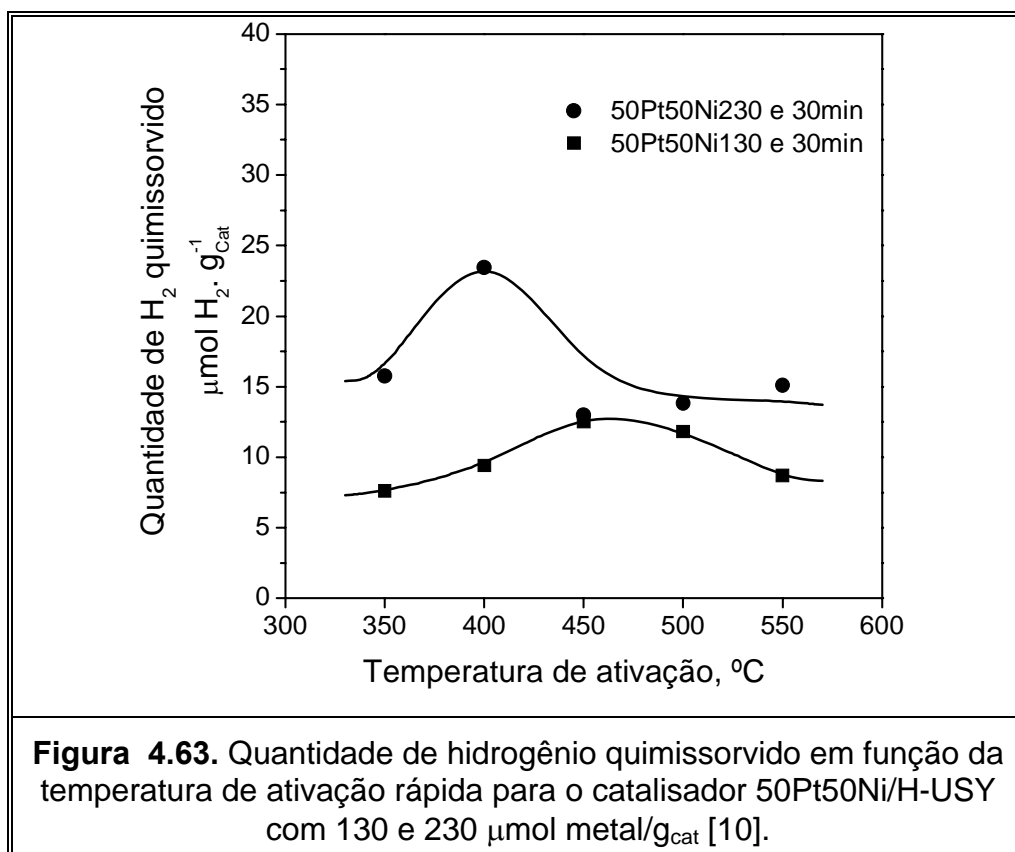
Para ambos catalisadores reduzidos pelo processo de 'ativação rápida' foi observado um aumento da quantidade de hidrogênio quimissorvido até a temperatura de 450 °C.

Para temperaturas maiores, a da quantidade de hidrogênio quimissorvido diminui provavelmente devido ao efeito de sinterização das partículas metálicas, diminuindo assim a área metálica exposta.

Para temperatura de 350 °C, a quantidade de hidrogênio quimissorvido foi mais baixa devido à presença de cátions não reduzidos nesta temperatura, como foi observado pela análise de RTP. Além disso, foi possível observar que o catalisador com maior teor de metal total adsorveu menos hidrogênio que o catalisador contendo 180 μmol metal/g_{cat}.

A Figura 4.63 apresenta os resultados de quantidade de hidrogênio quimissorvido em função da temperatura de ativação rápida obtidos por Yoshioka [10] para os catalisadores Pt-Ni/H-USY.

Pode-se observar que as quantidades de hidrogênio quimissorvido nos catalisadores Pt-Ni/HUSY foram muito inferiores em relação às obtidas nesse trabalho com os catalisadores Pt-Ni/H-BEA. Dessa forma, pode concluir que as partículas metálicas formadas na zeólita Beta estão mais expostas que na zeólita USY.



A partir dos resultados obtidos na Figura 4.62 determinou-se a dispersão metálica global (D_m) a partir da equação 3.15, considerando as hipóteses mencionadas no item 3.3.3.

Além disso, a dispersão metálica foi determinada para um catalisador monometálico de platina para avaliar o efeito da proporção desse metal. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 4.14.

Tabela 4.14. Dispersão metálica global obtida por quimissorção de hidrogênio.

| Processo de Ativação | Catalisador | Teor de Metal ($\mu\text{mol/g}_{\text{cat}}$) | T ($^{\circ}\text{C}$) | D_m (%) |
|-----------------------------|--------------------|--|--|-----------------------------|
| 'Ativação Rápida' | 60Pt40Ni | 180 | 350 | 49.2 |
| | | | 400 | 64.5 |
| | | | 450 | 78.9 |
| | | | 500 | 78.4 |
| | | | 550 | 64.6 |
| | 0Ni100Pt | 180 | 450 | 61.8 |
| | 60Pt40Ni | 230 | 350 | 20.7 |
| | | | 400 | 40.1 |
| | | | 450 | 63.3 |
| | | | 500 | 52.4 |
| 550 | | | 46.0 | |
| 'Ativação Tradicional' | 60Pt40Ni | 180 | 500 | 91.6 |
| | 60Pt40Ni | 230 | 500 | 57.5 |

5. CONCLUSÕES

Analisando os resultados obtidos na preparação, na caracterização e na avaliação catalítica dos catalisadores Pt-Ni suportados na zeólita Beta, pode-se chegar às seguintes conclusões:

A eficiência de troca iônica dos cátions níquel aumenta consideravelmente com o aumento do pH, atingindo uma eficiência de quase 100% no pH igual a 10,0. Já a eficiência de troca da platina praticamente não se alterou com o pH, mantendo esse valor em torno de 99 %.

