

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

**MELHORIA DO CETANO EM ÓLEO DIESEL:
ABERTURA DO CICLO DA DECALINA SOBRE
CATALISADORES DE Pt, Ir OU Rh SUPORTADOS EM
ZEÓLITAS FAU E BEA**

CARLOS ALBERTO DE ARAUJO MONTEIRO

SÃO CARLOS – SP - BRASIL

8 DE JUNHO DE 2011.

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

**MELHORIA DO CETANO EM ÓLEO DIESEL: ABERTURA DO
CICLO DA DECALINA SOBRE CATALISADORES DE Pt, Ir OU
Rh SUPORTADOS EM ZEÓLITAS FAU E BEA**

CARLOS ALBERTO DE ARAUJO MONTEIRO

Exame de Defesa de Tese de Doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos na área de concentração em Pesquisa e Desenvolvimento de Processos Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso (PPG-EQ-UFSCar)

Co-orientador: Dr. José Luiz Zotin (CENPES - PETROBRAS S. A.)

SÃO CARLOS – SP - BRASIL

08 DE JUNHO DE 2011

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

M775mc

Monteiro, Carlos Alberto de Araujo.

Melhoria do cetano em óleo diesel : abertura do ciclo da decalina sobre catalisadores de Pt, Ir ou Rh suportados em zeólitas FAU e BEA / Carlos Alberto de Araujo Monteiro. -- São Carlos : UFSCar, 2013.
212 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2011.

1. Catalisadores. 2. Cetano. 3. Óleos lubrificantes. 4. Decalina. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **CARLOS ALBERTO DE ARAÚJO MONTEIRO**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 08 DE JUNHO DE 2011.

BANCA EXAMINADORA:



Dilson Cardoso
Orientador / UFSCar



José Luiz Zotin
Co-orientador / PETROBRAS



Arnaldo da Costa Faro Jr.
UFRJ



Lam yiu Lau
PETROBRAS



Elisabete Moreira Assaf
USP



Ernesto Antonio Urquieta-González
UFSCar

Breve Currículo do Autor

Carlos Alberto de Araujo Monteiro nasceu na cidade do Rio de Janeiro, Estado do Rio de Janeiro, Brasil, no dia 16 de Agosto de 1978.

Em 1996 ingressou no curso de Engenharia Química da Escola de Química (EQ) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Durante o período da graduação, participou de algumas iniciações científicas no Programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ, nas áreas de Processos de Separação por Membranas (desenvolvimento de membranas e processos para microfiltração de águas e pervaporação de etanol de soluções aquosas) e de Bioprocessos (separação de proteínas por hidroxiapatitas e biodessulfurização de frações de petróleo). Concluiu o curso de graduação em Agosto de 2001, obtendo o título de Engenheiro Químico.

Ingressou na PETROBRAS S.A. em Janeiro de 2003, em concurso público para o cargo de Engenheiro de Processamento, tendo realizado o curso de formação em Engenharia de Processamento de Petróleo e Gás até Fevereiro de 2004. Desde este período, trabalha no Centro de Pesquisas da PETROBRAS S. A. (CENPES), na área de Pesquisa e Desenvolvimento de Processos de Hidrorrefino, com ênfase em melhoria de qualidade (hidrotratamento e abertura de ciclo de compostos naftênicos) de óleo diesel e hidroconversão de frações residuais em destilados médios de excelente qualidade.

Em 2005 ingressou no mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Após conclusão das disciplinas, em Agosto de 2006, foi convidado a ingressar no doutorado direto. Em 08 de Junho de 2011, defendeu sua tese de doutorado, intitulada “MELHORIA DO CETANO EM ÓLEO DIESEL: ABERTURA DO CICLO DA DECALINA SOBRE CATALISADORES DE Pt, Ir OU Rh SUPORTADOS EM ZEÓLITAS FAU E BEA”, sob orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso e Dr. José Luiz Zotin, tendo sido aprovado pela banca examinadora.

“Vários corpos têm a propriedade de exercer sobre outros uma ação que é muito diferente da afinidade química. Por meio dessa ação, realizam a decomposição destes corpos, formando novos compostos cuja composição não entram. Este novo poder, até então desconhecido, chamarei de poder catalítico. Também chamarei por catálise a decomposição de corpos por esta força.”

Jöns Jacob Berzelius (1779 - 1848). Químico e naturalista sueco.

“A ausência de evidência não é evidência de ausência.”

Carl Edward Sagan (1934 -1996). Astrônomo e biólogo norte-americano.

Agradeço aos meus pais, Alberto e Rosa, por todo carinho, educação, incentivos, valores morais e familiares transmitidos ao longo da minha vida. A vocês que investiram em minha criação e bem-estar, muitas vezes abdicando de seus próprios sonhos, dedico a conclusão de mais uma grande etapa em minha vida. Agradeço também ao Marcio, mais do que um irmão, um grande amigo e companheiro.

Agradeço aos meus tios, Maria e José Luiz, e primo André, por estarem sempre presentes em minhas alegres lembranças da infância e pelas ótimas férias que passamos juntos. Obrigado a todos os demais familiares, em especial meu saudoso vovô Zé, íntegro, amigo e de enorme coração.

Por fim, ao meu grande amor, musa inspiradora e princesa de cachinhos, Vivian, dedico este trabalho. Sem você ao meu lado, tudo seria mais difícil. Seu carinho, compreensão, estímulo, pensamento positivo e ajuda foram fundamentais para que eu trilhasse este longo caminho. Começamos a pós-graduação como amigos. Aos poucos, a amizade foi se transformando em amor. Hoje, somos casados. Com certeza teremos pela frente muitas alegrias e realizações juntos. Também não poderia deixar de agradecer aos meus sogros, Mary e Vicente, o apoio, carinho, paciência e por me receberem em sua família como seu próprio filho.

Agradecimentos

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Dilson Cardoso e Dr. José Luiz Zotin, pela amizade e ajuda, pelas discussões técnicas valorosas e por compartilharem seus vastos conhecimentos em Catálise. A sua compreensão e apoio foram fundamentais para realização conjunta desta tese e das atividades profissionais ao longo de inúmeras idas e vindas pelo eixo Rio de Janeiro (CENPES/PETROBRAS S. A.) – São Carlos (UFSCar).

Ao CENPES/PETROBRAS S.A., representado pelo seu Gerente Executivo, Carlos Tadeu da Costa Fraga, e pelo Gerente Geral do PDAB, Alípio Ferreira Pinto Jr., pelo grande incentivo, reconhecimento e por apostar na minha competência profissional. Também gostaria de agradecer ao ex-gerente de Hidrorrefino e Processos Especiais (HPE), Fernando Santiago (em merecida aposentadoria), e à atual gerente, Raquel Coutinho, todo apoio e investimento realizado para minha capacitação.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química da UFSCar, principalmente ao Prof. Dr. Gubulin, Prof. Dr. Dilson, Prof. Dr. Freire e Prof. Dr. José Maria, pelas excelentes aulas ministradas na pós-graduação.

Aos membros da banca de qualificação ao Doutorado, Prof^a. Dr^a. Elisabete Assaf, Prof. Dr. Ernesto Urquieta-González e Dr. Lam Yiu, pelos excelentes e oportunos comentários e sugestões que muito contribuíram para a conclusão deste trabalho. Agradeço também pelos senhores aceitarem o convite para participação da banca do exame de Doutorado, enriquecida pela presença e contribuição do Prof. Dr. Arnaldo Faro.

A todos os amigos que estão ou passaram pelo Laboratório de Catálise (LabCat) da UFSCar. Um abraço especial para Miriam, Natália, Joelmir, Eduardo, Wellington, Paulo, Fabrício, Leandro, Eliezer, Patrícia, Josi e Hérica.

Aos colegas do HPE, que acompanharam de perto toda a correria, angústias, desafios e sucessos alcançados ao longo da condução simultânea das atividades do trabalho e da tese.

Gostaria de agradecer as ótimas conversas, piadas e risadas durante os encontros da “máfia do Embromer”: Bauer (meu irmão gaúcho), KK (Consultor na área de informática, assuntos aleatórios e excelente revisor de inglês), Vinícius (Vini-boy, consultor na área de relacionamento interpessoal) e Rafael (representante fiel do Grande Clã dos Menegas). Muito obrigado ao Bruno (Montinho) pela ajuda no laboratório (incansáveis

pedidos de suprimento de gases), sempre humilde e solícito; você vai longe meu amigo. Um abraço para Maurício (Playmobil), Cláudio (Pai Cráudio), Amanda (fera na ATG), Dona Dayse, Anilza, Anderson (botafoguense sofredor), Sr. José Dias, Rogerinho (Imperador de Xerém), Donizeti e Sandra.

Agradeço a Adriana (“Grande” Sérzinho), grande companheira de pós-graduação, a amizade e paciência. Eu, você e Vivian teremos várias histórias para contar das intermináveis viagens de carro entre Campinas e São Carlos.

Agradeço especialmente a Denise Costa, técnica química de extrema competência e dedicação, a sua amizade, carinho e apoio. Muito obrigado pelo seu empenho e pelas ótimas aulas de caracterização de catalisadores. Agradeço também a Tâmara, sua pupila, pelas análises de quimissorção por pulsos. Também não poderia deixar de mencionar a grande ajuda do Ricardo Vivian, sempre pronto a atender e solucionar os problemas nos equipamentos de caracterização.

Agradeço à química de petróleo Rosana Cardoso e equipe pelos ensaios de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas, fundamentais para identificação dos produtos reacionais. Ao Prof. Dr. Vitor Teixeira (PEQ/COPPE) e equipe pela realização de análises de RTP de H₂. A Paula (PUC-RJ) e equipe pelas análises de microscopia de eletrônica de transmissão.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho, meu muito obrigado.

Por fim, presto homenagem póstuma às várias bombas de alimentação de carga que deram sua vida útil pelo meu trabalho. Também não posso esquecer-me dele, o temido gás Hélio que abastece a Radial 6, sempre me pregando algumas peças durante a realização das cromatografias.

Resumo

Legislações ambientais e especificações de qualidade mais restritivas têm impulsionado o desenvolvimento de tecnologias visando melhoria de cetano em óleo diesel. Adicionalmente à saturação de (poli)aromáticos, responsável por ganhos limitados, a abertura de pelo menos um anel do (poli)cicloalcano, sem perda de rendimento por craqueamento, consiste em estratégia potencial para maximização desta propriedade. Inúmeros trabalhos vêm demonstrando desempenho significativo de catalisadores de Pt, Rh e Ir suportados em zeólitas para abertura de anel naftênico na hidroconversão de compostos-modelo (naftaleno, tetralina e decalina). O presente trabalho teve por objetivo avaliar sistematicamente o papel das funções ácidas e hidrogenantes para a hidroconversão de decalina. Foram abordados os efeitos das condições de ativação (calcinação e redução), do tipo de zeólita (Beta, BEA, ou Faujasita, FAU), do teor e do tipo de metal (Pt, Ir ou Rh). Também foi analisado o efeito de sistemas bimetálicos Pt-Ir e Pt-Rh, bem como a influência da inibição por H₂S, no desempenho destes catalisadores.

Para os precursores catalíticos preparados, melhores atividade e seletividade aos produtos de abertura de ciclo foram obtidas a partir da calcinação a 573 K e redução em 713 K. Este desempenho foi compatível com uma distribuição mais homogênea de partículas metálicas no suporte e, portanto, maior dispersão da fase metálica.

As etapas reacionais de contração, abertura de ciclo e craqueamento são consecutivas para a hidroconversão de decalina. Destacam-se para os sistemas catalíticos estudados e condições operacionais empregadas, rendimentos de produtos de abertura de ciclo de até 45 %mol e craqueamento inferior a 15 %mol, obtidos para conversões de decalina tão elevadas quanto 90 %.

O catalisador Pt/BEA apresentou melhores desempenho, tolerância (menor seletividade a craqueados na presença de H₂S) e recuperação da seletividade após remoção do H₂S, seguido pelo bimetálico de Pt-Ir/BEA e monometálico de Ir/BEA.

O presente estudo permitiu colocar em evidência algumas peculiaridades da hidroconversão da decalina sobre catalisadores metal nobre/zeólita. Apesar de se tratar de uma molécula saturada, seu caráter naftênico e, provavelmente, a presença de um carbono terciário na sua estrutura, facilita a ativação da molécula diretamente sobre os sítios ácidos fortes da zeólita, mesmo em temperatura relativamente moderadas. Dessa forma, não necessita a formação de uma olefina num sítio metálico para posterior protonação, como num mecanismo bifuncional clássico de hidroisomerização e hidrocraqueamento de n-parafinas. A componente de hidrogenação do catalisador influencia, no entanto, a seletividade da reação, controlando o processo de dessorção/adsorção e hidrogenação das olefinas intermediárias formadas. Quanto maior a atividade hidrogenante, menor a disponibilidade de carbocátions adsorvidos que podem ser convertidos a produtos de craqueamento. Esta proposição é consistente com os resultados obtidos ao se variar o tipo e o teor de metal, a acidez do suporte e pelo envenenamento dos sítios de hidrogenação dos catalisadores.

Palavras-chaves: cetano, diesel, decalina, abertura de ciclo, Pt, Rh, Ir, FAU e BEA.

Abstract

Environmental laws and stricter quality specifications have driven the development of technologies for improving the cetane number in diesel fuel. In addition to the saturation of (poly)aromatic compounds, responsible for limited gains, ring opening of at least one ring of (poly)cycloalkane, without loss of yield by cracking, is a promising strategy to maximize this property. Numerous studies have demonstrated the significant performance of Pt, Rh and Ir supported on zeolites for naphthenic ring opening in the hydroconversion of model compounds (naphthalene, tetralin and decalin). This study aimed to systematically assess the role of acid and hydrogenating functions for hydroconversion of decalin. It was also evaluated the effect of activation conditions (calcination and reduction), type of zeolite (Faujasite, FAU, or Beta, BEA), the content and type of metal (Pt, Ir or Rh). The influence of Pt-Ir and Pt-Rh bimetallic systems, as well as the inhibition by H₂S, were studied in terms of the performance of these catalysts.

For the catalytic precursors prepared, better activity and selectivity to ring-opening products were obtained from calcination at 573 K and reduction at 713 K. This performance was consistent with a more homogeneous distribution of metallic particles on the support, and thus greater dispersion of the metallic phase.

The reaction steps of ring contraction, ring opening and cracking were consecutive for the hydroconversion of decalin. It is noteworthy that the catalytic systems studied, under the operating conditions employed, yielded up to 45 mol% ring opening products and less than 15 mol% cracking products, at decalin conversions as high as 90 %.

The Pt/BEA catalyst presented the best performance, thiotolerance (lower production of cracking products) and thioresistance (selectivity recovery after removal of H₂S), followed by the Pt-Ir/BEA and Ir/BEA catalysts.

This study allowed to highlight some peculiarities of the hydroconversion of decalin on noble metal/zeolite catalysts. Although decalin is a saturated molecule, his naphthenic character and probably the presence of a tertiary carbon in its structure, facilitates activation of the molecule directly on the strong acid sites of zeolite, even at relatively moderate temperatures. Thus, it is not necessary to form an olefin on a metal site and undergo subsequent protonation, as in a classical bifunctional mechanism, such as in hydroisomerization and hydrocracking of n-paraffins. However, the hydrogenation component of the catalyst influences the selectivity of the reaction, controlling the process of desorption/adsorption of any intermediate olefins formed. Greater hydrogenation activity implies lower availability of adsorbed carbocations that can be converted to cracking products. This proposition is consistent with the results obtained by varying the type and content of metal, support acidity and poisoning of the hydrogenation sites in the catalysts.

Keywords: cetane, diesel, decalin, ring opening, Pt, Rh, Ir, FAU and BEA.

Lista de Figuras

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

- Figura 1.** Panorama atual e futuro (E) para o mercado doméstico de derivados de petróleo. Legenda: Outros – óleo combustível, gás natural, querosene. Adaptado do Plano de Negócios PETROBRAS S.A. 2010-2014^[2]2
- Figura 2.** Motor a ciclo Diesel em quatro tempos (a) e o processo de ignição espontânea do óleo diesel (b). Adaptado de Farah^[1]3
- Figura 3.** Número de cetano de algumas famílias de hidrocarbonetos em função do tamanho da cadeia carbônica. Adaptado de Suchanek^[8] e Santana e colaboradores^[9]5
- Figura 4.** Evolução da qualidade do diesel no Brasil (regiões metropolitanas)^[14]8
- Figura 5.** Ganhos de massa específica a 298 K e número de cetano associados ao processo de saturação de compostos aromáticos presentes em correntes na faixa do diesel. Adaptado de Corma e colaboradores^[16]9
- Figura 6.** Saturação de aromáticos de gasóleo pesado de petróleo Middle East em função da temperatura para diferentes pressões. Adaptado de Cooper e colaboradores^[17]10
- Figura 7.** Tipos de abertura de ciclo de decalina e correspondentes números de cetano (NC) e massa específica a 298 K (d) dos compostos resultantes. Em preto: rota de hidrogenação de aromáticos, em azul: abertura seletiva de ciclos, em vermelho: desalquilação. Adaptado de Santana e colaboradores^[9] e Arribas e colaboradores^[21]12

CAPÍTULO II: ESTADO DA ARTE E ESCOPO DA TESE

Figura 1. Hidroconversão de MCH em catalisadores de Ir/WO₃/ZrO₂-SiO₂. Seta cheia: abertura de ciclo indireta (sítio ácido), Seta pontilhada: abertura de ciclo direta (sítio metálico). HP – produtos pesados. Adaptado de Lecarpentier e colaboradores^[28].....19

Figura 2. Conversão de tetralina (○) e rendimentos dos principais produtos em função da temperatura da reação com Pt-ITQ21: (■) LP, (●) LN, (▲) LA, (▼) DECALINA, (◆) CONTRAÇÃO, (★) ABERTURA, (✦) NAFTALENO e (◇) C10+. Adaptado de Arribas e colaboradores^[75]21

Figura 3. Mecanismo reacional proposto por Arribas e colaboradores^[75] para hidroconversão de tetralina sobre catalisadores bifuncionais (metal-ácido). HDA: saturação de aromáticos, ISOM: isomerização, ABCICLO: Abertura de ciclo, DESALQ: desalquilação e CRAQ: craqueamento.....22

Figura 4. Comparação entre a hidroconversão de tetralina e decalina. Tetralina: 2 MPa, 598 K, H₂/carga = 60 mol/mol, tempo espacial = 0 a 0,25 h, Pt/FAU. Decalina: 2 MPa, 533 K, tempo espacial = 0,53 h, H₂/carga= 65 mol/mol, Pt suportada em Faujasitas de diferentes graus de acidez (FAU, CBV 400, CBV 720, CBV760 e CBV780). Adaptado de Santikunaporn e colaboradores^{[39][60]}24

Figura 5. Mecanismos propostos para a hidrogenólise de MCP em sítios metálicos. Adaptado de McVicker e colaboradores^[13] e Du e colaboradores^[109]26

Figura 6. Mecanismo de craqueamento de decalina sobre sítios ácidos. Adaptado de Corma e colaboradores^[56]30

Figura 7. Concentração de reagentes e principais produtos em função da conversão de decalina: BEA com SAR (relação sílica-alumina) de 25 e 75 (preenchido), FAU com SAR de 12 (aberto) e MOR (Mordenita) com SAR de 20 (semi-preenchido). Trans-decalina: quadrado, cis-decalina: círculo, isômeros de contração: triângulo, produtos de abertura de ciclo: triângulo invertido, craqueados: losango e produtos pesados ($C > 10$): estrela. Adaptado de Kubička e colaboradores ^[46]	32
Figura 8. Mecanismo proposto por Kubička e colaboradores ^[46] para o craqueamento de decalina sobre zeólitas protônicas (isomerização, abertura de ciclo, transferência de hidreto e formação de coque).....	34
Figura 9. Distribuição de produtos da hidroconversão de alguns compostos-modelo em pressão atmosférica. Adaptado de Nylén ^[98]	37
Figura 10. Esquema reacional simplificado proposto por Kubička e colaboradores ^[54] para abertura de ciclo de decalina em Pt/zeólitas.....	42
Figura 11. Mecanismo de hidroconversão da decalina em catalisadores bifuncionais. Adaptado de Kubička e colaboradores ^[54]	44
Figura 12. Hidroconversão de decalina em Pt (2 %p/p)/FAU e Pt (2 %p/p)/BEA. Legenda: (◇)Abertura, (Δ) Contração e (□) Craqueados. Condições: Reator batelada, 2 MPa, 473-543 K, 360 min de reação. Adaptado de Kubička e colaboradores ^[54]	45
Figura 13. Rendimentos e seletividades na hidroconversão de decalina. Legenda: (◇)Abertura, (Δ) Contração e (□) Craqueados. Condição: 2 MPa, 533 K, tempo espacial = 0,53 h, H_2 /carga= 65, 1 %p/p Pt em várias faujasitas de diferentes graus de acidez (CBV 400, CBV 720, CBV760 e CBV780). Adaptado de Santikunaporn e colaboradores ^{[39],[60]}	46
Figura 14. Número de cetano (NC) e volume específico de produtos obtidos por abertura seletiva de ciclos. * Volume específico do naftaleno a 373 K, demais a 293 K. Adaptado de Santana e colaboradores ^[123]	47

Figura 15. Hidroconversão de decalina via mecanismo de clivagem da ligação C-C substituída. Adaptado de Santana e colaboradores^[123]. CN é o número de cetano.....48

Figura 16. Evolução do número de publicações em revistas indexadas envolvendo as palavras chave: “ring opening”, “diesel” e “naphthenic” até 2010. Base de dados SCOPUS e Science Direct^{[110][111]}51

CAPÍTULO III: MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Figura 1. Preços de alguns metais frequentemente utilizados no preparo de catalisadores para reação de abertura de ciclo naftênico^[17]68

Figura 2. Procedimento para troca iônica competitiva do suporte ácido amoniaco com os metais.....71

Figura 3. Metodologia de calcinação empregada nos testes: TD: temperatura de desidratação (393 K), TC: Temperatura de calcinação (573 e 713 K).....74

Figura 4. Unidade bancada de testes catalíticos. Legenda: P - medidor de pressão, F - medidor de vazão, VC - Válvula de controle de pressão.....85

Figura 5. Cromatogramas da carga e dos produtos obtidos nos testes para identificação de compostos. REF: Redução (573 K e procedimento descrito na seção 2.7.1.); FAU-2: Calcinação (573 K, procedimento descrito no item 1.3.), sem etapa de redução; Pt (50,2 µmol/g)/FAU-2: Calcinação (573 K, procedimento no item 1.3.), Redução (713 K, procedimento na seção 2.7.1.).....89

CAPÍTULO IV: EFEITO DAS CONDIÇÕES DE ATIVAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS NA HIDROCONVERSÃO DE DECALINA

Figura 1. Dispersão da platina em função da condição de ativação dos catalisadores de Pt/FAU. Adaptado de Gallezot e colaboradores^[5]98

Figura 2. Dispersão e modelo de localização de partículas de Pd dispersas em FAU após diferentes condições de calcinação e redução. Adaptado de Zhang e colaboradores^[6]99

Figura 3. Efeito das condições de ativação do precursor Pt(50,2 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2 na hidroconversão de decalina: (\square) Conversão, (\circ) Contração de ciclo (CC) (\diamond) Abertura de Ciclo (AC) e (x) Craqueados (CR). Condição operacional fixa: 5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$102

Figura 4. RTP dinâmico do precursor Pt(50,2 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2 calcinado a 573 (a) e 713 K (b): Amostras não reduzida, pré-reduzida a 573 K e pré-reduzida a 713 K.....103

Figura 5. Micrografias eletrônicas de transmissão correspondentes ao catalisador Pt (50,2 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2 ativado em diferentes condições (análise de superfície externa).....106

Figura 6. Micrografias de amostras ultramicrotomizadas (interior do grão) correspondentes à ativação (a) TC = 573 K / TR = 573 K, (b) TC = 573 K / TR =713 K, (c) TC = 713 K / TR = 573 K e (d) TC = 713 K / TR = 713 K.....107

Figura 7. Determinação da distância interplanar do catalisador de Pt(50,2 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2 (calcinação a 573 K e redução a 713 K).....108

Figura 8. Análise de EDS do catalisador de de Pt(50,2 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2 (calcinado a 573 K e reduzido a 713 K), confirmando a presença de Pt.....109

Figura 9. Efeito das condições de ativação do precursor Pt(50,2 μmol/g)/FAU-2 na atividade (conversão, rendimentos e seletividades) e dispersão metálica. (a) Condição reacional fixa: 5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$ e tempo de reação de 15 h. (b) Isoconversão. *5,0 MPa, 553 K, $(F/W)_{\text{decalina}}= 6,4 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$ e tempo de reação de 15 h.....110

Figura 10. Efeito das condições de ativação do precursor Pt(51,3 μmol/g)/FAU-1 na hidroconversão de decalina: (□) Conversão, (○) Contração de ciclo (CC) (◇) Abertura de Ciclo (AC) e (x) Craqueados (CR). Condições operacionais fixas: 5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$111

Figura 11. Efeito das condições de ativação do precursor Pt(51,3 μmol/g)/FAU-1 na atividade, rendimentos e seletividades para tempo de reação de 15 h. (a) Condição fixa: 5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$. Em (b), faixa de conversão entre 52-75 %. *5,0 MPa, 553 K, $(F/W)_{\text{decalina}}= 6,4 \text{ h}^{-1}$ e $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$112

Figura 12. Efeito das condições de ativação do precursor Pt(51,2 μmol/g)/BEA na hidroconversão de decalina: (□) Conversão, (○) Contração de ciclo (◇) Abertura de Ciclo e (x) Craqueados. Condição operacional fixa: 5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$113

Figura 13. Efeito das condições de ativação do precursor Pt(51,2 μmol/g)/BEA na atividade, rendimentos e seletividades para tempo de reação de 15 h. Condição fixa: 5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$. *5,0 MPa, 553 K, $(F/W)_{\text{decalina}}= 3,8 \text{ h}^{-1}$ e $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$114

Figura 14. Efeito das condições de ativação do precursor Rh(50,7 μmol/g)/FAU-1 na atividade e desempenho (rendimentos e seletividades). (a) Conversão e rendimentos ao longo da reação: (□) Conversão (Xdecalina), (○) Contração de ciclo (CC), (◇) Abertura de ciclo (AC), (x) Craqueados (CR). (b) Atividade e desempenho em 15 h de reação. Condição fixa: 5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$. *5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}} = 6,3 \text{ h}^{-1}$ e $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$115

Figura 15. Efeito das condições de ativação do precursor Rh(48,6 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2 na atividade e desempenho (rendimentos e seletividades) para hidroconversão de decalina. Tempo de reação 15 horas. Condição fixa: 5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$. *5,0 MPa, 538 K, $(F/W)_{\text{decalina}}= 0,8 \text{ h}^{-1}$ e $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$116

Figura 16. Efeito das condições de ativação do precursor Rh(50,9 $\mu\text{mol/g}$)/BEA na atividade e desempenho na hidroconversão de decalina (rendimentos e seletividades). Tempo de reação 15 horas. Condição fixa: 5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$. *5,0 MPa, 553 K, $(F/W)_{\text{decalina}}= 1,8 \text{ h}^{-1}$ e $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$117

Figura 17. RTP dos precursores catalíticos de Pt e Rh suportados em FAU-1 e FAU-2 calcinados a 573 K.....118

Figura 18. Rendimentos em função da conversão de decalina para os catalisadores bifuncionais à base de Pt e Rh suportados em Faujasitas (FAU-1 e FAU-2) e Beta (BEA) agrupados segundo o par de temperatura de ativação TC/TR. (a) Produtos C10 (AC+CC) e (b) Craqueados (CR).....120

CAPÍTULO V: HIDROCONVERSÃO DE DECALINA EM CATALISADORES MONO E BIMETÁLICOS DE Pt, Ir OU Rh SUPORTADOS EM ZEÓLITA BEA

Figura 1. Perfis de difração do suporte zeolítico e precursores obtidos em cada uma das etapas envolvidas no preparo do catalisador Pt(51,2 $\mu\text{mol/g}$)/BEA.....126

Figura 2. Perfis de DTP de amônia (corrente m/e=15 da espectrometria de massas) para o suporte e catalisadores monometálicos de Pt(x $\mu\text{mol/g}$) e Ir(x $\mu\text{mol/g}$)/BEA.....127

Figura 3. Perfis de DTP de amônia para o suporte BEA e catalisadores Pt_yIr_{100-y}/BEA com teor metálico total de $50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$129

Figura 4. Conversão de decalina em função do tempo de reação a $P = 5,0$ MPa, $T = 583$ K, $(F/W)_{\text{decalina}} = 3,8 \text{ h}^{-1}$ e razão molar $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260$ para zeólita BEA e respectivos catalisadores monometálicos de (a) Pt, (b) Ir e (c) Rh/BEA.....131

Figura 5. (a) Conversão inicial de decalina (após 0,5 h) e (b) percentual de queda na conversão após 17 h em função do sistema catalítico e teor metálico empregados em condição operacional fixa: $P = 5,0$ MPa, $T = 583$ K, $(F/W)_{\text{decalina}} = 3,8 \text{ h}^{-1}$ e razão molar $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260$132

Figura 6. Curvas simultâneas de ATG/OTP/EM em modo de oxidação do catalisador Pt(51,2 $\mu\text{mol/g}$)/BEA após reação de hidroconversão de decalina a $P = 5,0$ MPa, $T = 583$ K, $(F/W)_{\text{decalina}} = 3,8 \text{ h}^{-1}$, razão molar $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260$ e 17 h.....133

Figura 7. Distribuição de produtos e isômeros da decalina (a) e seletividades dos produtos (b) em função da conversão global sobre catalisador Pt(101,1 $\mu\text{mol/g}$)/BEA. Condições operacionais empregadas: 5,0 MPa, 503 a 583 K, 1,8 – 6,4 h^{-1} , $\text{H}_2/\text{decalina} = 260$ (mol/mol) e tempo de reação de 17 h.....136

Figura 8. Esquema reacional simplificado (sem intermediários) para hidroconversão de decalina sobre catalisadores de Pt, Ir e Rh/BEA. Adaptado de Kubička e colaboradores^[3, 25], Santikunaporn e colaboradores^[2] e Arribas e colaboradores^[13].....137

Figura 9. Rendimentos dos produtos em função da conversão global de decalina sobre catalisadores de Pt(x $\mu\text{mol/g}$)/BEA: (a) Contração de ciclo (CC), (b) Abertura de ciclo (AC) e (c) Craqueados (CR). Condições operacionais empregadas: 5,0 MPa, 503 – 583 K, 1,8 – 6,4 h^{-1} , $\text{H}_2/\text{decalina} = 260$ (mol/mol) e tempo de reação de 17 h.....138

Figura 10. Rendimentos dos produtos em função da conversão global de decalina sobre catalisadores de Ir(x)/BEA: (a) Contração de ciclo (CC), (b) Abertura de ciclo (AC) e (c) Craqueados (CR). Condições operacionais empregadas: 5,0 MPa, 503 – 583 K, 1,8 – 6,4 h^{-1} , $\text{H}_2/\text{decalina} = 260$ (mol/mol).....139

- Figura 11.** Conversão global e rendimentos de produtos da hidroconversão de decalina a 5,0 MPa, 553 K, $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$ e 17 h de reação em função da carga metálica de Pt e Ir e para duas velocidades espaciais distintas: (a) $3,8 \text{ h}^{-1}$ e (b) $1,9 \text{ h}^{-1}$ 140
- Figura 12.** Mecanismo bifuncional simplificado para hidroconversão de decalina. Adaptado de Kubička e colaboradores^[27]142
- Figura 13.** Gráficos de rendimento e conversão para os catalisadores de Pt, Ir e Rh/BEA com mesmo teor metálico ($50,9 \pm 0,5 \text{ } \mu\text{mol/g}$). Testes em 5,0 MPa, $(F/W)_{\text{decalina}} = 3,8 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{Decalina molar} = 260$ e diferentes temperaturas, 523 (a), 553 (b) e 583 K (c).....145
- Figura 14.** Diagrama esquemático proposto para o efeito do balanço ácido-metálico na atividade e distribuição de produtos da hidroconversão de decalina sobre catalisadores de Pt, Ir e Rh/BEA: (a) alto e (b) baixo teor metálico. Foram apresentadas apenas as etapas reacionais favorecidas em cada situação.....147
- Figura 15.** Distribuição de produtos e isômeros da decalina (a) e seletividades (b) em função da conversão sobre catalisador $\text{Pt}_{50}\text{Ir}_{50}(51,4 \text{ } \mu\text{mol/g})/\text{BEA}$. Condições operacionais: 5,0 MPa, 503 – 583 K, 1,8 – 6,4 h^{-1} , $H_2/\text{decalina} = 260 \text{ (mol/mol)}$ e tempo de reação de 17 h.....148
- Figura 16.** Rendimentos dos produtos em função da conversão global de decalina sobre catalisadores de $\text{Pt}_y\text{Ir}_{100-y}/\text{BEA}$ com teor metálico total de $50,9 \pm 0,5 \text{ } \mu\text{mol/g}$: (a) Contração de ciclo (CC), (b) Abertura de ciclo (AC) e (c) Craqueados (CR). Condições operacionais empregadas: 5,0 MPa, 503 – 583 K, 1,8 – 6,4 h^{-1} , $H_2/\text{decalina} = 260 \text{ (mol/mol)}$ e tempo de reação de 17 h.....149
- Figura 17.** Rendimentos dos produtos e conversão global em função da fração molar de Pt nos catalisadores de $\text{Pt}_y\text{Ir}_{100-y}/\text{BEA}$ com teor metálico total de $50,9 \pm 0,5 \text{ } \mu\text{mol/g}$. Condição operacional fixa: 5,0 MPa, 553 K, $1,8 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{decalina} = 260 \text{ (mol/mol)}$ e tempo de reação de 17 h.....150

Figura 18. Conversão global de decalina em função da fração molar de Pt em catalisadores de Pt_yIr_{100-y}/BEA com teor metálico total de $50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$. Efeito da temperatura para 5,0 MPa, $3,8 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{decalina} = 260 \text{ (mol/mol)}$ e tempo de reação de 17 h.....151

Figura 19. Rendimentos dos produtos em função da conversão global de decalina sobre catalisadores de Pt_yRh_{100-y}/BEA com teor metálico total de $51,3 \mu\text{mol/g}$: (a) Contração de ciclo (CC), (b) Abertura de ciclo (AC) e (c) Craqueados (CR). Condições operacionais empregadas: 5,0 MPa, 503 – 583 K, $1,8 - 6,4 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{decalina} = 260 \text{ (mol/mol)}$ e tempo de reação de 17 h.....152

Figura 20. Rendimentos dos produtos e conversão global em função da fração molar de Pt nos catalisadores de Pt_yRh_{100-y}/BEA com teor metálico total de $50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$. Condições operacionais empregadas: 5,0 MPa, 553 K, $1,8 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{decalina} = 260 \text{ (mol/mol)}$ e tempo de reação de 17 h.....153

Figura 21. Conversão e rendimentos para os catalisadores de $Pt_{50}Ir_{50}$, $Pt_{50}Rh_{50}$, Pt, Ir e Rh/BEA com mesmo teor metálico total ($50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$). Testes em 5,0 MPa, 553 K, $(F/W)_{\text{decalina}} = 1,8 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{decalina} = 260 \text{ (mol/mol)}$ e tempo de reação de 17 h.....154

CAPÍTULO VI: HIDROCONVERSÃO DE DECALINA EM CATALISADORES DE PT SUPORTADA EM ZEÓLITAS FAU E BEA

Figura 1. Difrátogramas dos suportes ácidos empregados.....163

Figura 2. Espectros das zeólitas FAU-1 e FAU-2 na região das hidroxilas.....164

Figura 3. Espectros de IV de piridina após dessorção a diferentes temperaturas para as amostras (a) FAU-1 e (b) FAU-2.....166

Figura 4. Quantidade de sítios ácidos nas zeólitas FAU em função da temperatura de dessorção de piridina: (a) Brønsted e (b) Lewis.....167

Figura 5. DTP de amônia dos suportes zeolíticos empregados.....	168
Figura 6. RTP dos suportes zeolíticos (a) e seus precursores monometálicos de Pt (b), todos calcinados a 573 K.....	170
Figura 7. Conversão de decalina em função da temperatura a 5,0 MPa, H_2 /decalina = 260 (mol/mol), 17 h de reação e em dois níveis de velocidade espacial, $(F/W)_{\text{decalina}}$, (a) $3,8 \text{ h}^{-1}$ e (b) $1,8 \text{ h}^{-1}$	172
Figura 8. Conversão de decalina em função da velocidade espacial a 5,0 MPa, H_2 /decalina = 260 (mol/mol), 17 h de reação e em dois níveis de temperatura, (a) 553 K e (b) 523 K.....	173
Figura 9. Distribuição de produtos em função da conversão de decalina sobre catalisadores de Pt suportada em FAU-1, FAU-2 e BEA. (a) Contração de ciclo (CC), (b) Abertura de ciclo (AC) e (c) Craqueados (CR). Condições operacionais empregadas: 5,0 MPa, 503 – 583 K, $1,8 - 6,4 \text{ h}^{-1}$, H_2 /decalina = 260 (mol/mol) e tempo de reação de 17 h.....	174
Figura 10. Estruturas típicas e morfologia dos sistemas de canais das zeólitas empregadas. (a) plano [100] da BEA e (b) plano [111] da FAU ^[8]	177

CAPÍTULO VII: HIDROCONVERSÃO DE DECALINA EM CATALISADORES MONO E BIMETÁLICOS DE Pt OU Ir SUPORTADOS EM ZEÓLITA BEA NA PRESENÇA DE H₂S

Figura 1. Evolução da conversão e rendimento dos produtos com o teor de H ₂ S na hidroconversão de decalina sobre catalisador Pt(51,2 μmol/g)/BEA.....	184
Figura 2. Evolução da conversão e rendimento dos produtos com o teor de H ₂ S na hidroconversão de decalina sobre catalisador Ir(51,2 μmol/g)/BEA.....	184
Figura 3. Evolução da conversão e rendimento dos produtos com o teor de H ₂ S na hidroconversão de decalina sobre catalisador Pt ₆₇ Ir ₃₃ (50,4 μmol/g)/BEA.....	185

Figura 4. Conversão global e rendimentos de produtos da hidroconversão de decalina na presença de H₂S: (a) Pt/BEA (b) Ir/BEA e (c) Pt₆₇Ir₃₃/BEA. Condição operacional fixa: 5,0 MPa, 553 K, (F/W)_{decalina} = 1,8 h⁻¹ e razão molar H₂/decalina = 260.....186

Figura 5. Desativação por H₂S da função hydrogenante em catalisadores bifuncionais para hidroconversão de decalina.....189

ANEXO I: RESULTADOS DO PREPARO DE CATALISADORES BIFUNCIONAIS

Figura 1. Evolução do pH do meio após a zeólita BEA ser submetida a sete trocas amoniacaís sucessivas.....200

Figura 2. Cinética de troca iônica da NH₄-FAU-2 com Pt.....201

Figura 3. Eficiência de troca iônica de todos os catalisadores monometálicos preparados neste trabalho.....201

Figura 4. Efeito do pH na troca iônica competitiva das zeólitas amoniacaís com o amin complexo de Ir.....203

Figura 5. Efeito do grau de competição na troca iônica da NH₄-FAU-2 com amin complexo de Ir.....204

Figura 6. Efeito da fonte de Ir e do pH na troca iônica da NH₄-FAU-2.....204

ANEXO II: AVALIAÇÃO CATALÍTICA- REPRODUTIBILIDADE E TESTE EM BRANCO

Figura 1. Reprodutibilidade da unidade de avaliação catalítica: Catalisador Pt(25,7 $\mu\text{mol/g}$)/BEA, calcinado a 573 K e reduzido a 713 K. Reação: 5 MPa, 553 K, $(F/W)_{\text{decalina}} = 3,8 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{decalina} = 260 \text{ (mol/mol)}$. Legenda: (\square) Conversão, (\circ) Contração de ciclo (\diamond) Abertura de Ciclo e (x) Craqueados.....211

Figura 2. Hidroconversão de decalina em reator carregado com apenas carbeto de silício. Condição: 5 MPa, 583 K, $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260 \text{ (mol/mol)}$, $(F/W)_{\text{decalina}} \ll 3,8 \text{ h}^{-1}$212

Lista de Tabelas

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

Tabela 1. Número de cetano típico de alguns destilados médios na faixa do diesel^[10].....6

CAPÍTULO II: ESTADO DA ARTE E ESCOPO DA TESE

Tabela .1. Distribuição de hidrocarbonetos em correntes típicas da faixa do óleo diesel.....17

Tabela 2. Compostos-modelo e cargas reais utilizados nos estudos de abertura de ciclos.....18

Tabela 3. Taxas de isomerização e abertura de ciclo de decalina sobre Beta e Pt/Beta na presença de hidrogênio. Adaptado de Kubička e colaboradores^[54]36

Tabela 4. Conversão de tetralina e rendimentos na condição de máxima formação de produtos de abertura de ciclo para diferentes Pt/zeólitas. Adaptado de Arribas e colaboradores^[50]39

Tabela 5. Desempenho dos catalisadores 2 %p/p de Ru suportado em BEA, FAU e MCM-41 na hidroconversão de decalina. Adaptado de Kumar e colaboradores^[55]40

CAPÍTULO III: MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Tabela 1. Volumes de impregnação por massa dos diferentes suportes.....72

Tabela 2. Variáveis operacionais dos testes catalíticos: definição e limites utilizados.....86

Tabela 3. Identificação dos produtos de reação via catálise bifuncional.....91

CAPÍTULO IV: EFEITO DAS CONDIÇÕES DE ATIVAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS NA HIDROCONVERSÃO DE DECALINA

Tabela 1. Efeito da temperatura de calcinação e de redução sobre a dispersão metálica de Pd-Pt/FAU. Adaptado de Yoshimura e colaboradores^[7].....100

Tabela 2. Resultados de quimissorção de CO e H₂ para diferentes condições de ativação do precursor Pt(50,2 μmol/g)/FAU-2.....105

CAPÍTULO V: HIDROCONVERSÃO DE DECALINA EM CATALISADORES MONO E BIMETÁLICOS DE Pt, Ir OU RH SUPORTADOS EM ZEÓLITA BEA

Tabela 1. Acidez do suporte BEA e catalisadores bifuncionais previamente reduzidos: concentração total e força ácida (sítios fracos 450-600 K e sítios fortes 600-773 K).....128

Tabela 2. Dispersão metálica (D) de catalisadores monometálicos de Pt(x μmol/g) e Ir(x μmol/g)/BEA em função da carga metálica.....130

Tabela 3. Conteúdo de coque nos catalisadores gastos medido por ATG/OTP.....134

CAPÍTULO VI: HIDROCONVERSÃO DE DECALINA EM CATALISADORES DE PT SUPORTADA EM ZEÓLITAS FAU E BEA

Tabela 1. Caracterização dos suportes ácidos.....162

Tabela 2. Acidez dos suportes zeolíticos e catalisador Pt(51,2 µmol/g)/BEA.....169

Tabela 3. Temperatura (em K) do último pico de consumo de H₂ no RTP de catalisadores Pt/zeólita.....171

Tabela 4. Dispersão metálica (D) dos catalisadores de Pt suportada nas zeólitas FAU-1, FAU-2 e BEA.....172

ANEXO I: RESULTADOS DO PREPARO DE CATALISADORES BIFUNCIONAIS

Tabela 1. Valores de pH antes e após troca amoniacal da FAU-1 e FAU-2.....199

Tabela 2. Valores de pH no início e fim do procedimento de troca iônica dos catalisadores monometálicos.....202