A análise de Microscopia Eletrônica de Varredura em Alta Resolução (HRMEV) mostrou que os grãos da zeólita Beta são formados por partículas de 100 a 200 nm. Essas partículas por sua vez são formadas por cristalitos de 20 a 30 nm, o que foi possível observar através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão em Alta Resolução (HRMET). Estes valores estão de acordo com o valor obtido do diâmetro médio dos cristalitos pela Difração de Raios X (14 nm).

As isotermas de adsorção e dessorção de N₂ da zeólita Beta apresentadas, mostraram a presença de mesoporos formados entre os cristalitos muito pequenos. Dessa forma, a zeólita Beta apresentou elevada área superficial externa quando comparada com a zeólita USY, que possui cristais com diâmetros bem maiores.

Através do estudo da difusão de alcanos lineares pelo método ZLC, observou-se que a taxa de dessorção de n-parafinas na zeólita H-BEA foi maior comparada com a zeólita USY. Esse fato é devido aos menores diâmetros de cristais da Beta, facilitando assim a difusão das moléculas.

A análise de adsorção de piridina na região do IV mostrou que a zeólita H-BEA(9) apesar de apresentar menor quantidade de sítios ácidos em relação à zeólita H-USY(11), esses sítios são mais fortes.

Pela técnica de RTP, observou-se que os picos de redução dos catalisadores monometálicos de Pt apresentam-se em temperaturas bem inferiores

aos picos referentes à redução dos catalisadores contendo somente níquel. Com a adição de platina a redução do níquel foi facilitada, ocasionando uma diminuição na temperatura de redução do níquel. Como a platina se reduz primeiro, ela gera sítios metálicos que dissociam as moléculas de H₂, facilitando a redução do níquel, o que foi observado pelo deslocamento dos picos para temperaturas mais baixas.

Foi possível observar através da análise de RTP, realizada após a ativação rápida dos catalisadores, que a partir de 400 °C praticamente todos os cátions foram reduzidos, o que não foi observado para catalisadores Pt-Ni/HUSY. Os cristalitos muito pequenos da Beta favorecem a acessibilidade do hidrogênio, aumentando o grau de redução. Além disso, a zeólita Beta não apresenta cavidades de difícil acesso como a zeólita USY.

Através das análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão dos catalisadores 60Pt40Ni com 180 e 230 μmol metal/g_{cat}, observou-se partículas com diâmetros menores e melhor dispersas na matriz zeolítica para o catalisador com menor teor de metal. Analisando a influência da temperatura e do tempo de ativação, observou-se a partir de 450°C o efeito da sinterização das partículas e conseqüente queda na dispersão metálica através da formação de grandes aglomerados. O aumento do tempo de permanência na temperatura de ativação de 450 °C ocasionou a formação de uma maior população de partículas com diâmetros maiores em relação à amostra ativada por 30 min.

A análise de Quimissorção de Hidrogênio mostrou um aumento de consumo de hidrogênio com a temperatura de ativação rápida, apresentando um máximo na temperatura de 450 °C. A partir dessa temperatura, observou-se que a quantidade de partículas metálicas expostas diminuiu pelo efeito de sinterização observado pela análise de MET. Com o aumento do teor de metal de 180 para 230 μmol metal/g_{cat}, também foi observada uma diminuição da área metálica exposta, mostrando que o catalisador com maior teor metálico apresentou baixa dispersão metálica.

Os resultados de avaliação catalítica mostraram que as atividades mais baixas foram obtidas nas temperaturas de ativação rápida de 350 e 550 °C. Esse fato é devido a pouca formação de sítios metálicos necessários à reação, em baixa temperatura de redução, como foi observado pela técnica de RTP, e a queda na

dispersão metálica causada pela aglomeração de partículas metálicas em alta temperatura (MET e Quimissorção de H₂). Porém, com o aumento do tempo de ativação, observou-se um aumento na atividade na temperatura de 350 °C, e para as outras temperaturas estudadas, o melhor resultado foi obtido com 30 min de ativação. As maiores atividades foram observadas para os catalisadores ativados nas temperaturas de 400 e 450 °C durante 30 min. A atividade diminuiu com o aumento do teor metálico de 180 para 230 μmol metal/g_{cat}, devido a menor dispersão metálica observada nesses catalisadores através da análise quimissorção de H₂.

Com o aumento do teor de platina, observou-se para todos catalisadores, um aumento significativo da atividade até a proporção de 60 % Pt. A partir desse teor, a atividade praticamente não variou. Através da análise de quimissorção de H₂, foi observada uma maior dispersão das partículas metálicas para o catalisador bimetálico contendo 60 % de Pt em relação ao contendo 100 % Pt. Esse resultado pode ser explicado pela formação de partículas menores nos catalisadores bimetálicos, devido à interação Pt-Ni. A presença do níquel estaria evitando a aglomeração das partículas de platina.

A atividade dos catalisadores Pt-Ni/H-BEA foram bem superiores às obtidas com os catalisadores Pt-Ni/H-USY. Esta maior atividade se deve às dimensões muito menores dos cristalitos da Beta que ocasionam uma rápida difusão do n-hexano e do hidrogênio aos sítios ativos. Na zeólita USY a taxa de difusão é bem menor como foi observado pela técnica do ZLC. Além disso, os cristalitos muito pequenos da Beta auxiliam no processo de ativação, aumentando o grau de redução e de dispersão metálica nos catalisadores Pt-Ni/H-BEA. A maior força ácida da zeólita Beta (Si/Al = 9,0) também pode estar auxiliando nas suas propriedades catalíticas.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O estudo com os catalisadores Pt-Ni/H-BEA na isomerização do n-hexano apresentou resultados bastante interessantes. Estes catalisadores apresentaram atividade e seletividade aos isômeros ramificados bem superiores em relação aos catalisadores Pt-Ni/H-USY estudados até o momento em nosso Laboratório.

Para a continuação desse trabalho são sugeridas as seguintes propostas:

- Realizar medidas de IV-CO com os catalisadores bimetálicos Pt-Ni/H-BEA e monometálicos Pt/H-BEA, buscando informações que explicam a melhor atividade do sistema Pt-Ni.
- Empregar a técnica de EXAFS na caracterização dos catalisadores bimetálicos Pt-Ni/BEA e monometálicos Pt/H-BEA, buscando informações sobre a interação desses metais que auxiliam na compreensão de suas propriedades catalíticas.
- Realizar medidas de HRMET com os catalisadores Pt-Ni/H-BEA submetidos ao processo de ativação tradicional para comparação com os resultados obtidos por quimissorção de H₂.
- Realizar medidas de IV com adsorção de piridina com os catalisadores Pt-Ni/H-BEA para verificar a influência da adição dos metais nas propriedades ácidas da zeólita Beta.
- Verificar a possível deposição de coque no catalisador através da análise de carbono do sólido.
- Sintetizar a zeólita Faujasita nanocristalina para comparação com os catalisadores Pt-Ni suportados na zeólita Beta nanocristalina na isomerização do n-hexano.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] BITTENCOURT, R.C.P. *Efeito da Acidez e da Estrutura da Zeólita na Hidroisomerização do n-Heptano e do n-Decano*. Rio de Janeiro, 192 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
- [2] CUSHER, N.A. Isomerization for future gasoline requirements. NPRA annual meeting paper AM-90-35, 1990.
- [3] RIBEIRO, F.R. *Use of Platinum HY Zeolite and Platinum H Mordenite in the Hydroisomerization of n-Hexane*. In: Zeolites: Science and Technology, p.545-569, 1984.
- [4] KOUWENHOWEN, H.W.; van ZIJLL LANGGHOUT, W.C. Chem. Eng Prog., v.67, p.65, 1971.
- [5] RIBEIRO F.; MARCILLY, C., GUISET, M. *Hydroisomerization of n-hexane on platinum zeolites : I. Kinetic study of the reaction on platinum/Y-zeolite catalysts: Influence of the platinum content*. Journal of Catalysis, v.78, p.267-274, 1982a.
- [6] RIBEIRO F.; MARCILLY, C.; GUISET, M. *Hydroisomerization of n-hexane on platinum zeolites : II. Comparison between the reaction mechanisms on platinum/Y-zeolite and on platinum/mordenite*. Journal of Catalysis, v.78, p.275-280, 1982b.
- [7] GUISET, M., FOUCHE, V.; BELLOUM, M.; BOURNONVILLE, J.P. *Isomerization of n-hexane on platinum dealuminated mordenite catalysts I. Influence of the silicon-to-aluminium ratio of the zeolite*. Applied Catalysis v.71, p.283, 1991.
- [8] SIMÕES, V., *Preparação e Propriedades dos Catalisadores Pt-Ni/HY para Isomerização do n-Hexano*. São Carlos, 137 p. Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 1999.
- [9] JORDÃO, M.H., *Catalisadores Bimetálicos e Bifuncionais para Isomerização do n-Hexano: Pt-Ni suportados na zeólita HY*. São Carlos, 237 p., Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2001.

- [10] YOSHIOKA, C. M. *Influência do Método de Preparação de Catalisadores Bifuncionais, Pt-Ni/HUSY, na Isomerização do n-Hexano*. São Carlos, 131 p., Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, 2008.
- [11] PHATANASRI, S.; PRASERTHAM, P.; PANICHSARN, S. *Isomerization of n-hexane over platinum ion-exchanged zeolite Beta*. *React. Kinetic. Letters*, v.71, p.281, 2000.
- [12] GOPAL, S.; SMIRNIORTIS, P.G. *Factors affecting isomer yield for n-heptane hydroisomerization over as-synthesized and dealuminated zeolite catalysts loaded with platinum*. *Journal of Catalysis*, v.225, p.278-287, 2004.
- [13] ROLDÁN, R.; ROMERO, F.J.; JIMÉNEZ, C.; MARINAS, J.M.; GÓMEZ, 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.
- [14] MOSCOU, L. IN: *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, p.1-12, 1991.
- [15] GIANNETTO, G.P.; PEROT, G., GUISET, M. *Zeolite: Synthesis, Structure, Technology and Application*, v.24, p 631-638, 1985.
- [16] WADLINGER, R. L., KERR, G.T., Rosinski. US Pat. 33088069, 1967.
- [17] TREACY, M.M.J., NEWSAM, J. M. *2 New 3-Dimensional 12-Ring Zeolite Frameworks of which Zeolite Beta is a Disordered Intergrowth*. *Nature*, v. 332, p.249-251, 1988.
- [18] CREYGHTON, E. *New Applications of Zeolite Beta in Selective Catalytic Hydrogenations*. Deft University 1996.
- [19] CAVALCANTE JR., C.L.; HUFTON, J.R; RUTHVEN, D.M. *Um Novo Método para Avaliar o Principal Caminho Difusional em Estruturas Zeolíticas*. XXII ENEMP, Florianópolis, SC, 1994.
- [20] J. KÄRGER; D. M. RUTHVEN. *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Solids*, John Wiley & Sons, New York, 1992.