Tabela 3. Resumo dos catalisadores monometálicos preparados.....206

Tabela 4. Eficiência de troca iônica obtida no preparo de catalisadores bimetálicos de Pt-Rh e nos respectivos monometálicos.....207

Tabela 5. Resumo dos catalisadores bimetálicos preparados no presente trabalho.....208

Lista de Abreviaturas e Siglas

LCO	Óleo Leve de Reciclo
FCC	Craqueamento Fluido-Catalítico
NC	Número de Cetano
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
HDT	Hidrotratamento
S	Enxofre
N	Nitrogênio
d	Massa específica (g/mL)
GLDD	Gasóleo Leve de Destilação Direta
GLCR	Gasóleo Leve de Coqueamento Retardado
MCH	Metil-cicloexano
FAU	Faujasita
BEA	Beta
MCP	Metil-ciclopentano
nHx	N-hexano
2MP	2-metil-pentano
3MP	3-metil-pentano
SAR	Relação molar sílica-alumina
MOR	Mordenita
DRX	Difração de raios-X
UFSCar	Universidade Federal de São Carlos
CENPES	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da PETROBRAS S.A.
ICP-OES	Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente
FRX	Fluorescência de Raios-X
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RTP	Redução à Temperatura Programada
IV	Infravermelho
DTP	Dessorção à temperatura programada
OTP	Oxidação à temperatura programada

TG	Termogravimetria
P	Pressão (MPa)
T	Temperatura (K)
$(F/W)_{\text{decalina}}$	Razão entre vazão mássica de decalina e massa de catalisador (h^{-1})
$\text{H}_2/\text{Decalina}$	Razão entre vazões molares de H_2 e decalina
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas
X_{decalina}	Conversão de decalina (%)
R_i	Rendimento de produto ou grupo de produtos (% mol)
P_i	Percentagem molar de produto ou grupo de produtos (% mol)
S_i	Seletividade de produto ou grupo de produtos (%)
CC	Produtos de contração de ciclo
AC	Produtos de abertura de ciclo
CR	Produtos de craqueamento
PS	Produtos com mais de dez átomos de carbono
EM	Espectrometria de massas
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
TCD	Sinal do detector de condutividade térmica por massa de catalisador (u.a./g)
TC	Temperatura de calcinação (K)
TR	Temperatura de redução (K)
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
D	Dispersão metálica medida por quimissorção de CO ou H_2 (%)
\bar{d}	Tamanho médio da partícula metálica

Sumário

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO.....	1
1. O MERCADO DOMÉSTICO DE ÓLEO DIESEL.....	2
2. PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO DO MOTOR A CICLO DIESEL E O NÚMERO DE CETANO.....	3
3. TECNOLOGIAS PARA MELHORIA DE QUALIDADE DO ÓLEO DIESEL.....	7
4. REFERÊNCIAS.....	13
CAPÍTULO II: ESTADO DA ARTE E ESCOPO DA TESE.....	15
1. COMPOSTOS-MODELO EMPREGADOS NA AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE ABERTURA DE CICLOS.....	16
2. CATALISADORES EMPREGADOS NA ABERTURA DE CICLOS.....	26
2.1. HIDROGENÓLISE EM SÍTIOS METÁLICOS.....	26
2.2. CRAQUEAMENTO EM SÓLIDOS ÁCIDOS.....	29
2.3. HIDROCONVERSÃO EM CATALISADORES BIFUNCIONAIS ÁCIDO-METAL...35	
3. HIDROCONVERSÃO DE DECALINAS EM CATALISADORES BIFUNCIONAIS.....	42
4. ENVENENAMENTO CATALÍTICO POR COMPOSTOS SULFURADOS.....	49
5. MOTIVAÇÃO.....	51
6. OBJETIVOS DA TESE.....	53
7. CONTEXTO DA TESE.....	54
8. ESTRUTURA DA TESE.....	55
9. REFERÊNCIAS.....	56

CAPÍTULO III: MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	64
1. PREPARO DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS.....	67
<i>1.1. SELEÇÃO DOS SUPORTES ÁCIDOS.....</i>	<i>67</i>
<i>1.2. DEPOSIÇÃO DOS METAIS NOS SUPORTES.....</i>	<i>68</i>
<i>1.2.1. TROCA AMONIACAL DOS SUPORTES ÁCIDOS.....</i>	<i>70</i>
<i>1.2.2. PREPARO DOS CATALISADORES MONOMETÁLICOS.....</i>	<i>71</i>
<i>1.2.3. PREPARO DOS CATALISADORES BIMETÁLICOS DE Pt-Ir e Pt-Rh SUPORTADOS EM ZEÓLITA BEA.....</i>	<i>73</i>
<i>1.3. ATIVAÇÃO DOS PRECURSORES BIFUNCIONAIS.....</i>	<i>73</i>
2. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES BIFUNCIONAIS..	76
<i>2.1. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL E ESTRUTURAL DOS SUPORTES.....</i>	<i>76</i>
<i>2.1.1. ANÁLISE TEXTURAL.....</i>	<i>76</i>
<i>2.1.2. ANÁLISE ESTRUTURAL.....</i>	<i>76</i>
<i>2.1.3. ANÁLISE ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX).....</i>	<i>77</i>
<i>2.1.4. DETERMINAÇÃO DE SAR DE REDE E TIPOS E TEORES DE Al POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) DE ²⁹Si E ²⁷Al NO ESTADO SÓLIDO.....</i>	<i>77</i>
<i>2.1.5. HIDROXILAS ESTRUTURAIS.....</i>	<i>78</i>
<i>2.2. REDUTIBILIDADE DOS PRECURSORES CATALÍTICOS BIFUNCIONAIS.....</i>	<i>79</i>
<i>2.3. DISPERSÃO METÁLICA.....</i>	<i>79</i>
<i>2.4. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ.....</i>	<i>80</i>
<i>2.4.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO IV DE PIRIDINA ADSORVIDA.....</i>	<i>81</i>
<i>2.4.2. DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP) DE AMÔNIA.....</i>	<i>82</i>
<i>2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET).....</i>	<i>83</i>
<i>2.6. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE COQUE EM CATALISADORES USADOS.....</i>	<i>83</i>
<i>2.7. AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....</i>	<i>84</i>
<i>2.7.1. UNIDADE DE AVALIAÇÃO CATALÍTICA E METODOLOGIA.....</i>	<i>84</i>
<i>2.7.2. IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS REACIONAIS.....</i>	<i>89</i>
3. REFERÊNCIAS.....	92

CAPÍTULO IV: EFEITO DAS CONDIÇÕES DE ATIVAÇÃO DOS PRECURSORES CATALÍTICOS NA HIDROCONVERSÃO DE DECALINA.....95

1. INTRODUÇÃO.....	96
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	101
2.1. EFEITO DA ATIVAÇÃO EM CATALISADORES À BASE DE Pt.....	101
2.1.1. PRECURSOR Pt(50,2 µmol/g)/FAU-2.....	101
2.1.2. PRECURSOR Pt(51,3 µmol/g)/FAU-1.....	111
2.1.3. PRECURSOR Pt(51,2 µmol/g)/BEA.....	113
2.2. EFEITO DA ATIVAÇÃO EM CATALISADORES À BASE DE Rh.....	114
2.2.1. PRECURSOR Rh(50,7 µmol/g)/FAU-1.....	114
2.2.2. PRECURSOR Rh(48,6 µmol/g)/FAU-2.....	116
2.2.3. PRECURSOR Rh(50,9 µmol/g)/BEA.....	117
3. CONSIDERAÇÕES.....	118
4. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	121
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122

CAPÍTULO V: HIDROCONVERSÃO DE DECALINA EM CATALISADORES MONO E BIMETÁLICOS DE Pt, Ir OU Rh SUPOSTADOS EM ZEÓLITA BEA..123

1. INTRODUÇÃO.....	124
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	126
2.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE E PRECURSORES CATALÍTICOS.....	126
2.2. HIDROCONVERSÃO DE DECALINA.....	130
2.2.1. CATALISADORES MONOMETÁLICOS DE Pt, Ir E Rh/BEA.....	130
2.2.1.1. ATIVIDADE INICIAL E ESTABILIDADE CATALÍTICA.....	130
2.2.1.2. DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS, ESQUEMA E MECANISMO REACIONAL.....	135
2.2.2. CATALISADORES BIMETÁLICOS DE Pt-Ir E Pt-Rh/BEA.....	148
2.2.2.1. CATALISADORES BIMETÁLICOS Pt_yIr_{100-y}(50,9 ± 0,5 µmol/g)/BEA.....	148
2.2.2.2. CATALISADORES BIMETÁLICOS Pt₅₀Rh₅₀(51,3 µmol/g)/BEA.....	151
3. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	155
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	157

CAPÍTULO VI: HIDROCONVERSÃO DE DECALINA EM CATALISADORES DE Pt SUPORTADA EM ZEÓLITAS FAU E BEA.....160

1. INTRODUÇÃO.....	161
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	162
2.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE E PRECURSORES CATALÍTICOS.....	162
2.1.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TEXTURAL DOS SUPORTES ÁCIDOS.....	162
2.1.2. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DOS SUPORTES E CATALISADORES BIFUNCIONAIS.....	165
2.1.2.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO IV DE PIRIDINA ADSORVIDA.....	165
2.1.2.2. DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DE AMÔNIA.....	168
2.1.3. REDUTIBILIDADE DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS.....	170
2.1.4. QUIMISSORÇÃO DE H₂.....	171
2.2. HIDROCONVERSÃO DE DECALINA.....	172
2.2.1. EFEITO DA ACIDEZ DO SUPORTE FAU NA ATIVIDADE E DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS.....	175
2.2.2. EFEITO DA ESTRUTURA DO SUPORTE E DISPERSÃO METÁLICA EM CATALISADORES DE Pt SUPORTADA NAS ZEÓLITAS BEA E FAU-1 NA ATIVIDADE E DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS.....	176
3. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	179
4. REFERÊNCIAS.....	180

CAPÍTULO VII: HIDROCONVERSÃO DE DECALINA EM CATALISADORES MONO E BIMETÁLICOS DE Pt OU Ir SUPORTADOS EM ZEÓLITA BEA NA PRESENÇA DE H₂S.....181

1. INTRODUÇÃO.....	182
2. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	183
3. CONCLUSÕES PARCIAIS.....	190
4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	191

CAPÍTULO VIII:CONCLUSÕES GERAIS E SUGESTÕES.....	193
---	------------

1. CONCLUSÕES GERAIS.....	194
----------------------------------	------------

2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	197
---	------------

ANEXO I: RESULTADOS DO PREPARO DE CATALISADORES BIFUNCIONAIS.....	198
--	------------

1. INCORPORAÇÃO DOS METAIS NOS SUPORTES.....	199
---	------------

<i>1.1. TROCA AMONIAL DOS SUPORTES ÁCIDOS.....</i>	<i>199</i>
--	------------

<i>1.2. PREPARO DE CATALISADORES MONOMETÁLICOS.....</i>	<i>200</i>
---	------------

<i>1.3. PREPARO DE CATALISADORES BIMETÁLICOS.....</i>	<i>207</i>
---	------------

2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	209
---	------------

ANEXO II: AVALIAÇÃO CATALÍTICA- REPRODUTIBILIDADE E TESTE EM BRANCO.....	210
---	------------

1. REPRODUTIBILIDADE E TESTE EM BRANCO.....	211
--	------------

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

1. O MERCADO DOMÉSTICO DE ÓLEO DIESEL

A maior eficiência energética do motor de combustão interna por compressão (ciclo Diesel) quando comparado ao de combustão por centelhamento (ciclo Otto) tem impulsionado a crescente utilização mundial do óleo diesel como combustível automotivo, principalmente nos países europeus. No Brasil, em função do transporte de cargas ser pautado no modelo rodoviário, a demanda de óleo diesel, em torno de 38 a 45 % volume do petróleo processado, é superior à de gasolina, 15 % volume em média^[1].

De acordo com as estimativas apresentadas no Plano de Negócios da Petrobras S. A. para o período 2010-2014^[2], Figura 1, projeta-se para os próximos anos um maior crescimento para a demanda de óleo diesel no país, acompanhando o ritmo de crescimento da economia. Este quadro tem impulsionado investimentos em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias de refino que maximizem a produção deste derivado de petróleo, como forma de equilibrar o balanço entre oferta-demanda, diminuindo assim as suas importações. Nesse sentido, a estratégia que deve ser adotada para se adicionar valor ao óleo doméstico inclui um conjunto de ações e investimentos focados em conversão de frações mais pesadas de petróleo em destilados médios, aumento da qualidade de combustíveis e aumento de capacidade de refino.

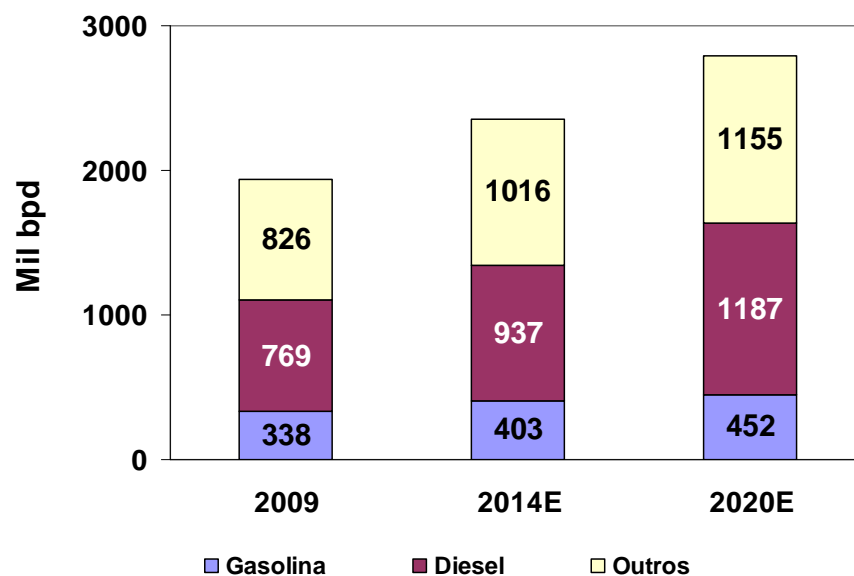


Figura 1. Panorama atual e futuro (E) para o mercado doméstico de derivados de petróleo. Legenda: Outros – óleo combustível, gás natural, querosene. Adaptado do Plano de Negócios PETROBRAS S.A. 2010-2014 ^[2].

2. PRINCÍPIOS DE FUNCIONAMENTO DO MOTOR A CICLO DIESEL E O NÚMERO DE CETANO

O motor a óleo diesel foi desenvolvido por Rudolf Diesel (1858-1913) nos anos de 1890. Diferentemente do motor a ciclo Otto, onde a mistura ar-gasolina tem sua ignição acionada por centelhamento, a elevada razão de compressão proporcionada pelo ciclo Diesel é responsável pelo aumento da temperatura e pressão no interior dos cilindros, sendo esta condição suficiente para causar a ignição espontânea do combustível quando injetado como um aerossol dentro dos cilindros^[3]. Na Figura 2 (a) são ilustradas as etapas envolvidas no funcionamento do motor a diesel de quatro tempos e em (b), os processos envolvidos na ignição espontânea do combustível.

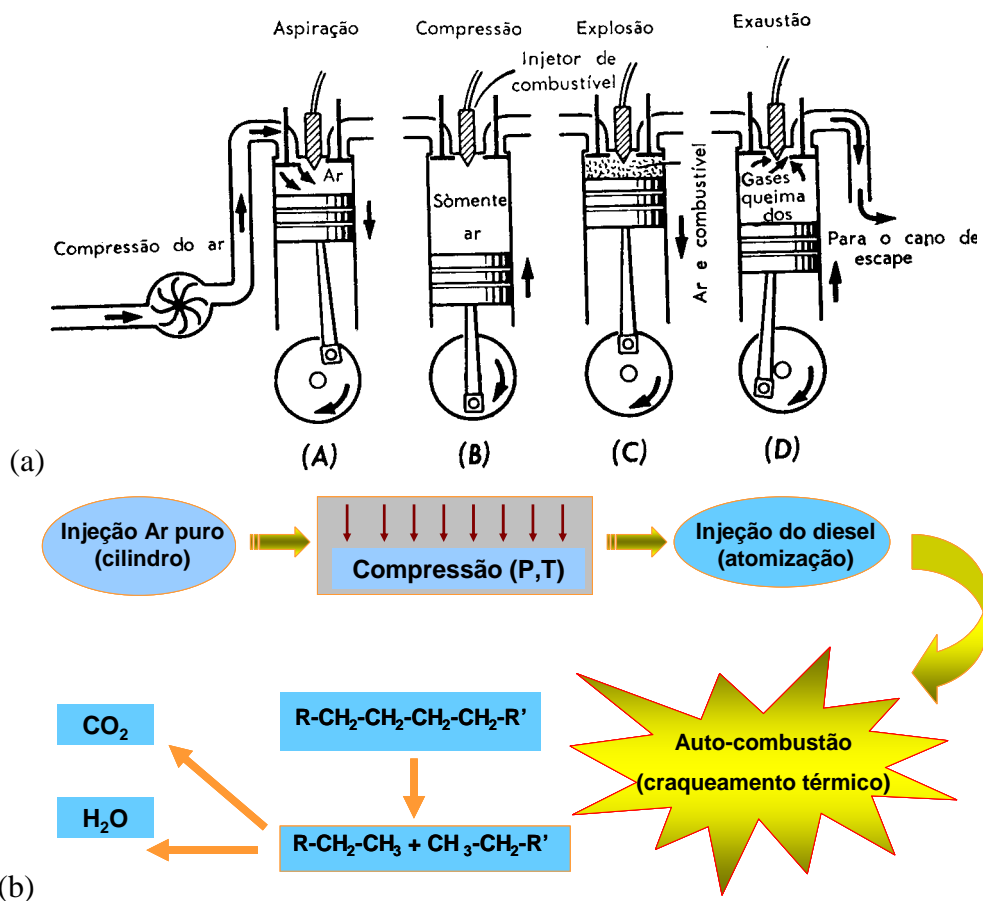


Figura 2. Motor a ciclo Diesel em quatro tempos (a) e o processo de ignição espontânea do óleo diesel (b). Adaptado de Farah^[1].

Quanto à faixa de destilação, o óleo diesel pode ser definido como uma complexa mistura de hidrocarbonetos, alcanos (parafinas), cicloalcanos (naftênicos) e aromáticos, entrando em ebulição na faixa de 493 a 633 K, segundo especificação vigente.

Numa refinaria, correntes oriundas de diferentes processos podem compor a produção deste combustível, como por exemplo, frações de destilados médios provenientes da destilação atmosférica do petróleo, óleo leve de reciclo (LCO) do craqueamento fluido-catalítico (FCC) e destilados médios do processo de coqueamento retardado (craqueamento térmico). Entretanto, a incorporação direta de correntes instáveis de craqueamento térmico e catalítico afeta adversamente a qualidade final do óleo diesel resultante, devido principalmente à elevada densidade, teor de aromáticos e baixo poder de autoignição do LCO, enquanto que o gasóleo de coqueamento possui altos conteúdos de enxofre, nitrogênio e olefinas responsáveis pela formação de depósitos e goma^[4].

O número de cetano (NC) é uma importante propriedade que quantifica indiretamente a qualidade de autoignição do óleo diesel. Quanto maior o seu valor, menor o tempo decorrido entre o início da injeção de combustível na câmara do pistão e o início da queima propriamente dita, o chamado “atraso de autoignição”. Maior “atraso de autoignição” corresponde em termos operacionais em um acúmulo de combustível na câmara sem queima. Neste caso, quando a combustão se inicia, taxas de aquecimento incontroláveis proporcionam picos e elevações de pressão, o que gera forte ruído no motor, desgaste mecânico das partes móveis e redução na eficiência energética da máquina. Desta forma, a utilização de óleo diesel com reduzido número de cetano tem sido associada a maiores consumos de combustível e maiores quantidades de poluentes emitidos (particulados, hidrocarbonetos não queimados, CO e NO_x)^{[5], [6]}.

O número de cetano é determinado a partir de um teste padronizado em motor (ASTM D-613) empregando misturas de n-hexadecano (padrão de alta qualidade com NC de 100) e alfa-metil-naftaleno (com NC de 0). Em termos práticos, são obtidos semelhantes atrasos de ignição para o produto e duas misturas de referência de qualidades superior e inferior ao mesmo a partir da variação da razão de compressão do motor-teste. Como a razão de compressão requerida pelo produto a ser testado é intermediária às das misturas, o valor de NC pode ser então interpolado. Desta forma, o NC de um produto pode ser definido como a porcentagem volumétrica de n-hexadecano em mistura com alfa-metil-naftaleno que produz um combustível de qualidade de ignição similar a da amostra em motor apropriado.

Como forma de se reduzirem os custos de análises, podem ser utilizadas correlações empíricas baseadas em propriedades físicas do produto. Uma alternativa muito empregada é o índice de cetano (ASTM D-4737), calculado a partir da densidade e de alguns pontos nobres da destilação ASTM D-86 do diesel, e que apresenta boa concordância com os dados de NC^{[1], [7]}.

A Figura 3 apresenta valores de número de cetano para diferentes famílias de hidrocarbonetos em função do número de átomos de carbono presentes na molécula. Com base neste gráfico, a seguinte interpretação química pode ser concluída para esta propriedade: valores elevados de cetano estão associados à facilidade de quebra de ligações C-C da cadeia das moléculas no processo de combustão, que por sua vez, é favorecida pelo maior número de átomos de carbono em uma mesma família de compostos (avaliação horizontal do gráfico) e pela maior linearidade da cadeia para o mesmo número de átomos de carbono (avaliação vertical).

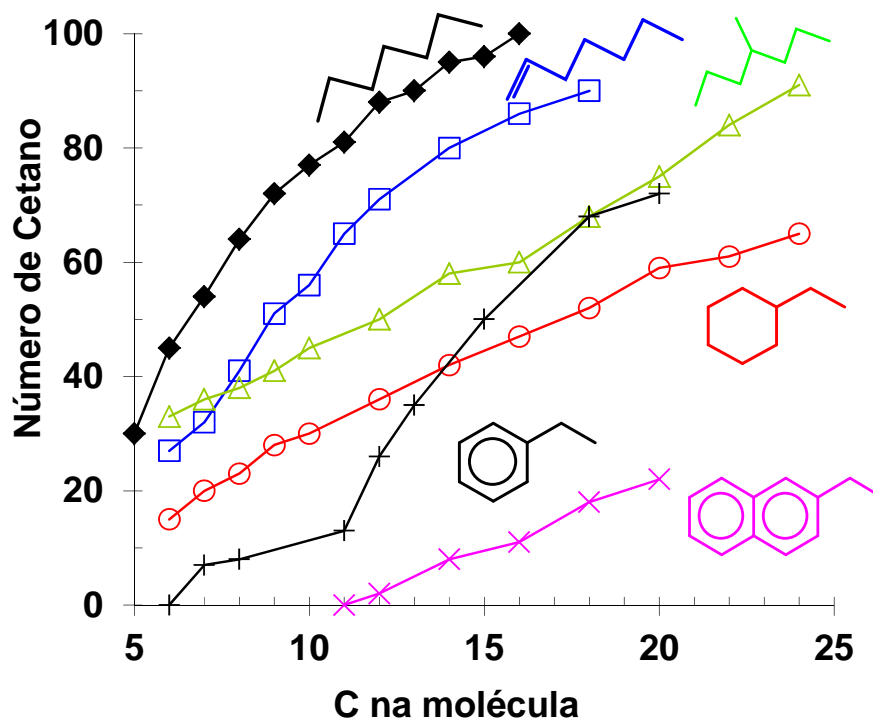


Figura 3. Número de cetano de algumas famílias de hidrocarbonetos em função do tamanho da cadeia carbônica. Adaptado de Suchanek^[8] e Santana e colaboradores^[9].

Desta forma, dada a complexidade química das frações provenientes do petróleo, o valor do número de cetano dependerá, entre outros fatores, do tipo de petróleo e sua composição química (parafínica, naftênica e aromática), da natureza do processo (térmico ou catalítico) que originou a corrente da refinaria e de sua faixa de destilação. Na Tabela 1 estão resumidas faixas típicas de número de cetano de algumas correntes de refinaria. A elevada aromaticidade do LCO (60 a 80% em massa de aromáticos totais), grande parte desta consistindo de poliaromáticos (dois ou mais anéis aromáticos condensados), é responsável pela sua baixa qualidade de autoignição.

Tabela 1. Número de cetano típico de alguns destilados médios na faixa do diesel^[10].

Origem	Número de Cetano
Destilação direta	40 – 50
Coqueamento retardado (térmico)	30 – 50
Craqueamento catalítico (LCO)	0 – 25

A faixa de cetano recomendada para motores a diesel situa-se entre 40 a 60. Embora valores inferiores desta propriedade resultem em funcionamento insatisfatório do motor, não se verificam ganhos significativos com a elevação exagerada deste número, pelo menos para a tecnologia atual de motores a compressão^[11].

3. TECNOLOGIAS PARA MELHORIA DE QUALIDADE DO ÓLEO DIESEL

Reduções nos níveis de contaminantes (enxofre e nitrogênio) e de compostos poli-aromáticos em destilados médios, principalmente no óleo diesel, têm sido gradualmente requeridas como forma de se minimizar os impactos ambientais causados pelas emissões de particulados e de gases de exaustão em motores automotivos. No caso do enxofre orgânico, durante a combustão, este é convertido em SO_x , importante agente responsável pelos processos de acidificação e corrosão do meio ambiente. Adicionalmente, baixos teores de enxofre são requeridos para o funcionamento satisfatório dos catalisadores automotivos, responsáveis pela conversão do NO_x formado.

Em relação ao óleo diesel, além do teor de enxofre, número de cetano, densidade (ou massa específica) e curva de destilação são propriedades importantes, pois afetam o desempenho de motores e, conseqüentemente, suas emissões. Na Figura 4 é apresentada a evolução das especificações do óleo diesel no Brasil em relação ao teor de enxofre, massa específica, número de cetano e teor de poliaromáticos.

Atualmente, a legislação na União Européia especifica para este combustível um teor máximo de 10 mg/kg para o enxofre, teores de hidrocarbonetos poliaromáticos inferiores a 8 % massa, massa específica máxima a 288 K de 845 kg/m³ e número de cetano mínimo de 51^{[12],[13]}.

No Brasil, a especificação em vigor mais restritiva para o óleo diesel em regiões metropolitanas contempla número de cetano de no mínimo 46, com teor de enxofre máximo de 50 mg/kg e massa específica a 293 K máxima de 850 kg/m³, o denominado diesel comercial S50. Entretanto, em alguns municípios ainda são comercializadas as versões S500 (S < 500 mg/kg, NC > 42 e massa específica a 293 K < 865 kg/m³) e S1800 (S < 1800 mg/kg, NC > 42 e massa específica a 293 K < 880 kg/m³), este último tendo sua comercialização descontinuada em 1º de janeiro de 2014. Em outubro de 2009, foi divulgada pela ANP a resolução nº 32 com a especificação do chamado diesel S10: teor de enxofre máximo de 10 mg/kg, cetano mínimo de 48, massa específica máxima a 293 K de 850 kg/m³ e, pela primeira vez, teor máximo de hidrocarbonetos poliaromáticos de 11,0 %p/p. O óleo diesel S10 estará disponível para comercialização a partir de 1º de janeiro de 2013 em postos de revenda segundo plano de abastecimento definido pela ANP^[14]. Nesse sentido, observa-se uma evolução gradativa das especificações nacionais para o cenário europeu, com alguns anos de

defasagem, o que naturalmente demandará grandes investimentos no refino nacional para o alcance destes padrões internacionais de qualidade.

O processo de hidrotratamento (HDT) se destaca como alternativa extensivamente empregada na melhoria de qualidade a partir da redução severa de enxofre, nitrogênio e de compostos (poli)aromáticos de frações de petróleo na faixa de destilação do óleo diesel. No caso específico do número de cetano, outra opção comumente adotada é a utilização de aditivos melhoradores, que por apresentarem custo elevado, reduzem a margem de lucro do refinador.

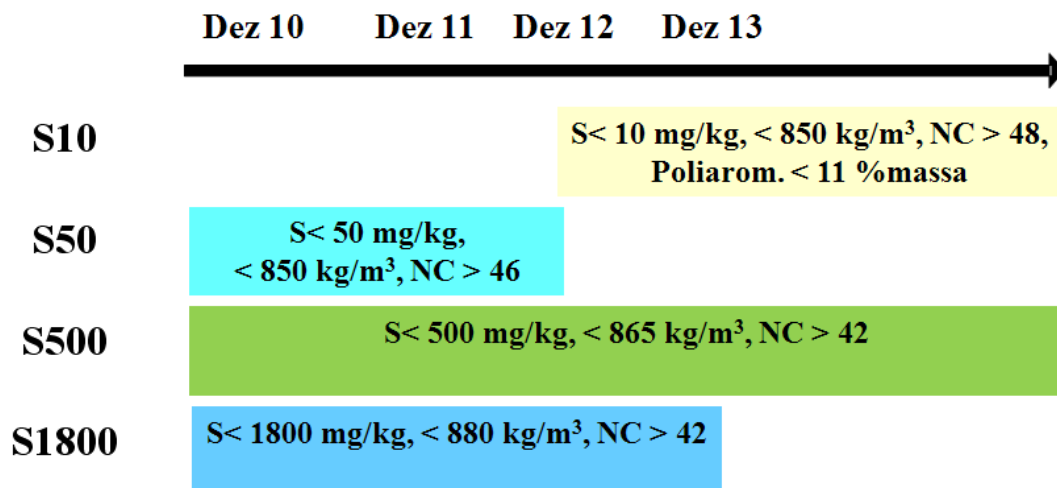


Figura 4. Evolução da qualidade do diesel no Brasil (regiões metropolitanas)^[14].

O HDT consiste em um processo catalítico heterogêneo na presença de hidrogênio onde os compostos sulfurados e nitrogenados são convertidos a H₂S e NH₃ e nos correspondentes hidrocarbonetos (hidrodessulfurização e hidrodesnitrogenação, respectivamente). Em adição, os compostos (poli)aromáticos podem ser saturados a naftênicos (cicloalcanos), processo conhecido como hidrodesaromatização ou saturação de aromáticos^{[4], [15]}.

Como resultado destas reações, o hidrotratamento é responsável por reduções na densidade, nos teores de enxofre e nitrogênio, bem como no aumento do poder de autoignição do produto resultante. Entretanto, como pode ser observado esquematicamente na Figura 5, e também corroborando a Figura 3, o aumento do número de cetano obtido pela saturação total dos (poli)aromáticos presentes está limitado pela obtenção de (poli)cicloalcanos cujo poder de ignição é menor que os compostos alquil-monocicloalcanos e

alcanos, ramificados ou não, de mesmo número de átomos de carbono. Adicionalmente, a maior densidade apresentada pelos (poli)cicloalcanos resultaria em menores ganhos de volume (volume específico) por parte dos refinadores quando comparados com uma composição que seria constituída por alcanos correspondentes. Outra limitação relatada por Nylén⁰ é a possibilidade de reversão dos cicloalcanos a aromáticos sob as condições oxidantes do cilindro do motor, comprometendo assim a qualidade final do combustível.

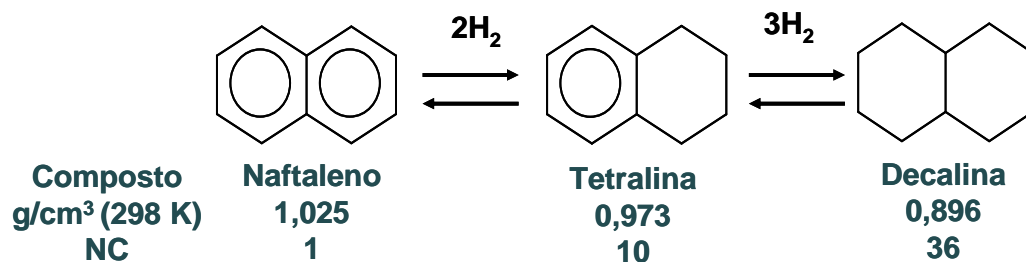


Figura 5. Ganhos de massa específica a 298 K e número de cetano associados ao processo de saturação de compostos aromáticos presentes em correntes na faixa do diesel. Adaptado de Corma e colaboradores^[16].

As reações de saturação de aromáticos têm sido extensivamente estudadas a partir de compostos-modelo (monoaromáticos e poliaromáticos), onde são abordados os aspectos cinéticos e termodinâmicos, com detalhamento das etapas de reação, bem como as velocidades cinéticas relativas entre elas e o conhecimento da etapa cinética determinante. O estudo dos sistemas-modelo serve de subsídio para a compreensão dos mecanismos envolvidos no processamento de cargas industriais reais representativas de destilados médios. Inúmeros trabalhos descrevem o papel das espécies ativas de catalisadores usados industrialmente (sulfetos metálicos mistos dos grupos VIB e VIIIA ou metais nobres suportados) e sua tolerância ao enxofre e nitrogênio comumente presentes em cargas reais. A modelagem cinética tem sido desenvolvida tanto para compostos-modelo representativos como para cargas industriais reais, levando-se em conta, além dos aspectos cinéticos, o equilíbrio da reação de saturação de aromáticos^{[17], [18]}.

Monteiro e colaboradores^[4], em estudos de saturação de aromáticos realizados com carga real contendo gasóleo de destilação atmosférica e frações instáveis como LCO e gasóleo de coqueamento, demonstraram que, em condições extremamente severas, em dois estágios de hidrogenação, podem ser obtidos ganhos de número de cetano em até 16 pontos, mediante conversão de aromáticos totais de aproximadamente 96 %p/p.

Maiores ganhos estão limitados pela barreira termodinâmica das reações de saturação de aromáticos, uma vez que, devido à elevada exotermicidade, o aumento da temperatura favorece as reações de desidrogenação de cicloalcanos. Nesse sentido, a pressão constante, existe uma faixa de temperatura ótima que favorece o regime cinético (aumento da constante cinética) e minimiza a reversibilidade da reação, como pode ser observado na Figura 6. Pelo princípio de Le Chatelier, o deslocamento do equilíbrio para a saturação de aromáticos pode ser alcançado pela elevação da pressão parcial de hidrogênio.

Desta forma, fica evidente a necessidade de severidade operacional elevada (altas pressões parciais de hidrogênio) para obtenção de elevadas conversões de aromáticos, de forma a favorecer tanto a cinética quanto o equilíbrio da reação de hidrodessaromatização.

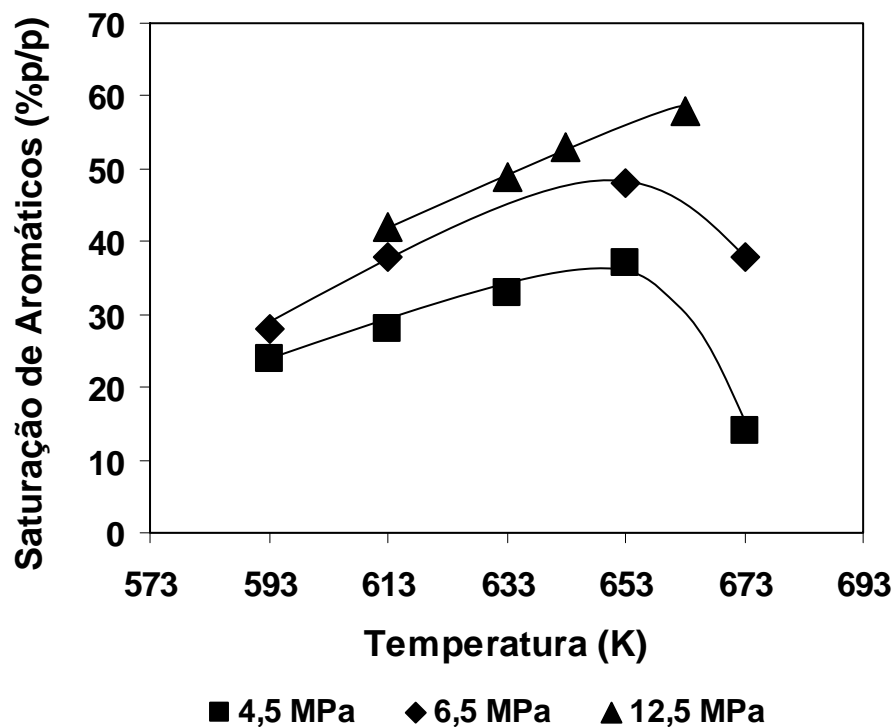


Figura 6. Saturação de aromáticos de gasóleo pesado de petróleo Middle East em função da temperatura para diferentes pressões. Adaptado de Cooper e colaboradores^[17].

Outra alternativa tecnológica que vem se destacando é a chamada hidroconversão catalítica de compostos cíclicos^{[19], [20], [21]}. Nesse processo geralmente se observam clivagens múltiplas de ambas as ligações C-C: endocíclicas (ligações internas ao anel naftênico) e exocíclicas (externas ao anel, ou seja, resultando em desalquilações).

Na chamada abertura não seletiva de um alcano dicíclico como, por exemplo, a decalina, a cisão endocíclica do primeiro anel resulta em uma ligação C-C externa ao ciclo (grupo butílico) que pode então ser craqueada, gerando produtos com massa molecular menor que o do composto original (Figura 7 em vermelho). Este extensivo craqueamento das cadeias laterais é responsável pela redução do rendimento em destilados médios.

Por outro lado, no craqueamento preferencial das ligações C-C endocíclicas, também denominado de abertura seletiva de ciclo naftênico, obtém-se ganhos expressivos no número de cetano com manutenção do rendimento em destilados médios, uma vez que o número de estruturas cíclicas é reduzido sem alteração significativa do número de átomos de carbono da molécula resultante, como pode ser observado na Figura 7 em azul.

Partindo-se de uma corrente poliaromática, representada na Figura 7 pelo naftaleno, ganhos adicionais de cetano e densidade podem ser obtidos pelo acoplamento das reações de hidrogenação de aromáticos e abertura seletiva de ciclo. A rigor, dependendo do nível de hidrogenação empregado na primeira etapa, duas opções de abertura de ciclos podem ser consideradas: a partir da tetralina, composto parcialmente hidrogenado, ou da decalina. A segunda estratégia, apesar de proporcionar maior consumo de H₂, resultaria em maximização da qualidade do produto final.

Fica patente que a abertura de pelo menos um ciclo naftênico, sem perda adicional do número de átomos de carbono resultante de craqueamento secundário (desalquilação), é uma rota potencial para obtenção de ganhos expressivos em redução de densidade e aumento do número de cetano.

O LCO, com rendimentos no craqueamento fluido-catalítico entre 10 e 30 % massa, apesar de já ajustado à faixa de destilação do diesel, apresenta elevados teores de heteroátomos contaminantes (enxofre e nitrogênio) e de (poli)aromáticos, estes últimos responsáveis pelo seu baixo número de cetano (< 19), sendo comumente degradado a óleo combustível ou adicionado em pequenas proporções às cargas de HDT. Esta última opção é feita à custa de maior severidade operacional e consumo de hidrogênio no processo. Incorporações futuras desta corrente na composição do óleo diesel poderão ser limitadas na medida em que as especificações deste produto tornam-se cada vez mais restritivas em termos de densidade e número de cetano. Em contrapartida, a sua adição como diluente de óleo combustível é uma opção cada vez mais desvalorizada frente ao cenário de decréscimo acentuado da demanda por tal derivado^[4].

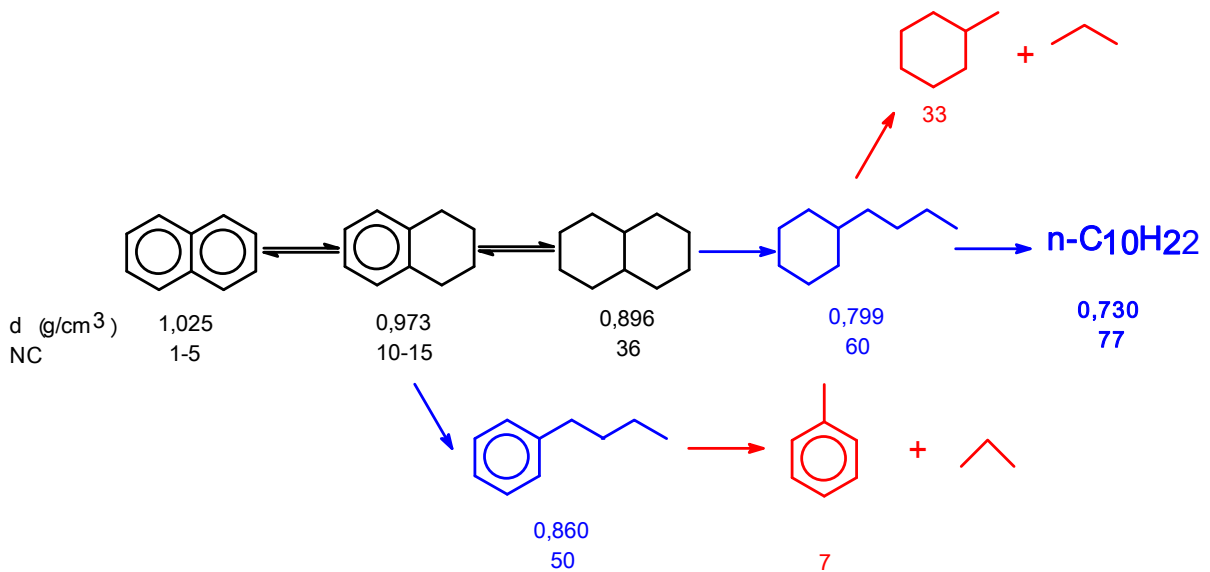


Figura 7. Tipos de abertura de ciclo de decalina e correspondentes números de cetano (NC) e massa específica a 298 K (d) dos compostos resultantes. Em preto: rota de hidrogenação de aromáticos, em azul: abertura seletiva de ciclos, em vermelho: desalquilação. Adaptado de Santana e colaboradores^[9] e Arribas e colaboradores^[21].

Possuindo opções de disposição e utilização limitadas no futuro, refinadores deverão considerar investimentos em tecnologias para sua incorporação como combustível de elevado valor agregado, com qualidade necessária ao mercado futuro crescente de óleo diesel^[10].

Para responder ao aumento de demanda em óleo diesel e promover a agregação de qualidade e valor à corrente LCO, a combinação de hidrogenação profunda dos compostos sulfurados, nitrogenados e aromáticos seguida por abertura seletiva dos anéis naftênicos vem sendo relatada como uma opção tecnológica interessante^{[9], [19], [20]}.

Nesse sentido, o presente trabalho tem como motivação e justificativa o desenvolvimento de catalisadores e processo de hidrorrefino com ênfase na melhoria da qualidade de óleo diesel: o aumento do número de cetano via reação de abertura seletiva de ciclo de compostos naftênicos representativos da faixa de destilação desta fração de petróleo.