- [21] RUTHVEN, D.M, FAROOQ, S. e KNAEBEL, K. S. *Pressure Swing Adsorption*, VCH Publishers, New York, 1994.
- [22] POST, M.F.M. IN: *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Elsevier, Amsterdam, p. p.391-443, 1991.
- [23] CSICSERY, S. M. *Shape-Selective Catalysis in Zeolites*. *Zeolites*, v.4, p. 202-212, 1984.
- [24] EIC, M.; RUTHVEN, D. M. *A new experimental technique for measurement of intracrystalline diffusivity*. *Zeolites*, v.8, p.41, 1988.
- [25] COONRADT, M. L.; GARWOOD, W.E. *Mechanism of hydrocracking reactions of paraffins and olefins*. *Ind. Eng. Chem., Process Des. Devel.*, v.3, p.38, 1964.
- [26] WEISZ, P. B. *Polyfunction heterogeneous catalysis*. *Advances in Catalysis*, v. 13, p.137, 1962.
- [27] GUINET, M., RIBEIRO, F.R. *Les Zeolithes, Um nanomonde au Service de La Catalyse*, EDP, Les Ulies, France, 2006.
- [28] WEITKAMP, J.; SCHULZ, H. *Olefinic intermediates in catalytic hydrocracking of paraffins*. *Journal of Catalysis*, v. 29, p. 361-366, 1973.
- [29] GATES, B. C.; KATZER, J. R.; SCHUIT, G. C. A. *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1979.
- [30] DAUTZENBERG, F. M.; PLATTEW, J. C. *Isomerization and dehydrocyclization of hexanes over monofunctional supported platinum catalysts*. *Journal of Catalysis*, v. 19, p. 41-48, 1970.
- [31] PAÁL, Z.; ZHAN, Z.; MANNINGER, I.; SACHTLER, W. M. H. *Skeletal Reactions of n-Hexane over Pt-NaY, Pt-SiO₂, H-Y and Mixed Pt-SiO₂ + H-Y catalysts*. *Journal of Catalysis*, v. 155, p. 43-51, 1995.
- [32] WANG, Z. B.; KAMO, A.; YONEDA, T. *Isomerization of n-heptane over Pt-loaded zeolite Beta catalysts*. *Applied Catalysis A*: v. 159, p. 119-132, 1997.

- [33] ESWARAMOORTHY, I.; BHAVANI, A. G.; LINGAPPAN, N. *Activity, selectivity and stability of Ni–Pt loaded zeolite- β and mordenite catalysts for hydroisomerisation of n-heptane*. Applied Catalysis A: v.253, p. 469-486, 2003.
- [34] CHICA, A.; CORMA, A. *Comparison of Large Pore Zeolites for n-Octane Hydroisomerization: Activity, Selectivity and Kinetic Features*. Chimie Ingenieur Technik, v.79, p.857-869, 2007.
- [35] SACHTLER, W. M. H.; ZHANG, Z. *Zeolite-Supported Transition Metal Catalysts*. Advances in Catalysis, v.39, p. 129-220, 1993.
- [36] BRAUER, G. *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, v. 2, p.1545, 1965.
- [37] Le PAGE, J.L. *Catalyse de Contact: Conception, Préparation et Mise en Ouvre des Catalyseurs Industriels*, IFP, Paris, p.141-331, 1976.
- [38] YOSHIOKA, C. M. *Influência do Teor Metálico da Isomerização do n-Hexano sobre Ni-Pt/HUSY*. São Carlos, 112 p. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2003.
- [39] BARSI, F. *Isomerização de n-Hexano sobre Catalisadores Ni-Pt/HUSY empregando zeólita com alto teor de Al*. São Carlos, 144 p, Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, 2005.
- [40] YOSHIOKA, C. M.; JORDÃO, M. H.; CARDOSO, D. Brazil Patent PI 0603515-9, 2006.
- [41] WEITKAMP, J.; PUPPE, L. *Catalysis and Zeolite, Fundamentals and Applications*, Springer, New York, p. 314, 1999.
- [42] CAVALCANTE Jr., C.L.; SILVA, N.M.; AGUIAR, E.F.S., SOBRINHO, E.V. *Diffusion of Paraffins in Dealuminated Y Mesoporous Molecular Sieve*. Adsorption, v. 9, p. 205, 2003.
- [43] BRANDANI, S.; RUTHVEN, D.M. *Analysis of ZLC Desorption Curves for Gaseous Systems*. Adsorption, v.2, p. 133-143, 1996.

- [44] CAVALCANTE Jr., C.L.; BRANDANI, S.; RUTHVEN, D.M. *Evaluation of the main diffusion path in zeolites from ZLC desorption curves*. Zeolites, v.18, p.282-285, 1997.
- [45] 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.
- [46] VAN BEKKUM, H.; FLANIGEN, E.M.; JANSEN, J.C. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Oxford, New York, 1991, p. 306.
- [47] TREACY, M.M.J.; HIGGINS, J.B. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns of Zeolites*, 4 ed., Elsevier, Amsterdam, 1996.
- [48] CAMBLOR, M. A.; CORMA, A.; VALENCIA, S. *Characterization of nanocrystalline zeolite Beta*. Microporous and Mesoporous Materials, v.25, p. 59-74, 1998.
- [49] XIA, Q.-H.; SHENB, S.-C.; SONGB, J., KAWI, S.; HIDAJAT, K. *Structure, morphology, and catalytic activity of β zeolite synthesized in a fluoride medium for asymmetric hydrogenation*. Journal of Catalysis, v.219, p. 74-84, 2003.
- [50] FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogênea*, Lisboa, 1987.
- [51] S. BRANDANI; C. L. CAVALCANTE JR.; A. GUIMARÃES, A.; D. RUTHVEN. *Heat Effects in ZLC Experiments*. Adsorption, v.4, p.275-285, 1998.
- [52] LIMA, P. M.; GONÇALVES, C. V.; CAVALCANTE Jr., C.L.; CARDOSO, D. *Sorption kinetics of linear paraffins in zeolite BEA nanocrystals*. Microporous and Mesoporous Materials, in Press, 2008.
- [53] PAZÉ, C.; ZECHINA, A.; SPERA, S.; CORMA, A.; MERLO, E.; SPANO, G.; GIROTTI, G. *Comparative IR and ^1H -MAS NMR study of adsorption of CD_3CN on zeolite H-: evidence of the presence of two families of bridged Brønsted sites* Physical Chemistry Chemical Physics, v.1, p. 2627-2629, 1999.