4. REFERÊNCIAS

- [1] M. A. Farah, Apostila “Derivados de Petróleo”, Curso de Engenharia de Processamento, Universidade Petrobras, 2003.
- [2] PETROBRAS S.A. Plano de Negócios 2010-2014. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/ri/Download.aspx>. Acesso em 11 de Maio de 2011.
- [3] U. Nylén, *D. Sc Thesis*, KTH – *The Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Stockholm, Sweden*, 2005.
- [4] C. A. A. Monteiro, B. D. R. Alt, L. C. Gomes, B. S. Dias, D. A. S. Belato, R. M. C. F. Silva, *Modeling of hydrotreating process to produce high quality diesel oil*, 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, CD version, 2005.
- [5] D. Karonis, E. Lois, S. Stournas, F. Zannikos, *Energ. Fuel* 12 (1998) 230.
- [6] M. C. H. Lim, G. A. Ayoko, L. Morawska, Z. D. Ristovski, E. R. Jayaratne, *Fuel* 86 (2007) 1831.
- [7] K. Owen, T. Coley. *Automotive Fuels Reference Book*, 2nd ed., Society of Automotive Engineers, Inc., Warrendale, 1995.
- [8] A. Suchaneck. 1990 NPRA Annual Meeting, San Antonio, paper AM-90-21.
- [9] R. C. Santana, P. T. Do, M. Santikunaporn, W. E. Alvarez, J. D. Taylor, E. L. Sughrue, D. E. Resasco, *Fuel* 85 (2006) 643.
- [10] J. A. Moulijn, M. Makkee, A. van Diepen, *Chemical Process Technology*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2001.
- [11] Petrobras. Distribuidora S.A., Características do óleo diesel e qualidade de ignição. Disponível em: <http://www.br.com.br/portalbr/calandra.nsf>. Acesso em 01 de Abril de 2011.
- [12] Hydrocarbon Publishing Company, *Advanced Hydrotreating and Hydrocracking Technologies to Produce Ultra-Clean Diesel Fuel (Books 1 and 2)*. Hydrocarbon Publishing Company. Southeastern, U.S.A, 2004.

[13] *Directive 2009/30/EC of the European Parliament*. Disponível em http://europa.eu/legislation_summaries/internal_market/single_market_for_goods/motor_vehicles/interactions_industry_policies/128077_en.htm. Acesso em 01 de Abril de 2011.

[14] ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Superintendência de Planejamento e Pesquisa. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. Acesso em 21 de dezembro de 2010.

[15] S. K. Bej, *Fuel Process. Technol.* 85 (2003) 1503.

[16] A. Corma, V. González-Alfaro, A. V.Orchillés, *J. Catal.* 200 (2001) 34.

[17] B. H.Cooper, B. B. L. Donnis, *Appl. Catal. A* 137 (1996) 203.

[18] E. R. Dausacker, Dissertação de M.Sc., Programa de Engenharia Química, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2001.

[19] G. B. Mc Vicker, M. Daage, M. S. Touvelle, C. W. Hudson, D. P. Klein, W. C. Baird Jr., B. R. Cook, J. G. Chen, S. Hantzer, D. E. W. Vaughan, E. S. Ellis, O. C. Feeley, *J. Catal.* 210 (2002) 137.

[20] P. T. Do, W. E. Alvarez, D. E. Resasco, *J. Catal.* 238 (2006) 477.

[21] M. A. Arribas, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, A. Martinez, *Appl. Catal. A* 273 (2004) 277.

**CAPÍTULO II:
ESTADO DA ARTE
E ESCOPO DA TESE**

A seguir será apresentada uma revisão bibliográfica referente ao processo de melhoria de cetano a partir das reações de abertura de ciclos naftênicos. Serão abordadas as metodologias de avaliação cinética e catalítica a partir de compostos-modelo e cargas reais na faixa de destilação do óleo diesel, bem como os principais sistemas catalíticos empregados, de forma a pontuar as principais dificuldades e desafios no desenvolvimento desta tecnologia. Ao final do capítulo serão apresentados as motivações, objetivos, contexto e estrutura da tese de Doutorado.

1. COMPOSTOS-MODELO EMPREGADOS NA AVALIAÇÃO CATALÍTICA DE ABERTURA DE CICLOS

Conforme discutido no Capítulo I, a fração diesel é composta por uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos (alcanos lineares ou ramificados), naftênicos (cicloalcanos) e aromáticos cuja distribuição depende de fatores como tipo de petróleo, processo de origem e faixa de destilação.

Em relação aos aromáticos, compostos mais refratários ao processo de autoignição em motores a óleo diesel, por exemplo, gasóleos de destilação atmosférica e de coqueamento retardado podem conter de 30 a 40 %p/p, enquanto que o LCO, de 60 a 80 %p/p, dos quais mais da metade podem ser poliaromáticos (dois ou mais anéis aromáticos condensados). A Tabela 1 apresenta uma distribuição típica de compostos presentes no LCO e gasóleos leves de destilação direta (GLDD) e de coqueamento retardado (GLCR), todas determinadas pelo método de espectroscopia de massas^[1].

Em última instância, o objetivo da pesquisa e desenvolvimento de um determinado sistema catalítico consiste em permitir que a reação catalisada pelo mesmo se desenvolva com excelente rendimento e seletividade para o produto de interesse, estabilidade e resistência a venenos em condições experimentais similares às da atividade industrial. Entretanto, uma carga real pode envolver diferentes compostos, como no caso dos gasóleos de petróleo, que interagem simultaneamente com o catalisador. Neste caso, a escolha de um composto-modelo apropriado é um recurso extensivamente utilizado para se avaliar a reatividade do catalisador para cada classe de compostos presentes, fornecendo subsídios para o entendimento do fenômeno catalítico e da função do catalisador no processo industrial. Adicionalmente, as reações-modelo podem ser empregadas em situações onde o mecanismo

reacional é constituído por várias reações em série/paralelo e/ou quando diferentes sítios ativos participam da transformação, permitindo assim a avaliação conveniente de determinada etapa e/ou sítio presente ^[2].


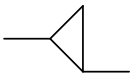


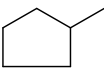
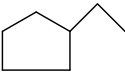

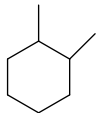
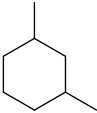
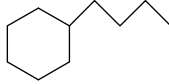
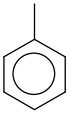
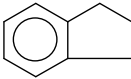
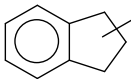
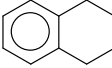
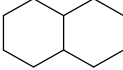

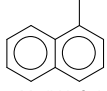
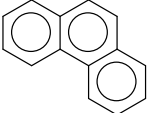
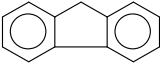
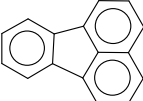
Tabela .1. Distribuição de hidrocarbonetos em correntes típicas da faixa do óleo diesel.

Compostos (%p/p)	LCO	GLCR	GLDD
Parafinas lineares	3,3	17,8	20,8
Mononaftênicos	2,5	17,4	19,3
Dinaftênicos	1,1	12,3	16,0
Trinaftênicos	2,5	7,8	7,8
Tetranaftênicos	1,4	0,0	0,8
Monoaromáticos	12,1	13,9	12,6
Diaromáticos	68,4	17,0	17,1
Triaromáticos	2,3	6,1	2,7
Tetraromáticos	0,0	0,0	0,6

Na avaliação da atividade e seletividade das reações de abertura de anéis para melhoria de número de cetano em óleo diesel, são apresentados na literatura trabalhos e patentes envolvendo diferentes moléculas-modelo e até mesmo cargas reais de refinarias. Um resumo contendo alguns destes estudos pode ser visualizado na Tabela 2.

Embora não sejam representativos da faixa de destilação do óleo diesel, ciclopropano, alquil-ciclobutanos e alquil-ciclopentanos foram utilizados como moléculas-sonda para caracterização de catalisadores metálicos suportados. No caso do ciclopropano, duas reações foram verificadas: clivagem a propano e hidrogenólise produzindo metano e etano. A atividade relativa entre as duas rotas foi muito sensível à estrutura de catalisadores contendo Ir^[9].

Tabela 2. Compostos-modelo e cargas reais utilizados nos estudos de abertura de ciclos.

Molécula/ Temperatura normal de ebulição ^[3]		Referências
 Ciclopropano (240,30 K)	 1,2-Dimetil-Ciclopropano (n.d.)	[4] a [11]
 Ciclobutano (285,64 K)		[11], [12]
 Ciclopentano (322,38 K)	 Metil-Ciclopentano (344,98 K)	[13] a [25], [121] e [122]
 Etil-Ciclopentano (376,59 K)		
 Cicloexano (353,93 K)	 1,2-Dimetil-Cicloexano (n.d.)	[18], [25] a [44] e [120] a [122]
 1,3-Dimetil-Cicloexano (n.d.)	 N-Butil-Cicloexano (n.d.)	
 Tolueno (383,79 K)		
 Indano (451,00 K)	 Metil-Indanos (463,80 K*)	[65], [97] e [98]
 Tetralina (480,75 K)		[45], [50], [56], [60] a [81]
 Decalina (468,92 K**/460,42 K***)		[45] a [60]
 Naftaleno (491,16 K)	 1-Metil-Naftaleno (517,84 K)	[49], [50], [82] a [96], [116] e [119]
 Fenantreno (611,55 K)		[99] e [100]
 Fluoreno (n.d.)	 Fluoranteno (n.d.)	[101] e [102]
Carga real: LCO ou misturas com GLDD e GLCR, hidrotratados ou não, destilados de cru sintético		[45], [65], [82], [93], [103] a [105]

*1-metil-indano / **cis-decalina / *** trans-decalina / (n.d.) – não disponível

O estudo comparativo da hidrogenólise de alquil-monociclos contendo cinco (metil-ciclopentano) e seis (metil-cicloexano) átomos de carbono em catalisadores metálicos (Ni, Pt, Ir, Rh e Ru) suportados em alumina (Al_2O_3) evidenciou a necessidade de adição de função ácida para favorecimento da etapa de isomerização que conduz à obtenção de anéis de cinco átomos, mais reativos para a reação de abertura de ciclo. Por apresentarem estruturas mais simples, um reduzido número de compostos é obtido via hidroconversão, seja em catalisadores metálicos ou em sistemas bifuncionais ácido-metálico. Lecarpentier e colaboradores^[28] mostraram que, além dos produtos craqueados, isto é, com menos átomos de carbono que o metil-cicloexano (MCH), dois tipos de abertura de ciclo podem ser verificados: via abertura direta (hidrogenólise da ligação C-C do ciclo pela função metálica) ou abertura indireta, uma vez que primeiramente o MCH é isomerizado a alquil-ciclopentano no sítio ácido do catalisador, seguido pela hidrogenólise da ligação C-C endocíclica deste intermediário. Os principais produtos obtidos podem ser visualizados na Figura 1.

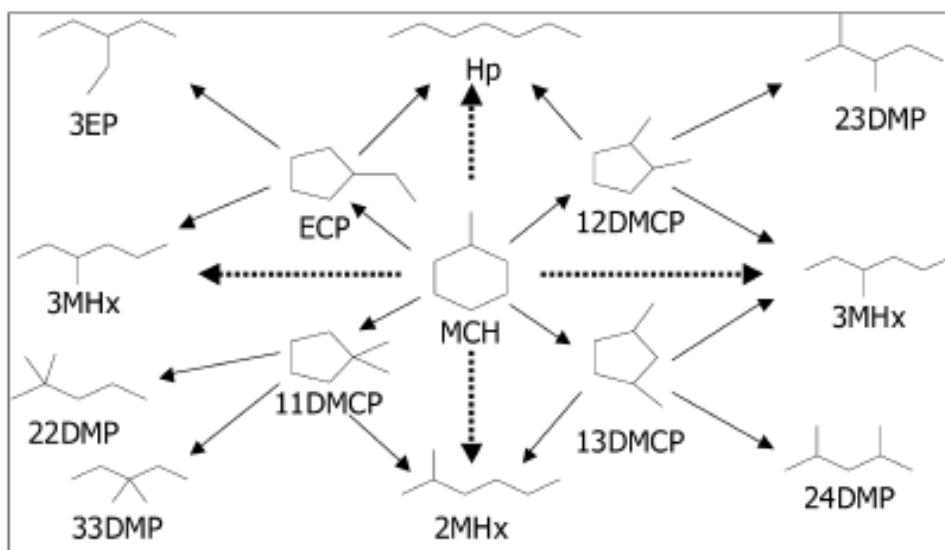


Figura 1. Hidroconversão de MCH em catalisadores de Ir/ WO_3 / ZrO_2 - SiO_2 . Seta cheia: abertura de ciclo indireta (sítio ácido), Seta pontilhada: abertura de ciclo direta (sítio metálico). HP – produtos pesados. Adaptado de Lecarpentier e colaboradores^[28].

Recentemente, compostos mais complexos contendo, por exemplo, dois ciclos condensados, como indano, decalina, tetralina e naftaleno, têm sido utilizados como estratégia de se modelar de forma mais representativa a fração diesel^{[45]–[98], [116]}. Entretanto, à medida que se empregam moléculas mais pesadas, a matriz de reações envolvidas na sua hidroconversão torna-se mais complexa, pois exibem, além das etapas de isomerização/contração, abertura de ciclo e craqueamento, transalquilação, isomerização, desidrogenação, entre outras, dependendo das condições operacionais e catalisadores utilizados. Por exemplo, Corma e colaboradores^[56] observaram, na conversão de decalina em zeólitas protônicas, mais de 200 produtos de isomerização, craqueamento e abertura de ciclo. Neste caso, para uma melhor compreensão do desempenho catalítico (rendimento e seletividade) e para proposição dos mecanismos de reação envolvidos, torna-se fundamental a identificação e o agrupamento dos produtos de reação em famílias que guardam características semelhantes. Em outro trabalho^[75], na hidroconversão de tetralina sobre catalisadores de Pt suportada em zeólita Faujasita (FAU) desaluminizada, Beta (BEA) e ITQ-21 (poros grandes), mais de 100 picos da cromatografia foram identificados e classificados conforme os grupos a seguir:

(a) Produtos com menos átomos de carbono que o reagente (C₁-C₉ Craqueados):

- LP: alcanos com 1 a 6 carbonos. Isobutano, propano e 2-metil-butano sendo os mais abundantes;
- LN: cicloalcanos com 5 a 9 carbonos, alquil-cicloexanos e alquil-ciclopentanos;
- LA: aromáticos leves, benzeno e C₇-C₉ alquil-benzenos.

(b) Produtos com mesmo número de carbonos que a tetralina:

- DECALINA: cis e trans-decalinas;
- CONTRAÇÃO: produtos de isomerização do ciclo de seis para cinco carbonos. Ciclo de C₅ condensado com ciclo de C₆ (metil-indano, metil-biciclononano), dimetil-biciclooctano e dois ciclos C₅ (1,1'-biciclopentil);
- ABERTURA: Produtos de abertura de ciclo. C₁₀ alquil-cicloexanos e C₁₀-alquil-ciclopentanos;
- NAFTALENO: Produto de desidrogenação da tetralina.

(c) Produtos com mais de 10 átomos de carbono (C₁₀⁺): Principalmente metil-tetralina, metil-decalina e seus isômeros.

Com base na classificação acima, a conversão e os rendimentos nos diferentes grupos de compostos foram avaliados em função da temperatura de reação (Figura 2). O aumento da temperatura de reação, conforme esperado, favoreceu a formação de produtos de desidrogenação (naftaleno), pesados (C_{10+}) e craqueados, diminuindo-se a seletividade aos produtos de abertura e principalmente à decalina e isômeros de contração de anel. Tais avaliações permitiram a proposição do mecanismo reacional simplificado mostrado na Figura 3.

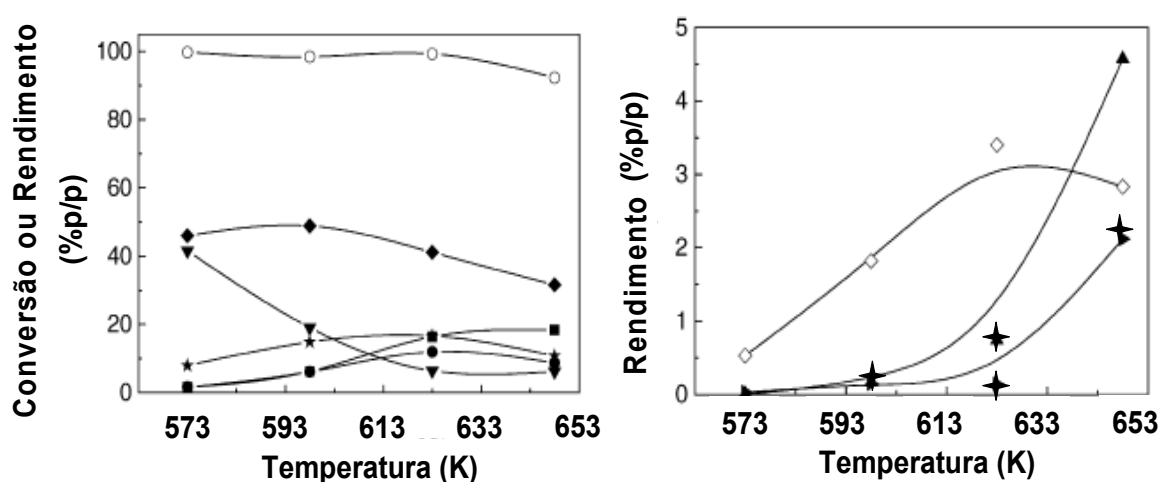


Figura 2. Conversão de tetralina (○) e rendimentos dos principais produtos em função da temperatura da reação com Pt-ITQ21: (■) LP, (●) LN, (▲) LA, (▼) DECALINA, (◆) CONTRAÇÃO, (★) ABERTURA, (✦) NAFTALENO e (◇) C_{10+} . Adaptado de Arribas e colaboradores^[75].

A realização de ensaios de hidrogenação de poliaromáticos apontou que a saturação do primeiro anel aromático é mais fácil comparada com a hidrogenação do último ciclo, o que pode estar associado a dois efeitos: maior estabilidade do anel aromático em compostos monoaromáticos e interação preferencial de compostos com maior número de anéis aromáticos pelo sítio de hidrogenação^{[106], [107]}. Em baixas temperaturas e em catalisadores convencionais de hidrotratamento, sulfetos mistos de Co-Mo em γ -alumina, a taxa de saturação do primeiro anel aromático do naftaleno é uma ordem de grandeza maior que a hidrogenação da tetralina à decalina^[108].

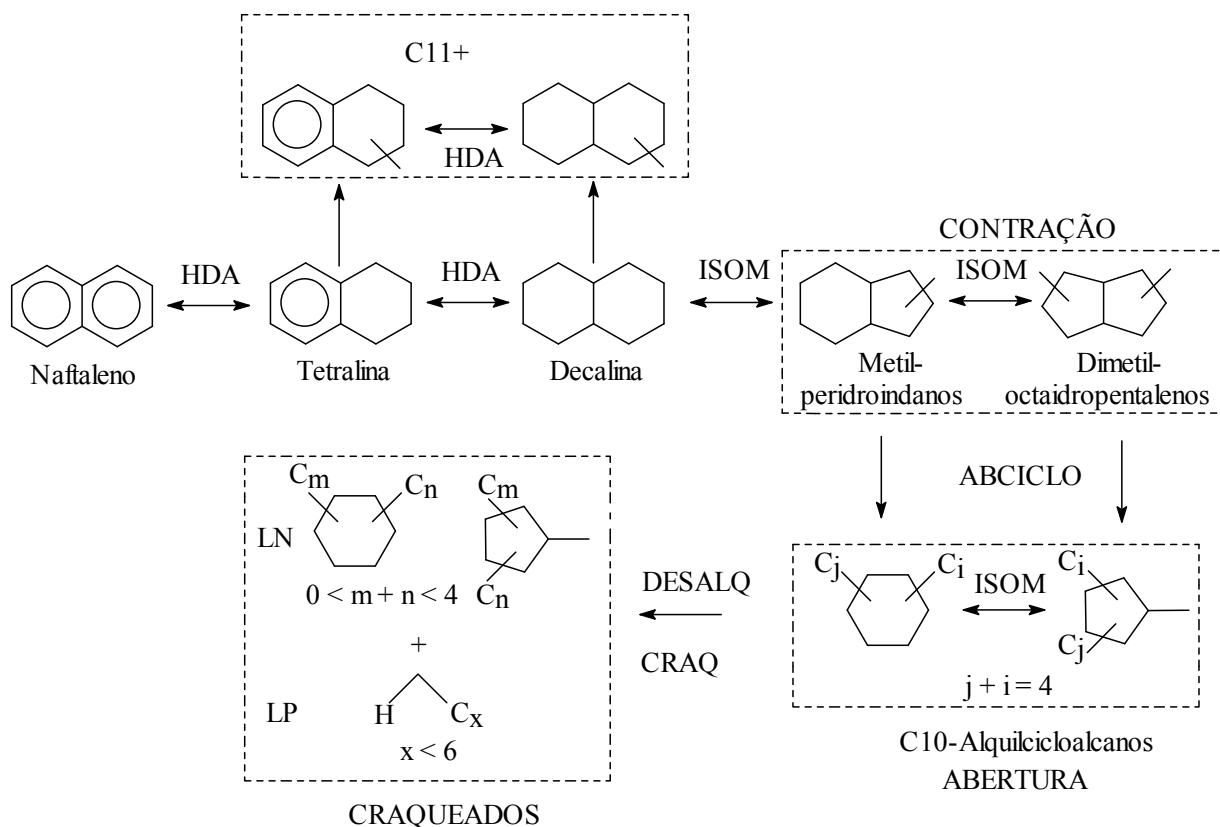


Figura 3. Mecanismo reacional proposto por Arribas e colaboradores^[75] para hidroconversão de tetralina sobre catalisadores bifuncionais (metal-ácido). HDA: saturação de aromáticos, ISOM: isomerização, ABCICLO: Abertura de ciclo, DESALQ: desalquilação e CRAQ: craqueamento.

Mesmo empregando-se catalisadores bifuncionais na hidrogenação de 1-metil-naftaleno a 633 K e 1,5 MPa, Ni-Mo suportados em alumina, sílica-alumina (10 %p/p SiO_2), alumina-zeólita Beta (teores entre 5 e 20 %p/p de BEA) e alumina-zeólita Faujasita desaluminizada (10 %p/p FAU), estes não resultaram em produtos completamente hidrogenados, nem na formação de compostos de abertura de ciclo naftênico das metil-tetralinas, fatos provavelmente associados às condições experimentais empregadas^[116]. Em função da limitação termodinâmica, altas temperaturas desfavorecem a hidrogenação do naftaleno, mas aumentam as atividades de isomerização, abertura de ciclo e principalmente desalquilações (temperatura > 648 K)^{[49][82]}.

Pelos exemplos apresentados anteriormente, a hidrogenação de compostos monoaromáticos constitui-se na etapa limitante no processo de melhoria de qualidade de frações na faixa do óleo diesel.

Por outro lado, conforme demonstrado no Capítulo I, os alquil-benzenos, principalmente n-butil-benzeno (NC=50), exibem números de cetano superiores às cargas poliaromáticas, o que vem motivando mais recentemente a utilização da tetralina como objeto

de estudo de reação de hidrogenação seguida por abertura de ciclo. Esta molécula, além de representar bem a classe de monoaromáticos presentes no diesel, também pode ser obtida a partir de etapa preliminar de saturação branda dos poliaromáticos em catalisadores de HDT, à custa de um menor consumo de H_2 que o necessário para obtenção do produto totalmente saturado (decalina). Estes trabalhos envolvem tanto catalisadores sulfetados quanto metais nobres suportados em zeólitas^[66].

A partir da hidroconversão de tetralina na presença de $100 \text{ mmol.kmol}^{-1}$ de H_2S em catalisador contendo 1 %p/p Ir suportado em Siral 50 (Sílica-alumina), sistema que apresentou melhor rendimento a produtos de abertura de ciclo e tiotolerância, Casu^[45] sugeriu que as reações de hidrogenação à decalina e abertura de ciclo são paralelas e não-consecutivas, ao contrário do que é apresentado na literatura. Este fato também foi confirmado comparando-se a hidroconversão de decalina e tetralina sob as mesmas condições experimentais, onde a taxa de formação dos produtos de contração/abertura de ciclo a partir da tetralina é cerca de vinte vezes superior a da decalina. Corroborando estes resultados, a hidroconversão de tetralina em sulfetos mistos de Ni-Mo impregnados em suportes com diferentes graus de acidez (alumina, sílica-alumina e zeólita-alumina) indicou que é mais fácil a abertura de ciclo naftênico dos nafteno-aromáticos do que dos dinaftênicos, o que pode ser associado a uma maior interação do ciclo aromático com os sítios ácidos do suporte, estabilizando o carbocátion formado e favorecendo a clivagem de ligação C-C do ciclo naftênico e a posterior desalquilação^[66].

Por outro lado, outros trabalhos apontaram a importância da completa saturação dos anéis poli(aromáticos) antes da etapa de abertura de ciclo^{[39][54][109]}. Embora a abertura de ciclo naftênico dos nafteno-aromáticos seja mais fácil que a dos correspondentes dinaftênicos, é conhecida a ocorrência preferencial de desalquilação dos primeiros, o que resulta em perdas de rendimento em diesel.

Arribas e colaboradores relataram que o catalisador de Ir (1 %p/p)/FAU apresentou pequena atividade de hidrogenação de tetralina (conversão de 31,7 % a 573 K) e, conseqüentemente, reduzido rendimento em produtos de abertura de anel (0,3 %p/p) quando comparado com o sistema incorporado com 1 %p/p Pt, indicando que a hidrogenação de tetralina e a abertura de ciclo da decalina são reações consecutivas^[73]

No trabalho de Santikunaporn e colaboradores^{[39][60]}, a comparação da hidroconversão de tetralina e decalina em catalisadores de Pt suportada em Faujasitas com diferentes graus de acidez a 533-600 K e 2 MPa mostrou que estes são mais efetivos para contração e abertura de ciclo da decalina^[60]. A hidroconversão de tetralina resultou em

elevada seletividade para o produto de hidrogenação direta (decalina), mesmo em conversões inferiores a 20 %. Entretanto, diferentemente de Ferraz^[66] que empregou sulfetos mistos de Ni-Mo suportados em alumina-zeólita, não se verificou o aumento significativo da seletividade em produtos de abertura mesmo em conversões elevadas de tetralina. Na Figura 4 fica patente a maior seletividade a produtos de abertura de ciclo via hidroconversão do composto totalmente saturado (decalina), o que evidencia a importância do processo de melhoria de qualidade do diesel se desenvolver em duas etapas: hidrogenação profunda de (poli)aromáticos seguida por abertura de ciclo dos (poli)cicloalcanos obtidos.

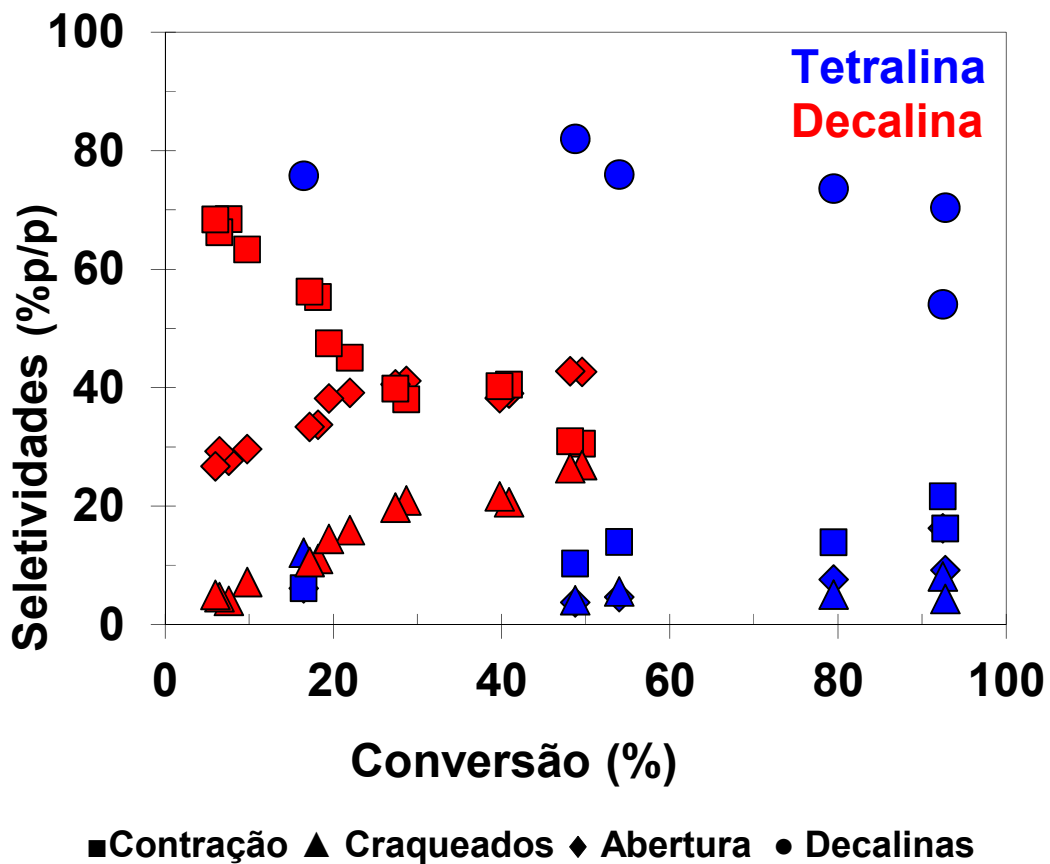


Figura 4. Comparação entre a hidroconversão de tetralina e decalina. Tetralina: 2 MPa, 598 K, H_2 /carga = 60 mol/mol, tempo espacial = 0 a 0,25 h, Pt/FAU. Decalina: 2 MPa, 533 K, tempo espacial = 0,53 h, H_2 /carga = 65 mol/mol, Pt suportada em Faujasitas de diferentes graus de acidez (FAU, CBV 400, CBV 720, CBV760 e CBV780). Adaptado de Santikunaporn e colaboradores^{[39][60]}.

Poucos estudos abordam o desempenho de catalisadores bifuncionais para atividade de abertura de ciclo a partir de moléculas com três ou mais anéis condensados, como o caso do fenantreno, fluoreno e fluoranteno. Por se enquadrarem na faixa de destilação mais pesada que a do óleo diesel, tais trabalhos se propõem a elucidar basicamente os mecanismos reacionais envolvidos (isomerização, transferência de hidreto, craqueamento e abertura de ciclo) na catálise bifuncional simulando condições de hidrocraqueamento de resíduos de petróleo ou de liquefação de carvão (conversão de moléculas de elevada massa molar em produtos na faixa da nafta, querosene e diesel), não constituindo o foco da presente tese^[109].

No item seguinte serão abordados os principais sistemas catalíticos empregados na abertura de ciclos.

2. CATALISADORES EMPREGADOS NA ABERTURA DE CICLOS

A literatura especializada vem apresentando até o presente momento três sistemas como responsáveis pela catálise das reações de desciclicação de compostos naftênicos: hidrogenólise em sítios metálicos, craqueamento em sólidos ácidos (do tipo zeólitas protonadas) e hidroconversão em catalisadores bifuncionais metal-ácido^[109].

2.1. HIDROGENÓLISE EM SÍTIOS METÁLICOS

Alguns trabalhos indicaram a hidrogenólise direta da ligação C-C por sítios metálicos como um mecanismo possível de abertura de ciclo. Platina, paládio, irídio, rutênio e ródio suportados em Al_2O_3 apresentaram atividade e seletividade para a abertura de anel de metil-ciclopentano às correspondentes parafinas com seis átomos de carbono^[13].

Em linhas gerais, a distribuição de produtos de hidrogenólise verificada em compostos cíclicos de cinco átomos de carbono é fortemente dependente do tipo de metal, podendo se processar sob dois mecanismos básicos, tipo multipletto e dicarbeno, conforme esquematizado na Figura 5.

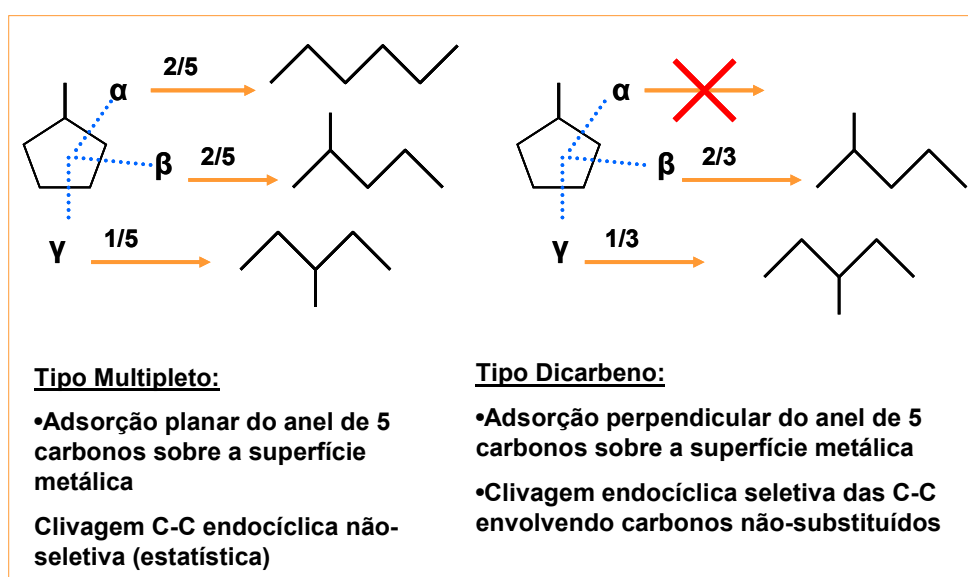


Figura 5. Mecanismos propostos para a hidrogenólise de MCP em sítios metálicos. Adaptado de McVicker e colaboradores^[13] e Du e colaboradores^[109].

No primeiro mecanismo, a adsorção planar do ciclo naftênico sobre a superfície metálica favorece a clivagem endocíclica não seletiva das ligações C-C do anel. Desta forma, constata-se uma distribuição estatística de produtos, como no caso da hidrogenólise de metil-ciclopentano (MCP) em Pt/Al₂O₃: 41 % de n-hexano (nHx), 42 % de 2-metil-pentano (2MP) e 17 de 3-metil-pentano (3MP).

No mecanismo tipo dicarbênio ocorre a adsorção perpendicular do anel naftênico sobre a superfície metálica, resultando na hidrogenólise endocíclica seletiva das ligações C-C, envolvendo apenas os carbonos não substituídos. A distribuição de produtos de hidrogenólise contempla compostos resultantes de clivagem das ligações beta e gama em relação à posição do carbono substituído, como verificado no caso da hidrogenólise de metil-ciclopentano e n-pentil-ciclopentano sobre catalisador de Ir/Al₂O₃.

Mc Vicker e colaboradores^[13], a partir de reações de hidroconversão de monocicloalcanos de cinco e seis átomos de carbono em catalisadores à base de metais nobres suportados em Al₂O₃, relataram que o catalisador à base de irídio foi o mais ativo e seletivo para a clivagem das ligações C-C não substituídas do anel, quando comparado com catalisadores à base de ródio, rutênio, níquel, platina e paládio, obtendo-se produtos parafínicos com mesmo número de átomos de carbono que a molécula-reagente. No caso da hidrogenólise de MCP, nHx, 2MP e 3MP foram os produtos de abertura de anel, sem o craqueamento secundário de cadeias laterais. Outros trabalhos sugerem a seguinte ordem de atividade hidrogenolizante: Ru > Ir > Rh > Pt^[29].

Outros trabalhos abordaram o efeito das propriedades da partícula metálica na distribuição de produtos de hidrogenólise^[109]. Para o sistema Pt/Al₂O₃, a hidrogenólise de MCP sobre grandes partículas de metal conduzem à abertura seletiva, favorecendo a formação de 2MP e 3MP, enquanto que as partículas pequenas produzem uma seletividade característica do mecanismo tipo múltiplo: nHx, 2MP e 3MP em razão estatística. Para outros metais, como Rh e Ir, o papel do tamanho das partículas metálicas não foi percebido em grande extensão. Embora estes efeitos não estejam bem esclarecidos, alguns autores associam as propriedades do metal a características de natureza eletrônica, morfológica e de interação metal-suporte^[15]. Normalmente, as reações de hidrogenólise são ditas “sensíveis à estrutura” no sentido de que a atividade por sítio catalítico depende da topologia da superfície do catalisador ou da interação metal-suporte.

Em relação ao efeito do suporte, quando catalisadores metálicos de tamanhos de partícula similares foram comparados em diferentes suportes, SAPO-11 e LTL apresentaram seletividade superior para 3MP na hidrogenólise de MCP. Segundo alguns trabalhos, os canais monodirecionais das zeólitas orientam a molécula de MCP com seu eixo longo paralelo à direção do poro, favorecendo a clivagem do anel na posição gama, o que resulta numa proporção entre 3MP e 2MP maior que o valor estatístico^{[112], [113]}.

O efeito da posição e do número de substituintes nos anéis de cinco e seis átomos de carbono também foi investigado, tendo-se constatado que as taxas de reação decresceram com o aumento de grupamentos alquil-substituídos. Assim, a atividade de hidrogenólise é diretamente proporcional ao número de ligações C-C de carbonos secundários. A atividade de abertura de anel de alquil-ciclopentanos diminui com o acréscimo de substituintes, especialmente no caso do irídio. Rutênio, ródio e níquel são similarmente sensíveis ao efeito da natureza do alquil-substituinte, mas exibem atividade e seletividade a produtos de abertura inferiores ao irídio^[13].

Da mesma forma que foi verificado para anéis com cinco carbonos, o Ir apresentou maior atividade de hidrogenólise direta de alquil-cicloexanos, preferencialmente clivando a ligação entre carbonos secundários. Entretanto, a hidrogenólise de anéis de seis átomos de carbono é muito mais lenta e menos seletiva que a de cinco carbonos, indicando que o desempenho catalítico é dependente de etapa preliminar de isomerização esquelética (contração do anel de seis para cinco átomos de carbono). Anéis com cinco átomos de carbono são mais instáveis por possuírem uma maior energia torcional em relação ao de seis carbonos. McVicker e colaboradores^[13], ao adicionarem sítios ácidos com força moderada em um catalisador de hidrogenólise, verificaram que os mesmos foram responsáveis pela elevação das taxas de contração de anel de metil-cicloexano, favorecendo a atividade (conversão total) e seletividade a 2-metil-hexano (produto de abertura seletiva).

No caso de moléculas mais complexas, que seriam mais representativas da faixa de destilação do óleo diesel, poucos trabalhos abordam a rota puramente hidrogenolítica. A partir de catalisador 0,9 %p/p Ir suportado em alumina, Mc Vicker e colaboradores demonstraram que a abertura de ciclo da decalina (4 % de conversão), composto com dois anéis saturados de 6 átomos de carbono, é mais lenta que a conversão de peridroindano (68 % de conversão), com um anel de seis e outro de cinco carbonos^[13].

Segundo este trabalho, a escolha de suporte com função ácida adequada ao controle da etapa de contração de ciclo naftênico é fundamental para o alcance de maiores atividade e seletividade a produtos de abertura de ciclo. Adicionalmente, a contração de ciclo deve minimizar a formação de isômeros com maior número de alquil-substituintes, condição que é responsável por maior taxa de abertura de ciclo e pela obtenção de compostos de maior número de cetano que o reagente.

2.2. CRAQUEAMENTO EM SÓLIDOS ÁCIDOS

Vários estudos envolvendo o craqueamento de hidrocarbonetos cíclicos têm demonstrado que a reação de abertura de ciclo pode ser catalisada sobre sítios ácidos de Brønsted. A reação é iniciada pelo craqueamento protolítico do reagente, seguido por reações em cadeia envolvendo os íons carbônios intermediários formados (desidrogenação protolítica, transferência de hidretos, isomerização esquelética, cisão beta e alquilação)^[56].

O craqueamento de moléculas simples contendo apenas um ciclo naftênico tem sido extensivamente estudado sobre sólidos ácidos. Cumming e colaboradores^[114] observaram experimentalmente que a cisão beta de moléculas alifáticas (parafinas lineares) é cineticamente mais favorecida que o craqueamento de ligações C-C endocíclicas em cicloalcanos. Como resultado, espera-se a intensificação das reações de craqueamento de cadeias laterais em naftênicos quando realizadas sobre sítios ácidos.

A maioria dos trabalhos apresentados na literatura envolvendo o craqueamento de compostos policíclicos (decalina e tetralina) sobre sítios ácidos propõe mecanismos reacionais com base nos resultados de atividade, seletividade e identificação dos principais produtos de reação, sem determinação da cinética intrínseca das reações envolvidas^{[46][49][115]}.

Corma e colaboradores^[56] estudaram o efeito da estrutura de zeólitas ácidas com abertura de canais com anéis de tamanho médio (ZSM-5, MCM-22, ITQ-2), grande (FAU, BEA) e ultra-grande (UTD-1), bem como a estrutura mesoporosa MCM-41, no craqueamento de tetralina e decalina. Os resultados mostraram que zeólitas com canais com anéis de tamanho ultra-grandes (UTD-1) apresentaram as maiores conversões por sítio ácido devido à facilidade das moléculas reagentes em se difundirem através dos poros da zeólita, configurando um efeito de seletividade de forma. Zeólitas com anel de 10 membros (átomos de oxigênio), ZSM-5, MCM-22, apresentaram seletividade para a produção de compostos

leves (propeno), enquanto que as com poros grandes (12 membros, FAU e BEA) favoreceram produtos de abertura de ciclo.

No craqueamento de decalina em sítios ácidos, foram produzidas em grande quantidade moléculas leves (C_1 - C_5), cicloalcanos de seis átomos de carbono (MCP) e aromáticos de 10 átomos de carbono (butil-benzenos). Pequenas formações de tetralina e naftaleno sugerem que, nas condições avaliadas, a desidrogenação da decalina (transferência de hidrogênio) pode ser negligenciada. A análise da distribuição de compostos formados permitiu a proposição do mecanismo sugerido na Figura 6.

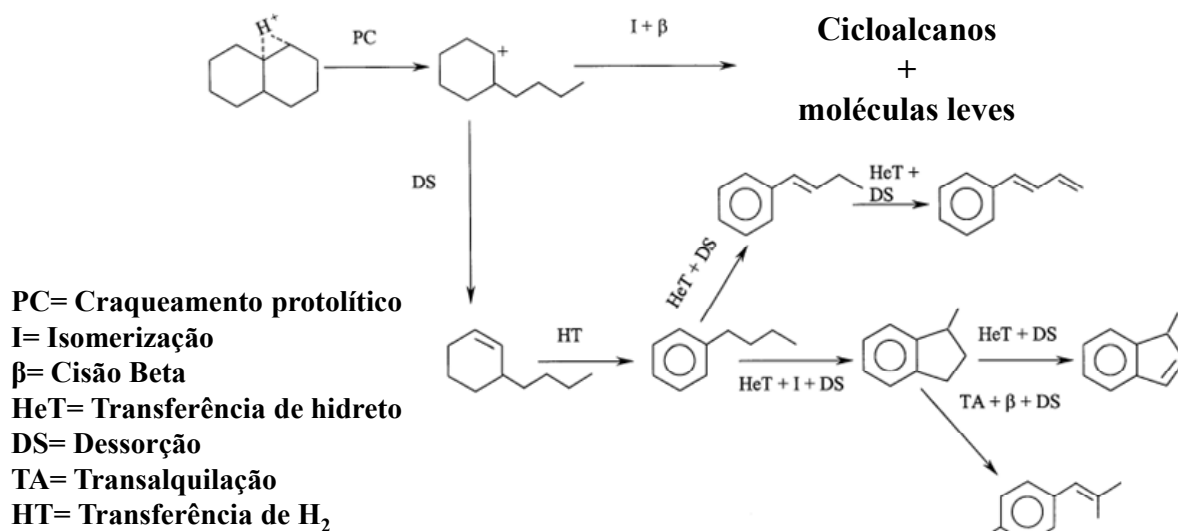


Figura 6. Mecanismo de craqueamento de decalina sobre sítios ácidos. Adaptado de Corma e colaboradores^[56].

Segundo Corma e colaboradores^[56], a conversão de decalina é iniciada pelo craqueamento protolítico (pelo sítio ácido de Brønsted), formando íon carbônio que, na seqüência, tem sua ligação C-C quebrada, gerando um íon carbênio alquil-cicloalcano. Este é então seguido de isomerização (formação de alquil-ciclopentanos) e clivagem beta (desalquilação das cadeias laterais). Por outro lado, o mecanismo bimolecular de transferência de hidrogênio e hidreto pode explicar a formação de alquil, alquênil e nafteno-aromáticos com 10 átomos de carbono. Reações de desproporcionamento e transalquilação são responsáveis pela formação de aromáticos com mais de 10 átomos de carbono.

Ao contrário do esquema reacional apresentado na Figura 6, Kubička e colaboradores^[46] não identificaram os produtos de abertura de decalina como primários. Em outras palavras, a sua formação foi precedida pela etapa de isomerização esquelética (contração de ciclo) da decalina a alquil-biciclononanos (indanos) e biciclooctanos, o que suportaria a hipótese de que a etapa de iniciação poderia ocorrer preferencialmente via desidrogenação protolítica ao invés do craqueamento protolítico sugerido por Corma e colaboradores^[56]. Cabe ressaltar que as condições empregadas nos dois estudos são diferentes: Corma e colaboradores^[56] trabalharam em reator contínuo a pressão atmosférica, alta temperatura (723 K) e sem fluxo de hidrogênio. Já Kubička e colaboradores^[46], utilizaram um reator em batelada, alta pressão (2 MPa), menores temperaturas (473–573 K) e baixa razão molar H₂/reagente (1/13).

A análise dos gráficos de concentração de reagentes e produtos formados em função da conversão de decalina, apresentados na Figura 7, subsidiaram as considerações acerca do esquema reacional do craqueamento de decalina em sólidos ácidos. À medida que a conversão aumenta, a etapa de isomerização esquelética cis/trans-decalina evolui, o que pode ser verificado pelo consumo de cis e a conseqüente formação de trans-decalina. A formação de trans-decalina atinge um máximo, a partir do qual vai sendo consumida, gerando os produtos de contração de ciclo. Considerando-se um esquema reacional em série, os isômeros de contração de anel apresentam comportamento de produtos primários, ou seja, a derivada da curva tende a um valor não nulo para conversões próximas de zero. Os rendimentos em produtos de abertura de ciclo, além de exibirem inclinação nula, só foram detectados após a concentração de produtos de contração aumentar significativamente, o que os qualifica como produtos secundários. Já os craqueados, como esperado, são formados a partir da classe intermediária dos isômeros de contração e abertura de ciclo, apresentando comportamento de produto secundário (inclinação nula na origem). A formação de produtos de desidrogenação (tetralina e naftaleno) e mais pesados que a decalina é esperada para maiores conversões, principalmente obtidas pela elevação da temperatura, onde as reações de formação de precursores de coque e condensação de ciclos são favorecidas.

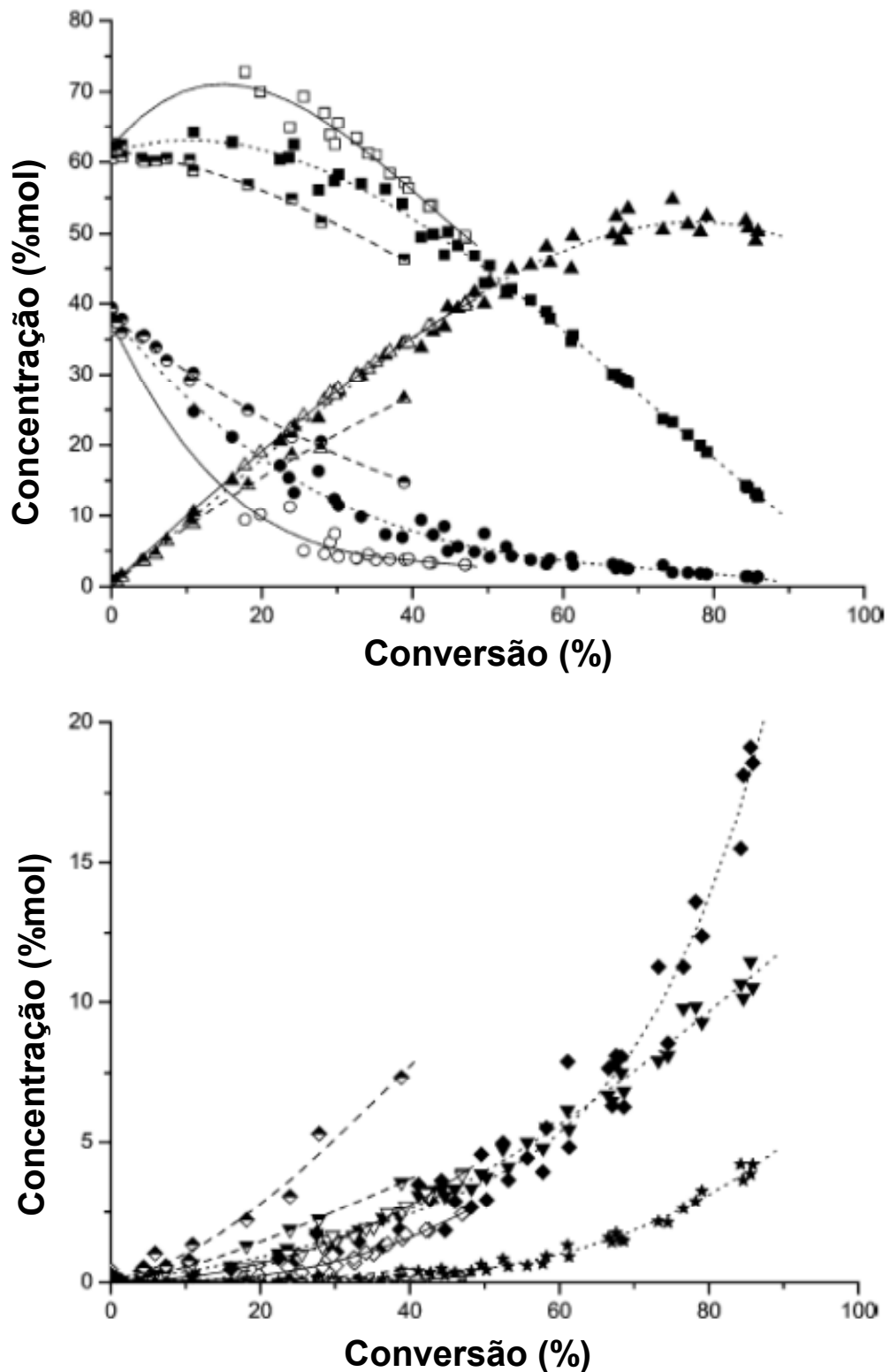


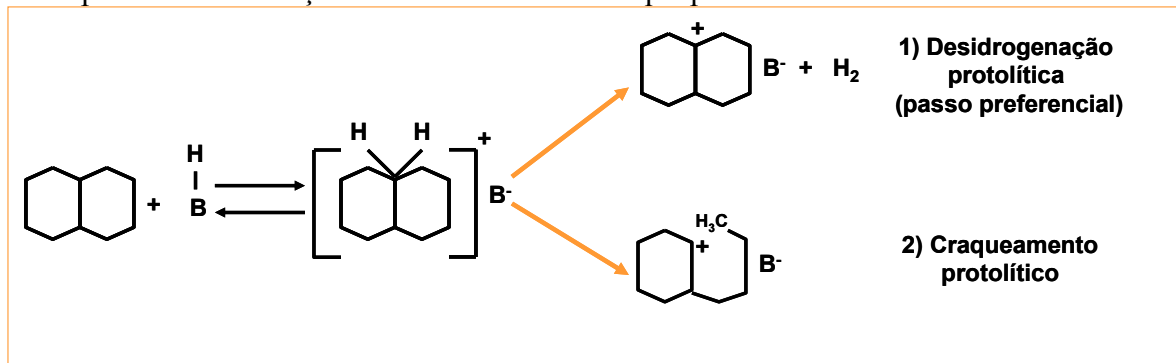
Figura 7. Concentração de reagentes e principais produtos em função da conversão de decalina: BEA com SAR (relação sílica-alumina) de 25 e 75 (preenchido), FAU com SAR de 12 (aberto) e MOR (Mordenita) com SAR de 20 (semi-preenchido). Trans-decalina: quadrado, cis-decalina: círculo, isômeros de contração: triângulo, produtos de abertura de ciclo: triângulo invertido, craqueados: losango e produtos pesados ($C > 10$): estrela. Adaptado de Kubička e colaboradores^[46].

Em relação ao mecanismo envolvido na hidroconversão de decalina sobre zeólitas protônicas, o ataque protolítico do sítio ácido de Brønsted sobre a ligação C-C resulta no correspondente carbocátion que pode em seguida sofrer cisão beta e/ou isomerização formando naftênicos leves e gases. Outras reações podem ocorrer, tais como transferência de hidrogênio, transalquilação ou desproporcionamento, resultando em mais de 200 produtos de isomerização, craqueamento e abertura de anel (com mesma massa molecular do reagente). Na Figura 8 é apresentado o mecanismo proposto por Kubička e colaboradores^[46] para o craqueamento de decalina em zeólitas protonadas.

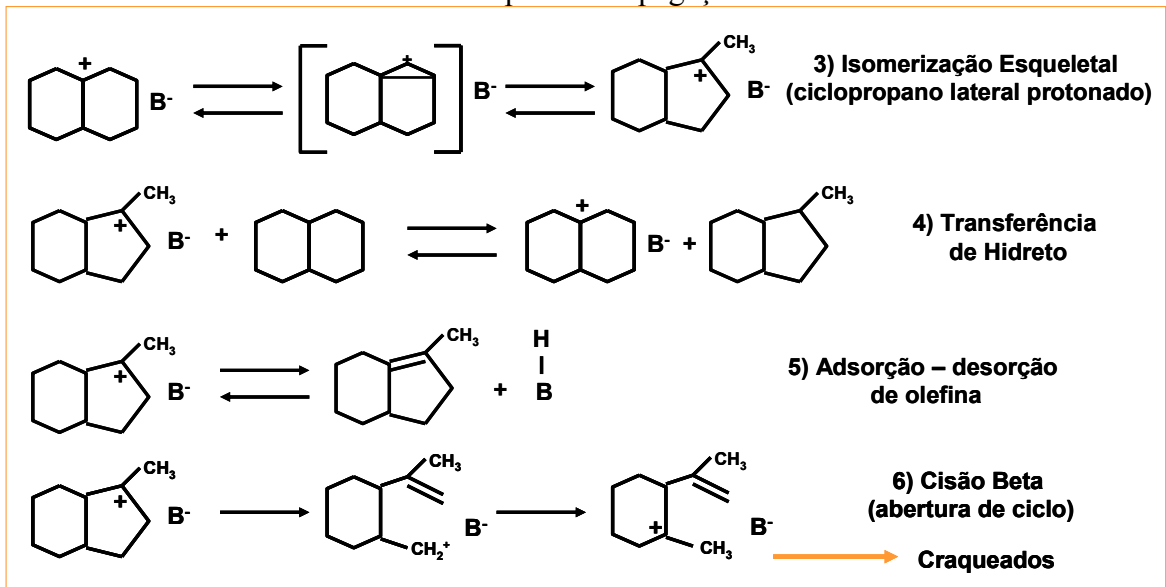
Neste mesmo trabalho, o desempenho dos catalisadores ácidos é correlacionado com a estrutura dos poros e cavidades (efeito de seletividade de forma na atividade e seletividade) e com a acidez das mesmas (distribuição e força dos sítios de Lewis e de Brønsted). As diferenças nas distribuições de isômeros esqueletais para os catalisadores empregados refletem-se em diferentes produtos de abertura de ciclo: FAU, que apresenta como isômeros mais abundantes os dimetil-biciclooctanos, gera maiores concentrações de produtos de abertura de ciclo com grupamentos etílicos e menos com propílicos em relação ao craqueamento em BEA (metil-biciclononanos são mais abundantes).

A acidez e a estrutura do poro das zeólitas também influenciaram na desativação do catalisador. Por apresentar elevada concentração de sítios ácidos fortes, a zeólita MOR apresentou rápida desativação. A zeólita FAU (SAR = 12) desativou mais rapidamente que a BEA (SAR = 25), ambas com similar acidez, o que segundo os autores foi devido à presença de grandes poros na primeira, que permitem a formação de grandes moléculas responsáveis pelo bloqueio das cavidades dos poros. Esta hipótese do efeito estrutural na desativação foi confirmada por análises de cromatografia gasosa acoplada à espectroscopia de massas dos depósitos solúveis do catalisador gasto, que identificaram a presença de dímeros de decalina (massa molecular de 274) nos mesmos. Além disso, os catalisadores apresentaram menor volume de microporos ao final da reação. Por outro lado, a atividade inicial dos catalisadores aumentou com a elevação da acidez e da temperatura de reação.

1. Etapa Inicial: Formação do carbocátion via ataque protolítico em sítio ácido de Brønsted.



2. Etapas de Propagação



3. Etapas de terminação

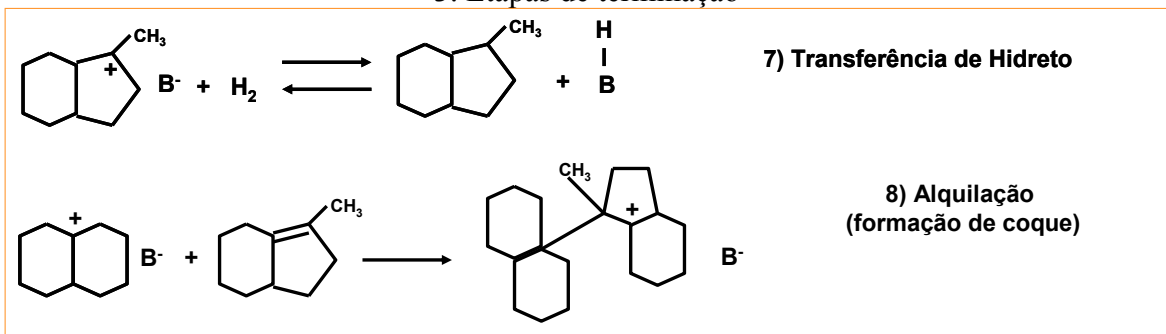


Figura 8. Mecanismo proposto por Kubička e colaboradores^[46] para o craqueamento de decalina sobre zeólitas protônicas (isomerização, abertura de ciclo, transferência de hidreto e formação de coque).

A formação de produtos de abertura de ciclo da decalina necessita que a etapa de contração de ciclo aconteça antes da clivagem C-C endocíclica propriamente dita, o que torna fundamental a presença de sítios ácidos de Brønsted em concentração e distribuição de força que permitam elevada atividade e seletividade a produtos de abertura de ciclo. Entretanto, de modo geral, por apresentarem predominantemente a função de craqueamento, os catalisadores ácidos favorecem a clivagem de compostos naftênicos com intensificação de craqueamentos secundários de cadeias laterais, resultando em perdas tanto no rendimento quanto no número de cetano dos produtos formados. Adicionalmente, verifica-se maior desativação pela facilidade de formação de precursores de coque que são responsáveis pelo entupimento das cavidades de zeólitas.

2.3. HIDROCONVERSÃO EM CATALISADORES BIFUNCIONAIS ÁCIDO-METAL

O emprego de catalisadores bifuncionais onde sítios metálicos, responsáveis pelas funções hidrogenante e desidrogenante, estão dispersos sobre sólidos ácidos, responsáveis pelas funções de craqueamento e isomerização, encontra-se amplamente difundido na indústria de refino de petróleo, principalmente nos processos de reforma catalítica de nafta, hidrocrackeamento de frações residuais de petróleo e hidroisomerização para produção de gasolina com elevada octanagem.

Como já demonstrado na seção 2.2, a atividade e seletividade da reação de abertura de ciclo de monocicloalcanos de seis átomos de carbono foram favorecidas pela adição de um material com função ácida responsável pela contração do anel (Pt/FAU) a um catalisador hidrogenolítico (Ir/Al₂O₃). Entretanto, para a conversão de butil-cicloexano sobre uma mistura mecânica de Pt/FAU e Ir/Al₂O₃, foi demonstrado que o aumento da relação entre a FAU e Ir resultou em decréscimo da atividade e seletividade para a abertura de ciclo, enfatizando a importância da otimização do balanço entre as funções ácidas e metálicas.

Comparando-se diferentes trabalhos de abertura de ciclos naftênicos (mono e policíclicos)^{[13][109]}, a etapa preliminar de contração do anel é função da natureza da atividade ácida do catalisador. Tanto o nível de acidez quanto o balanço metal-ácido devem ser otimizados para obtenção de altas taxas e seletividades, porém poucos trabalhos apresentam estudos sistemáticos desta influência^[109].

O modo como o sistema bifuncional é preparado também é determinante para o desempenho catalítico. Para o sistema Ir (0,9 %p/p)/FAU, a impregnação do metal diretamente na zeólita resultou em material menos ativo que o obtido a partir da mistura mecânica de Ir(0,9 %p/p)/Al₂O₃ com Pt(0,9 %p/p)/FAU, atribuído por McVicker e colaboradores^[13] e Daage e colaboradores^[19] ao fato de que provavelmente o Ir seja mais facilmente disperso sobre alumina do que sobre a zeólita.

Kubička e colaboradores^[54] mostraram, na conversão de decalina sobre catalisadores de Pt/zeólitas, que a introdução do sítio metálico resultou em aumento da taxa de isomerização e de abertura de ciclo, bem como na distribuição de produtos diferentes quando comparados com os sistemas contendo apenas a função ácida (zeólita). Os autores propuseram que a adição de Pt facilitou a posterior formação de espécies protonadas, ou seja, o fato do sítio metálico ser responsável pela desidrogenação da decalina à olefina correspondente, esta última sendo mais facilmente isomerizada e craqueada. Outros efeitos verificados foram a diminuição da formação de compostos mais pesados e menor desativação, associadas a um efeito de derramamento de hidrogênio proporcionado pela presença do sítio metálico. A função hydrogenante foi responsável pela saturação de compostos precursores de coque, minimizando o entupimento dos canais das zeólitas pelos mesmos. A menor formação de craqueados com a incorporação do metal foi creditada à interação entre o metal e o sítio ácido do suporte, que ocasionou a diminuição da força do mesmo. Na Tabela 3 são apresentados resultados comparativos entre catalisadores Beta e Pt/Beta para reação de conversão de decalina na presença de hidrogênio^[54].

Tabela 3. Taxas de isomerização e abertura de ciclo de decalina sobre Beta e Pt/Beta na presença de hidrogênio. Adaptado de Kubička e colaboradores^[54].

Taxas Iniciais mmol.g⁻¹.min⁻¹	Beta	Pt/Beta
Isomerização	1,20	3,84
Abertura de ciclo	0,04	0,20

De uma maneira geral, catalisadores com acidez moderada, mesoporos uniformes e alta área específica foram sugeridos para hidrogenação e abertura simultâneas de compostos com dois ciclos condensados. No caso de Pt/MCM-41, por exemplo, uma excelente dispersão do metal pode ser atingida, bem como as perdas por craqueamento podem ser minimizadas, uma vez que a estrutura de canais possibilita fácil difusão dos produtos de abertura de ciclo^[92].

Em relação ao efeito de variáveis operacionais, alguns trabalhos relataram que, sob condições de elevada razão H_2 /tetralina, os catalisadores de sulfetos mistos de NiW suportados em sílica dopada com zircônio processaram a abertura de anel via mecanismo monomolecular, produzindo craqueados (hidrocarbonetos leves, benzeno, tolueno, xilenos), produtos de abertura de anel (n-propil-benzeno, n-butil-benzeno), isomerizados (indano), hidrogenados (decalina) e desidrogenados (naftaleno). O mecanismo bimolecular, caracterizado pela formação de compostos policondensados de elevada massa molecular (precursores de coque), foi verificado em condições deficientes de hidrogênio^{[71],[77]}.

Outros exemplos ilustram o efeito das condições operacionais empregadas na distribuição de produtos de hidroconversão de compostos cíclicos. Nylén^[98] reagiu em fase gasosa diversos compostos cíclicos com catalisador ativo para abertura de ciclo em unidade de leito fixo e sob pressão atmosférica. Conforme ilustrado na Figura 9, em condições atmosféricas, MCP e indano resultaram em produtos esperados de abertura de ciclo e leves, entretanto decalina e tetralina preferencialmente foram desidrogenadas.

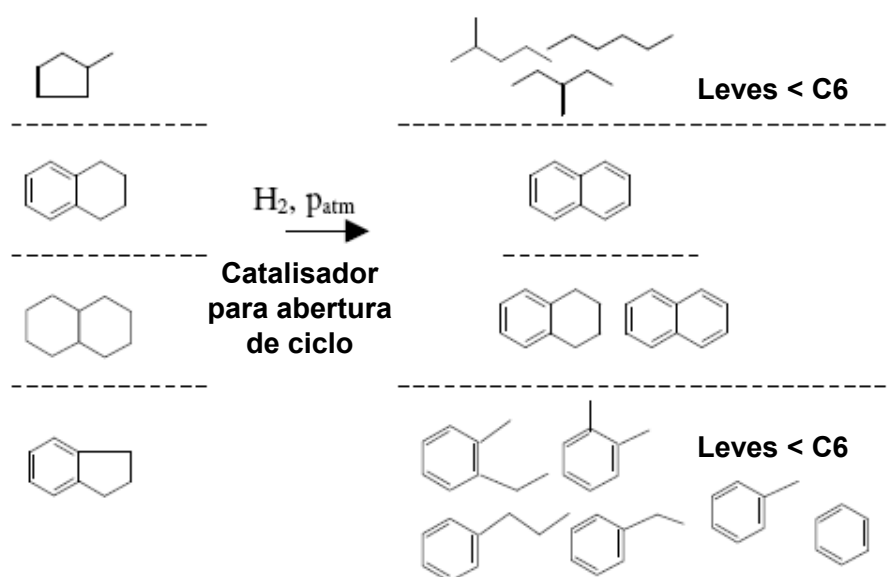


Figura 9. Distribuição de produtos da hidroconversão de alguns compostos-modelo em pressão atmosférica. Adaptado de Nylén^[98].

Em outro exemplo, catalisador de Pt suportado em boehmita apresentou à pressão atmosférica maior seletividade na conversão do indano a 2-etil-tolueno em relação ao *n*-propil-benzeno, enquanto que o catalisador de Ir foi seletivo a produtos mais leves que o indano. Em pressões elevadas (4 MPa), a etapa de hidrogenação do indano foi favorecida e a temperatura teve efeito na produção de compostos de abertura de ciclo e de craqueamento^[97].

Pesquisas anteriores já vinham evidenciando a boa atividade e seletividade dos metais nobres suportados em zeólita BEA para as reações de abertura de ciclos naftênicos. Um sistema catalítico baseado em Pt (1 %p/p)/BEA, divulgado em uma patente depositada em 1995 pela então Mobil, exibiu elevada atividade de abertura de ciclos de seis átomos de carbono^[120].

Em outro trabalho^[50] foi avaliado o efeito da estrutura de poros e da acidez da zeólita na hidroconversão de tetralina a 3 MPa, H_2 /Tetralina = 10 (em mol), razão vazão mássica de tetralina/massa de catalisador de $2,0 \text{ h}^{-1}$ e faixa de temperatura de 498 – 598 K (Tabela 4). Os suportes utilizados foram ZSM-5 (SAR global 30), MCM-22 (SAR global 30), MOR (SAR global 20), BEA (SAR global 26) e FAU (SAR global 5,2 / rede 34). Catalisadores com 1 %p/p de Pt foram calcinados a 773 K por 3 h e reduzidos a 723 K por 2 h a pressão atmosférica.

Para pressão total e velocidade espacial constantes, a formação de produtos de abertura de ciclo da tetralina passou por um máximo cuja temperatura foi função da acidez e estrutura de poro das zeólitas. A avaliação da Tabela 4 permitiu concluir que a formação de produtos de elevado número de cetano foi favorecida sobre zeólitas de abertura de canais com anéis grandes (FAU e BEA), em especial para a zeólita BEA, que apresenta estrutura tridimensional de canais^[50]. Vale destacar que a BEA obteve melhor seletividade a produtos de abertura em temperatura inferior ao teste com a FAU. Desta forma, FAU e, principalmente BEA, se mostraram promissoras para o estudo da abertura de ciclo, sendo escopo da presente tese.

Tabela 4. Conversão de tetralina e rendimentos na condição de máxima formação de produtos de abertura de ciclo para diferentes Pt/zeólitas. Adaptado de Arribas e colaboradores^[50].

	Pt/ZSM-5	Pt/MCM-22	Pt/MOR	Pt/BEA	Pt/FAU
Temperatura (K)	573	573	548	523	548
Conversão (%)	90,78	97,13	83,75	99,84	99,99
	Rendimentos (%p/p)				
C ₃ -C ₆ alcanos	7,69	2,99	2,68	16,88	3,40
C ₇ -C ₉ cicloalcanos	4,83	6,28	5,01	13,84	2,81
Fração C ₁₀ :					
Decalina	65,95	44,43	28,43	5,14	24,93
Isômeros de decalina	11,13	36,74	37,33	40,25	50,81
Abertura	0,86	4,64	6,83	22,44	16,12
Naftaleno	0,09	0,0	0,21	0,07	0,03
Outros	0,11	1,75	0,79	0,92	1,85
Total C ₁₀	78,14	87,56	73,59	68,82	93,74
C ₁₁ ⁺	0,12	0,30	2,47	0,30	0,13

A zeólita BEA também exibiu melhor atividade para abertura de ciclo de decalina quando comparada com a FAU e a peneira molecular mesoporosa MCM-41, em sistemas contendo 2 %p/p de Ru (impregnação de cloreto de Ru com excesso de solvente), conforme pode ser avaliado na Tabela 5^[55]. A determinação da acidez por espectroscopia na região do IV de piridina a 523 K resultou na seguinte ordem decrescente de concentração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis: FAU > BEA > MCM-41, indicando, neste caso particular, o papel da acidez moderada na atividade para abertura seletiva de ciclo. Vale destacar que, por apresentar a menor acidez, as conversões para a MCM-41 foram obtidas em condições bem mais severas. O grau de desativação dos catalisadores também seguiu a ordem de concentração de sítios ácidos, conforme esperado. Também na conversão de decalina, Murzin e colaboradores verificaram que Pt foi mais ativa que Ru em catalisadores suportados em MCM-41, porém apresentando pior desempenho quando comparados com os sistemas suportados em FAU e BEA^[58].

Tabela 5. Desempenho dos catalisadores 2 %p/p de Ru suportado em BEA, FAU e MCM-41 na hidroconversão de decalina. Adaptado de Kumar e colaboradores^[55].

Catalisador	Conversão (%)	Abertura/(Craqueados+Pesados)
Ru/FAU*	45	0,23
Ru/BEA*	90	0,52
Ru/MCM-41**	25	0,22

* 523 K, 2 MPa / ** 643 K, 6 MPa

Conforme constatado na hidrogenólise de monocicloalcanos de cinco e seis átomos de carbono, Ir, Rh e Ru apresentaram elevada atividade e seletividade para produtos de abertura de ciclos. Em pelo menos duas patentes depositadas pela Exxon, catalisadores de Ir suportados em FAU ou alumina apresentaram excelente desempenho na hidroconversão de alquil-ciclopentanos e alquil-cicloexanos com pelo menos três carbonos na cadeia lateral (n-butyl-cicloexano), assim como em misturas representativas de uma corrente real de óleo diesel^{[121], [122]}.

Em função das propriedades hidrogenolísantes apresentadas por alguns metais nobres (por exemplo, Ir e Rh), expressando elevada seletividade para produtos de abertura de anel, outra estratégia que vem sendo empregada ultimamente consiste na combinação destes com metais nobres já consagrados para atividade de hidrogenação de aromáticos, como por exemplo, Pt e Pd.

Na hidroconversão de tolueno, Li e colaboradores verificaram que a adição de Ir ao catalisador de Pd/FAU resultou em considerável aumento da atividade de abertura de ciclo, mantendo-se as cadeias laterais. O mesmo efeito foi observado na adição de Ir em catalisadores de Pt suportada em FAU, BEA e SAPO-11^{[116][118]}.

Nylén e colaboradores^[98] investigaram a abertura de anel de indano em 2 %p/p Pt-Ir incorporado em diferentes suportes (anfóteros: CeO₂, ZrO₂; ácido: sílica-alumina; básico: MgO). Para pressão atmosférica e 598 K, as melhores atividades foram obtidas com CeO₂, seguida por sílica-alumina. Verificou-se uma correlação entre teor de Ir e conversão de indano, sendo o catalisador monometálico de Ir o mais ativo (conversão de 60% após 200 min de reação), monometálico de Pt o menos (conversão de 5 % após 200 min) e bimetálicos assumindo uma posição intermediária.

Catalisadores de Ir e Pt-Ir suportados em boehmita sintetizados pelo método de microemulsão apresentaram atividade de abertura de indano superior ao catalisador de Pt, destacando mais uma vez o papel da função hidrogenolizante na abertura seletiva de ciclo^[97]. Quanto ao catalisador em si, o que não é relatado pelo autor, em geral se evita preparar catalisadores a base de boehmita, pois ela se transforma lentamente em alumina, perdendo água e hidroxilas, com o aumento da temperatura até valores superiores a 723 K, que por sinal é a temperatura de redução empregada no referido trabalho.

Os processos de hidroconversão são caracterizados pelo elevado consumo de H₂, insumo de elevado valor agregado. Considerando o naftaleno como molécula-modelo, sua hidrogenação completa demanda 5 mol H₂/mol de reagente, resultando num ganho de cetano de 31 a 35 pontos. Como forma de se minimizar o consumo global de H₂, alguns trabalhos sugerem a hidrogenação parcial do naftaleno a tetralina, seguida de abertura de ciclo. Entretanto, segundo Santana e colaboradores^[123], o mecanismo bifuncional de hidroconversão da tetralina não resultou em elevada seletividade ao produto de abertura com maior cetano, n-butil-benzeno, podendo gerar compostos com qualidade de ignição inferior ao reagente.

Nesse sentido, mais uma vez fica claro que, para se avaliar o desempenho dos diferentes catalisadores na abertura de ciclo, torna-se necessário partir de uma molécula-modelo totalmente hidrogenada, sendo, neste caso, a decalina objeto de avaliação do presente trabalho.

3. HIDROCONVERSÃO DE DECALINAS EM CATALISADORES BIFUNCIONAIS

O estudo da reação de abertura seletiva de compostos policíclicos tem se resumido a uma abordagem catalítica, onde os diferentes catalisadores bifuncionais são comparados segundo seu desempenho (atividade e seletividades). A partir da identificação e quantificação dos principais isômeros intermediários, produtos de abertura de ciclo, craqueados, pesados e produtos de desidrogenação, os compostos são agrupados em classes ou famílias, sendo então propostos esquemas reacionais, sem o levantamento da cinética intrínseca das reações envolvidas.

Um exemplo de estudo detalhado de hidroconversão de decalina foi realizado por Kubička e colaboradores^{[46], [54]} que concluíram que a abertura de ciclo pode ocorrer em ambos os sítios, ácidos fortes de Brønsted e metálicos da Pt.

No caso dos catalisadores bifuncionais ácido-metálicos, a migração de intermediários entre um tipo de sítio e outro é um fator importante para seu bom desempenho. Para a abertura de ciclo de decalina em Pt/zeólitas, a estereoisomerização de cis-decalina para trans-decalina se processou em ambos os sítios, metal e ácido. Por outro lado, a isomerização esquelética, essencial para a atividade da abertura de anel, ocorreria sobre os sítios ácidos de Brønsted. Os mais de cem compostos formados foram agrupamentos em classes de produtos de contração e abertura de anel, sendo proposto o esquema reacional simplificado^[54] na Figura 10.

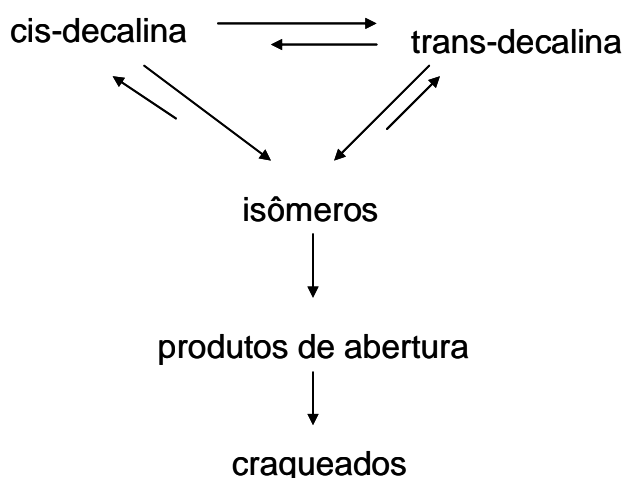


Figura 10. Esquema reacional simplificado proposto por Kubička e colaboradores^[54] para abertura de ciclo de decalina em Pt/zeólitas.

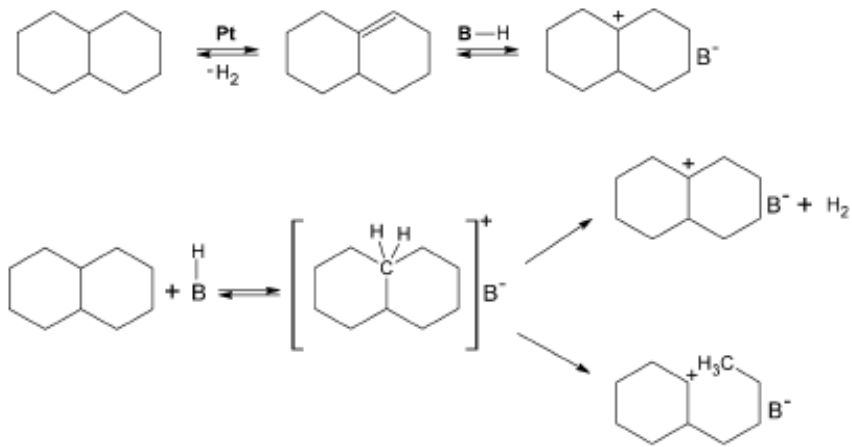
Segundo estes autores^{[46], [54]}, a presença das partículas de Pt é responsável pelo início do mecanismo reacional ao desidrogenar a decalina na olefina cíclica correspondente. Por ser mais instável, esta olefina é protonada por um sítio ácido forte de Brønsted, gerando um íon carbênio dinaftênico, que pode reagir segundo mecanismo similar ao da catálise ácida (item 2.2, Figura 8). O íon carbênio pode sofrer isomerização ou abertura de ciclo. A única diferença em relação ao mecanismo de catálise puramente ácida ocorre na etapa de propagação, onde a olefina, ao se desorver do sítio ácido pode ser hidrogenada pelo sítio metálico, restaurando o sítio de Brønsted. Os produtos de abertura obtidos podem reagir segundo as mesmas etapas descritas anteriormente, isomerização, abertura de ciclo ou cisão β , esta última responsável pela formação de craqueados. A presença do sítio metálico elimina as reações de transferência de H₂ e craqueamento protolítico, permitindo a desidrogenação e hidrogenação dos intermediários antes da adsorção no sítio ácido. Este mecanismo é apresentado na Figura 11.

Resultados de hidroconversão de decalina em Pt/FAU e Pt/BEA, apresentados na Figura 12, confirmaram o esquema proposto por Kubička e colaboradores^[54]. Compostos agrupados como de contração de ciclo possuem comportamento de produtos primários, uma vez que a seletividade tende a 100 % ou a curva de rendimento possui inclinação não nula próximo de conversões nulas de decalina. Já os de abertura de ciclo e craqueados exibem natureza de produtos secundários (seletividades nulas ou curvas de rendimento com inclinações nulas para conversões próximas de zero).

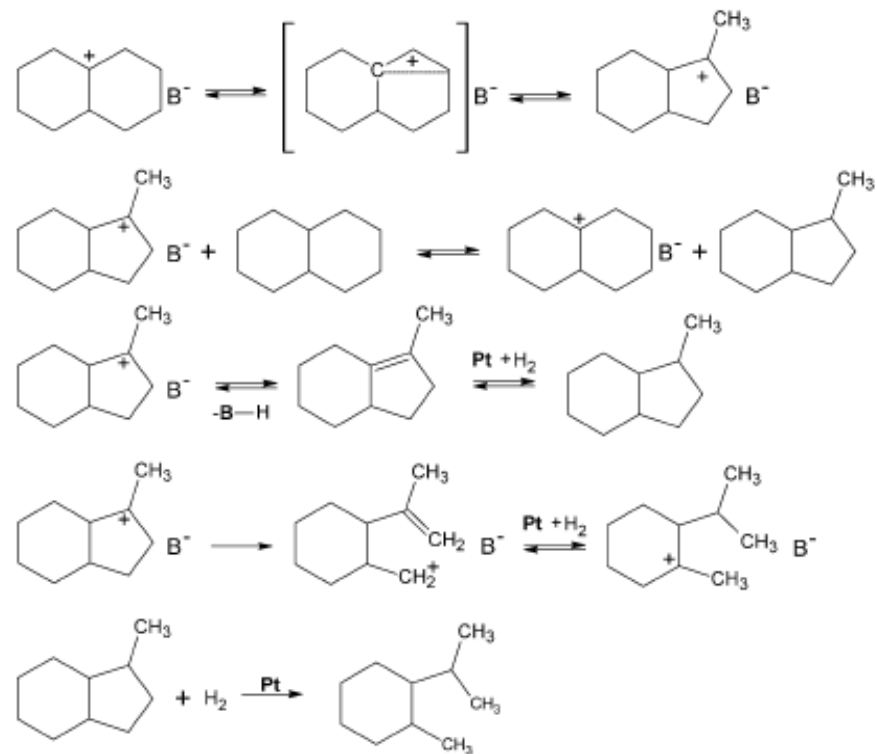
Na isoconversão, o catalisador suportado em BEA apresentou uma pequena melhoria na seletividade a produtos de contração e de abertura de ciclo. Todos os sistemas catalíticos apresentaram elevada seletividade e rendimento para produtos de contração de ciclo em conversões de até 90 %.

Mecanismo similar pode ser verificado no trabalho desenvolvido por Santikunaporn e colaboradores^{[39][60]} (Figura 13).

Iniciação



Propagação



Terminação

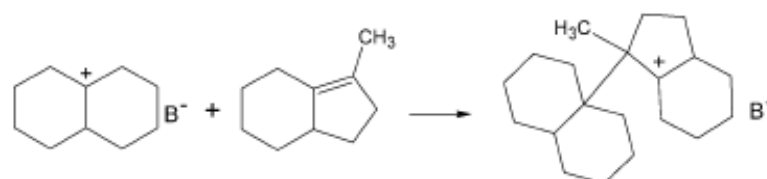


Figura 11. Mecanismo de hidroconversão da decalina em catalisadores bifuncionais. Adaptado de Kubička e colaboradores^[54].

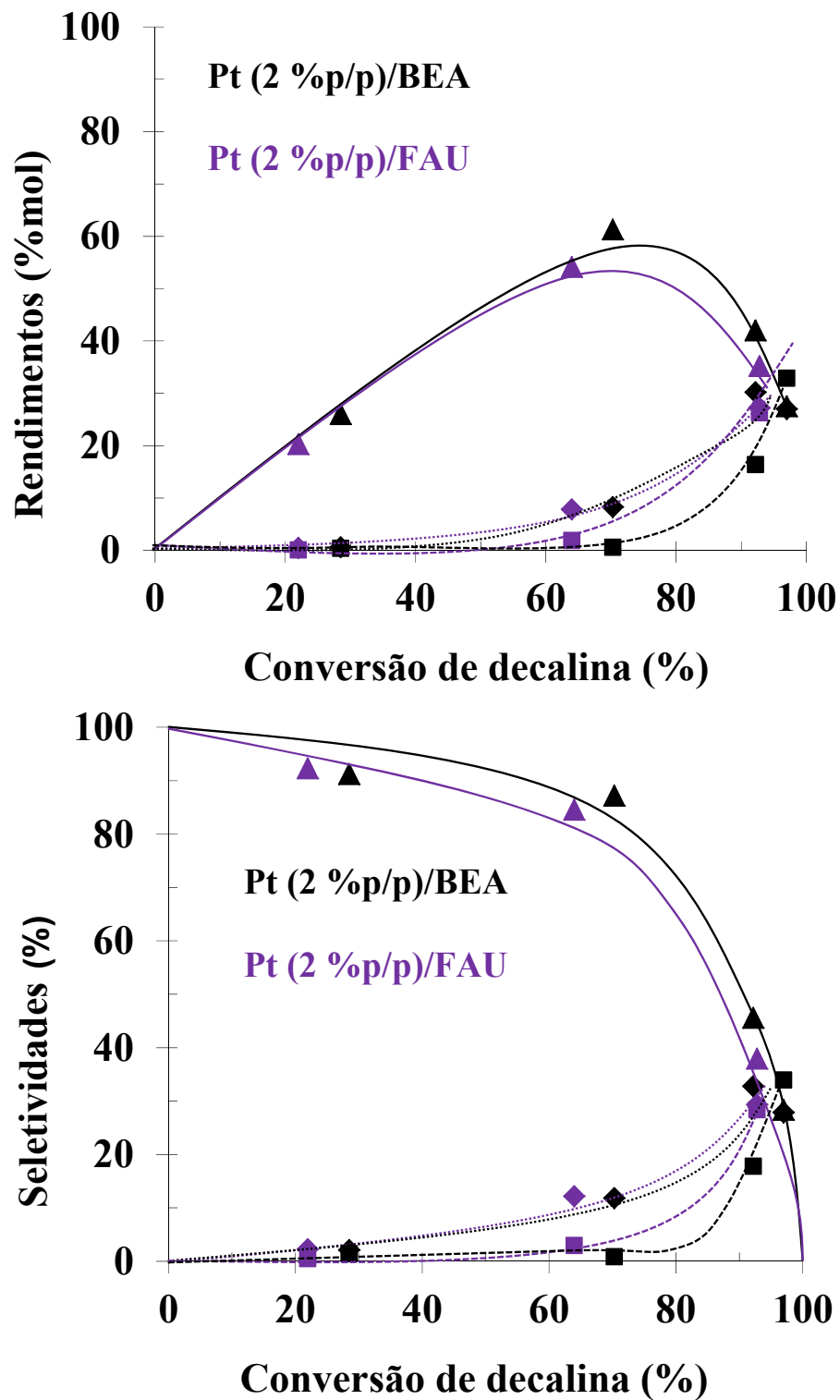


Figura 12. Hidroconversão de decalina em Pt (2 %p/p)/FAU e Pt (2 %p/p)/BEA. Legenda: (◇)Abertura, (△) Contração e (□) Craqueados. Condições: Reator batelada, 2 MPa, 473-543 K, 360 min de reação. Adaptado de Kubička e colaboradores^[54].