- [54] JOLLY, S.; SAUSSEY, J.; LAVALLEY, J.C. *FT-IR study of hydrocarbon conversion on dealuminated HY zeolites in working conditions*. Journal of Molecular Catalysis, v.86, p. 401-421,1994.
- [55] JACOBS, P. A.; THENG, B.K.G.; UYTTERHOEVEN, J.B. *Quantitative infrared spectroscopy of amines in synthetic zeolites X and Y: II. Adsorption of amines on Na-hydrogen zeolites X and Y*. Journal of Catalysis, v.26, p. 191-201, 1972.
- [56] KIRICSI, I.; FLEGO, C.; PAZZUCONI, G.; PARKER, O. W.; MILLINI, R.; PEREGO, C.; BELLUSSI, G. Journal of Physics Chemistry, v.98, p. 4627-4634,1994.
- [57] MENEZES, S.M.C.; CAMORIM, V.L.; LAM, Y.L.; SAN GIL, R.A.S.; BAILY, A.; AMOUREUX, J.P. *Characterization of extra-framework species of steamed and acid washed faujasite by MQMAS NMR and IR measurements*. Applied Catalysis A: General, v.207, p. 367-377, 2001.
- [58] MAKAROVA, M. A.; DWYER, J. Journal of Physics Chemistry, v. 97, p. 6337-6338, 1993.
- [59] JANIN, A.; MAACHE, M., LAVALLEY, J.C.; JOLY, J.F.; RAATZ, F.; SZYDLOWSKI, N. *FT-IR study of the silanol groups in dealuminated HY zeolites: Nature of the extraframework debris*. Zeolites, v.11, p. 391-396, 1991.
- [60] LOHSE, U.; LÖFFLER, E.; HUNGER, M.; STÖCKNER, J.; PATZELOVÁ, V. Zeolites, v.7, p.225, 1987.
- [61] FRITZ, P.O.; LUNSFORD, J.H. Journal of Catalysis, v.118, p. 85-98, 1989.
- [62] TOMBETTA, M.; BUSCA, G.; STORARO, L.; LENARDA, M.; CASAGRANDE, M., ZAMBON, A. Phys. Chem. Chem. Phys., v. 2, p. 3529-3537, 2000.
- [63] MAKAROVA, M.A.; KARIM, K.; DWYER. J. Microporous Materials, v.4, p. 243-246, 1995.
- [64] JACOBS, P. A.; UYTTERHOEVEN, J.B. Journal of Catalysis, v.26, p. 175-190, 1972.

- [65] TZOU, M. S.; TEO, B. K; SCHTLER, W. M. H. *Journal of Catalysis*, v. 113, p. 220-235, 1988.
- [66] CHMELKA, B.F.; WENT, G.T; CSENCISITS, R.; BELL, A.T.; et al. *Journal of Catalysis*, v. 144, p.507, 1993.
- [67] HO, L-W.; HWANG, C-P., LEE, J-F.; WANG, I.; YEH, C-T. *Reduction of platinum dispersed on dealuminated Beta zeolite*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v.136, p. 293-299, 1998.
- [68] FÚNEZ, A.; DE LUCAS, A.; SÁNCHEZ, P.; RAMOS, M. J.; VALVERDE, J.L. *Hydroisomerization in liquid phase of a refinery naphtha stream over Pt-Ni/H-Beta zeolite catalysts*. *Chemical Engineering Journal*, v. 136, p. 267-275, 2008.
- [69] SUZUKI, M.; TSUTSUMI, K. *Zeolites*, v. 9, p. 98-113, 1989.
- [70] YOSHIOKA, C. M. N.; GARETTO, T.; CARDOSO, D. *n-Hexane isomerization on Ni-Pt catalysts/supported on HUSY zeolite: The influence from a metal content*. *Catalysis Today*, v.107, p.693-698, 2005.

ANEXO A

A-1) Valores da Solução Estoque de Platina e Níquel.

SOLUÇÃO ESTOQUE

| | NH_4Cl | $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ | $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ | Ni | Pt |
|----------------|------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------|-----------|
| PesoMol | 53,49 | 231,8 | 334,12 | 58,69 | 195,09 |

| <i>1 - Platina</i> | | | | | |
|----------------------|---------------------|---------------------------|---|--------------------------------|-----------------------|
| V_{Pt} (ml) | C_{Pt} (M) | NH_4 / Pt | $M_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2}$ (g) | $M_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ (g) | C_{NH_4} (M) |
| 100 | 0,010 | 10 | 0,1671 | 0,5349 | 0,10 |

| <i>2 - Níquel</i> | | | | | |
|----------------------|---------------------|-------------------------|---|--------------------------------|-----------------------|
| V_{Ni} (ml) | C_{Ni} (M) | NH_4/Ni | $M_{\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2}$ (g) | $M_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ (g) | C_{NH_4} (M) |
| 100 | 0,050 | 20 | 1,1590 | 5,3490 | 1,00 |

| <i>3 - Amônio</i> | | |
|---------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $V_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ (ml) | $C_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ (M) | $M_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ (g) |
| 100 | 1,00 | 5,3490 |

A-2) Volumes necessários das soluções de Ni e Pt na preparação dos catalisadores

TROCA IÔNICA Pt-Ni/H-BEA

| | | | | | |
|-----------------|---|---|-------------------------|-----------|-----------|
| | Ni(NH₃)₆Cl₂ | Pt(NH₃)₄Cl₂ | NH₄Cl | Ni | Pt |
| Peso Mol | 231,8 | 334,12 | 53,49 | 58,69 | 195,09 |

| | | | |
|--|---|--------------------|-----------------------------|
| 1 - Parâmetros Finais (Variável Independente) | | | Fixo |
| M_{NH₄BEA}(g) | n° átom. g M / g NH₄BEA | %Ni/(Ni+Pt) | C_{Me,f} (M) |
| 3 | 180,0E-6 | 50,00 | 0,005 |

| | | | | | |
|--|-----------------------|-------------------|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| 2 - Cálculo do Volume das Soluções Concentradas (estoque) | | | | | |
| Átom. g Ni | M_{Ni} | Átom. g Pt | M_{Pt} | V_{Ni} (ml) | V_{Pt} (ml) |
| 0,00027 | 0,01585 | 0,00027 | 0,053 | 5,40 | 27,00 |

| | | |
|-------------------------------------|---|------------------------------|
| 3 - Cálculo da Água Restante | | |
| V_{final} (ml) | V_{Pt} + V_{Ni} (ml) | V_{água} (ml) |
| 108,0 | 32,4 | 75,6 |

ANEXO B

B-1 Tempo de Retenção dos Produtos de Isomerização do n-Hexano

A Tabela B-1 apresenta os produtos da reação de isomerização do n-hexano e seus respectivos tempos de retenção de acordo com as condições da coluna cromatográfica especificadas no item 3.4.1. Os picos foram identificados de acordo com esses tempos de retenção.