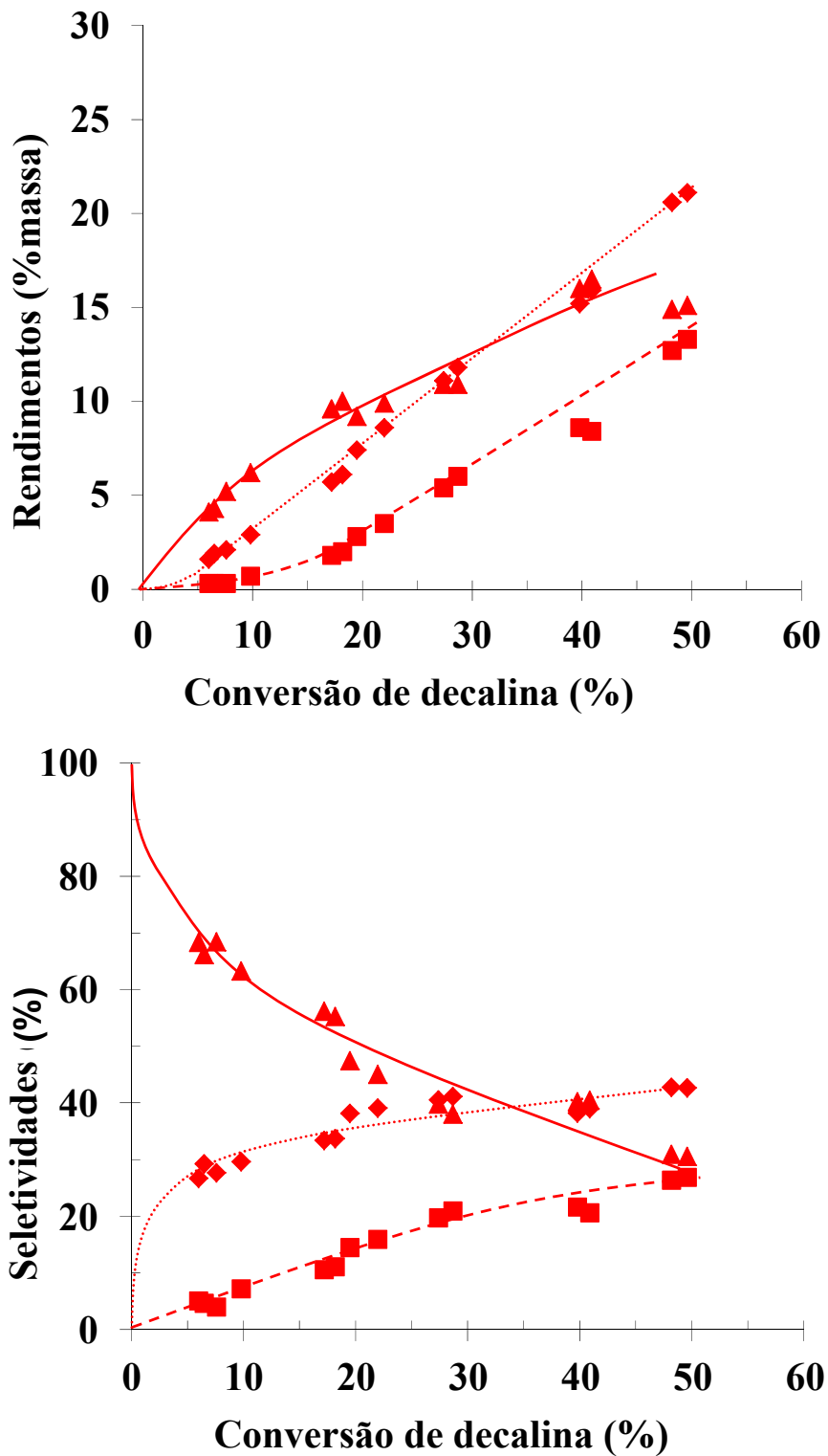


Figura 13. Rendimentos e seletividades na hidroconversão de decalina. Legenda: (\diamond) Abertura, (Δ) Contração e (\square) Craqueados. Condição: 2 MPa, 533 K, tempo espacial = 0,53 h, H_2 /carga = 65, 1 %p/p Pt em várias faujasitas de diferentes graus de acidez (CBV 400, CBV 720, CBV760 e CBV780). Adaptado de Santikunaporn e colaboradores^{[59],[60]}.

Exemplificando para os sistemas bimetálicos, Mouli e colaboradores^[53] avaliaram a atividade de hidroconversão de decalina em catalisadores de 1,5 %p/p Pt-0,75 %p/p Ir suportados em FAU e BEA, onde verificaram que a incorporação dos metais foi responsável pela redução da acidez total (dessorção à temperatura programada de NH₃: 583 para 371 μmol NH₃/g e 326 para 160 μmol NH₃/g, para FAU e BEA, respectivamente). Segundo os autores, a maior acidez total proporcionou melhor par atividade-seletividade a produtos de abertura para o catalisador Pt-Ir/FAU.

A partir da estimativa de números de cetano de compostos individuais presentes no óleo diesel, utilizando-se redes neurais artificiais treinadas com componentes puros, Santana e colaboradores^[123] relataram que, ao contrário do que se poderia esperar, nem todos os produtos de abertura de ciclo obtidos expressam um efeito positivo na melhoria de qualidade de ignição do diesel. No caso específico da hidroconversão da decalina, se o mecanismo reacional favorecer a formação de compostos alifáticos altamente ramificados, o número de cetano obtido pode ser inferior ao do composto de partida, como pode ser observado na Figura 14. Até mesmo a clivagem de apenas um ciclo naftênico da decalina pode resultar em um produto de ignição similar a esta, como por exemplo, 1,2 dietil-ciclohexano.

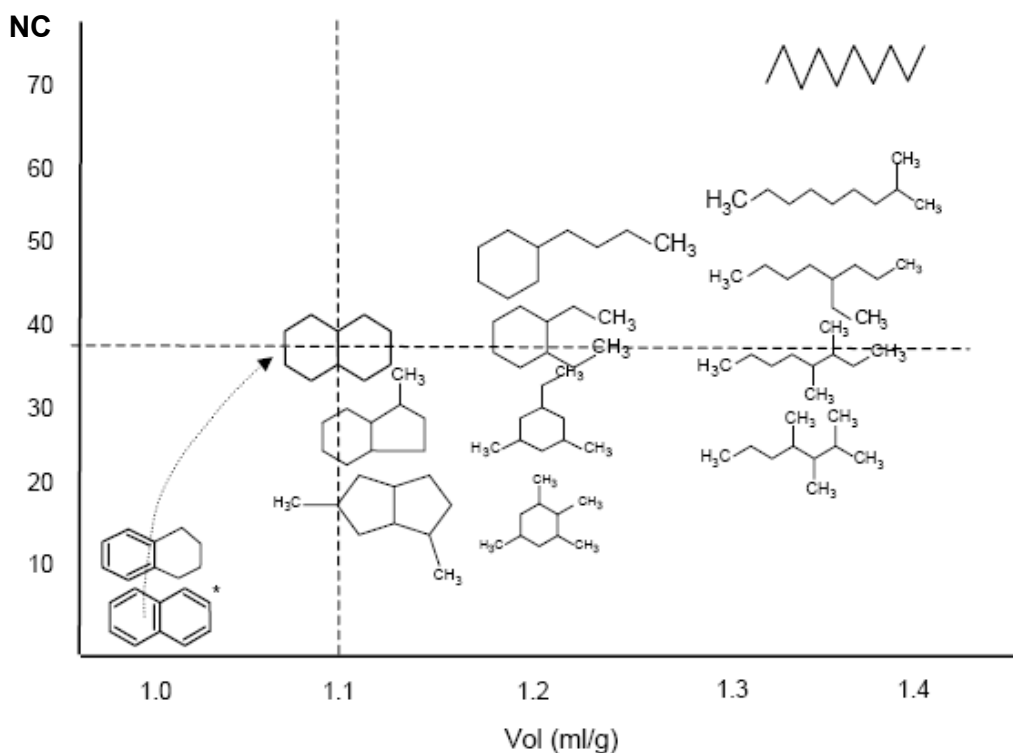


Figura 14. Número de cetano (NC) e volume específico de produtos obtidos por abertura seletiva de ciclos. * Volume específico do naftaleno a 373 K, demais a 293 K. Adaptado de Santana e colaboradores^[123].

Entretanto, mesmo que a abertura de ciclo não produza melhorias significativas no poder de autoignição do produto, a mesma pode proporcionar ganhos potenciais para a refinaria, uma vez que a clivagem seletiva da ligação C-C acompanha expressivo aumento do volume específico dos produtos formados, o que é importante principalmente quando se necessita agregar valor a correntes altamente poliaromáticas e de baixo volume específico, como no caso do LCO.

Segundo estes mesmos autores, a hidroconversão de decalina pela catálise ácida não seria responsável por melhoria significativa do poder de ignição do produto gerado. Para o alcance desta condição, deveria ser preferencialmente seletiva a formação de alcanos lineares e/ou monoramificados, o que segundo os mesmos é favorecida pelo mecanismo de clivagem da ligação C-C substituída sobre o sítio metálico (hidrogenólise), conforme simulado na Figura 15.

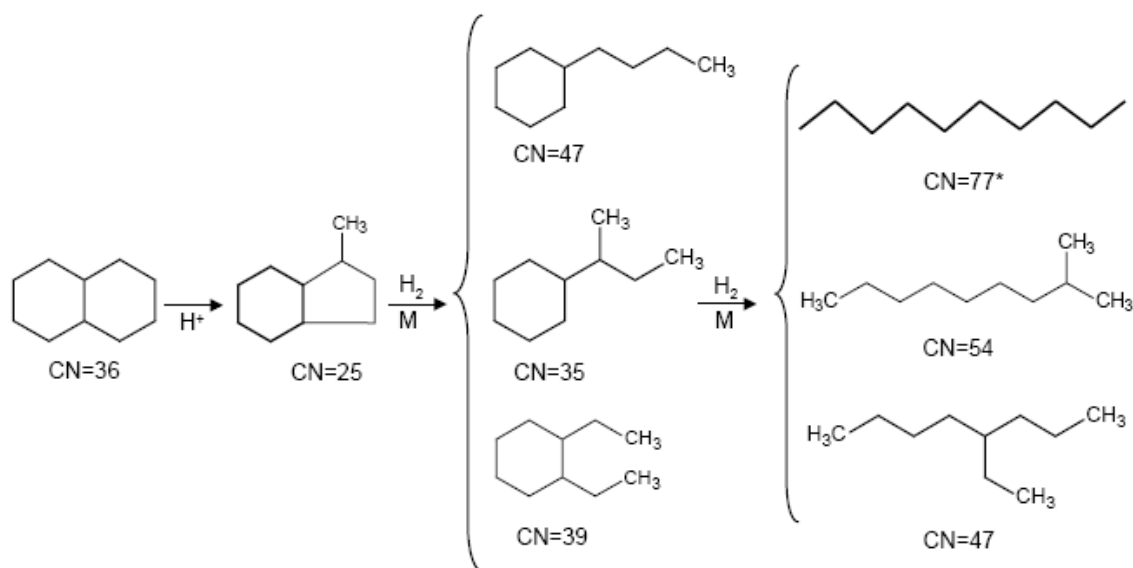


Figura 15. Hidroconversão de decalina via mecanismo de clivagem da ligação C-C substituída. Adaptado de Santana e colaboradores^[123]. CN é o número de cetano.

4. ENVENENAMENTO CATALÍTICO POR COMPOSTOS SULFURADOS

Conforme discutido anteriormente, reduções nos teores de aromáticos são responsáveis por melhorias na qualidade de ignição do óleo diesel, bem como na redução de poluentes e de particulados emitidos em veículos de transporte.

Catalisadores convencionais utilizados industrialmente no hidrotreatamento de correntes na faixa de destilação do óleo diesel, como os sulfetos mistos de Co-Mo, Ni-Mo e Ni-W suportados em γ -Al₂O₃, apresentam excelente atividade de hidrodessulfurização, entretanto necessitam de condições operacionais mais severas, altas pressões parciais de hidrogênio, temperatura e velocidade espacial, para adequadas conversões de compostos nitrogenados e aromáticos.

Como alternativa, catalisadores à base de metal nobre têm sido utilizados por exibirem excelente atividade para redução de aromáticos, quando comparados com os sulfetos metálicos. Além disso, tem se procurado agregar um suporte ácido a estes catalisadores no intuito de proporcionar alguma abertura de ciclo naftênico, contribuindo assim para o aumento de cetano.

Entretanto, a adsorção de espécies contendo enxofre, comumente presentes em cargas industriais, nos sítios metálicos é responsável pela importante inibição ou desativação de sua atividade hidrogenante. O efeito do H₂S (50-500 mmol.kmol⁻¹) na redução da atividade da hidrogenação de tetralina sobre catalisadores de Pt, Pd e Pd-Pt suportados em γ -Al₂O₃ (Pressão parcial de H₂ de 4,5 MPa e 573 K) foi verificado por Rousset e colaboradores^[133].

Yasuda e colaboradores^[69, 70] demonstraram que catalisadores bimetálicos de Pd-Pt suportados em diferentes zeólitas apresentaram moderada tolerância ao envenenamento por 500 mg/kg de enxofre (adicionado como dibenzotiofeno, organo-sulfurado típico na faixa de destilação do óleo diesel) na carga, em reações de hidrogenação de tetralina à decalina.

Segundo Dalla Betta e colaboradores^[137], em catalisadores de Pd-Pt/FAU, a melhoria da resistência ao enxofre foi atribuída ao efeito de aumento da deficiência eletrônica da Pt devido à adição de um segundo metal (Pd), fazendo com que a energia de ligação entre o metal deficiente de elétrons e o enxofre (receptor de elétrons) sofra um decréscimo. Estes mesmos autores também atribuíram à acidez do suporte papel importante na mudança do estado eletrônico das partículas metálicas, e, por conseguinte, na promoção de resistência ao enxofre. O aumento da acidez de suportes zeolíticos do tipo FAU ultraestabilizada em catalisadores à base de Pt-Pd permitiu maior atividade de hidrogenação na presença de

enxofre, o que foi atribuído à redução da densidade eletrônica do metal suportado promovida pelos prótons presentes na zeólita.

A partir da reação-modelo de hidrogenação de tetralina na presença de dibenzotiofeno sobre catalisadores de Pd-Pt/FAU a 7,0 MPa, 523 K e reator batelada, Augusto e colaboradores^[132] e Guedes e colaboradores^[135] sugeriram que a adsorção do veneno sulfurado ocorre com transferência de elétrons deste para o metal, ao contrário da teoria relatada anteriormente na qual o envenenamento estaria associado à força de ligação entre o metal e o enxofre (acceptor de elétrons), a partir da transferência eletrônica do metal para o adsorbato.

Poucos trabalhos abordam claramente o efeito do enxofre, seja via adição de H₂S ou composto organo-sulfurado, em catalisadores bifuncionais aplicados às reações de abertura de ciclo de hidrocarbonetos.

Rodriguez-Castellon e colaboradores^[134] demonstraram a maior tioreistência de catalisadores de Pt-Pd (2 %p/p) suportados em sílica mesoporosa dopada com zircônio na atividade de hidrogenação e abertura de ciclo de tetralina. A adição de dibenzotiofeno na carga resultou em perda da conversão de tetralina e a uma mudança na distribuição dos produtos. Entretanto, observou-se uma recuperação de 85 % na atividade inicial quando a adição do organo-sulfurado foi interrompida.

A partir de estudos de hidroconversão de naftaleno na presença de 100 mg/kg de enxofre, Albertazzi e colaboradores^[91] relataram reduzida tiotolerância de metais nobres, tais como Pt, Pd, Rh, Ru e Ir, incorporados em Al-MCM-41. Por outro lado, a hidroconversão de 1-metil-naftaleno sobre catalisadores de Pt-Pd/FAU em presença de enxofre resultou em um aumento das reações de isometização e abertura de ciclo dos isômeros de metil-tetralinas^[90, 136].

Segundo Arribas e colaboradores^[73], catalisadores de Pt-Ir/FAU apresentaram menor tolerância ao enxofre (100 mg/kg adicionado como 2-metil-tiofeno) na hidroconversão de tetralina que o sistema Pt/FAU, o que segundo evidências de XPS foi associado a maior densidade eletrônica dos sítios de Pt induzida pela presença do Ir, o que sugere a formação de partículas bimetálicas de Pt-Ir.

5. MOTIVAÇÃO

Pelos pontos que foram destacados no presente capítulo, é amplamente reconhecido o potencial de aplicação da rota catalítica de abertura de ciclos visando à melhoria de qualidade de frações típicas da faixa de destilação do óleo diesel.

De um modo geral, pode-se concluir pelo exposto na Figura 16 que a evolução do número de trabalhos publicados em revistas indexadas contendo as palavras-chave “ring opening”, “diesel” e “naphthenic” tem acompanhado a intensificação das restrições ambientais e especificações de qualidade do diesel, bem como o aporte de investimentos em pesquisa e desenvolvimento de tecnologias/catalisadores com o objetivo de solucionar tais questões. Além da existência de grande número de trabalhos em publicação aberta, o potencial da tecnologia de hidrogenação de contaminantes (enxofre e nitrogênio) e (poli)aromáticos associada à abertura de ciclos naftênicos tem sido demonstrado pelo depósito recente de algumas patentes^{[35] - [38], [119] - [128]}. Nesse sentido, a escolha do presente tema de Doutorado configura-se como atual e extremamente relevante.

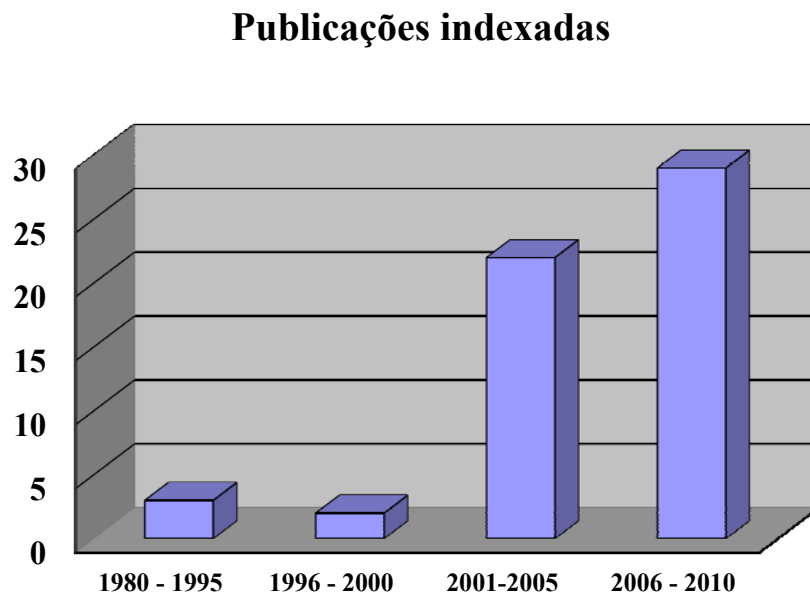


Figura 16. Evolução do número de publicações em revistas indexadas envolvendo as palavras chave: “ring opening”, “diesel” e “naphthenic” até 2010. Base de dados SCOPUS e Science Direct^{[110][111]}.

Vários trabalhos na literatura indicam o potencial de catalisadores bifuncionais metal/zeólita para esta reação, destacando-se o uso das zeólitas Faujasita e Beta para a obtenção de maiores seletividades para produtos de abertura de ciclo, bem como propõem mecanismos de reação onde a importância dos sítios ácidos do suporte e da hidrogenação/hidrogenólise associada à fase metálica é ressaltada.

No entanto, poucos trabalhos abordam o tema de forma sistemática, avaliando os efeitos dos parâmetros do catalisador (tipos de metais e de suportes ácidos, teores de fase ativa, condições de ativação e balanço entre as funções ácida e metálica) e as etapas envolvidas no esquema reacional de compostos-modelo. A questão da importância da hidrogenólise de ligações C-C para a abertura de ciclo nestes catalisadores ainda é uma questão em aberto, com conclusões muitas vezes antagônicas para diferentes grupos de pesquisa.

Nesse sentido, o desenvolvimento de catalisadores com adequado desempenho para as reações de abertura seletiva de ciclos visando à melhoria da qualidade de ignição de destilados médios na faixa do óleo diesel é bastante complexo e constitui-se um desafio para os pesquisadores e refinadores de petróleo.

Adicionalmente, não se encontraram referências analisando a influência de H_2S na reação de hidroconversão de decalina, situação típica em processos industriais com correntes de petróleo, apesar de ser largamente conhecida na literatura a sensibilidade da atividade de hidrogenação/hidrogenólise dos metais nobres a este contaminante.

6. OBJETIVOS DA TESE

A presente tese de Doutorado tem como objetivo principal contribuir para o entendimento dos fenômenos envolvidos na reação de abertura de anel de hidrocarbonetos cíclicos. Nesse sentido, catalisadores bifuncionais, preparados a partir da incorporação de Pt, Rh e Ir em zeólitas Faujasita e Beta, foram avaliados sistematicamente quanto à atividade, distribuição de produtos, estabilidade e tolerância, a partir da hidroconversão de decalina (composto bicíclico totalmente saturado representativo da faixa de destilação do óleo diesel). Para tal, as seguintes etapas foram abordadas:

- Preparo de catalisadores bifuncionais monometálicos de Pt, Rh e Ir suportados em FAU e BEA, bem como sistemas bimetálicos de Pt-Ir e Pt-Rh/BEA;
- Estudo do efeito das condições de ativação (calcinação e redução) dos precursores catalíticos na atividade e distribuição de produtos da hidroconversão da decalina;
- Estudo da hidroconversão de decalina, em uma ampla faixa de conversões, na ausência de H₂S sobre catalisadores monometálicos contendo Pt, Ir ou Rh suportados em BEA, visando avaliar o efeito do balanço entre as funções ácida e metálica na atividade, rendimento, seletividade e mecanismo reacional;
- Avaliação da adição de um segundo metal com propriedades hidrogenolíticas (Ir ou Rh) em catalisadores de Pt/BEA;
- Avaliação do efeito do suporte (acidez e morfologia da zeólita) em catalisadores monometálicos de Pt suportada em zeólitas FAU e BEA;
- Influência da presença de H₂S na atividade e distribuição de produtos de hidroconversão da decalina para catalisadores monometálicos e bimetálicos de Pt e Ir suportados em BEA.

7. CONTEXTO DA TESE

O presente trabalho foi fruto de desenvolvimento conjunto entre o Centro de Pesquisas da PETROBRAS S.A. (CENPES) e o Laboratório de Catálise (LabCat) do Programa de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

A experiência e atuação do CENPES no desenvolvimento de tecnologias aplicadas ao refino de petróleo aliadas à excelência do LabCat no estudo de sistemas catalíticos do tipo metal-zeólita contribuíram para ampliação do conhecimento sobre a catálise bifuncional associada ao processo de abertura de ciclo para melhoria de cetano de frações na faixa do óleo diesel.

Como resultado deste trabalho, pode ser destacada a geração de conhecimento que poderá viabilizar a implantação de uma nova linha de pesquisa aplicada à melhoria de qualidade de destilados médios dentro do Programa de Engenharia Química da UFSCar.

8. ESTRUTURA DA TESE

O presente trabalho foi dividido em oito capítulos e dois anexos.

Os dois primeiros capítulos já foram previamente apresentados (Introdução no Capítulo I e Estado da arte e escopo da tese no Capítulo II).

No Capítulo III será apresentada a metodologia experimental empregada no preparo e caracterização dos suportes e catalisadores bifuncionais. Os resultados referentes à caracterização destes materiais não serão apresentados em capítulo específico, sendo mostrados e discutidos à medida que se fizer necessário utilizá-los para suportar a compreensão dos fenômenos envolvidos ao longo da realização deste trabalho.

No Capítulo IV serão apresentados os resultados e conclusões do estudo de otimização das condições de ativação catalítica na atividade e distribuição de produtos da hidroconversão de decalina.

No Capítulo V serão apresentados os estudos de hidroconversão de decalina em catalisadores monometálicos e bimetálicos contendo Pt, Rh ou Ir suportados em zeólita BEA, na ausência de H₂S. Serão abordados os efeitos do balanço entre as funções ácidas e metálicas e do tipo de metal empregado no desempenho catalítico e mecanismo reacional.

No Capítulo VI será realizada uma comparação entre catalisadores monometálicos de Pt suportada nas zeólitas FAU e BEA, de modo a se avaliarem o efeito da acidez e da morfologia dos suportes na atividade e distribuição de produtos da hidroconversão de decalina, sem a presença de H₂S.

No Capítulo VII será avaliado o impacto do H₂S na atividade e distribuição de produtos da hidroconversão da decalina.

O Capítulo VIII refere-se às conclusões gerais e sugestões para trabalhos futuros.

No Anexo I serão apresentados os resultados relativos ao preparo de catalisadores bifuncionais (eficiências de troca iônica e estudos complementares de dispersão de Ir). A reprodutibilidade dos testes de avaliação catalítica (hidroconversão de decalina) e um teste em branco (reação em leito puro de CSi, inerte) serão apresentados no Anexo II.

9. REFERÊNCIAS

- [1] D. A. S. Belato. Comunicação Técnica Interna Petrobras, CT HPE nº 37/02, 2002.
- [2] J. L. Zotin. Notas de aula do curso de Caracterização de Catalisadores por Reação Modelo, apresentado no 2º Curso Ibero-Americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, São Carlos – SP, 05 a 09 de Fevereiro de 2001.
- [3] B. E. Poling, J. M. Prausnitz, J. P. O’Connell, *The Properties of Gases and Liquids*, Fifth Edition, McGraw-Hill, 2000.
- [4] G. Bond, J. Sheridan, *Trans. Faraday Soc.* (1952) 713.
- [5] G. Bond, J. Turkevich, *Trans. Faraday Soc.* 50 (1954) 1335.
- [6] J. H. Sinfelt, D. J. C. Yates, W. F. J. Taylor. *J. Phys. Chem.* 4 (1965) 374.
- [7] M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty, C. G. Harkins, *J. Catal.* 6 (1966) 92.
- [8] D. W. Goodman, *J. Vac. Sci. Technol.* A2 (1984) 873.
- [9] J. R. Engstrom, D. W. Goodman, W. H. Weinberg, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 396.
- [10] I. Palinko, *J. Catal.* 168 (1997) 543.
- [11] B. Torok, I. Palinko, A. Molnar, M. Bartok, *J. Catal.* 159 (1996) 500.
- [12] B. Torok, M. Bartok, *J. Catal.* 151 (1995) 315.
- [13] Mc Vicker, G. B., Daage, M., Touvelle, M. S., Hudson, C. W., Klein, D. P., Baird Jr., W. C., Cook, B. R., Chen, J. G., Hantzer, S., Vaughan, D. E. W., Ellis, E. S., Feeley, O. C., *J. Catal.* 210 (2002) 137.
- [14] Y. Barron, G. Maire, J. M. Muller, F. G. Gault, *J. Catal.* 5 (1966) 428.

- [15] F. G. Gault, *Adv. Catal.* 30 (1981) 1.
- [16] D. Teschner, K. Matusek, Z. Paál, *J. Catal.* 192 (2000) 335.
- [17] L. B. Galperin, J. C. Bricker, J. R. Holmgren, *Appl. Catal. A: Gen.* 239 (2003) 297-304.
- [18] L.M. Kustov, T. V. Vasina, O. V. Masloboishehikova, E. G. Khelkovskaya-Sergeeva, P. Zeuthen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130 (2000) 227.
- [19] M. Daage., G. B. McVicker, M. S. Touvelle, C. W. Hudson, D. P. Klein, B. R. Cook, J. G. Chen, S. Hantzer, D. E. W. Vaughan, E. S. Ellis, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 159.
- [20] D. Teschner, D. Duprez, Z. Paál, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 179 (2002) 201.
- [21] B. Török, J. T. Kiss, M. Bartók, *Catal. Lett.* 46 (1997)169.
- [22] B. Coq, R. Dutartre, F. Figueras, T. Tazi, *J. Catal.* 122 (1990) 438.
- [23] W. E. Alvarez, D. E. Resasco, *J. Catal.* 164 (1996) 467.
- [24] G. Maire, G. Plouidy, J. C. Prudhomme, F. G. Gault, *J. Catal.* 4 (1995) 556.
- [25] C. Pham-Huu, M. J. Ledoux, J. Guille, *J. Catal.* 143 (1993) 249.
- [26] F. Figueras, B. Coq, C. Walter, J.-Y. Carriat, *J. Catal.* 169 (1997) 103.
- [27] G. Onyestyák, G. Pal-Borbély, H. K. Beyer, *Appl. Catal. A* 229 (2002) 65.
- [28] S. Lecarpentier, J. van Gestel, K. Thomas, J. P. Gilson, M. Houalla, *J. Catal.* 254 (2008) 49.
- [29] C. G. Walter, B. Coq, F. Figueras, M. Boulet, *Appl. Catal. A* 133 (1995) 95.
- [30] D. Del Angel, B. Coq, R. Dutartre, F. Figueras, *J. Catal.* 87 (1984) 27.

- [31] S. Lecarpentier, J. van Gestel, K. Thomas, M. Houalla, *J. Catal* 245 (2007) 45.
- [32] S. Lecarpentier, J. van Gestel, J. P. Gilson, J. P. Dath, C. Collet, FR2006-01616, (2006), assinado pela Total e CNRS.
- [33] T. Sugii, Y. Kamiya, T. Okuhara, *Appl. Catal. A: Gen.* 312 (2006) 45.
- [34] P. T. Do, W. E. Alvarez, D. E. Resasco, *J. Catal* 238 (2006) 477.
- [35] W. C. Baird Jr., J. G. Chen, G. B. McVicker, US Patent 6,623,626 (2003)
- [36] W. C. Baird Jr., J. G. Chen, G. B. McVicker, US Patent 6,623,625 (2003)
- [37] W. C. Baird Jr., D. P. Klein, M. S. Touvelle, J. G. Chen, G. B. McVicker, US Patent 6,586,650 (2003)
- [38] W. C. Baird Jr., D. P. Klein, M. S. Touvelle, J. G. Chen, US Patent 6,586,416 (2003)
- [39] M. Santikunaporn. PhD Thesis. University of Oklahoma, Norman, Oklahoma, 2006.
- [40] L.M. Kustov, A. Y. Stakheev, T. V. Vasina, O. V. Masloboishehikova, E. G. Khelkovskaya-Sergeeva, P. Zeuthen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 138 (2001) 307.
- [41] T. V. Vasina, O. V. Masloboishehikova, E. G. Khelkovskaya-Sergeeva, L.M. Kustov, P. Zeuthen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 159.
- [42] P. Castaño, A. G. Gayubo, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, J. M. Arandes, *Chem. Eng. J.* 140 (2008) 287.
- [43] P. Castaño, B. Pawelec, A. T. Aguayo, A. G. Gayubo, J. M. Arandes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 47 (2008) 665.
- [44] S. L. González-Cortés, S. Dorkjampa, P. T. Do, Z. Li, J. M. Ramallo-López, F. G. Requejo, *Chem. Eng. J.* 139 (2008) 147.
- [45] S. Casu, D.Sc Thesis, L'Universite Claude Bernard – Lyon I, Lyon, 2008.

- [46] D. Kubička, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, M. Tiitta, V. Niemi, T. Salmi, D. Y. Murzin, *J. Catal.* 222 (2004) 65.
- [47] M. A. Arribas, A. Martínez, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 113 (2000) 2585.
- [48] M. A. Arribas, J. J. Mahiques, A. Martínez, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 135 (2001) 303.
- [49] M. A. Arribas, A. Martínez, *Appl. Catal. A* 230 (2002) 203.
- [50] M. A. Arribas, A. Martínez, G. Sastre, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142 (2002) 1015.
- [51] D. Kubička, T. Salmi, M. Tiitta, D. Y. Murzin, *Fuel* 88 (2009) 366.
- [52] D. Kubička, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, M. Tiitta, V. Niemi, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 158 (2005) 1669.
- [53] K. C. Mouli, V. Sundaramurthy, A. K. Dalai, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 304 (2009) 77.
- [54] D. Kubička, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, M. Tiitta, V. Niemi, T. Salmi, D. Y. Murzin, *J. Catal.* 227 (2004) 313.
- [55] N. Kumar, D. Kubička, A. L. Garay, P. Mäki-Arvela, T. Heikillä, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Top Catal.* 52 (2009) 380.
- [56] A. Corma, V. González-Alfaro, A. V. Orchillés, *J. Catal.* 200 (2001) 34.
- [57] J. Abbot, B. W. Wojciechowski, *Can. J. Chem. Eng.* 67 (1989), 833.
- [58] D. Y. Murzin, D. Kubička, I. L. Simakova, N. Kumar, A. Lazuen, P. Mäki-Arvela, M. Tiitta, T. Salmi, *Petrol. Chem.* 49 (2009) 90.
- [59] D. Kubička, N. Kumar, T. Venäläinen, H. Karhu, I. Kubičková, H. Österholm, D. Y. Murzin, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4937.
- [60] M. Santikunaporn, J. E. Herrera, S. Jongpatiwut, D. E. Resasco, W. E. Alvarez, E. L. Sughrue, *J. Catal.* 228 (2004) 100.

- [61] D. Eliche Quesada, J. Mérida-Robles, E. Rodríguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *Appl. Catal. A: Gen* 279 (2005) 209.
- [62] A. Corma, F. Mocholi, V. Orchilles, *Appl. Catal.* 67 (1991) 307.
- [63] A. Corma, P. J. Miguel, A. V. Orchilles, G. Koermer, *J. Catal.* 145 (1994) 181.
- [64] J. R. Chang, S. L. Chang, *J. Catal.* 176 (1998) 42.
- [65] U. Nylén, L. Sassu, S. Melis, S. Jaräs, M. Boutonnet, *Appl. Catal. A: Gen* 299 (2006) 1.
- [66] S. G. A. Ferraz, *Dissertação de M. Sc*, UERJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2007.
- [67] E. Rodríguez-Castellon, L. Diaz, D. J. Jones, J. Rozière, J. Mérida-Robles, P. Maireles-Torres, A. Jimenez-Lopez, *Appl. Catal. A:Gen.* 260 (2004) 9.
- [68] K. Sato, Y. Iwata, Y. Miki, H. Shimada, *J. Catal.* 186 (1999) 45.
- [69] H. Yasuda, Y. Yoshimura, *Catal. Lett.* 46 (1997) 43.
- [70] H. Yasuda, T. Sato, Y. Yoshimura, *Catal. Today* 50 (1999) 63.
- [71] R. Hernández-Huesca, J. Mérida-Robles, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *J. Catal.* 203 (2001) 122.
- [72] S. Dokjampa, T. Rirksomboon, S. Osuwan, S. Jongpatiwut, D. E. Resasco, *Catal. Today* 123 (2007) 218.
- [73] M. A. Arribas, P. Concepción, A. Martinez, *Appl. Catal. A: Gen* 267 (2004) 111-119.
- [74] H. B. Mostad, T. U. Riis, O. H. Ellestad, *Appl. Catal.* 63 (1990) 345.
- [75] M. A. Arribas, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, A. Martinez, *Appl. Catal. A: Gen.* 273 (2004) 277.

- [76] T. Sato, Y. Nishimura, K. Honna, N. Matsubayashi, H. Shimada, *J. Catal.* 200 (2001) 288.
- [77] D. Eliche Quesada, J. Mérida-Robles, P. Maireles-Torres, E. Rodríguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *Appl. Catal. A*: 262 (2004) 111.
- [78] D. Li, A. Nishijima, D. E. Morrisz, *J. Catal.* 182 (1999) 339.
- [79] E. Rodríguez-Castellon, L. Diaz, P. Braos-Garcia, J. Mérida-Robles, P. Maireles-Torres, A. Jimenez-Lopez, A. Vaccari, *Appl. Catal. A*:240 (2003) 83.
- [80] M. Mhaouer, J. L. Lemberon, G. Pérot, *Catal. Today* 29 (1996) 241.
- [81] A. S. Rocha, E. L. Moreno, G. P. M. da Silva, J. L. Zotin, A. C. Faro Jr., *Catal. Today* 133-135 (2008) 394.
- [82] M. Taillades-Jacquín, D. J. Jones, J. Roziere, R. Moreno-Tost, A. Jiménez-López, S. Albertazzi, A. Vaccari, L. Storaro, M. Lenarda, J.-M. Trejo-Menayo, *Appl. Catal. A: Gen.* 340 (2008) 257.
- [83] A. Corma, A. Martinez, V. Martinez-Soria, *J. Catal.* 169 (1997) 480.
- [84] A. D. Schmitz, G. Bowers, C. Song, *Catal. Today* 31 (1996) 45.
- [85] K. Ito, Y. Kogasaka, H. Kurokawa, K. Sugiyama, H. Miura, *Fuel Process. Technol.* 79 (2002) 77.
- [86] K. C. Park, D. J. Yim, S. K. Ihm, *Catal. Today* 74 (2002) 281.
- [87] C. Song, A. D. Schmitz, *Energy Fuels* 11 (1997) 656.
- [88] S. Albertazzi, G. Busca, E. Finocchio, R. Glockler, A. Vaccari, *J. Catal.* 223 (2004) 372.
- [89] M. Jacquín, D. J. Jones, J. Roziere, S. Albertazzi, A. Vaccari, M. Lenarda, L. Storaro, R. Ganzerla, *Appl. Catal. A* 251 (2003) 131.

- [90] C. Petitto, G. Giordano, F. Fajula, C. Moreau, *Catal. Commun.* 3 (2002) 15.
- [91] S. Albertazzi, R. Ganzerla, C. Gobbi, M. Lenarda, M. Mandreoli, E. Salatelli, P. Savini, L. Storaro, A. Vaccari, *J. Mol. Catal. A* 200 (2003) 261.
- [92] M. A. Arribas, A. Martinez, *Stud. Surf. Sc. Catal.* 130 (2000) 2585.
- [93] M. Jacquin, D. J. Jones, J. Roziere, A. J. López, E. Rodríguez-Castellón, J. M. T. Menayo, M. Lenarda, L. Storaro, A. Vaccari, S. Albertazzi, *J. Catal.* 228 (2004) 447.
- [94] X. Liu, K. J. Smith, *Appl. Catal. A: Gen.* 335 (2008) 230.
- [95] W. Li, Z. Wang, M. Zhang, K. Tao, *Catal Commun.* 6 (2005) 656.
- [96] S. J. Ardakani, X. Liu, K. J. Smith, *Appl. Catal. A: Gen.* 324 (2007) 9.
- [97] U. Nylén, J. F. Delgado, S. Järås, M. Boutonnet, *Appl. Catal. A: Gen* 262 (2004) 189.
- [98] U. Nylén, D. Sc Thesis, KTH – The Royal Institute of Technology, Department of Chemical Engineering and Technology, Stockholm, Sweden, 2005.
- [99] J. L. Lemberton, M. Guisnet, *Appl. Catal.* 13 (1984) 181.
- [100] S. C. Korre, M. T. Klein, R. J. Quann, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 2041.
- [101] A. T. Lapinas, M. T. Klein, B. C. Gates, A. Macris, J. E. Lyons, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 42.
- [102] A. T. Lapinas, M. T. Klein, B. C. Gates, A. Macris, J. E. Lyons, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 1026.
- [103] R. G. Tailleux, *Fuel Technol.* 87 (2006) 759.
- [104] U. Nylén, J. M. Arechederra, B. Pawelec, J. F. Delgado, M. P. Pascual, J. L. G. Fierro, *Energy & Fuels* 22 (2008) 2138.

- [105] N. Kimbara, J.-P. Charland, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 3874.
- [106] M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2021.
- [107] A. W. Weitkamp, in: D. D. Eley, H. Pines, P. B. Weisz (Eds.), *Advances in Catalysis and Related Subjects*, 18, Academic Press, New York, 1968, pp. 1-110.
- [108] A. V. Sapre, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 20 (1981) 68.
- [109] H. Du, F. Craig, Y. Hong, R. Zbigniew, *Appl. Catal. A: General* 294 (2005) 1.
- [110] <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em 01 de Abril de 2011.
- [111] <http://www.scopus.com>. Acesso em 01 de Abril de 2011.
- [112] M. Hoffmeister, V. B. Butt, *Appl. Catal.* 82 (1992) 169.
- [113] M. Vaarkamp, *J. Catal.* 151 (1995) 330.
- [114] K. A. Cumming, B. W. Wojciechowski, B. W., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996) 101.
- [115] H. B. Mostad, T. U. Rils, O. H. Ellestad, *Appl. Catal.* 58 (1990) 105.
- [116] L. Ding, Y. Zheng, *Appl. Catal. A: Gen* 319 (2007) 28.
- [117] X. L. Li, Y. Q. LIU, C. Y. LIU, M. Cui, C. G. Liu, *Chinese J. Catal.* 26 (2005) 96.
- [118] Y. Lui, X. Li, *Preprints – Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.* 50 (2005) 405.
- [119] S. Albonetti, G. Baldi, A. Barzanti, E. R. Castellon, A. J. Lopez, D. E. Quesada, A. Vaccari, *Catal. Lett.* 108 (2006) 197.
- [120] US Patent No. 5,382,730 (1995) (Mobil).

- [121] G. B. McVicker, M. S. Touvelle, C. W. Hudson, et al. WO 97/09288, 1997 (Exxon).
- [122] M. S. Touvelle, G. B. McVicker, M. Daage, et al., WO 97/09290, 1997 (Exxon).
- [123] R. C. Santana, P. T. Do, M. Santikunaporn, W. E. Alvarez, J. D. Taylor, E. L. Sughrue, D. E. Resasco. Fuel 85 (2006) 643.
- [124] S. Hantzer, M. S. Touvelle, J. G. Chen, U.S. Patent 5,811,624 (1998).
- [125] Y.-Y. P., Tsao, T. J. Huang, P. J. Angevine, U. S. Patent 6,210,563 (2001).
- [126] Y.-Y. P., Tsao, T. J. Huang, P. J. Angevine, U. S. Patent 6,241,876 (2001).
- [127] P. Zeuthen, U. S. Paten 6,235,962 (2001).
- [128] W. C. Baird Jr., P. D. Klein, J. G. Chen, G. B. McVicker, World Patent WO 02/07881 (2002).
- [129] E. Ocaranza, H. González, J. Ramirez, Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 5679.
- [130] K. Sato, Y. Iwata, T. Yoneda, A. Nishijima, Y. Miki, H. Shimada. Catal. Today 45 (1998) 367.
- [131] A. Li, D. Nishijima, D. E. Morris., J. Catal. 182 (1999) 339.
- [132] C. C. C. Augusto, J. L. Zotin, A. C. Faro Jr, Catal. Lett. 75 (2002) 37.
- [133] J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A. J. Renouprez, M. Pellarin, J. Catal. 202 (2001) 163.
- [134] E. Rodríguez-Castellón, J. Mérida-Robles, L. Díaz, P. Maireles-Torres, D.J. Jones, J. Rozière, A. Jimenez-López, Appl. Catal. A, 260 (2004) 9.

[135] C. M. M. Guedes, C. C. C. Augusto, J. L. Zotin, A. C. Faro Jr., Efeito da Temperatura de Redução de Catalisadores de Pt e Pt-Pd Suportados em Zeólita Y sobre sua Tolerância a Enxofre na Hidrogenação da Tetralina. In: 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Anais, 376, 2003, Angra dos Reis.

[136] C. Petitto, G. Giordano, F. Fajula, C. Moreau, Stud. Surf. Sci. Catal. 142 (2002) 581.

[137] R. A. Dalla Betta, M. Boudart, P. Gallezot, R. S. Weber. J. Catal. 69 (1981), 514.

CAPÍTULO III:
MATERIAIS E METODOLOGIA
EXPERIMENTAL

O objetivo principal deste capítulo é apresentar os materiais, metodologia experimental e algumas análises físico-químicas referentes ao preparo e caracterização dos catalisadores bifuncionais à base de Pt, Rh, Ir e Pt-Ir e Pt-Rh suportados em zeólitas FAU e/ou BEA.

1. PREPARO DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS

1.1. SELEÇÃO DOS SUPORTES ÁCIDOS

Uma avaliação criteriosa dos inúmeros trabalhos envolvendo catálise ácida e bifuncional ácido-metálica apontou que a escolha de suporte com adequadas acidez (concentração e força dos sítios) e estrutura conformacional (poros, canais, entre outros) é fundamental para obtenção de atividade e seletividade a produtos de abertura de anel de bicicloalcanos^{[1]-[4]}. Em geral, zeólitas que apresentam certa concentração de sítios ácidos com força intermediária e abertura de canais com anéis de tamanho grande (12 membros) foram responsáveis por maiores rendimentos em produtos de abertura de ciclo, inibindo assim as indesejáveis reações de craqueamento. Excelente desempenho na hidroconversão de decalina foi obtido por Kubička e colaboradores^[4] ao utilizar zeólita BEA com SAR global de 25 e 75 e FAU com SAR global de 12.

Os suportes ácidos utilizados neste trabalho foram uma zeólita BEA (SAR global = 25) e duas zeólitas do tipo FAU de idêntico SAR global (5,7) e SAR de rede de 12,4 (FAU-1) e 37,2 (FAU-2). Todas as amostras, cedidas pelo Centro de Pesquisas da PETROBRAS S.A. (CENPES), foram preparadas na forma protônica.

1.2. DEPOSIÇÃO DOS METAIS NOS SUPORTES

Em relação aos metais empregados no preparo de catalisadores bifuncionais, Pt, Rh e Ir foram escolhidos em função do excelente desempenho apresentado na abertura de ciclo de compostos mono e bicíclicos, conforme relatado na revisão bibliográfica do Capítulo II. No caso do Ir, além de exibir excelente atividade hidrogenolítica na hidroconversão de moléculas monocíclicas^{[11]-[16]}, outra vantagem que não pode ser negligenciada reside no seu menor preço internacional^[17], principalmente quando comparado com outros metais comumente encontrados na literatura, como pode ser verificado na Figura 1.

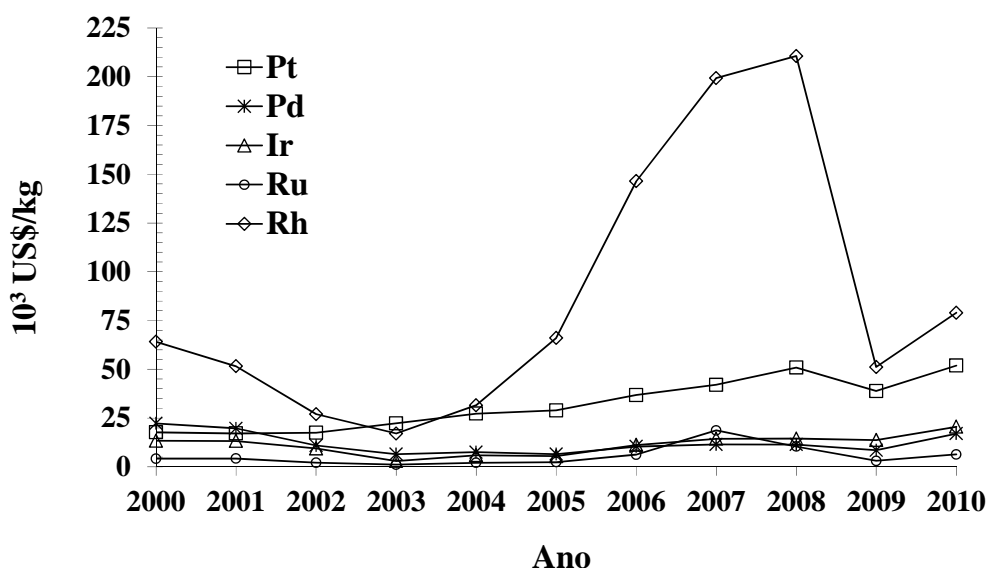


Figura 1. Preços de alguns metais freqüentemente utilizados no preparo de catalisadores para reação de abertura de ciclo naftênico^[17].

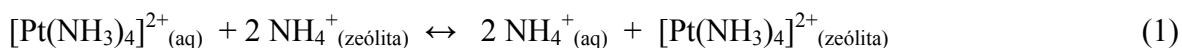
Metais nobres, como por exemplo Pd e Pt, são usualmente adicionados em suportes, ácidos ou não, principalmente pelos métodos de troca iônica ou impregnação, esta última com ou sem excesso de solvente.

O método utilizado na incorporação de metais de transição ou metais nobres pode influenciar em maior ou menor grau as características finais do precursor obtido, como por exemplo, dispersão metálica, acidez, área específica e carga metálica introduzida no suporte^{[5],[6]}. De um modo geral, o método de troca iônica é amplamente utilizado quando se desejam obter baixas cargas metálicas em alumino-silicatos, tanto micro quanto mesoporosos.

Por outro lado, a impregnação é preferida para o preparo de catalisadores com alto teor metálico e que não apresentem propriedades de troca iônica satisfatórias.

No caso específico das zeólitas, a sua capacidade de trocar total ou parcialmente seus cátions de compensação permite modificações, por exemplo, nas propriedades de adsorção, acidez, e até mesmo na estabilidade térmica. Este fenômeno é influenciado pela natureza, tamanho e carga do cátion, temperatura, pH, concentração do cátion em solução e quantidade de alumínio na estrutura da zeólita^[7].

Como forma de se garantir uma boa dispersão e homogeneidade do metal a ser introduzido, vários autores sugerem o uso da técnica de troca iônica competitiva em substituição ao método convencional^[8]. Assim, pela introdução de um grande excesso de cátions de competição (por exemplo, NH_4^+) juntamente com o cátion metálico (por exemplo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$), desloca-se o equilíbrio da equação (1) para a esquerda, aumentando assim a concentração de íons metálicos em solução, o que favorece a sua difusão para o interior do suporte.



Onde: (aq) – íons em solução aquosa e (zeólita) – íons ligados à estrutura da zeólita.

A escolha do fator de competição, definido como a razão molar entre o cátion de competição e o cátion metálico, depende, entre outros fatores, da natureza da zeólita, da afinidade do cátion metálico a ser disperso, da concentração inicial do metal e da carga metálica a ser introduzida na zeólita. Em função dos excelentes resultados de eficiência de troca iônica (> 98%) de Pt em FAU e BEA obtidos pelo grupo de Catálise do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSCar, adotou-se neste trabalho uma relação $\text{NH}_4^+/\text{Me}^{+n}$ igual a $10^{[8]}$. Utilizou-se igual fator para a incorporação do Rh e Ir, uma vez que não existem trabalhos sistemáticos na literatura que envolvam a metodologia de troca iônica competitiva para dispersão destes cátions metálicos.

Segundo Sachtler e colaboradores^[9], ligantes de coordenação neutros (por exemplo, NH_3) dos metais do Grupo VIII devem ser utilizados para prevenir a sua hidrólise em soluções aquosas, uma vez que as ligações com NH_3 são mais fortes do que com a água. Ligantes amínicos também afetam a distribuição dos íons metálicos nas cavidades das zeólitas. Por exemplo, íons $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ quando introduzidos podem migrar para a cavidade

sodalita da NaY após a secagem em temperaturas baixas, enquanto que a auto-redução do íon $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ gera íons $\text{Co}(\text{NH}_3)_2^{2+}$ que permanecem nas supercavidades mesmo em elevada temperatura.

Nesse sentido, como fontes metálicas de Pt, Rh e Ir foram utilizados neste trabalho os seguintes amin complexos:

- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ (cloreto de tetra-aminplatina (II) hidratado, 98%, Aldrich Chem. Co.)
- $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$ (cloreto de penta-aminródio (III), 98%, Aldrich Chem. Co.)
- $\text{IrCl}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$ (cloreto de penta-amincloroirídio (III), 99,9%, Alfa Aesar)

Conforme será discutido posteriormente e apresentado no Anexo I, devido à baixa eficiência de troca iônica apresentada pela solução aquosa do amin complexo de Ir, foi avaliado também o preparo com $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{HCl}$ (Cloreto de Irídio (III) hidrocloreto e hidratado, 99,98%, Aldrich Chem. Co).

A seguir serão descritas as etapas envolvidas no preparo dos catalisadores.

1.2.1. TROCA AMONIAL DOS SUPORTES ÁCIDOS

Antes da incorporação dos metais, foi realizada uma etapa de troca amoniacal das zeólitas protônicas FAU-1, FAU-2 e BEA. Segundo estudos realizados anteriormente^[10], este procedimento é responsável pelo aumento da eficiência de troca iônica do metal. Partindo-se da forma protônica, a baixa eficiência de troca está associada à diminuição do pH da solução durante a substituição do próton pelo metal^[10]. As condições empregadas nesta etapa foram:

Concentração de NH_4Cl (P.A., ACS Grupo Química) = 1 mol/L

Volume de solução por massa de zeólita = 14 mL/g

Tempo de agitação = 24 h

Temperatura = 298 K

As amostras amoniacais resultantes foram identificadas como NH_4 -FAU-1, NH_4 -FAU-2 e NH_4 -BEA.

De modo a se acompanhar a evolução da troca iônica do próton pelo íon amônio, o pH do meio foi medido ao longo do tempo.

Após a troca amoniacal, foram realizadas lavagens sucessivas do sólido filtrado com água deionizada em filtro Büchner até o teste de cloreto (com nitrato de prata) se mostrar negativo. Após a extinção dos íons Cl^- , o material foi seco em estufa a 383 K por 12 h.

1.2.2. PREPARO DOS CATALISADORES MONOMETÁLICOS

Conforme discutido anteriormente, Pt, Rh e Ir foram incorporados pelo método de troca iônica competitiva, esquematizado na Figura 2.

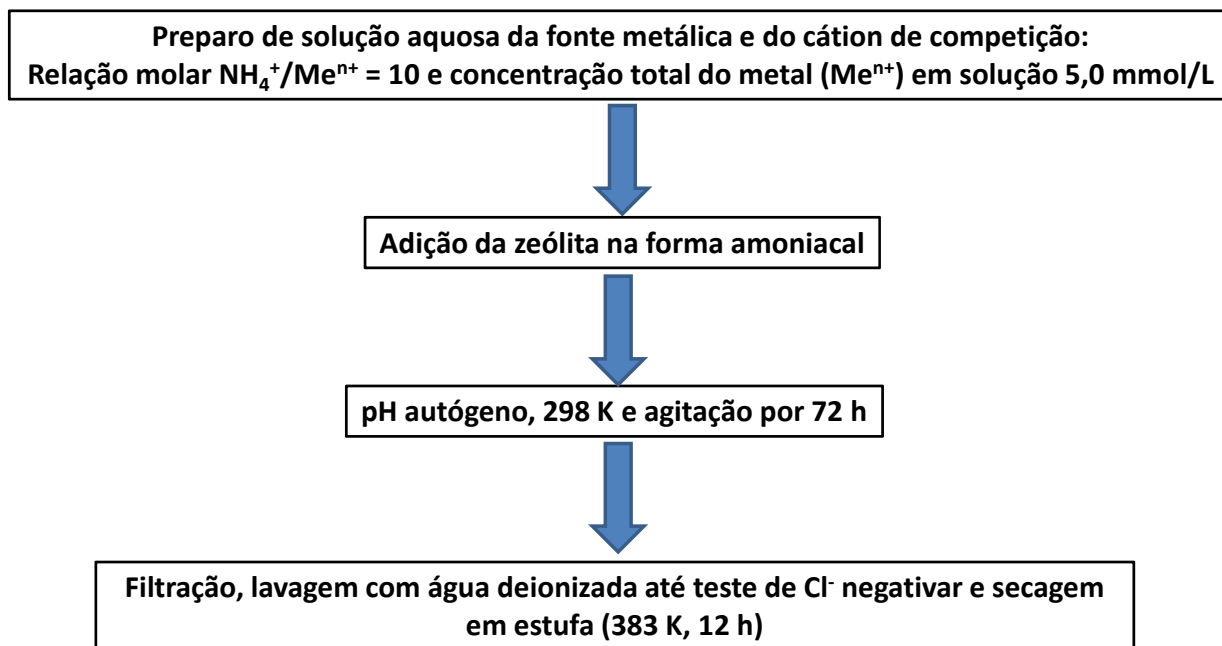


Figura 2. Procedimento para troca iônica competitiva do suporte ácido amoniacal com os metais.

Antes do processo de lavagem e secagem das amostras incorporadas com o metal, o filtrado foi recolhido para determinação da eficiência de troca através de análise química dos metais por espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES - ASTM D 1976-91, Espectrômetro modelo AtomScan 25, marca Thermo JarrellAsh).

No caso específico do preparo de catalisadores com Ir, em função da baixa eficiência obtida a partir do procedimento esquematizado na Figura 2, outros estudos foram avaliados como forma de se maximizar a dispersão deste metal via troca iônica (Anexo I):

- Efeito do aumento do pH do meio;
- Efeito do tipo de fonte metálica: amin-complexo ou cloreto de irídio;
- Efeito da temperatura de troca;
- Efeito do grau de competição.

Como alternativa ao processo de troca catiônica, optou-se, neste trabalho, por se utilizar a técnica de impregnação ao ponto úmido de solução aquosa de $[\text{IrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Na Tabela 1 são apresentados os volumes de impregnação por massa de cada zeólita na forma amoniacal.

Tabela 1. Volumes de impregnação por massa dos diferentes suportes.

Suporte	Impregnação (mL/g)
NH ₄ -FAU-1	1,0
NH ₄ -FAU-2	1,1
NH ₄ -BEA	1,2

Após a impregnação, os materiais foram mantidos por 2 h a temperatura ambiente para permitir a penetração da solução nos poros das zeólitas. Em seguida, foram secos em estufa a 383 K por 12 h. Vale destacar que nesta técnica, os cloretos permanecem na estrutura das zeólitas, ao contrário da troca iônica que é seguida por lavagem para remoção dos mesmos. A nomenclatura utilizada no preparo dos catalisadores monometálicos foi Me(x μmol/g)/Zeólita, onde Me corresponde ao metal (Pt, Ir ou Rh), x é o teor molar metálico total em μmol/g e zeólita é o suporte ácido empregado (FAU-1, FAU-2 ou BEA). No Anexo I são relacionados todos os catalisadores monometálicos preparados.

1.2.3. PREPARO DOS CATALISADORES BIMETÁLICOS DE Pt-Ir e Pt-Rh SUPORTADOS EM ZEÓLITA BEA

No caso dos catalisadores bimetálicos, a concentração molar total de metais dispersos na zeólita BEA foi constante e igual a $50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$.

O catalisador Pt-Rh/BEA foi preparado a partir da troca iônica competitiva ($\text{NH}_4^+/\text{Me}^{n+} = 10 \text{ mol/mol}$) e simultânea de solução aquosa dos amin-complexos metálicos, segundo procedimento similar ao apresentado na Figura 2.

Para o sistema Pt-Ir, em função da baixa eficiência de troca com Ir, o processo de dispersão dos metais foi realizado em duas etapas separadas. Primeiramente a Pt foi incorporada por troca iônica competitiva ($\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{+2} = 10 \text{ mol/mol}$) das zeólitas com solução aquosa de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$, analogamente aos catalisadores monometálicos. Após a etapa de filtração, lavagem com água deionizada e secagem a 383 K por 12 h, o sólido obtido foi calcinado a 573 K ($1,0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) por 2 h em fluxo de ar sintético ($160 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$). Em uma segunda etapa, a solução aquosa do amin-complexo de Ir foi impregnada ao ponto úmido, seguida por secagem em estufa a 383 K por 12 h. Ar sintético (pureza $\geq 99,999\%$, O_2 $20\pm 5\%$) foi adquirido da White Martins (Praxair Inc.).

A nomenclatura utilizada no preparo dos catalisadores bimetálicos foi $\text{Me}_1\text{Me}_2_{100-y}(x \mu\text{mol/g})/\text{BEA}$, onde Me1 e Me2 correspondem aos metais (Pt e Ir ou Rh), y, percentagem molar do metal Me1 e x, teor total de metais em $\mu\text{mol/g}$. Todos os catalisadores bimetálicos que foram preparados neste trabalho estão relacionados no Anexo I

1.3. ATIVAÇÃO DOS PRECURSORES BIFUNCIONAIS

O processo de ativação dos precursores de amin complexo de metais nobres suportados em zeólitas consistiu em duas etapas: calcinação e redução.

O processo de calcinação tem como objetivo decompor os ligantes (NH_3) dos íons precursores amínicos dispersos na estrutura das zeólitas, bem como os cátions amônio presentes na forma amoniacal do sólido. Vários trabalhos recomendam o uso de altas vazões de O_2 , baixas temperaturas e reduzidas taxas de aquecimento de modo a se minimizar o fenômeno da auto-redução dos metais pelos ligantes NH_3 , responsável pela formação de

complexos instáveis com alta mobilidade e capazes de migrar para a cavidade sodalita ou prismas hexagonais da FAU, ou até mesmo formar grandes aglomerações do metal^{[20], [21]}.

O objetivo da redução é converter os íons em partículas metálicas, regenerando o sítio ácido da zeólita. Dependendo das condições empregadas nesta etapa (temperatura, taxa de aquecimento e tempo total), a partícula metálica pode migrar para as pequenas cavidades e para superfície externa do cristal, ou até mesmo formar grandes aglomerados incrustados na matriz do sólido, preferencialmente nos seus defeitos, regiões caracterizadas por possuírem elevada energia superficial^{[18], [19]}.

Dada a importância destas etapas na atividade e seletividade das reações de abertura de ciclo, foi realizado um estudo preliminar de otimização das condições de ativação cujos principais resultados serão abordados no Capítulo IV.

A calcinação foi realizada *ex-situ*, em reator de vidro com fluxo de ar sintético, segundo o procedimento ilustrado na Figura 3. Numa primeira etapa, o sólido foi desidratado a 393 K (TD), a uma taxa de aquecimento de 10 K.min⁻¹ e em fluxo de argônio durante 1 h. Posteriormente, a temperatura foi elevada até a TC (temperatura de calcinação) em fluxo de ar sintético e a uma taxa de aquecimento de 1,0 K.min⁻¹, permanecendo neste patamar por 2 h. Foram avaliadas duas temperaturas de calcinação, 573 e 713 K.

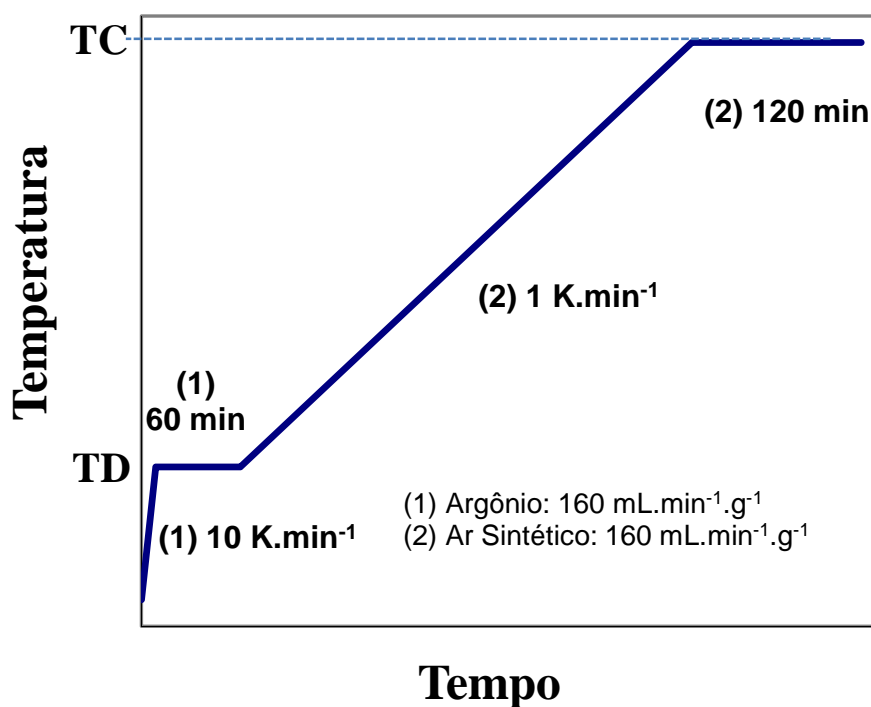


Figura 3. Metodologia de calcinação empregada nos testes: TD: temperatura de desidratação (393 K), TC: Temperatura de calcinação (573 e 713 K).

Após a calcinação, o precursor foi reduzido *in-situ* (reator), segundo procedimento descrito na seção 2.7 deste capítulo. As temperaturas investigadas na etapa de redução foram as mesmas empregadas na calcinação.

Argônio (pureza $\geq 99,9999\%$) e ar sintético (pureza $\geq 99,999\%$, O₂ 20 \pm 5%) foram adquiridos da White Martins (Praxair Inc.).

O efeito das condições de ativação foi avaliado a partir da reação de hidroconversão de decalina em condição operacional fixa (pressão de 5,0 MPa, temperatura de 583 K, razão entre vazão mássica de decalina e massa de catalisador de 3,8 h⁻¹ e razão molar entre H₂ e decalina de 260) e na isoconversão.

2. CARACTERIZAÇÃO DOS SUPORTES E CATALISADORES BIFUNCIONAIS

2.1. CARACTERIZAÇÃO TEXTURAL E ESTRUTURAL DOS SUPORTES

2.1.1. ANÁLISE TEXTURAL

As isotermas de adsorção de N_2 à temperatura de 77 K foram obtidas no equipamento TriStar Micromeritics 3000 V6.03A (Analisador de porosidade e área específica). As amostras foram previamente tratadas sob vácuo menor que 50 mtorr a 573 K por no mínimo 2 h (*Micromeritics Vac Prep 061 Sample Degas System*), para remover água presente na superfície e nos poros das zeólitas. O volume de microporos foi calculado pelo método t-plot (*Thickness Range*: 5,9 a 9,1 Å).

2.1.2. ANÁLISE ESTRUTURAL

A partir da técnica de difração de raios-X (DRX) foi avaliada a percentagem de cristalinidade e tamanho de cela unitária (A_0) apenas para os suportes FAU-1 e FAU-2. O SAR de rede foi calculada pela equação de Fichtner-Schmittler^[33]. A cristalinidade foi calculada pelo método ASTM D 3909-80, vinculando o 100 % de cristalinidade para uma amostra de NaY comercial.

Na análise de DRX, as amostras em pó foram espalhadas sobre uma lâmina de vidro vazada, sendo então analisadas em difratômetro Philips modelo PW 1710. Foi utilizada radiação $K\alpha$ do cobre filtrada por um monocromador a 40 kV e 55 mA, com velocidade de aproximadamente $5^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e uma varredura num ângulo (2θ) na faixa de 5 a 70° . Para determinação das dimensões da cela unitária foi utilizado o método ASTM D 3942-03, baseado nos difratogramas da FAU-1 e FAU-2.

2.1.3. ANÁLISE ELEMENTAR POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

Na análise da composição elementar por Fluorescência de Raios-X foram determinados os teores de Si, Al e Na nos suportes ácidos, permitindo assim o cálculo, por exemplo, do SAR global dos mesmos. Utilizou-se um espectrômetro de raios-X Philips modelo PW 1710.

2.1.4. DETERMINAÇÃO DE SAR DE REDE E TIPOS E TEORES DE Al POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) DE ^{29}Si E ^{27}Al NO ESTADO SÓLIDO

O objetivo foi determinar o SAR de rede das zeólitas, além de se verificar os tipos e teores de alumínio presentes: Al de rede (tetraédricos), Al fora da rede (octaédricos) e intermediários (Al pentacoordenados ou tetraédricos distorcidos). O equipamento utilizado foi o Varian INFINITY-PLUS-400, equipado com sonda VT CP/MAS de 7,5 e 2,5mm para as análises de ^{29}Si e ^{27}Al , respectivamente. As amostras foram completamente hidratadas antes de serem analisadas. As condições experimentais estão listadas abaixo:

A) ^{29}Si MAS: Freqüência: 79,2 MHz / Pulso: 90° (5,5 us) / Intervalo entre pulsos: 20 s / Núcleo desacoplado: ^1H / Modo do desacoplador: “gated” / Número de transientes: 500 / Rotor: 7,5mm (zircônia) / Velocidade de rotação no MAS: 3000 Hz / Processamento: Line Broadening 50Hz / Referência: Caulim (-91,5 ppm);

B) ^{27}Al MAS: Freqüência: 103,9 MHz / Pulso: 1,0 us ($90^\circ/20$) / Intervalo entre pulsos: 0,5s / Número de transientes: 15000 / Rotor: 2,5 mm (zircônia) / Velocidade de rotação no MAS: 20000 Hz / Processamento: Line broadening 100Hz / Referência: $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (0 ppm).

2.1.5. HIDROXILAS ESTRUTURAIS

As hidroxilas estruturais, responsáveis pela acidez de Brønsted das zeólitas FAU, situam-se em diferentes posições nas cavidades das mesmas e têm atividades catalíticas distintas. As hidroxilas de alta frequência absorvem em aproximadamente 3650 cm^{-1} e correspondem ao próton associado ao “oxigênio ponte” na supercavidade, ao passo que as hidroxilas de baixa frequência absorvem em cerca de 3550 cm^{-1} , correspondendo ao próton associado ao “oxigênio anel” da cavidade sodalítica. A zeólita HFAU apresenta também banda em torno de 3740 cm^{-1} , própria de hidroxilas de grupos silanóis terminais (Si-OH) e impurezas amorfas, como sílica-alumina^{[22] [23]}.

A desaluminização de zeólitas gera hidroxilas ligadas a espécies de Al catiônico (Al fora da rede) que apresentam absorção em torno de 3670 e 3693 cm^{-1} . Pelos resultados publicados por Menezes^[24], as hidroxilas de alta frequência têm a banda deslocada para região de número de onda menor, passando para 3626 cm^{-1} , ao passo que a banda associada às de baixa frequência permanecem na região de absorção apresentada pelas hidroxilas de baixa frequência da zeólita original. Para Makarova, as hidroxilas de alta e baixa frequências são deslocadas para número de onda menores, gerando bandas entre e $3640 - 3625\text{ cm}^{-1}$ e $3540 - 3525\text{ cm}^{-1}$, respectivamente^[25].

Uma banda relativa aos grupos silanóis aparece na mesma região de número de onda do apresentado pela zeólita original (3744 cm^{-1}). Entretanto, segundo Lavalley e colaboradores^[26], zeólitas com alto grau de desaluminização exibem espectro mais complexo, com bandas associadas a três grupos silanóis diferentes: a primeira, como uma larga banda na região 3220 a 3600 cm^{-1} , característica de SiOH ligado por pontes de hidrogênio. Outra banda é encontrada entre 3735 e 3730 cm^{-1} , relacionada aos grupos silanóis terminais da superfície dos cristais, e finalmente, a banda em 3747 cm^{-1} que ainda não está bem classificada.

Os zeólitos ultraestabilizados apresentam também uma banda na região entre 3612 e 3600 cm^{-1} para a qual existem informações controversas na literatura. Esta banda é relacionada a grupos AlOH de espécies de alumínio fora da rede^[27], a grupos hidroxila de forte função ácida^[28] ou a hidroxilas sem características ácidas.

Para realização das análises, as amostras ácidas, previamente calcinadas a 823 K e moídas até granulometria igual ou inferior a $0,044\text{ mm}$ (325 mesh), foram prensadas (1 t) 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 são submetidas a vácuo e aquecimento a 723 K por três horas para ativação da superfície. Ao término desta etapa, o vácuo deve ser da ordem de 10^{-6} mbar. A seguir, as pastilhas são resfriadas à temperatura ambiente e a coleta dos espectros de infravermelho na região das hidroxilas é realizada no espectrômetro FT-IR Nicolet, modelo Magna 760, utilizando detector DTGS-CsI. A janela utilizada é de fluoreto de cálcio e os espectros são coletados com resolução de 4 cm^{-1} e 64 varreduras.

2.2. REDUTIBILIDADE DOS PRECURSORES CATALÍTICOS BIFUNCIONAIS

Os precursores bifuncionais na forma calcinada foram caracterizados segundo sua redutibilidade a partir de análises de Redução à Temperatura Programada (RTP). Apesar de ser uma técnica dinâmica, pode fornecer subsídios para a otimização das condições de ativação dos catalisadores metálicos, bem como indicar a natureza das interações entre as fases ativas e o suporte.

As amostras foram pré-tratadas à temperatura de 573 K, taxa de $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ e vazão de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de gás argônio, durante 2 h. Após resfriamento à temperatura ambiente realizou-se a análise de Redução a Temperatura Programada com variação de temperatura até 1273 K, taxa de $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ e vazão de $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ da mistura 1,59 % de H_2 em argônio. As válvulas do equipamento e o detector de condutividade térmica operam a 383 K. O equipamento utilizado foi um AutoChem II 2920 V3.00 da Micromeritics.

2.3. DISPERSÃO METÁLICA

A dispersão das partículas metálicas presentes nos catalisadores bifuncionais foi determinada por quimissorção de CO e H_2 em equipamento ASAP 2010C V3.00 (Micromeritics). Inicialmente as amostras foram pré-reduzidas *in situ*, segundo procedimento detalhado a seguir:

- 1) Pesagem de cerca de 250 mg de amostra previamente calcinada em condição adequada
- 2) Evacuação a 308 K, 30 min, 30 mmHg
- 3) Fluxo de He, 308 K, 15 min, 40 mL/min

- 4) Fluxo He 473 K, 10 K.min⁻¹, 60 min, 40 mL.min⁻¹
- 5) Fluxo He, 308 K, 10 K.min⁻¹, 30 min, 40mL.min⁻¹
- 6) Fluxo H₂, 308 K, 15 min, 40 mL.min⁻¹
- 7) Fluxo H₂, Temperatura redução, 10 K.min⁻¹, Tempo redução, 40 mL.min⁻¹
- 8) Evacuação na Temperatura de redução, 30 min, 30 mmHg
- 9) Evacuação a 308 K, 15 min, 30 mmHg

Razão entre vazão de H₂ e massa de zeólita utilizada na redução: 160 mL.min⁻¹.g⁻¹

Quantidades conhecidas de H₂ e CO foram introduzidas num reator de vidro contendo a amostra, sendo a quantidade adsorvida determinada pela diminuição de pressão, a volume e temperatura constante. Inicialmente é obtida uma isoterma correspondente à contribuição da adsorção química reversível (fracamente adsorvida) e irreversível dos adsorbatos. Depois, o sistema é evacuado a 308 K, por 5 minutos e as análises são repetidas. Desta forma obtém-se a segunda isoterma, relativa apenas à adsorção fracamente adsorvida. A quantidade adsorvida é obtida a partir da subtração das isotermas, resultando em uma reta de inclinação próxima de zero cujo intercepto corresponde ao volume adsorvido.

No caso específico dos catalisadores suportados em zeólita BEA foi empregada a técnica de quimissorção de H₂ por pulsos no equipamento AutoChem II 2920 V3.00. Previamente, a amostra foi pré-tratada por aquecimento a 10 K.min⁻¹ em fluxo de argônio até 393 K e mantida nesta temperatura por 1 h. Em seguida, a amostra foi reduzida *in situ* (10 K.min⁻¹, 713 K, 2 h). Depois, foi resfriada em fluxo de argônio até a temperatura ambiente e mantida nesta por 30 min. Foram injetados automaticamente 20 pulsos de mistura 10 % H₂ em Argônio.

Para o cálculo da dispersão metálica foi assumido a estequiometria de adsorção de Me/(H ou CO) = 1.

2.4. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ

A acidez das zeólitas e dos catalisadores bifuncionais foi medida usando-se duas técnicas: espectroscopia na região do infravermelho (IV) de piridina adsorvida, que fornece uma idéia da quantidade e distribuição de força ácida, e dessorção à temperatura programada (DTP) de amônia para quantificar a acidez total.

2.4.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO IV DE PIRIDINA ADSORVIDA

A adsorção de piridina pela zeólita permite a distinção da acidez entre as hidroxilas estruturais e as hidroxilas dos grupos silanóis, bem como a distinção entre sítios ácidos de Brønsted e de Lewis.

Devido ao caráter nucleofílico do átomo de nitrogênio, a piridina forma ligações de coordenação com centros aceptores de elétrons, o que origina uma banda em torno de 1450 cm^{-1} , relativa à acidez de Lewis.

Alguns grupos hidroxila das zeólitas atuam como sítios de Brønsted durante a adsorção de bases. No caso da zeólita Y, as hidroxilas do tipo de alta frequência protonam a piridina formando íons piridinium (PyH^+), com bandas nas regiões de 1545, 1618 e 1630 cm^{-1} ^[29]. A quantificação destes sítios deve ser feita pela medida da área da primeira banda^[30]. À temperatura ambiente, as hidroxilas de baixa frequência se ligam às bases fracas como a piridina através de pontes de hidrogênio, formando O..H..Py, sem a formação do íon piridinium^[31]. Segundo Knözinger^[32], esta banda pode aparecer entre 1535 e 1550 cm^{-1} , que é a região do íon piridinium. O aquecimento de zeólitas com piridina adsorvida, mesmo a 323 K, decompõe o íon piridinium e desidroxila a superfície da zeólita, gerando novos sítios de Lewis^[29].

A intensidade da banda existente em 1490 cm^{-1} é função da quantidade de sítios de Brønsted e de Lewis, sendo, no entanto, mais influenciada pelos sítios de Brønsted.

As amostras, previamente calcinadas a 823 K e moídas até granulometria igual ou inferior a 0,044mm (325 mesh), são prensadas (1 t) em forma de pastilhas auto-suportadas, com massa entre 10 e 14 mg e diâmetro de 14 mm. Após introdução das mesmas em aparato de vidro, as seguintes etapas foram realizadas, com obtenção dos espectros ao final de cada uma delas:

- Tratamento sob vácuo a 743 K ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) durante 3 h para remoção de água;
- Difusão de piridina a temperatura ambiente durante 5 min para permitir o equilíbrio de adsorção a partir de dosagens de 1 torr;
- Dessorção da piridina fisisorvida, sob vácuo (10^{-6} mbar), a 423 K, durante 2 h;
- Dessorção da piridina, sob vácuo (10^{-6} mbar), a 523 K durante 2 h;
- Dessorção da piridina, sob vácuo (10^{-6} mbar), a 623 K durante 2 h

A coleta dos espectros foi realizada no espectrômetro FT-IR Nicolet, modelo Magna 760, utilizando detector DTGS-CsI. A janela utilizada foi 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 são 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 são normalizados para a massa de 10 mg de amostra.

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 número de onda 1565 - 1510 cm^{-1} , e a do pico de Lewis para a faixa entre 1470 – 1420 cm^{-1} . As áreas integradas das bandas atribuídas aos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted são calculadas em unidade arbitrária de absorbância.

2.4.2. DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (DTP) DE AMÔNIA

A determinação do número de sítios ácidos totais dos materiais calcinados foi medida por DTP de amônia anidra. Esta análise foi realizada em um equipamento de TPD/TPR 2900 Micromeritics acoplado a um espectrômetro de massas Pfeiffer Omnistar 422. As amostras (150 mg) foram tratadas inicialmente a 573 K ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) sob uma vazão de hélio de $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 1 h. Posteriormente à amostra ser resfriada até 308 K , o sistema foi purgado com vazão de argônio de $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 15 min. As amostras foram reduzidas in situ sob uma vazão de $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de mistura 10 % H_2 em Argônio a 713 K ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) por 2 h. Após resfriamento até 308 K , o material foi então purgado com vazão de argônio de $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ por 15 min. Após aquecimento até 448 K ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), as amostras foram expostas a atmosfera de hélio saturado com amônia. Finalmente, o sistema foi aquecido até 773 K ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) e mantido nesta temperatura por 2 h. Argônio (pureza $\geq 99,9999\%$), Hélio ($\geq 99,9999\%$) e mistura 10 % H_2/Ar foram adquiridas da White Martins (Praxair Inc.).

O cálculo da área dos picos dos produtos de dessorção da amônia é feito no programa Origin 6.0 Professional, assim como a dos pulsos de calibração de amônia. Com base nas áreas integradas dos picos de dessorção e de calibração, calculam-se as quantidades ($\mu\text{mol/g}$) de amônia dessorvida.

2.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

Esta análise objetivou a avaliação da dispersão das partículas metálicas em catalisadores bifuncionais após a calcinação e redução dos seus precursores. O seguinte procedimento foi utilizado para o preparo das amostras:

- 1) Pesagem de cerca de 250 mg de amostra;
- 2) Fluxo de Argônio, Temperatura ambiente, 30 min, 40 mL.min⁻¹;
- 3) Fluxo de H₂, 10 K.min⁻¹, 423 K, 36 min, QH₂ mL.min⁻¹;
- 4) Fluxo de H₂, 10 K.min⁻¹, Temperatura de redução, 120 min, QH₂ mL.min⁻¹;
- 5) Fluxo de Argônio, Temperatura ambiente, 30 min, 40 mL.min⁻¹;
- 6) Armazenamento em temperatura ambiente com solvente apropriado (n-octano).

A vazão de H₂ utilizada (QH₂) é dada pela equação (2).

$$QH_2 \text{ (mL.min}^{-1}\text{)} = 160 \times \text{massa de catalisador (em gramas)} \quad (2)$$

O equipamento utilizado foi um microscópio de transmissão de alta resolução (HRTEM-JEM 3010 URP) operando a 300 keV. Adicionalmente foi utilizada a técnica de ultramicrotomia de modo a visualizar a ocorrência de partículas metálicas em defeitos ou grandes cavidades presentes no interior do grão da zeólita. Esta metodologia consiste em fixar os grãos do catalisador em resina à base de cobre e depois cortar o molde com lâmina de diamante até constatação da seção transversal do grão.

2.6. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE COQUE EM CATALISADORES USADOS

A técnica de Oxidação à Temperatura Programada (OTP) dos catalisadores gastos (após hidroconversão de decalina) foi conduzida no equipamento Micromeritics AutoChem II 2920 V3.00 acoplado a espectrômetro de massas Pfeiffer Omnistar 422. A amostra foi aquecida até 1273 K a 10 K.min⁻¹ na presença de mistura de 10 % O₂ em Hélio. Os sinais das espécies com m/e 16, 17, 18, 28, 32, 44 e 67 foram coletados, correspondendo ao O, HO, H₂O, CO, O₂, CO₂ e decalina, respectivamente.

Perfis de Termogravimetria (TG) em modo de oxidação para os catalisadores gastos foram obtidos para determinação da quantidade de coque formado na reação. Amostras foram dispostas em painéis de alumina de 70 μL . As análises foram iniciadas com vazão de argônio de 150 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ a 323 K por 15 min. Depois, estas foram aquecidas até 1273 K ($5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) com vazão de 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de ar sintético. Ar sintético ($\geq 99,999\%$, O_2 $20\pm 5\%$) foi adquirido da White Martins (Praxair Inc.).

2.7. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

Os catalisadores bifuncionais preparados e seus respectivos suportes foram avaliados na reação de hidroconversão da decalina em sistema reacional contínuo descrito a seguir.

2.7.1. UNIDADE DE AVALIAÇÃO CATALÍTICA E METODOLOGIA

Os testes catalíticos foram conduzidos em unidade de micro-reator em bancada, apresentado simplifiadamente na Figura 4. Este sistema opera em regime contínuo com reator catalítico de leito fixo consistindo em um tubo de aço inoxidável 316 (10 mm de diâmetro interno e 482 mm de comprimento), capaz de resistir a pressões de até 6 MPa. O reagente líquido é enviado ao reator mediante bombeamento em alta pressão (bomba dosadora Bischoff, 0-60 mL/h), sendo misturado com gás hidrogênio (0 - 1000 NmL/min) de alta pureza ($\geq 99,999\%$ da White Martins, Praxair Inc) na entrada do mesmo, ambos em fluxo descendente e com suas vazões finamente controladas. Na entrada do reator, a mistura reacional é aquecida e totalmente vaporizada no leito inicial de esferas de vidro, pré-aquecido a 463 K. O reator é mantido aquecido por fornalha com três zonas de aquecimento independentes (até 723 K) e a pressão da unidade é controlada através de uma válvula pneumática na saída do reator. Todas as linhas de saída da unidade são mantidas aquecidas a 443 K de modo a se evitar a condensação de produtos antes da amostragem cromatográfica.

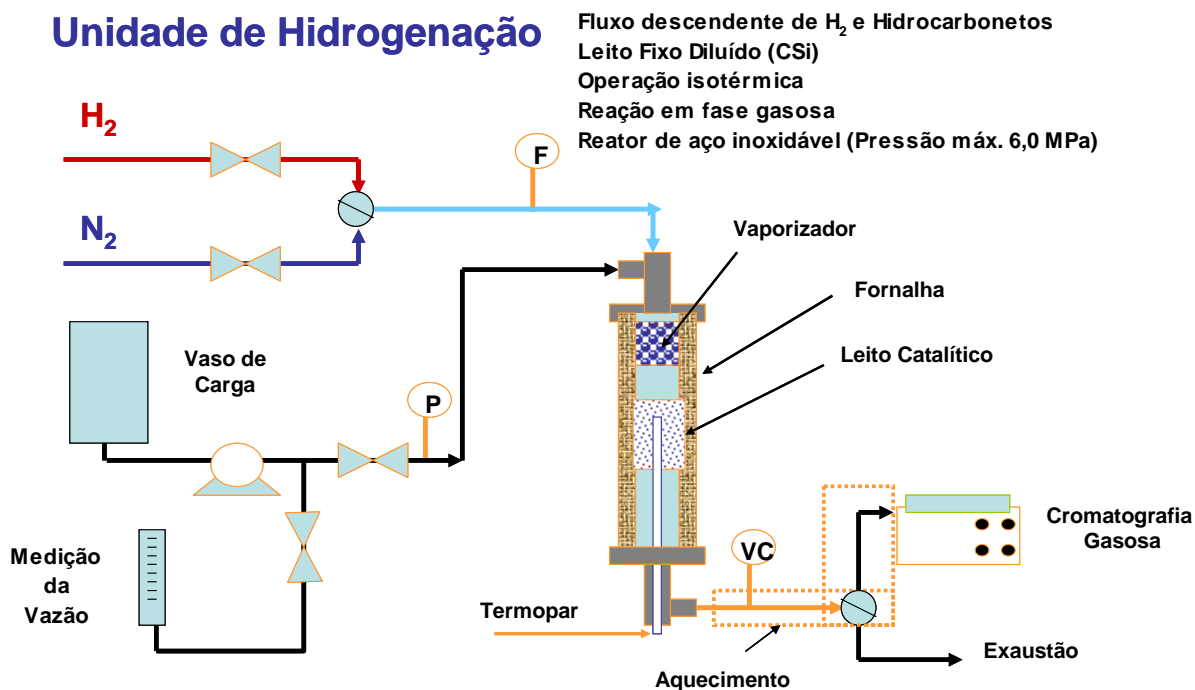


Figura 4. Unidade bancada de testes catalíticos. Legenda: P - medidor de pressão, F - medidor de vazão, VC - Válvula de controle de pressão.