Tabela B-1 Tempo de retenção dos produtos de isomerização do n-hexano.

| Componente | Tempo de retenção (min) |
|--------------------|--------------------------------|
| 2,2-di-metilbutano | 9,1 |
| 2,3-di-metilbutano | 10,3 |
| 2-metilpentano | 10,5 |
| 3-metilpentano | 11,1 |
| Hexano | 12,2 |

B-2 Cálculo da Atividade e Seletividade aos Produtos de Isomerização

A partir da área dos picos obtidos nos cromatogramas foi calculada a composição percentual mássica dos produtos de reação a partir da equação B-1.

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

onde:

f_i : fração molar do produto i

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

M_i : peso molecular do produto i

Conversão Global (%X_G)

A partir dos valores da fração molar dos produtos obtidos pela equação anterior pode-se calcular a conversão global (%X_G) através da expressão (B-2).

$$\%X_G = (\sum f_i - f_{\text{Hexano}}) * 100 \quad (\text{B-2})$$

Com os valores de conversão, a atividade dos catalisadores foi calculada utilizando a seguinte equação (B-3):

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

onde:

Q = vazão molar de alimentação do reagente n-hexano (mol/L)

m_{cat} = massa do catalisador (g)

A atividade catalítica inicial no tempo zero de uso (A_0) do catalisador foi calculada através da extrapolação da exponencial decrescente da atividade em função do tempo de reação através da equação abaixo:

$$y = y_0 + A_1 \text{EXP}^{(-x/t_1)} + A_2 \text{EXP}^{(-x/t_2)} \quad (\text{B-4})$$

onde:

$$A_0 = y_0 + A_1 + A_2 \quad (\text{B-5})$$

Seletividade a isomerização (S_{iso})

A seletividade aos produtos da reação de isomerização foi calculada segundo a equação (B-6) abaixo:

$$S_{iso} = \frac{\sum f_{iso}}{\% X_G} * 100 \quad (\text{B-6})$$

onde:

f_{iso} = fração molar dos isômeros resultantes da reação de isomerização do n-hexano (2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano e 2,3-dimetilbutano)

A razão entre os isômeros bi-ramificados e os isômeros totais (Bi/Bi+Mono) é dada pela expressão (B-7):

$$Bi / Bi + Mono = \frac{f_{2,2-dmC4} + f_{2,3dmC4}}{f_{2-dmC5} + f_{3-mC5} + f_{2,2-dmC4} + f_{2,3dmC4}} \quad (\text{B-7})$$

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1.1. Especificações da gasolina reformulada em diversos países..... | 02 |
| Capítulo II | |
| Tabela 2.1. Classificação das zeólitas quanto à dimensão dos poros e número de átomos de oxigênio..... | 06 |
| Tabela 2.2. Isomerização do n-heptano com catalisadores Pt/H-zeólitas [29]... | 23 |
| Tabela 2.3. Acidez de Brønsted e Lewis das zeólitas H-BEA e H-Y [11]..... | 25 |
| Capítulo III | |
| Tabela 3.1. Especificações da zeólita Beta obtida comercialmente..... | 27 |
| Tabela 3.2. Condições de troca da zeólita Beta com cátions amônio..... | 28 |
| Tabela 3.3. Reagentes utilizados na síntese do complexo de níquel..... | 29 |
| Tabela 3.4. Catalisadores Pt-Ni/NH ₄ BEA (9) com 80 μmol de metal/ g _{cat} | 32 |
| Tabela 3.5. Catalisadores Pt-Ni/NH ₄ BEA (9) com 130 μmol de metal/ g _{cat} | 32 |
| Tabela 3.6. Catalisadores Pt-Ni/NH ₄ BEA (9) com 180 μmol de metal/ g _{cat} | 33 |
| Tabela 3.7. Catalisadores Pt-Ni/NH ₄ BEA (9) com 230 μmol de metal/ g _{cat} | 33 |
| Tabela 3.8. Condições utilizadas nas análises de RMN ²⁹ Si e ²⁷ Al..... | 37 |
| Tabela 3.9. Condições para análise de IV com adsorção de piridina..... | 45 |
| Capítulo IV | |
| Tabela 4.1. Valores de pH no final da troca iônica com cátions amônio..... | 53 |
| Tabela 4.2. Teor de Al presente na zeólita Beta e no filtrado após a troca..... | 54 |
| Tabela 4.3. Eficiência de troca e teor real dos metais presentes na zeólita NH ₄ -BEA(19) com 130 μmol/g _{cat} | 56 |
| Tabela 4.4. Eficiência de troca do Ni e da Pt com a zeólita Beta para pH = 10.. | 59 |
| Tabela 4.5. Obtenção das condições de reação para os catalisadores Pt-Ni/H-BEA..... | 59 |

| | |
|--|-----|
| Tabela 4.6. Valores da razão Si/Al de rede obtidos por RMN..... | 75 |
| Tabela 4.7. Tipo de espécies de Al na zeólita Beta e porcentagem dos sinais.. | 76 |
| Tabela 4.8. Propriedades texturais das zeólitas Beta e USY..... | 83 |
| Tabela 4.9. Valores de difusividade de parafinas lineares na zeólita Beta..... | 89 |
| Tabela 4.10. Difusividade de n-parafinas na zeólita FAU reportada da literatura..... | 90 |
| Tabela 4.11. Área integrada da banda de piridina adsorvida em sítios de Brønsted e coeficiente angular das curvas de dessorção..... | 97 |
| Tabela 4.12. Espécies de platina em zeólitas, atribuídas por diferentes autores..... | 99 |
| Tabela 4.13. Diâmetro médio das partículas metálicas do catalisador 60Pt40Ni/H-BEA..... | 119 |
| Tabela 4.14. Dispersão metálica global obtida por quimissorção de hidrogênio..... | 123 |