A metodologia dos testes catalíticos seguiu as seguintes etapas:

- **Carregamento do Reator:** Cerca de 200 mg de amostra de precursor catalítico com faixa granulométrica ajustada (-100+150 mesh, ou aproximadamente 0,13 mm) foi tratada em mufla a 573 K por 90 min ($10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) e mantida em dessecador até a temperatura ambiente. Depois a amostra foi pesada, diluída com carbeto de silício na proporção mássica 7,5:1, sendo carregada no reator.
- **Teste de Pressão:** O reator instalado e bloqueado foi submetido à pressão de 5,5 MPa de H_2 para identificação de possível vazamento. Aceitação do teste: queda de no máximo 50 kPa em 1 h e ausência de vazamento verificada por detector de gás combustível.
- **Purga com Nitrogênio, Secagem e Redução:** Para eliminar o ar do sistema reacional é realizada purga com $600 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ de N_2 durante 30 min. A secagem do catalisador é realizada com aquecimento a 423 K, sob taxa de $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ e vazão de $600 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 a 0,6 MPa por cerca de 30 min. Em seguida, a redução é conduzida à pressão de 3 MPa, com vazão de $600 \text{ NmL}\cdot\text{min}^{-1}$ de H_2 em temperatura apropriada (taxa de aquecimento de

10 K.min⁻¹) durante 2 h. Após esta etapa, a temperatura e pressão são ajustadas ao valor requerido para a reação.

- **Reação:** A mistura reacional, composta por 5,4 %mol de decalina (cis/trans=0,663, Aldrich, 99%) em n-Hexano (97%, Vetec), foi adicionada quando a temperatura do reator atingiu o valor requerido para a reação. No caso da avaliação da reação na presença de H₂S, a mistura reacional foi previamente dopada com teor de dissulfeto de carbono (CS₂, 99%, Vetec) de modo a gerar uma determinada concentração molar de H₂S na fase gasosa. Para isso, foi considerada conversão completa do CS₂ a H₂S na condição operacional utilizada nestes testes. A vazão de H₂ é então ajustada para a relação molar H₂/decalina desejada. Ajustadas todas as variáveis operacionais do teste cujas definições e limites podem ser visualizados na Tabela 2, iniciam-se as injeções automáticas do produto gasoso, a cada 30 min, no cromatógrafo a gás. A duração de cada teste está atrelada à satisfação de critério de estabilização do catalisador (desvio padrão na conversão e rendimentos dos produtos menores que 1 %). Para verificação da composição e uso de referência nos cálculos de conversão e rendimentos, a carga líquida foi injetada manualmente nas mesmas condições utilizadas nas injeções automáticas dos produtos de reação.

Tabela 2. Variáveis operacionais dos testes catalíticos: definição e limites utilizados.

Variável	Identificação	Definição	Faixa utilizada
Pressão total	P	Pressão total do sistema	5 MPa
Temperatura	T	Temperatura do meio do leito catalítico	503 – 603 K
Relação molar H ₂ /decalina	H ₂ /Decalina	Vazão molar de H ₂ dividido pela vazão molar de decalina	260 ± 10
Velocidade Espacial	(F/W) _{decalina}	Vazão mássica de decalina dividida pela massa de catalisador	0,8 – 6,4 h ⁻¹

Foi utilizado o cromatógrafo a gás HP 6890A contendo coluna capilar HP-5 (60 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro e 1 μm de espessura de fase). As condições empregadas estão listadas a seguir:

- Temperatura da coluna: 373 K por 5 min e 423 K por 20 min, taxa de aquecimento de 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$
- Injetor *split*: 443 K, 108 kPa, 100 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e razão de *split* de 68:1
- Gás de Arraste: He a 2 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$
- Temperatura do detector ionizador de chama (FID): 473 K

Na implantação da metodologia experimental, os efluentes gerados foram condensados sob resfriamento, sendo então analisados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massas (CG-EM) em condições similares às utilizadas no acompanhamento em linha dos testes, conforme apresentado a seguir:

- Equipamento: HP 5973N com coluna capilar de PONA (metil silicone) com 50 m de comprimento, 0,20 mm de diâmetro e 0,53 μm de espessura de fase.
- Temperatura do forno: 373 K por 5 min e 423 K (10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$) por 15 min
- Injetor *split/splitless*: He a 150 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 553 K, 13 psi
- Fonte de íons: operação a 473 K com temperatura de interface de 553 K
- Faixa de massa analisada: 15 a 350 u.m.a.
- Energia eletrônica: 70 eV

Em função da complexidade dos picos presentes e pelo fato de não se dispor dos compostos puros correspondentes para a calibração do cromatógrafo, considerou-se que todos os componentes possuem o mesmo fator de resposta cromatográfica, ou seja, a porcentagem em área dos picos foi igualada à porcentagem em massa dos componentes da mistura. A associação de um determinado pico do cromatograma a um dado composto (ou grupo de compostos) foi realizada automaticamente através de uma rotina VBA em planilha Excel, através da comparação do tempo de retenção com uma grade previamente estabelecida. De posse da composição em massa de cada grupo ou produto identificado, foram calculados a composição molar do efluente do reator e os parâmetros de avaliação catalítica, definidos a seguir:

- Conversão Global de Decalinas:

A partir dos resultados cromatográficos foi calculada a composição molar do efluente do reator. Para o cálculo da conversão global de decalinas (X_{decalina}), foram descartados os produtos leves ($< C_6$), que são formados geralmente por desalquilação de um alquil-benzeno ou alquil-cicloalcano ($\geq C_6$), além dos componentes associados ao solvente (isômeros de n-hexano, como 2,2-dimetil butano, 2-metil pentano, 3-metil-pentano e n-hexano). A conversão global de decalinas foi calculada segundo a equação (3).

$$X_{\text{decalina}}(\%) = 100 \times \left\{ 1 - \frac{\sum \text{Decalinas}}{(\sum \text{Produtos} + \sum \text{Decalinas})} \right\} \quad (3)$$

Onde “ \sum Decalinas” é a soma das percentagens molares de cis e trans-decalinas que não reagiram e “ \sum Produtos” é a soma das percentagens molares de todos os produtos, exceto os leves e isômeros do solvente.

- Rendimentos e Seletividades em Produtos:

Os rendimentos dos produtos ou grupos de compostos de reação (R_i) foram calculados da seguinte forma:

$$R_i = 100 \times \left\{ \frac{P_i}{(\sum \text{Produtos} + \sum \text{Decalinas})} \right\} \quad (4)$$

Onde “ P_i ” é a percentagem molar do produto ou grupo de produtos formados.

A seletividade do grupo ou produto i (S_i) foi calculada a partir da relação entre o rendimento do produto i e a conversão global de decalinas, expressa na equação (5).

$$S_i = \frac{R_i}{X_{\text{decalina}}} \quad (5)$$

2.7.2. IDENTIFICAÇÃO DOS PRODUTOS REACIONAIS

Conforme relatado no Capítulo II, a reação de hidroconversão de decalina pode resultar em um grande número de compostos cujas composições e natureza dependem de fatores como condições operacionais e catalisadores empregados (tipo de metais e suportes ácidos).

Deste modo, com o objetivo de caracterizar os produtos de reação foram realizados testes com um catalisador bifuncional comercial de referência (REF) à base de Pt-Pd/Al₂O₃-FAU ultraestabilizada, com o suporte amoniacal FAU-2 e o respectivo Pt(50,2 μmol/g)/FAU-2. Os cromatogramas da carga e dos produtos podem ser visualizados na Figura 5.

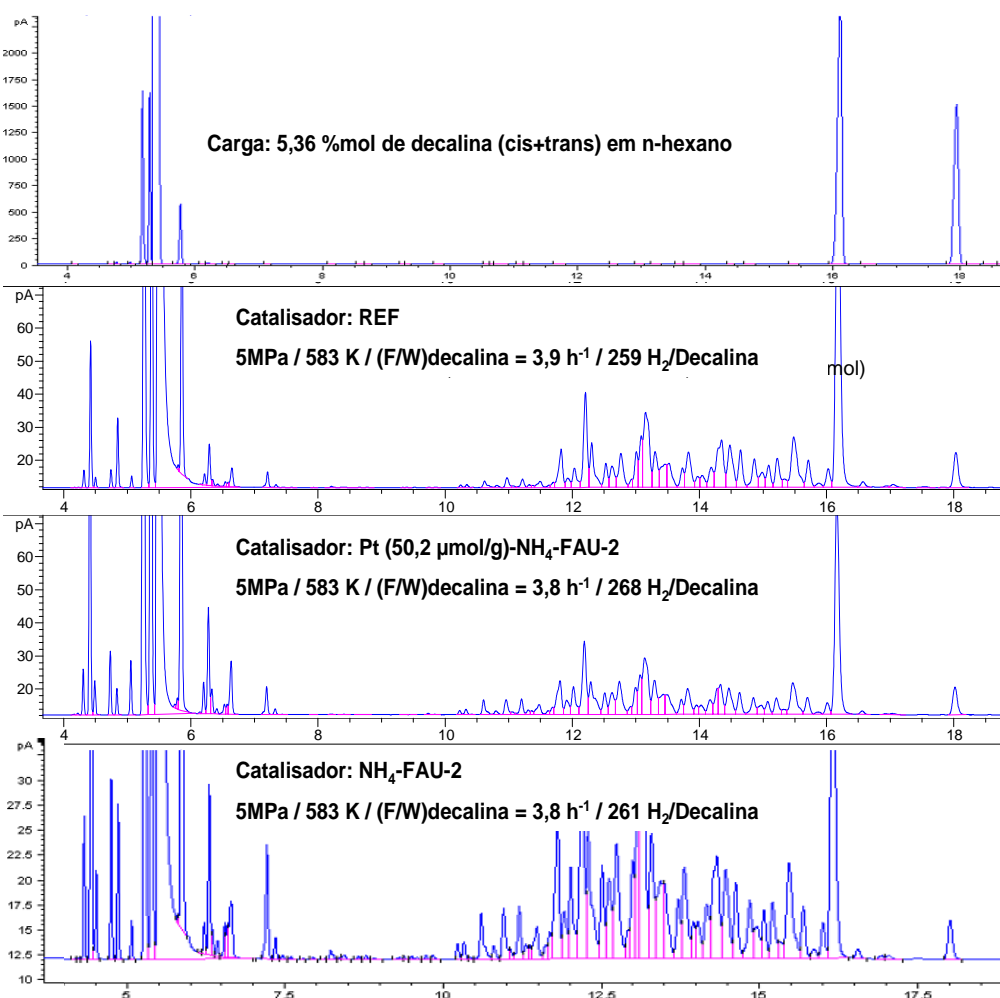


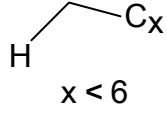
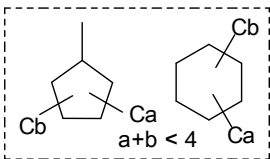
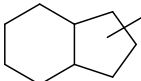
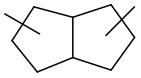
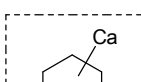
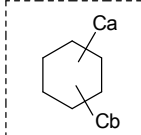
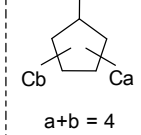
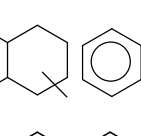
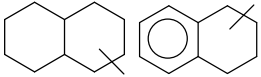
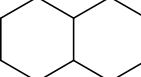
Figura 5. Cromatogramas da carga e dos produtos obtidos nos testes para identificação de compostos. REF: Redução (573 K e procedimento descrito na seção 2.7.1.); FAU-2: Calcinação (573 K, procedimento descrito no item 1.3.), sem etapa de redução; Pt (50,2 μmol/g)/FAU-2: Calcinação (573 K, procedimento no item 1.3.), Redução (713 K, procedimento na seção 2.7.1.).

A partir da análise dos cromatogramas e dos ensaios de identificação CG-EM dos referidos testes foi possível agrupar os compostos de acordo com a Tabela 3. Em função da grande quantidade de isômeros, não foi possível distinguir exatamente a estrutura química de todos os produtos, apenas sendo estes classificados quanto ao tipo do hidrocarboneto (parafínico, aromático, monocicloalcano e bicicloalcano) e número de átomos de carbono presentes, conforme expresso a seguir:

- *Contração de ciclo (CC)*: alquil-bicicloalcanos (2 ciclos com 5 átomos ou 1 ciclo de 6 + 1 ciclo de 5 átomos de carbono) com dez átomos de carbono, tais como isômeros de metil-peridroindano e dimetil-octaidropentalenos;
- *Abertura de ciclo (AC)*: compostos resultantes da clivagem de pelo menos uma ligação carbono-carbono de ciclo saturado e contendo dez átomos de carbono (alquil-cicloexanos e alquil-ciclopentanos com dez átomos de carbono);
- *Craqueamento (CR)*: compostos com menos de dez átomos de carbono (principalmente alquil-cicloexanos e alquil-ciclopentanos entre seis e dez átomos de carbono); e,
- *Produtos pesados (PS)*: compostos contendo mais de dez átomos de carbono, resultado de reações de transalquilação (metil-decalinas, metil-tetralinas e metil-naftalenos).

Os hidrocarbonetos identificados na EM apresentando massa molecular de 138 podem ser associados aos seguintes compostos com dez átomos de carbono: alquil-bicicloalcanos (produtos de contração de ciclo, CC) ou cicloalquenos e alquenil-cicloalcanos (abertura de ciclo, AC). Para elucidar este problema, foi necessário sulfonar o efluente reacional condensado. Nesta reação, os compostos olefínicos são sulfonados e extraídos na fase aquosa, sendo então identificados na cromatografia pelo desaparecimento do correspondente pico. Nas condições operacionais e para os catalisadores empregados neste trabalho, não foram observados compostos olefínicos, nem produtos de desidrogenação da decalina (tetralina e naftaleno).

Tabela 3. Identificação dos produtos de reação via catálise bifuncional.

Grupos	Compostos representativos	Estrutura Esquemática	Tempo de retenção (min)
Leves	Metano, etano, propano, iso-butano, n-butano, iso-pentano, n-pentano	 $x < 6$	0 – 4,9
Solvente e seus isômeros	n-hexano, 2,2-dimetil-butano, 2-metil-pentano, 3-metil-pentano, metil-ciclohexano, 2-metil-hexano, ciclohexano, dimetil-ciclohexano, metil-	-	4,9 – 6,0
Craqueados (6 < C < 10)	parafina, etil-ciclohexano, C8 e C9 parafinas, C8 e C9 alquil-cicloalcanos, trimetil-ciclohexano		6,0 – 10,5
Contração de ciclo	C10 Bicicloalcanos		11,57 - 11,68
			13,42 – 13,52
			15,40 – 15,75
Abertura de ciclo	C10 alquil-cicloalcanos, penta-metil-ciclohexano, C10 parafinas, C10 olefinas, C10 parafina-olefinas		11,57 – 11,68
			13,42 – 13,52
			15,40 – 15,75
Pesados	Metil-decalina, metil-tetralina		
Cis e trans-decalinas	Reagentes		Cis: 17,87 – 18,18 Trans: 16,1 – 16,35

3. REFERÊNCIAS

- [1] A. Corma; V. González-Alfaro; A. V.Orchillés J. Catal. 200 (2001) 34.
- [2] H. Du; C. Fairbridge; H. Yang; Z. Ring Appl. Catal. A: Gen. 294 (2005) 1.
- [3] M. Santikunaporn; J. E. Herrena; S. Jongpatiwut; D. E. Resasco; W. E. Alvarez, E. Sughrue J. Catal. 228 (2004) 100.
- [4] D. Kubicka; N. Kumar; P. Maki-Arvela; M. Tiitta; V. Niemi; H. Karhu; T. Salm. J. Catal. 222 (2004) 65.
- [5] S. Kawi, S. Y. Liu, S. C. Shen, Catal. Today 68 (2001) 237.
- [6] L. Mercadante, G. Néri, C. Milone, A. Donato, S. Galvagno, J. Mol. Catal. A Chem 105 (1996) 93.
- [7] J. D. Sherman, Zeolites: Science and Technology. NATO ASI Series, Serie E: Applied Sciences, v. 80, p. 587-623, 1984.
- [8] M. H. Jordão, tese de D.Sc, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2001.
- [9] W. M. H. Sachtler, Z. Zhang, Advances in Catalysis, 39 (1993) 135.
- [10] V. Simões, Tese de D.Sc, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSCar, São Carlos, 1999.
- [11] G. B. Mc Vicker, M. Daage, M. S. Touvelle, C. W. Hudson, D. P. Klein, W. C. Baird Jr., B. R. Cook, J. G. Chen, S. Hantzer, D. E. W. Vaughan, E. S. Ellis, O. C. Feeley, J. Catal. 210 (2002) 137.
- [12] M. S. Touvelle, G. B. McVicker, M. Daage, S. S. Hantzer, C. W. Hudson, D. P. Klein, D. E. W. Vaughan, E. S. Ellis, J. G. Chen, WO Patent 97/09290 (1997), depositada pela Exxon Research and Engineering Company.

- [13] S. Hantzer, M. S. Touvelle, J. G. Chen, U.S. Patent 5,811,624 (1998) depositada pela Exxon Research and Engineering Company.
- [14] G. B. McVicker, J. J. Schorfheide, W. C. Baird Jr., M. S. Touvelle, M. Daage, D. P. Klein, D. E. W. Vaughan, E. S. Ellis, J. Chen, S. S. Hantzer, U. S. Patent 6,103,106 (2000), depositada pela Exxon Research and Engineering Company.
- [15] W. C. Baird Jr, D. P. Klein, J. G. Chen, G. B. McVicker, WO Patent 02/07881 A1 (2002), depositada pela Exxon Research and Engineering Company.
- [16] W. C. Baird Jr, D. P. Klein, J. G. Chen, G. B. McVicker, U. S. Patent 6,683,020 B2 (2004), depositada pela Exxon Research and Engineering Company.
- [17] Platinum Today (website da Johnson Matthey Precious Metals Marketing), http://www.platinum.matthey.com/prices/price_charts.html, acesso em 01 de Abril de 2011.
- [18] A. Tonscheidt, J. J. Hu, P. L. Ryder, Surf. Sci. 311 (1994) 214.
- [19] A. Tonscheidt, P. L. Ryder, N. I. Jaeger, G. Schulz-Ekloff, Surf. Sci. 281 (1993).
- [20] P. Gallezot, Catal. Rev. Sci. Eng., 20 (1979) 121.
- [21] B. Coughlan, M. A. Keane. J. Catal. 13 (1992) 170.
- [22] P. A. Jacobs, J. B. Uytterhoeven, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 69 (1973) 373.
- [23] J. Scherzer, J. L. Bass, J. Catal. 28 (1973) 101.
- [24] S. M. C. Menezes, V. L. Camorim, L. Y. Lam, R. A. S. San Gil, A. Baily, J. P. Amoureux, Appl. Catal. A 207 (2001) 367.
- [25] M. A. Makarova, J. Dwyer, J. Phys. Chem. 97 (1993) 6337.
- [26] J. C. Lavalley et al., Zeolites 11 (1991) 391.
- [27] U. Lohse, E. Löffler, M. Hunger, J. Stöckner, V. Patzelová, Zeolites 7 (1987) 225.

- [28] P. O. Fritz, J. H. Lunsford, *J. Catal.* 118 (1989) 85.
- [29] S. Jolly, J. Saussey, J. C. Lavalley. *J. Mol. Catal.*, 86 (1994) 401.
- [30] P. A. Jacobs, B. K. G. Theng, J. B. Uytterhoeven, *J. Catal.* 26 (1972) 191.
- [31] M. A. Makarova, K. Karim, J. Dwyer, *Microp. Mat.* 4 (1995) 243.
- [32] H. Knözinger, *Elementary Reactins Steps in Heterogeneous Catalysis* 398 (1993) 267.
- [33] H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, G. Engelhardt, V. Patzelova, *Cryst. Res. Tech.* 19 (1984) 1.

**CAPÍTULO IV:
EFEITO DAS CONDIÇÕES
DE ATIVAÇÃO DOS
PRECURSORES CATALÍTICOS
NA HIDROCONVERSÃO
DE DECALINA**

1. INTRODUÇÃO

Para obtenção de adequado desempenho em reações catalisadas por metais nobres suportados, geralmente é necessário que determinadas características sejam alcançadas, como elevada dispersão metálica e uniformidade estrutural na etapa de preparo dos sistemas catalíticos. A técnica de incorporação do metal, seja por troca iônica, deposição em fase vapor ou impregnação de líquidos, por si só não é garantia para a obtenção destas características. Durante a calcinação e redução, íons metálicos e até mesmo partículas podem migrar das grandes para as pequenas cavidades da zeólita Faujasita (FAU), tornando-se inacessíveis, ou então se deslocarem para a superfície externa do grão, formando grandes aglomerados. Nesse sentido, constitui-se como etapa fundamental a investigação da etapa de ativação nas propriedades do catalisador final obtido.

Gallezot^[1] apresentou uma extensa revisão sobre o efeito da metodologia de preparo e ativação (calcinação e redução) dos precursores catalíticos, dispersão, localização e distribuição de tamanho das partículas metálicas, estabilidade (re-oxidação, redispersão e sinterização) e propriedades eletrônicas na atividade de hidrogenação/hidrogenólise de catalisadores de platina e paládio suportados em zeólitas faujasíticas.

Em geral, cátions metálicos podem ser incorporados em zeólitas através do método de troca iônica com sais derivados de complexos metálicos, por exemplo, no caso da platina, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Após esta etapa, usualmente são realizadas a secagem, calcinação e redução com o objetivo final de se obter o catalisador na sua forma ativa.

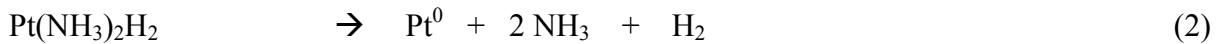
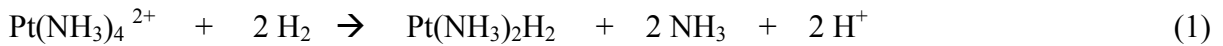
A secagem deve ser realizada em condições controladas, principalmente em precursores com formato estruturado (extrudados, por exemplo), de modo a se evitar a evolução abrupta de vapor de água, podendo comprometer assim a integridade física do mesmo. Além disso, a etapa de secagem pode interferir na distribuição da fase ativa no interior da partícula de catalisador.

Após a secagem dos precursores, estes podem ser calcinados para se decompor os ligantes coordenados ao metal, ou seja, os grupos amínicos da $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, por exemplo. Nas zeólitas na forma amoniacal (NH_4 -Zeólita), a calcinação também é utilizada para decompor os cátions NH_4^+ (NH_4 -FAU) e assim obter sítios ácidos de Brønsted (H-FAU). Dependendo das condições empregadas, efeitos secundários podem ocorrer, tais como a migração do íon metálico para as cavidades sodalita, prismas hexagonais, supercavidades e mesoporos de Faujasitas. Outro efeito que também pode ser verificado ainda nesta etapa é a

redução dos metais pela decomposição da amônia, podendo levar a uma indesejável aglomeração das partículas. Os principais parâmetros para controle da formação de um aglomerado metálico na cavidade zeolítica, eventualmente contendo ainda algum ligante ou parcialmente associado ao suporte, são a temperatura de calcinação, a taxa de aquecimento, o tempo do patamar isotérmico de calcinação e a pressão parcial do agente oxidante. A literatura sugere, por exemplo, baixa taxa de aquecimento ($0,5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$), alto fluxo de oxidante seco ($2 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$) e pequena quantidade de amostra seca ($1,0 \text{ g}$)^[2]. Entretanto, estas condições se referem à escala laboratorial, dificilmente empregada em condições industriais. Por exemplo, a vazão recomendada para estudo em escala bancada é cerca de 120 vezes maior que a praticada nos reatores de Hidrotratamento (HDT) de óleo diesel utilizados nas refinarias.

A redução dos cátions metálicos introduzidos na zeólita promove a formação da partícula metálica e de prótons (H^+) que ocuparão as posições dos metais na estrutura da zeólita. É extensivamente relatado na literatura que cátions de metais nobres suportados em zeólitas são facilmente reduzidos por hidrogênio; entretanto, a calcinação e redução devem ser conduzidas de forma apropriada para obtenção de elevada dispersão metálica. Um dos primeiros relatos detalhando a influência das condições de ativação na dispersão de platina em faujasita foi descrito por Kubo e colaboradores^[3]. Para os sistemas Pt (0,24 %p/p)/Na-FAU e Pt (0,28 %p/p)/NH₄-FAU, o principal parâmetro de otimização da dispersão metálica foi atribuído à temperatura de calcinação em fluxo de ar sintético, antes da etapa de redução com hidrogênio. A melhor dispersão foi obtida na temperatura de calcinação de 573 K.

Dalla Betta e Boudart^[4] também destacaram a importância da ativação preliminar em fluxo de oxigênio a 623 K de zeólitas trocadas com $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, antes da redução com hidrogênio. A redução direta a 623 K foi responsável por baixíssimas dispersões metálicas. O mecanismo postulado de redução do cátion amin-complexo, apresentado nas equações (1) e (2), envolve a formação de hidretos de amin-platina, com mobilidade para formar aglomerados do metal. O acompanhamento da calcinação por espectroscopia de IV demonstrou que o cátion $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ é estável até 473 K, temperatura a partir da qual se decompõe gerando Pt^{2+} ligado ionicamente à zeólita, enquanto que as moléculas de NH_3 são liberadas do sólido. Recomenda-se ativação com elevado fluxo de O_2 e conduzida em pequenas quantidades de amostra de modo a se evitar que a evolução de vapor d'água e amônia retidas no fundo do leito da amostra favoreçam a migração do metal e sua aglomeração.



Gallezot e colaboradores^[5] relataram a obtenção de partículas de Pt entre 0,6 e 1,3 nm dispersas em Pt/Na-FAU, após calcinação com O₂ e redução com H₂, ambos tratamentos a 573 K. Mais uma vez, para se alcançarem elevada dispersão e homogeneidade das partículas metálicas, foi requerida a calcinação com alto fluxo do gás oxidante, pequena quantidade de amostra e baixa taxa de aquecimento. Na Figura 1 é apresentado um diagrama esquemático da relação entre a condição de pré-tratamento e a dispersão metálica. Para temperatura de redução de 573 K, o pré-tratamento com O₂ a 873 K foi responsável pela migração de partículas de Pt para as cavidades sodalita da zeólita FAU, que apresentou poucas partículas de 0,6 a 2,0 nm, ao contrário da calcinação a 573 K.

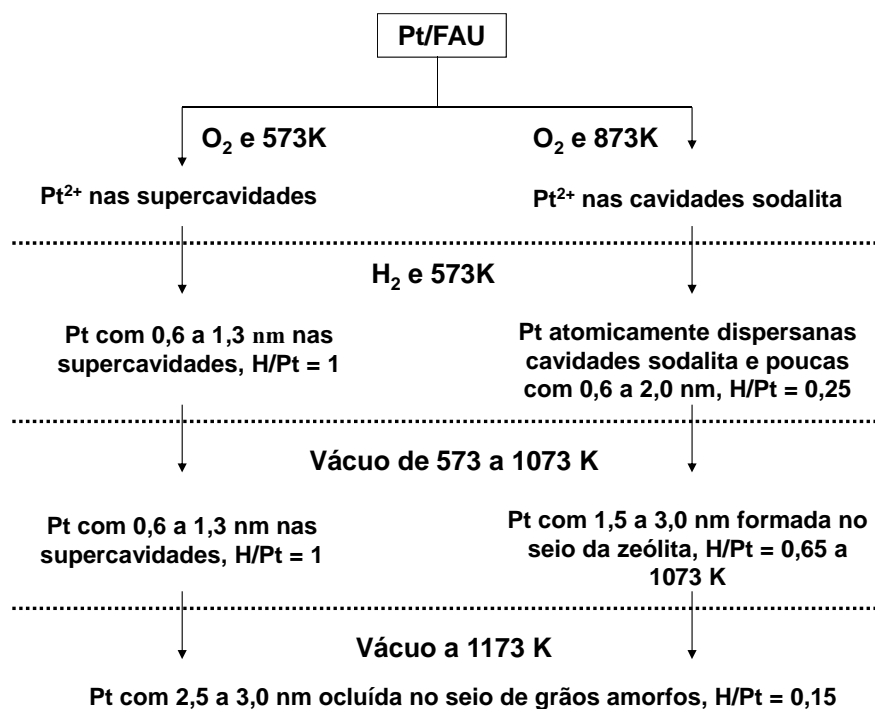


Figura 1. Dispersão da platina em função da condição de ativação dos catalisadores de Pt/FAU. Adaptado de Gallezot e colaboradores^[5].

Em relação à ativação de precursores Pd/FAU, o pré-tratamento com O₂ também é requerido durante decomposição térmica do cátion Pd(NH₃)₄²⁺ para se evitar a aglomeração e/ou migração para as cavidades sodalitas. Conforme ilustrado na Figura 2, a

calcinação em maior temperatura favoreceu a aglomeração e migração de partículas para as pequenas cavidades^[6].

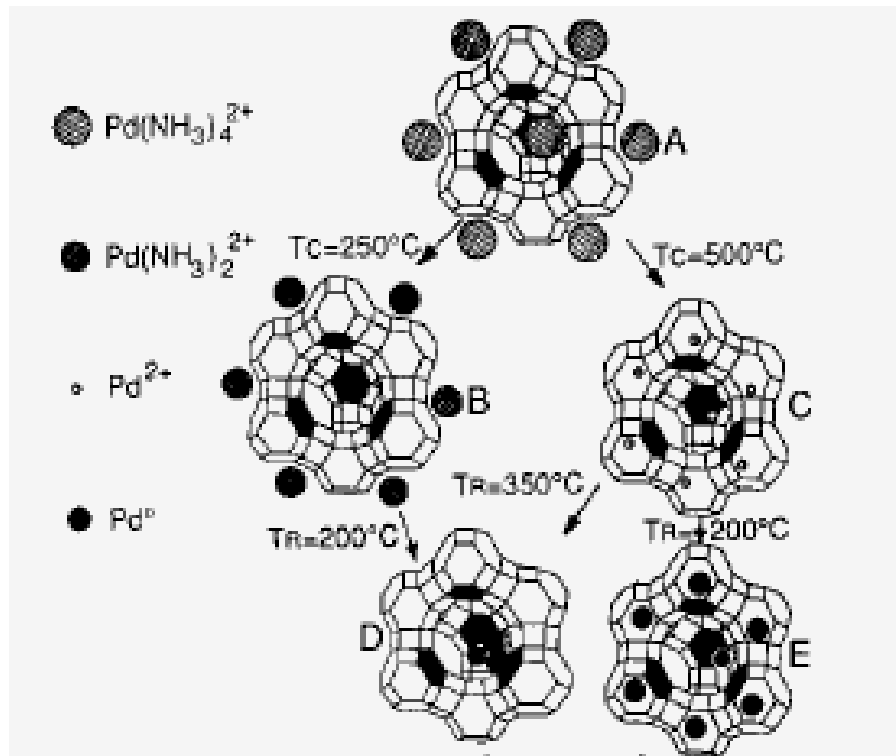


Figura 2. Dispersão e modelo de localização de partículas de Pd dispersas em FAU após diferentes condições de calcinação e redução. Adaptado de Zhang e colaboradores^[6].

Na Tabela 1 é apresentado um resumo do efeito das condições de ativação na dispersão das partículas metálicas de Pd-Pt suportadas em zeólita FAU ultraestabilizada, realizado em um estudo recente por Yoshimura e colaboradores^[7]. Os precursores metálicos utilizados foram $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ e $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. A adsorção em pulso de CO e H_2 foi empregada para medir a dispersão metálica de nanopartículas de Pd-Pt assumindo-se estequiometria superficial de $\text{CO}(\text{H}):\text{Pd}, \text{Pt} = 1:1$. Observou-se um efeito mais significativo da temperatura de calcinação em relação à de redução na dispersão metálica. Máxima dispersão metálica foi obtida para temperatura de calcinação de 593 K e redução de 573 K.

A única referência na literatura de estudo abordando o efeito das condições de ativação de catalisadores bifuncionais no desempenho de reação de abertura de ciclo foi publicada recentemente por Nassreddine^[8]. Precursores Ir (1,0 %p/p)/Sílica-alumina (SIRAL40), preparados a partir da impregnação de solução de acetilacetato de Ir, $\text{Ir}(\text{acac})_3$, foram submetidos à redução direta em diferentes temperaturas. O tamanho das partículas

metálicas, inferido por análise de Difração de Raios-X (DRX), aumentou progressivamente até 573 K (1,0 nm), permanecendo quase constante (1,2 nm) entre 773 e 973 K. Testes de hidroconversão de tetralina em fase gasosa, reator de leito fixo a 4,0 MPa e $100 \text{ mmol.kmol}^{-1}$ de H_2S indicaram que a redução direta a 623 K foi suficiente, uma vez que temperaturas mais elevadas não resultaram em aumento da atividade ou dispersão dos catalisadores.

Tabela 1. Efeito da temperatura de calcinação e de redução sobre a dispersão metálica de Pd-Pt/FAU. Adaptado de Yoshimura e colaboradores^[7].

Calcinação (K)	Redução (K)	Dispersão (%)
493	573	47
593	573	57
683	573	43
783	573	33
593	473	55
593	673	54
593	773	45

Nota: Pd/Pt=4 e 1,2 %massa de metal em FAU ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13,9$ molar).

Para reações de hidrogenação, consideradas insensíveis à estrutura, atividade e dispersão da fase metálica estão intimamente relacionadas. Por outro lado, para reações de hidrogenólise de alcanos ou cicloalcanos sobre sítios metálicos, consideradas sensíveis à estrutura, o plano cristalino preferencialmente exposto tem importância fundamental na atividade catalítica. Dada a possibilidade, no presente trabalho, de que as reações de abertura de ciclos ocorram, ao menos em parte, por um mecanismo de hidrogenólise^[9], é fundamental proceder este estudo, mesmo para sistemas anteriormente relatados na literatura, como Pt/FAU. Além disso, não há referência anterior de avaliação do efeito das condições de ativação para o sistema metal/BEA na hidroconversão da decalina.

Neste capítulo será avaliado o efeito das condições de calcinação e redução dos precursores catalíticos monometálicos de Pt e Rh suportados em zeólitas do tipo Faujasita (FAU) e Beta (BEA) na atividade, rendimento e seletividade a produtos obtidos a partir da hidroconversão da decalina. Com base nestes resultados, foi definida a metodologia de ativação catalítica que será empregada nos estudos sistemáticos a serem abordados nos capítulos seguintes.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foram avaliadas duas temperaturas de calcinação (TC), 573 e 713 K. A escolha da taxa de aquecimento ($1,0 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$) e da TC de 573 K foi baseada nos trabalhos apresentados na seção 1 deste capítulo. A TC de 713 K consiste no limite superior da fornalha do aparato de calcinação utilizado.

Após a calcinação, o precursor foi reduzido *in-situ* (reator), segundo procedimento descrito no Capítulo III. As temperaturas investigadas na etapa de redução foram as mesmas empregadas na calcinação.

O presente estudo foi realizado a partir da hidroconversão de decalina em condição operacional fixa ($5,0 \text{ MPa}$, 583 K , $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$) e na isoconversão, esta última avaliação alcançada mediante alteração da severidade do teste (indicada nas figuras pelo símbolo “*”). Em função das condições e catalisadores empregados no presente estudo, os rendimentos em produtos de desidrogenação (tetralina e naftaleno) e mais pesados que a decalina (metil-decalina, metil-tetralina e metil-naftaleno) foram desprezíveis ($< 0,1 \text{ \%mol}$). Também não foi observada a presença de olefinas.

2.1. EFEITO DA ATIVAÇÃO EM CATALISADORES À BASE DE Pt

2.1.1. PRECURSOR Pt(50,2 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2

Na Figura 3 são apresentados os resultados da avaliação catalítica para a amostra Pt(50,2 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2 submetida a diferentes condições de ativação. Independentemente da temperatura de calcinação empregada, pode se verificar que os precursores submetidos a mais baixa temperatura de redução (573 K) apresentaram aumento de atividade na conversão de decalina ao longo do tempo, ao contrário dos reduzidos em maior temperatura.

Alguns fenômenos podem estar contribuindo para este processo contínuo de ativação: (1) dessorção do íon amônio presente no suporte amoniacal, com conseqüente regeneração dos sítios ácidos; (2) decomposição dos ligantes NH_3 da fonte metálica de platina

e/ou (3) a formação de partículas metálicas adicionais por redução ao longo da reação, já que esta foi conduzida em temperatura 10 K superior à da redução a 573 K. Cabe mencionar que alguns fabricantes de catalisadores à base de metais nobres suportados sobre γ -Al₂O₃ ou Al₂O₃-zeólitas também recomendam a ativação em temperatura inferior à da reação de HDT de correntes na faixa de destilação de óleo diesel. Como o fenômeno de ativação contínua também foi verificado no material calcinado a 713 K, temperatura suficiente para a decomposição dos ligantes do amin complexo de Pt^[4], a primeira e última hipóteses são as mais prováveis.

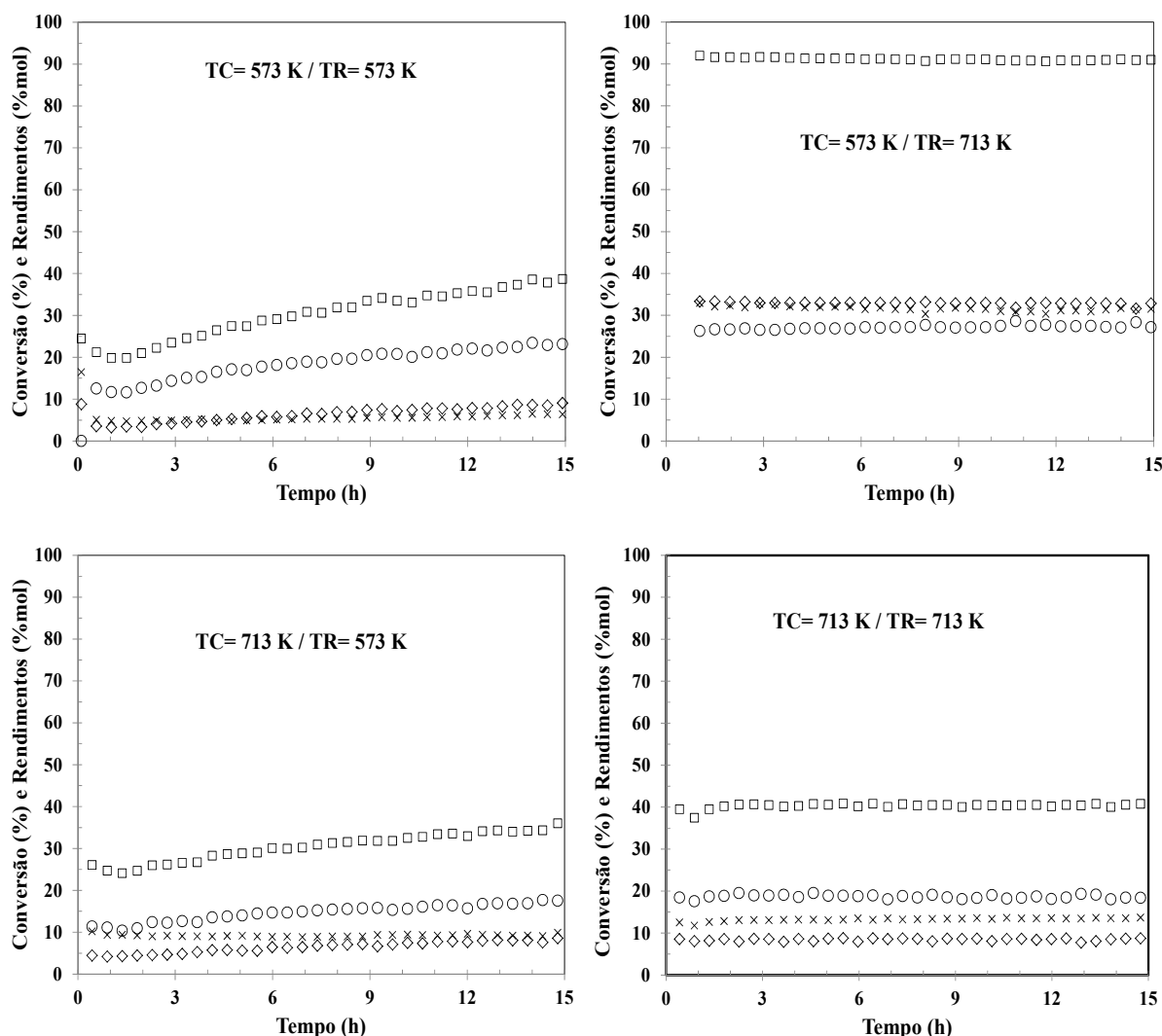


Figura 3. Efeito das condições de ativação do precursor Pt(50,2 μmol/g)/FAU-2 na hidroconversão de decalina: (□) Conversão, (○) Contração de ciclo (CC) (◇) Abertura de Ciclo (AC) e (x) Craqueados (CR). Condição operacional fixa: 5,0 MPa, 583 K, (F/W)_{decalina}=3,8 h⁻¹ e H₂/Decalina = 260 mol/mol.

A amostra calcinada a 573 K e reduzida a 713 K apresentou um desempenho significativamente superior às demais amostras, as quais mostraram resultados muito próximos entre si.

Foram realizados ensaios dinâmicos de Redução à Temperatura Programada (RTP) do precursor Pt(50,2 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2 calcinado a 573 e 713 K a partir de amostras não-reduzidas, pré-reduzidas a 573 K e pré-reduzidas a 713 K (Figura 4). Para as amostras calcinadas e não reduzidas previamente foram observados dois picos de consumo de hidrogênio característicos: nas temperaturas de 660 K e 1060 K. O primeiro pico corresponde à redução do cátion metálico, consistente com a faixa encontrada em outros trabalhos para o sistema Pt/FAU (573-773 K)^{[10][11]}. O pico máximo a 1060 K pode ser associado ao processo de desidroxilação do suporte zeolítico e/ou colapso do cristalito.

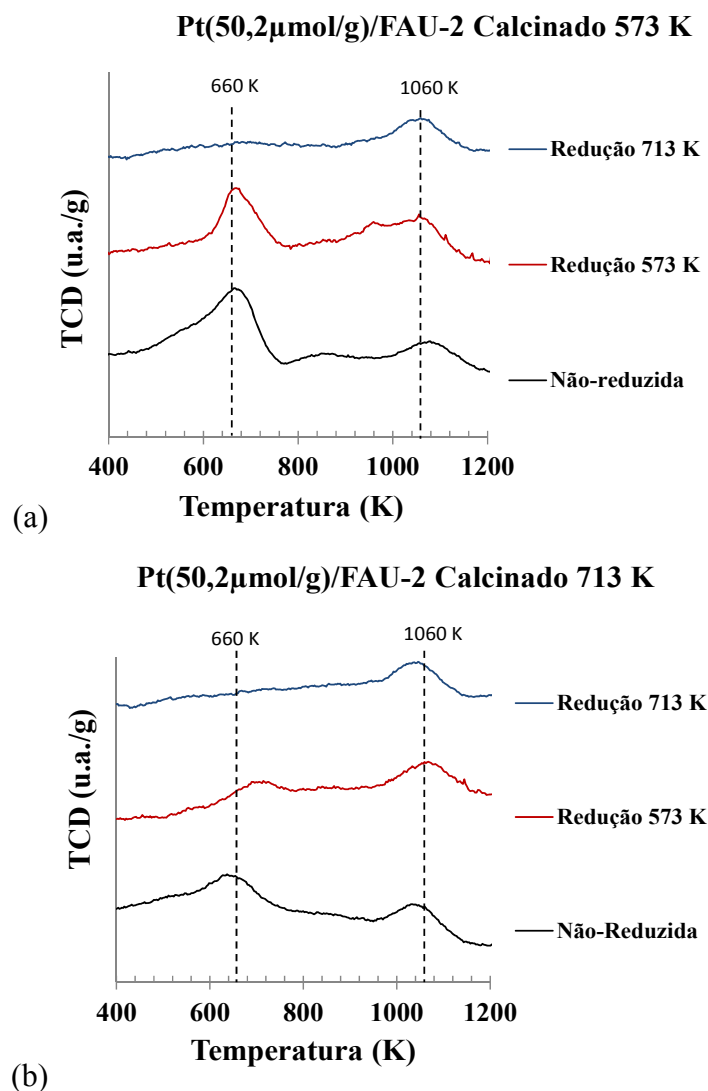


Figura 4. RTP dinâmico do precursor Pt(50,2 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2 calcinado a 573 (a) e 713 K (b): Amostras não reduzida, pré-reduzida a 573 K e pré-reduzida a 713 K.