LISTA DE FIGURAS

Capítulo II

| | |
|---|----|
| Figura 2.1. Figura esquemática planar da rede de uma estrutura zeolítica..... | 05 |
| Figura 2.2. Projeções dos polimorfos A e B da zeólita Beta. Polimorfo A [100]. Polimorfo B [100]..... | 07 |
| Figura 2.3. Vistas em perspectiva da estrutura da zeólita Beta ao longo dos planos (a) [010], (b) [100] e (c) [001]..... | 08 |
| Figura 2.4. Representação esquemática de um grão: principais regiões que podem oferecer resistência à transferência de massa..... | 09 |
| Figura 2.5. Isômeros do n-hexano e sua octanagem | 14 |
| Figura 2.6. Mecanismo bifuncional da isomerização de n-alcenos..... | 15 |
| Figura 2.7. Atividade inicial (A_0) em função do teor de metal nos catalisadores Ni/HUSY e Pt/HUSY [8]..... | 20 |
| Figura 2.8. Atividade inicial (A_0) em função do teor de Pt nos catalisadores Pt-Ni/HUSY [8]..... | 21 |
| Figura 2.9. Atividade inicial (A_0) em função do teor de Pt nos catalisadores Pt-Ni/HUSY com 1, 2 e 3% de metal total [9]..... | 22 |
| Figura 2.10. Atividade no tempo zero dos catalisadores mono e bimetálico suportado na zeólita HUSY na isomerização do n-hexano [10]..... | 23 |
| Figura 2.11. Isomerização do n-hexano com catalisadores Pt/H-BEA e Pt/HY[11]..... | 24 |
| Figura 2.12. Isomerização de uma mistura de hidrocarbonetos com catalisadores Pt/H-Zeólitas. Conversão total (barra cinza), rendimento aos isômeros multi-ramificados (barra preta) e rendimento aos isômeros totais (barra branca)[13]..... | 25 |

Capítulo III

| | |
|---|----|
| Figura 3.1. Esquema do processo de calcinação..... | 34 |
| Figura 3.2. Esquema comparativo ente os processos de 'ativação tradicional' e 'ativação rápida'..... | 36 |
| Figura 3.3. Aparato experimental do sistema ZLC..... | 40 |
| Figura 3.4. Unidade experimental utilizada para realização dos testes catalíticos..... | 52 |

Capítulo IV

| | |
|---|----|
| Figura 4.1. Análise da influência do pH na eficiência da troca iônica do cátion níquel com a zeólita Beta..... | 58 |
| Figura 4.2. Atividade do catalisador 60Pt40Ni com 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ utilizando 'ativação rápida' com 30 min de redução..... | 61 |
| Figura 4.3. Atividade do catalisador 60Pt40Ni com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ utilizando 'ativação rápida' com 30 min de redução..... | 62 |
| Figura 4.4. Atividade do catalisador 60Pt40Ni com 130 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ utilizando 'ativação rápida' com 30 min de redução..... | 63 |
| Figura 4.5. Atividade do catalisador 60Pt40Ni com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ utilizando 'ativação rápida' com 5 min de redução..... | 64 |
| Figura 4.6. Atividade do catalisador 60Pt40Ni com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ utilizando 'ativação rápida' com 1 h de redução..... | 65 |
| Figura 4.7. Atividade no tempo zero do catalisador 60Pt40Ni a 230 °C, em função da temperatura e do tempo de redução..... | 67 |
| Figura 4.8. Atividade no tempo zero do catalisador 50Ni50Pt/HUSY a 250 °C, em função da temperatura e do tempo de redução [10]..... | 67 |
| Figura 4.9. Atividade em função do teor de platina para o catalisador contendo 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ | 69 |
| Figura 4.10. Atividade em função do teor de platina para o catalisador contendo | |

| | |
|--|----|
| 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ | 69 |
| Figura 4.11. Atividade em função do teor de platina para o catalisador contendo 130 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ | 71 |
| Figura 4.12. Atividade em função do teor de platina para o catalisador contendo 80 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ | 71 |
| Figura 4.13. Atividade inicial em função do teor de platina para catalisadores Pt-Ni/H-BEA..... | 72 |
| Figura 4.14. Seletividade inicial aos isômeros bi-ramificados em função do teor de platina para catalisadores Pt-Ni/H-BEA..... | 73 |
| Figura 4.15. Atividade em função da razão Si/Al para o catalisador contendo 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ | 75 |
| Figura 4.16. Micrografia de MEV da zeólita $\text{NH}_4\text{-BEA}(19)$: 6500x..... | 77 |
| Figura 4.17. Micrografia de MEV da zeólita $\text{NH}_4\text{-BEA}(9)$: 5500x..... | 77 |
| Figura 4.18. Micrografia de MEV da zeólita $\text{NH}_4\text{-BEA}(9)$: 11000x..... | 78 |
| Figura 4.19. Difratoograma das zeólitas $\text{NH}_4\text{-BEA}(9)$ e $\text{NH}_4\text{-BEA}(19)$ | 79 |
| Figura 4.20. Micrografias de HRMEV : grãos (a) e partículas (b) da $\text{NH}_4\text{-BEA}(9)$ | 80 |
| Figura 4.21. Micrografias de HRMET: cristalitos (c e d) da zeólita $\text{NH}_4\text{-BEA}(9)$ | 80 |
| Figura 4.22. Isoterma de adsorção de nitrogênio da zeólita $\text{NH}_4\text{-BEA}(9)$ | 81 |
| Figura 4.23. Isoterma de adsorção de nitrogênio da zeólita $\text{NH}_4\text{-BEA}(19)$ | 82 |
| Figura 4.24. Isoterma de adsorção de nitrogênio da zeólita H-USY(11)..... | 82 |
| Figura 4.25. Curvas de dessorção do n-heptano na zeólita Beta a 120 °C e vazão de 20 mL/min usando diferentes gases de purga..... | 84 |
| Figura 4.26. Curvas de dessorção do n-decano na zeólita Beta a 150 °C e a diferentes vazões do gás de purga..... | 85 |
| Figura 4.27. Curvas de dessorção do n-decano na zeólita Beta a 200 °C e a | |

| | |
|---|-----|
| diferentes vazões do gás de purga..... | 85 |
| Figura 4.28. Curvas de dessorção do n-decano na zeólita Beta a diferentes temperaturas e vazão de 40 mL/min..... | 86 |
| Figura 4.29. Curvas de dessorção do n-heptano na zeólita Beta a diferentes temperaturas e vazão de 20 mL/min..... | 86 |
| Figura 4.30. Curvas de dessorção de n-parafinas na Beta a 200 °C e vazão de 20 ml/min..... | 87 |
| Figura 4.31. Análise em tempos curtos para dessorção de n- parafinas na Beta a 200 °C e vazão de 20 mL/min. As linhas representam o ajuste de acordo com a Equação 3.14..... | 87 |
| Figura 4.32. (a) Curvas de dessorção do n-decano na Beta a 150 °C e vazão de 40 mL/min. (b) Taxa de dessorção obtida pela derivada das curvas em (a)..... | 88 |
| Figura 4.33. Região de OH das zeólitas Beta..... | 91 |
| Figura 4.34. Região de OH das zeólitas FAU..... | 92 |
| Figura 4.35. Espectros de piridina adsorvida na zeólita Beta..... | 94 |
| Figura 4.36. Espectros de piridina adsorvida na zeólita Y..... | 95 |
| Figura 4.37. Área integrada da banda de piridina adsorvida em sítios de Brønsted..... | 96 |
| Figura 4.38. Área integrada da banda de piridina adsorvida em sítios de Lewis..... | 96 |
| Figura 4.39. Perfis de RTP para catalisadores, (a) Ni/H-BEA e (b) 60Pt40Ni/HBEA e (c) Pt/H-BEA com 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ | 98 |
| Figura 4.40. Perfis de RTP obtidos para catalisadores monometálicos e bimetálicos na zeólita USY: (a-c) com 130 e (d,e) com 180 $\mu\text{mol metal /g}_{\text{cat}}$ | 102 |
| Figura 4.41. Perfis de RTP para catalisador 60Pt40Ni/H-BEA com 180 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$: (a) sem pré-redução e (b) após ativação a 350 °C e (c) após ativação a 400 °C..... | 103 |

| | |
|---|-----|
| Figura 4.42. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 350°C e 30min (Região 1)..... | 104 |
| Figura 4.43. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 350°C e 30min (Região 2)..... | 105 |
| Figura 4.44. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 350°C e 30min (Região 3)..... | 105 |
| Figura 4.44-a. Análise de EDX da amostra 60Pt40Ni/H-BEA ativada a 350°C e 30min (Região 3)..... | 106 |
| Figura 4.45. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 350°C e 30min (Região 4)..... | 106 |
| Figura 4.46. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 400°C e 30min (magnificação de 300.000x)..... | 107 |
| Figura 4.47. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 400°C e 30min (magnificação de 510.000x – Região 1)..... | 107 |
| Figura 4.48. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 400°C e 30min (magnificação de 510.000x – Região 2)..... | 108 |
| Figura 4.49. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 450°C e 30min (magnificação de 300.000x)..... | 109 |
| Figura 4.50. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 450°C e 30min (magnificação de 380.000x – Região 1)..... | 109 |
| Figura 4.51. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 450°C e 30min (magnificação de 380.000x – Região 2)..... | 110 |
| Figura 4.52. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 550°C e 30min (Região 1)..... | 110 |
| Figura 4.53. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 $\mu\text{mol metal/g}_{\text{cat}}$ ativada a 550°C e 30min (Região 2)..... | 111 |
| Figura 4.53a. Análise de EDX da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 μmol | |

| | |
|---|-----|
| metal/g _{cat} ativada a 550°C e 30min (Região 3)..... | 111 |
| Figura 4.54. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 µmol metal/g _{cat} ativada a 550°C e 30min (Região 4)..... | 112 |
| Figura 4.54-a. Análise de EDX da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 µmol metal/g _{cat} ativada a 550°C e 30min (Região 4)..... | 112 |
| Figura 4.55. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 µmol metal/g _{cat} ativada a 550°C e 30min (Região 5)..... | 113 |
| Figura 4.56. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 µmol metal/g _{cat} ativada a 450°C e 1h (Região 1)..... | 114 |
| Figura 4.57. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 µmol metal/g _{cat} ativada a 450°C e 1h (Região 2)..... | 114 |
| Figura 4.57-a. Análise de EDX da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 µmol metal/g _{cat} ativada a 450°C e 1h (Região 2)..... | 115 |
| Figura 4.58. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 µmol metal/g _{cat} ativada a 450°C e 1h (Região 3)..... | 115 |
| Figura 4.58-a. Análise de EDX da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 µmol metal/g _{cat} ativada a 450°C e 1h (Região 3a)..... | 116 |
| Figura 4.58-b. Análise de EDX da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 230 µmol metal/g _{cat} ativada a 450°C e 1h (Região 3b)..... | 116 |
| Figura 4.59. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 180 µmol metal/g _{cat} ativada a 450°C e 30min (Região 1)..... | 117 |
| Figura 4.60. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 180 µmol metal/g _{cat} ativada a 450°C e 30min (Região 2)..... | 118 |
| Figura 4.60-a. Análise de EDX da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 180 µmol metal/g _{cat} ativada a 450°C e 30 min (Região 2)..... | 118 |
| Figura 4.61. Micrografia da amostra 60Pt40Ni/H-BEA com 180 µmol metal/g _{cat} ativada a 450°C e 30min (Região 3)..... | 119 |

-
- Figura 4.62.** Quantidade de hidrogênio quimissorvido em função da temperatura de ativação rápida para o catalisador 60Pt40Ni/H-BEA com 180 e 230 μmol metal/ g_{cat} 121
- Figura 4.63.** Quantidade de hidrogênio quimissorvido em função da temperatura de ativação rápida para o catalisador 50Pt50Ni/H-BEA com 130 e 230 μmol metal/ g_{cat} [10]..... 122