Por ser uma análise dinâmica, a RTP pode inferir aproximadamente sobre a temperatura necessária para a redução completa dos cátions metálicos dispersos em um suporte. Independentemente da temperatura de calcinação empregada, a redução a 713 K resultou na finalização desta etapa, indicada pelo desaparecimento do pico característico a 660 K. Já a redução prévia a 573 K resultou em graus de redutibilidade de 51 % e 72 % para os precursores calcinados a 573 e 713 K, respectivamente.

Em geral, com base em resultados de RTP, escolhe-se para a redução do catalisador uma temperatura ligeiramente abaixo do máximo do pico de redução de forma a evitar taxas de redução muito elevadas e eventuais danos no catalisador. Assim, com base nestes resultados, a temperatura de 573 K deveria ser adequada para redução, tendo em vista que esta se encontra no início do pico principal da RTP. Entretanto, os resultados de RTP de amostras previamente reduzidas a 573 K indicam uma redução incompleta do metal nestas condições. O aumento da atividade catalítica para estas amostras ao longo do tempo, em teste realizado 10 K acima desta temperatura, apresenta, portanto, um comportamento compatível com uma contínua ativação do catalisador, através da finalização da redução do metal e, conseqüentemente, geração de sítios metálicos adicionais.

Yoshioka e colaboradores^[12], a partir da realização de RTP em catalisadores bimetalicos de Pt-Ni/FAU pré-reduzidos, observaram uma diminuição no consumo de hidrogênio com o aumento da temperatura de pré-redução, indicando o efeito da temperatura na finalização da redução dos cátions metálicos. Entretanto, a quimissorção de H₂ destas amostras indicou que a dispersão metálica passou por um máximo e depois diminuiu com o aumento da temperatura de pré-redução, indicativo de fenômeno de sinterização e crescimento das partículas metálicas. Este comportamento também foi seguido pelas medidas de atividade de isomerização do n-hexano. Nesse sentido, fica evidente que se deve buscar um balanço ideal entre o número total de partículas metálicas ativadas e sua dispersão de modo a obter catalisadores com desempenho adequado nas reações catalisadas por metais.

Na Tabela 2 foram resumidos os dados de quimissorção de CO e H₂ em função da condição de ativação do precursor Pt(50,2 μmol/g)/FAU-2. A discrepância observada entre os resultados de dispersão obtidos por adsorção de CO e de H₂ pode estar associada a diferentes estequiometrias de adsorção, principalmente da molécula de CO sobre sítios de Pt⁰^[13], e, em particular para os catalisadores parcialmente reduzidos. A partir de estudos de interação do CO com a superfície (111) da Pt, Heyden e Bradshaw^[14] observaram bandas devido ao estiramento da molécula de CO na forma linear e em ponte, esta última dupla ou triplamente coordenada segundo experimentos de espectroscopia de absorção-reflexão de

infravermelho. Apesar de alguma discrepância entre os resultados de dispersão, verifica-se que a amostra calcinada a 573 K e reduzida a 713 K foi a que apresentou maior dispersão em ambos os casos.

Tabela 2. Resultados de quimissorção de CO e H₂ para diferentes condições de ativação do precursor Pt(50,2 μmol/g)/FAU-2.

Ativação	Quimissorção de CO			Quimissorção de H ₂		
	CO adsorvido (Ncm ³ /g)	D* (%)	d* (nm)	H ₂ adsorvido (Ncm ³ /g)	D** (%)	d** (nm)
TC = 573 K / TR = 573 K	0,5402	48	2,4	0,1787	32	3,6
TC = 573 K / TR = 713 K	0,6426	57	2,0	0,2830	49	2,3
TC = 713 K / TR = 573 K	0,3608	32	3,5	0,2268	40	2,8
TC = 713 K / TR = 713 K	0,1996	18	6,4	0,1902	34	3,4

D – dispersão metálica

d – tamanho médio da partícula de Pt (partícula esférica)

*Pt/CO estequiométrico= 1

**Pt/H₂ estequiométrico= 2

Na Figura 5 são apresentadas as fotomicrografias da superfície externa correspondente aos catalisadores Pt(50,2 μmol/g)/FAU-2 ativados em diferentes condições.

Em geral, a distribuição de tamanho das partículas metálicas presentes na superfície externa do grão de catalisador segue a tendência observada na dispersão metálica obtida por quimissorção de CO.

O procedimento de ativação que proporcionou a maior dispersão metálica (TC = 573 K / TR = 713 K) exibiu distribuição homogênea de partículas metálicas na faixa de 1 a 3 nm. À medida que a dispersão decresce, observa-se a ocorrência de partículas de Pt com maior diâmetro médio, como no caso da ativação TC= 713 K / TR= 573 K e TC= 713 K / TR = 713 K, ambas apresentando frequência homogênea de partículas com tamanho na faixa de 25 a 40 nm.

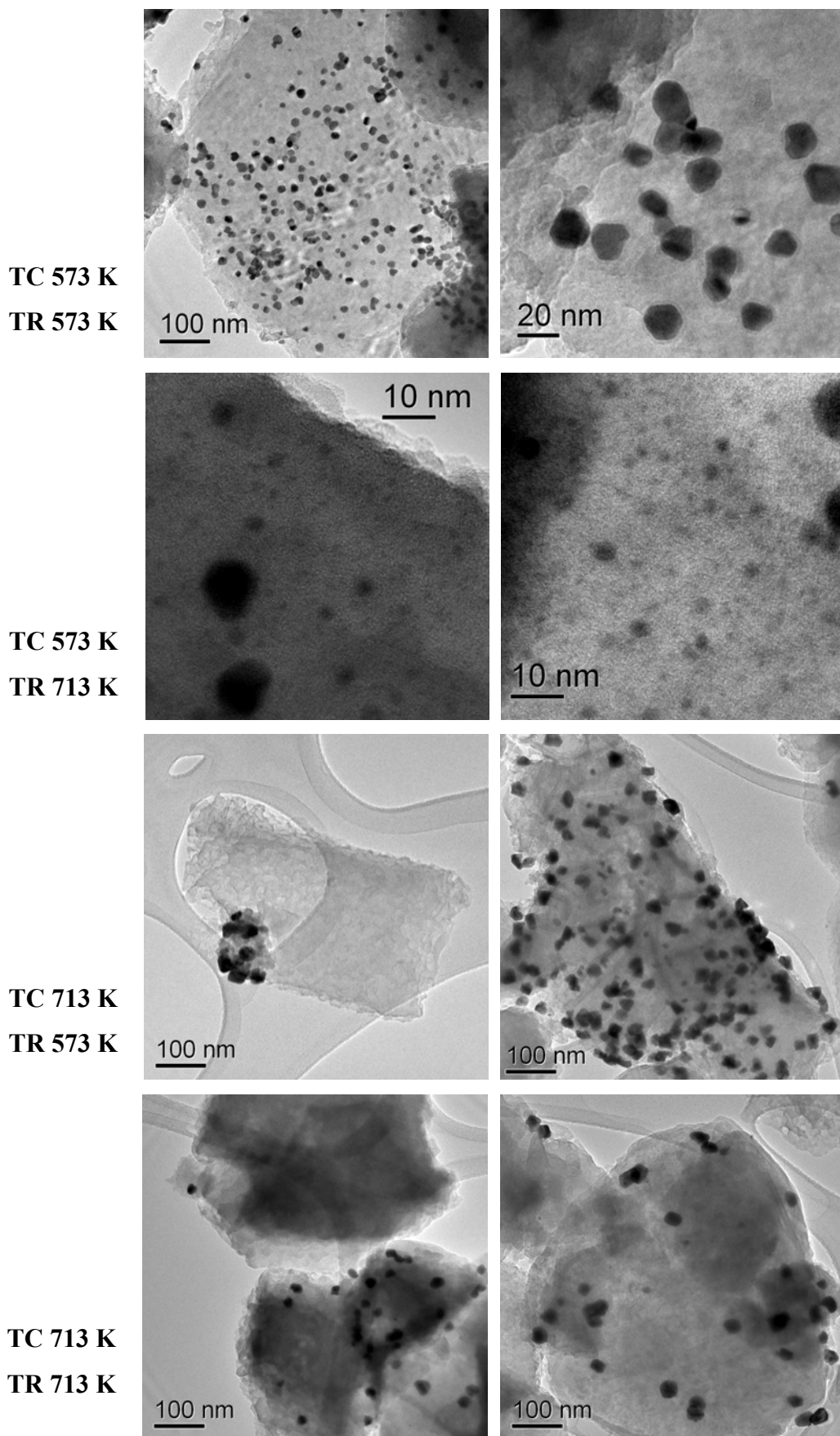


Figura 5. Micrografias eletrônicas de transmissão correspondentes ao catalisador Pt (50,2 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2 ativado em diferentes condições (análise de superfície externa).

A expressiva diferença observada entre os valores de diâmetro médio de partículas calculados a partir da quimissorção de CO e H₂ (Tabela 2) e a distribuição de tamanho de partículas observada nas fotomicrografias da superfície externa dos grãos da zeólita (Figura 5) pode ser atribuída ao fato de que na técnica de quimissorção, a molécula-sonda interage com as partículas metálicas presentes em várias regiões da estrutura zeolítica (grandes e pequenas cavidades, cavidade sodalita e superfície externa). Conforme pode ser verificado nas fotomicrografias das amostras ultramicrotomizadas (interior do grão, Figura 6), mesmo em condições de calcinação e redução na maior temperatura (713 K), observou-se uma homogênea distribuição de partículas com tamanho inferior a 2 nm. Neste sentido, os resultados de dispersão estão associados a um valor médio em relação à distribuição do tamanho das partículas presentes em toda a estrutura do catalisador.

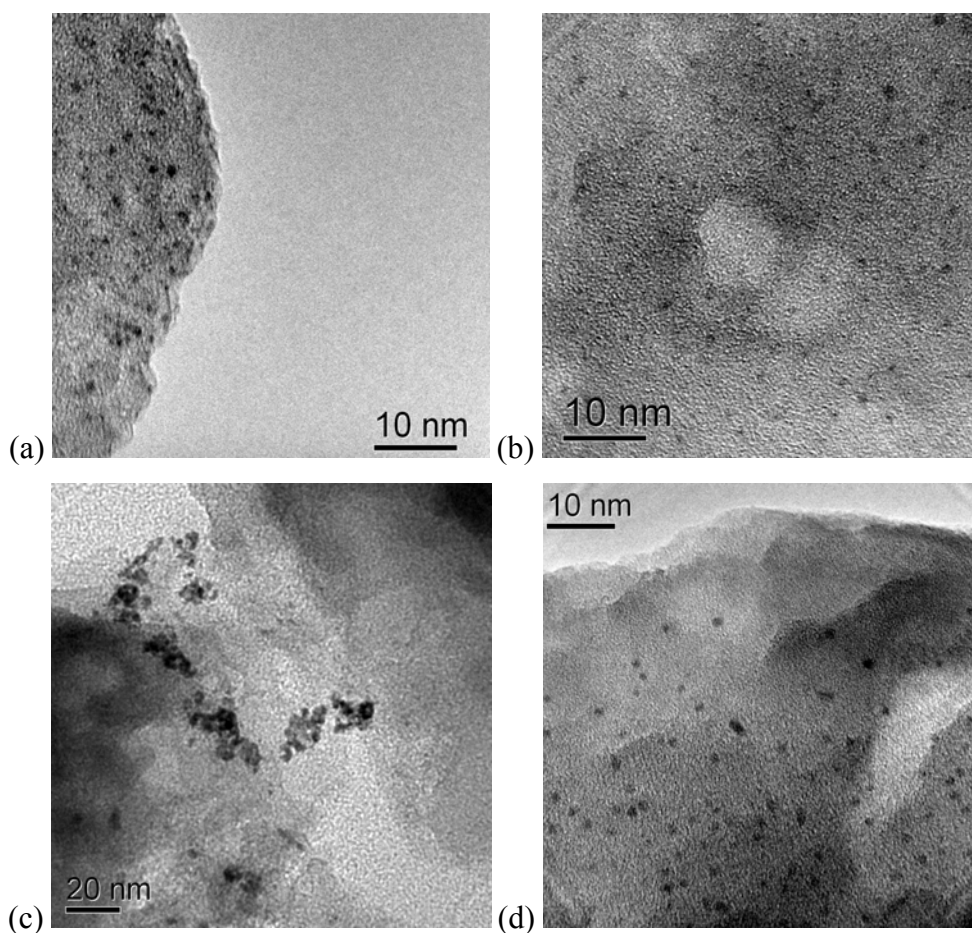


Figura 6. Micrografias de amostras ultramicrotomizadas (interior do grão) correspondentes à ativação (a) TC = 573 K / TR = 573 K, (b) TC = 573 K / TR = 713 K, (c) TC = 713 K / TR = 573 K e (d) TC = 713 K / TR = 713 K.

Estes resultados indicam que a amostra que apresentou o melhor desempenho catalítico foi também a que apresentou a melhor homogeneidade na distribuição de partículas, tanto interna quanto externamente ao grão de zeólita, levando conseqüentemente a uma melhor dispersão.

Nas demais condições de ativação, embora se tenham encontrado no interior da zeólita partículas metálicas de dimensões similares às encontradas para a condição de ativação ótima, há claramente uma distribuição heterogênea. Há que considerar também que, para as amostras reduzidas a 573 K, provavelmente parte do metal ainda se encontra na forma catiônica dentro das cavidades zeolíticas, não sendo possível sua visualização ao microscópio.

Na Figura 7 pode ser constatada a presença de partículas de Pt no precursor Pt (50,2 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2 após calcinação a 573 K e redução a 713 K.

Mediante aproximação da imagem da partícula metálica, foi possível medir a distância interplanar do cristal (2,2 Å), correspondente ao valor teórico de 2,26 Å para o plano (111) da Pt. A existência do metal também foi verificada por EDS (Espectroscopia de Energia Dispersiva), técnica acoplada ao microscópio eletrônico de transmissão (MET) cujo resultado é mostrado na Figura 8.

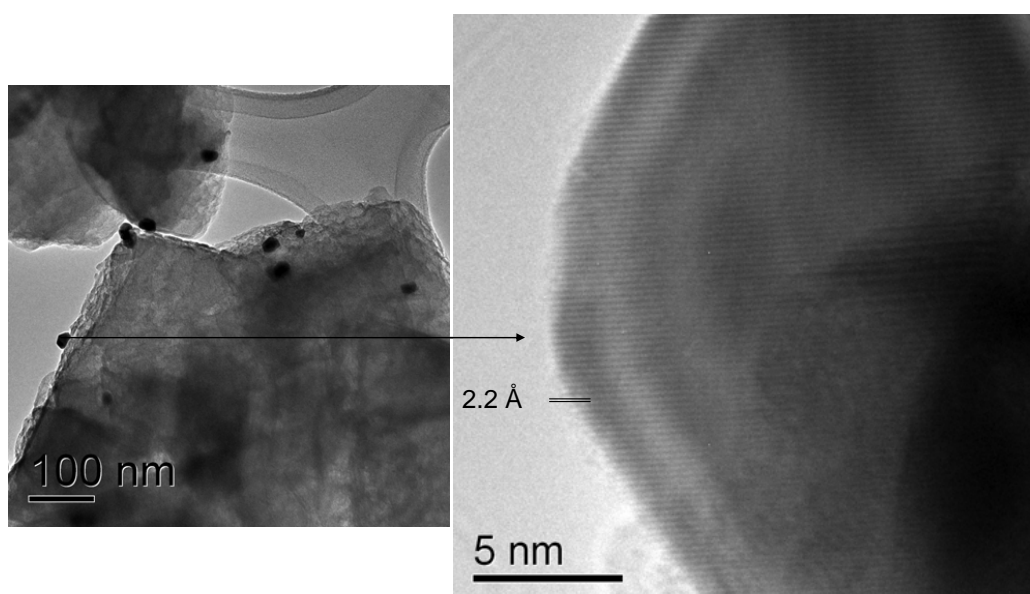


Figura 7. Determinação da distância interplanar do catalisador de Pt(50,2 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2 (calcinação a 573 K e redução a 713 K).

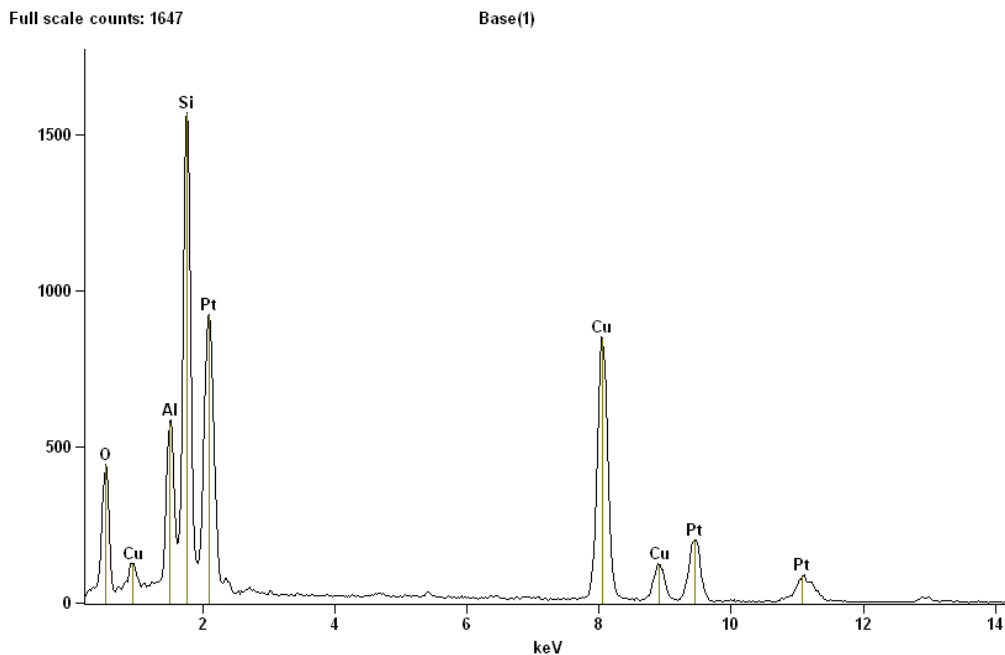


Figura 8. Análise de EDS do catalisador de de Pt(50,2 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2 (calcinado a 573 K e reduzido a 713 K), confirmando a presença de Pt.

Conforme pode ser observado na Figura 9, existe uma relação entre a dispersão metálica e a atividade e desempenho (rendimento e seletividade) na hidroconversão de decalina. Para uma condição operacional fixa (5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$), a maior dispersão metálica obtida para o precursor calcinado a 573 K e reduzido a 713 K resultou em máxima atividade (conversão de decalina de 91 %), rendimento (33 % mol) e seletividade (36 %) aos produtos de abertura de ciclo.

Comparando-se os resultados à isoconversão ($38\pm 3 \%$, Figura 9 (b)), esta condição de ativação foi responsável por maiores seletividades a produtos de contração (69 %) e de abertura de ciclo (25 %) e consequente redução da seletividade a craqueados (5 %). Nesta mesma figura, a partir dos valores de dispersão metálica por quimissorção de CO, pode-se verificar que a diminuição desta propriedade está associada ao aumento progressivo da seletividade a produtos indesejáveis (craqueados), à custa de reduções na seletividade a produtos de abertura e contração de ciclo.

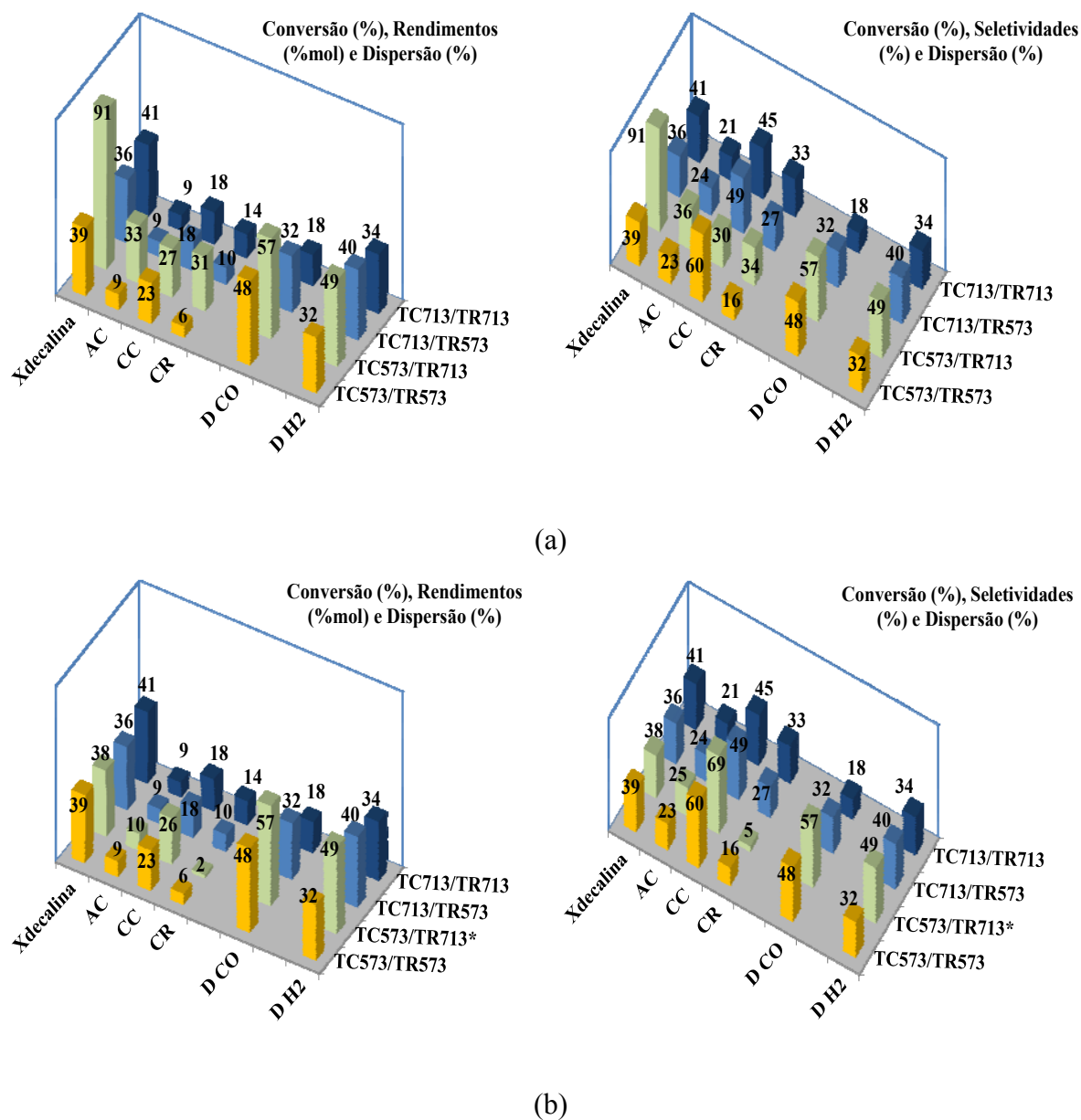


Figura 9. Efeito das condições de ativação do precursor Pt(50,2 μmol/g)/FAU-2 na atividade (conversão, rendimentos e seletividades) e dispersão metálica. (a) Condição reacional fixa: 5,0 MPa, 583 K, (F/W)_{decalina} = 3,8 h⁻¹, H₂/Decalina = 260 mol/mol e tempo de reação de 15 h. (b) Isoconversão. *5,0 MPa, 553 K, (F/W)_{decalina} = 6,4 h⁻¹, H₂/Decalina = 260 mol/mol e tempo de reação de 15 h.

2.1.2. PRECURSOR Pt(51,3 μmol/g)/FAU-1

Como pode ser observado na Figura 10, assim como ocorrido com o precursor de Pt/FAU-2, nas amostras de Pt/FAU-1 reduzidas em menor temperatura (573 K) verificou-se a reativação do catalisador ao longo da reação com decalina.

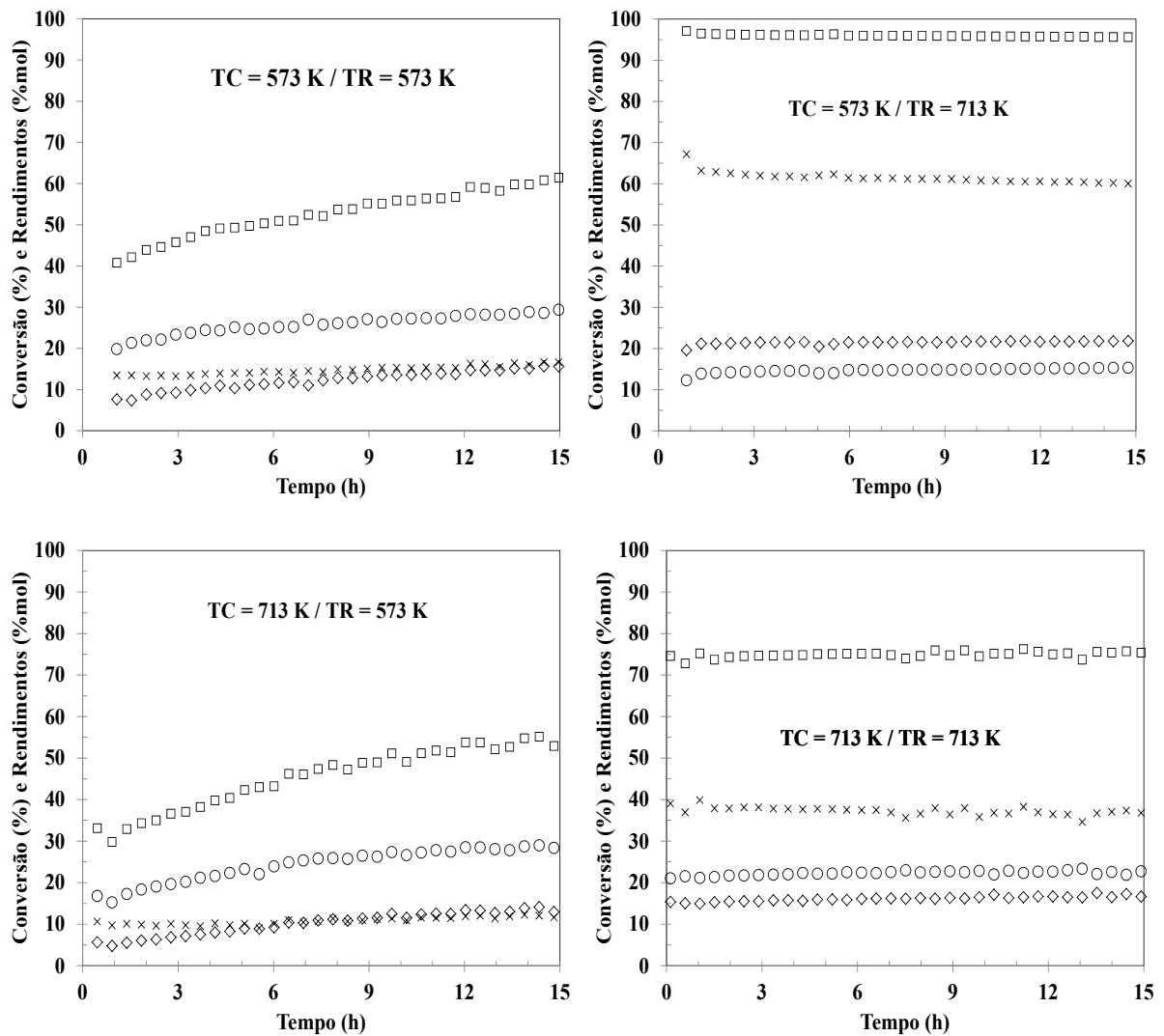


Figura 10. Efeito das condições de ativação do precursor Pt(51,3 μmol/g)/FAU-1 na hidroconversão de decalina: (□) Conversão, (○) Contração de ciclo (CC) (◇) Abertura de Ciclo (AC) e (x) Craqueados (CR). Condições operacionais fixas: 5,0 MPa, 583 K, (F/W)_{decalina}=3,8 h⁻¹ e H₂/Decalina = 260 mol/mol.

Conforme apresentado na Figura 11 (a), para condição operacional fixa, a calcinação a 573 K e redução a 713 K resultou em catalisador mais ativo. Embora apresentando maior rendimento a produtos de abertura de ciclo (22 %mol), a elevada conversão (96 %) ocasionou uma seletividade de 62 % aos produtos indesejáveis (craqueados). Entretanto, na faixa de conversão de 50-75 % (Figura 11 (b)), esta condição de ativação resultou em maiores seletividades a produtos de abertura e contração de ciclo, sem perda expressiva de rendimento (menor seletividade aos produtos de craqueamento).

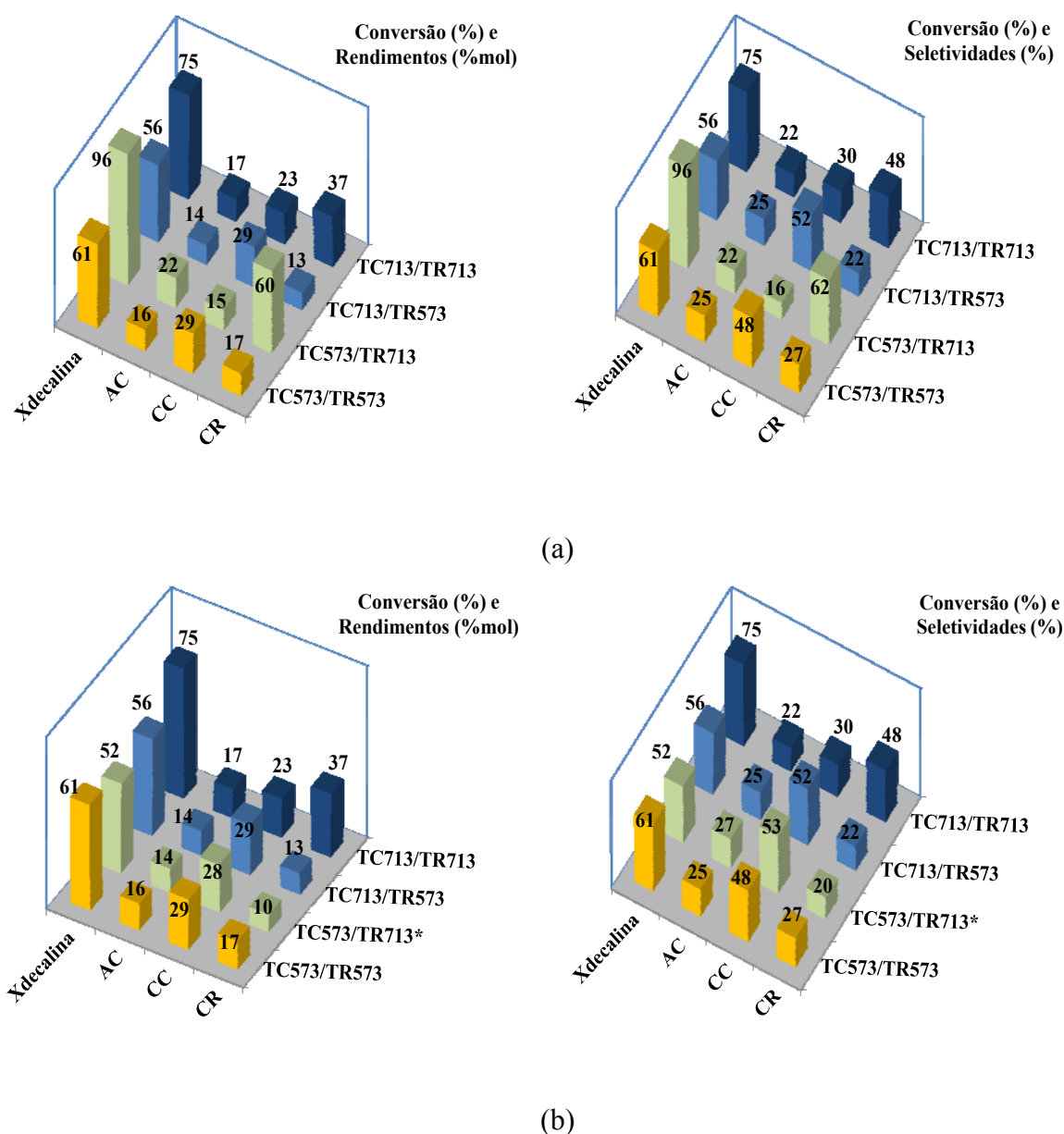


Figura 11. Efeito das condições de ativação do precursor Pt(51,3 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-1 na atividade, rendimentos e seletividades para tempo de reação de 15 h. (a) Condição fixa: 5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$. Em (b), faixa de conversão entre 52-75 %.*5,0 MPa, 553 K, $(F/W)_{\text{decalina}} = 6,4 \text{ h}^{-1}$ e $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$.

2.1.3. PRECURSOR Pt(51,2 $\mu\text{mol/g}$)/BEA

Na Figura 12, o precursor monometálico de Pt suportada em BEA calcinado e reduzido a 573 K exibiu ligeira ativação ao longo da reação com decalina, com favorecimento da seletividade a produtos de craqueamento. Analogamente aos outros suportes zeolíticos, dada uma condição operacional fixa (5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$), o sistema calcinado a 573 K e reduzido a 713 K (Figura 13) apresentou a maior atividade na hidroconversão de decalina. Embora com maior produção de produtos de abertura de ciclo (33 %mol contra 24 %mol na ativação TC= 573 K / TR = 573 K), a elevada conversão resultou em alta seletividade a produtos craqueados (47 %). Por outro lado, comparando-se a atividade e desempenho dos precursores na isoconversão ($\sim 80 \%$), a condição TC= 573 K / TR = 713 K resultou em maiores seletividade a produtos de abertura e contração de ciclo, com baixa seletividade a craqueados (5 %), mesmo em conversão elevada.

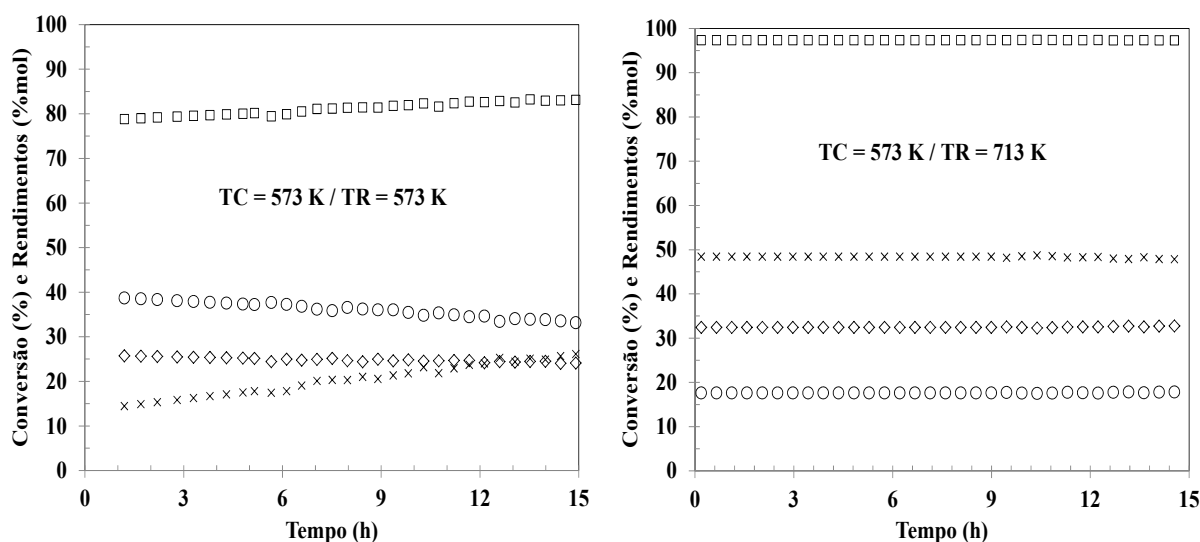


Figura 12. Efeito das condições de ativação do precursor Pt(51,2 $\mu\text{mol/g}$)/BEA na hidroconversão de decalina: (□) Conversão, (○) Contração de ciclo (◇) Abertura de Ciclo e (x) Craqueados. Condição operacional fixa: 5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$.

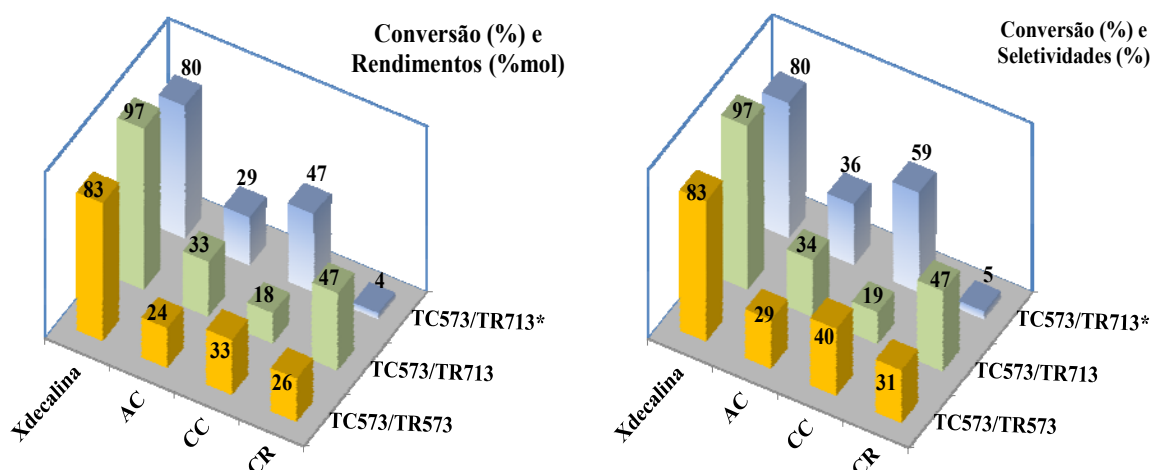


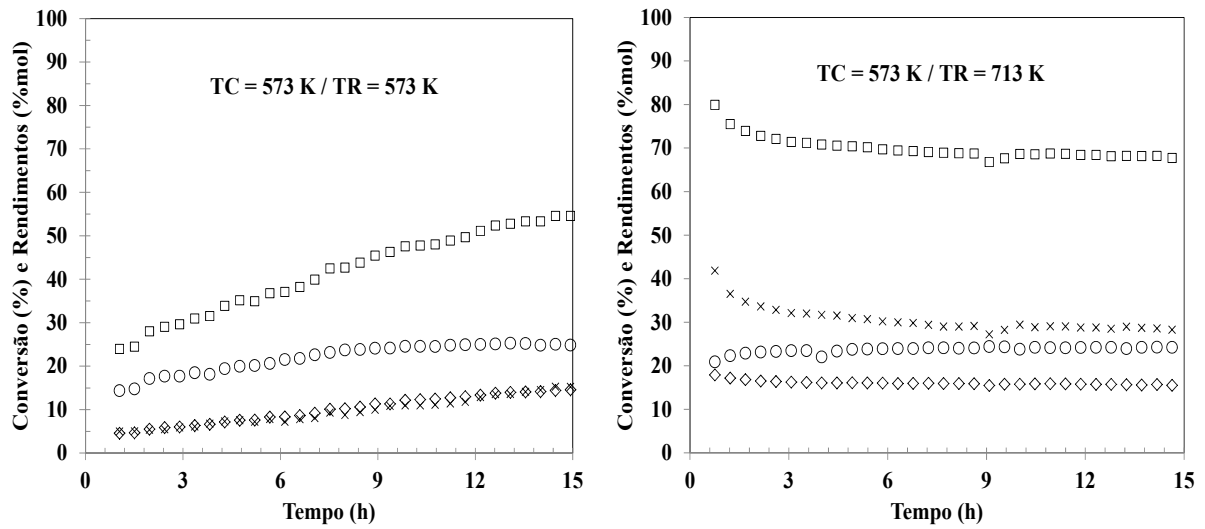
Figura 13. Efeito das condições de ativação do precursor Pt(51,2 $\mu\text{mol/g}$)/BEA na atividade, rendimentos e seletividades para tempo de reação de 15 h. Condição fixa: 5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$. *5,0 MPa, 553 K, $(F/W)_{\text{decalina}} = 3,8 \text{ h}^{-1}$ e $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$.

2.2. EFEITO DA ATIVAÇÃO EM CATALISADORES À BASE DE Rh

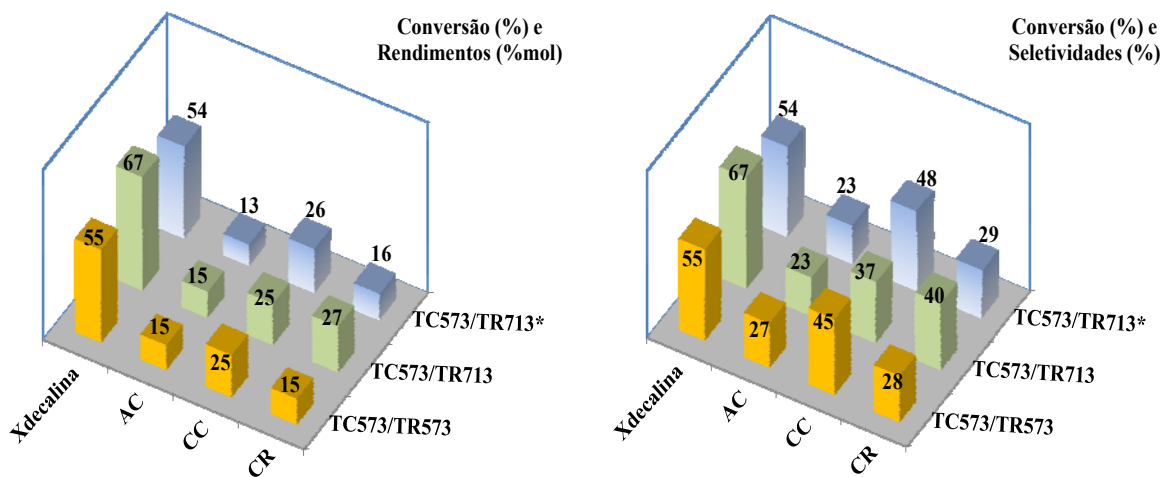
Para os precursores monometálicos de Rh, o efeito da ativação foi avaliado apenas para redução, mantendo-se a temperatura de calcinação fixa em 573 K.

2.2.1. PRECURSOR Rh(50,7 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-1

Para este sistema catalítico, em condição operacional fixa, verifica-se a ativação ao longo da reação do precursor reduzido em menor temperatura (Figura 14 (a)). Quando este sistema foi reduzido em maior temperatura, observou-se aumento da conversão de decalina (67 contra 55 % verificado na redução a 573 K) e seletividade a craqueados (40 contra 28 %). Na isoconversão ($\sim 55 \%$), entretanto, não se observaram diferenças na distribuição de produtos da hidroconversão de decalina (Figura 14 (b)).



(a)



(b)

Figura 14. Efeito das condições de ativação do precursor Rh(50,7 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-1 na atividade e desempenho (rendimentos e seletividades). (a) Conversão e rendimentos ao longo da reação: (□) Conversão (X_{decalina}), (○) Contração de ciclo (CC), (◇) Abertura de ciclo (AC), (x) Craqueados (CR). (b) Atividade e desempenho em 15 h de reação. Condição fixa: 5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$. *5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}} = 6,3 \text{ h}^{-1}$ e $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$.

2.2.2. PRECURSOR Rh(48,6 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2

Como pode ser visualizado na Figura 15, para os catalisadores de Rh(48,6 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2 calcinados a 573 K, a redução em maior temperatura promoveu aumento de atividade, sem comprometimento da seletividade a produtos de abertura de ciclo, para uma mesma condição operacional. Comparando-se o desempenho catalítico na conversão de 30 %, observou-se que esta condição de ativação foi responsável por um aumento na seletividade a produtos de abertura e contração de ciclo.

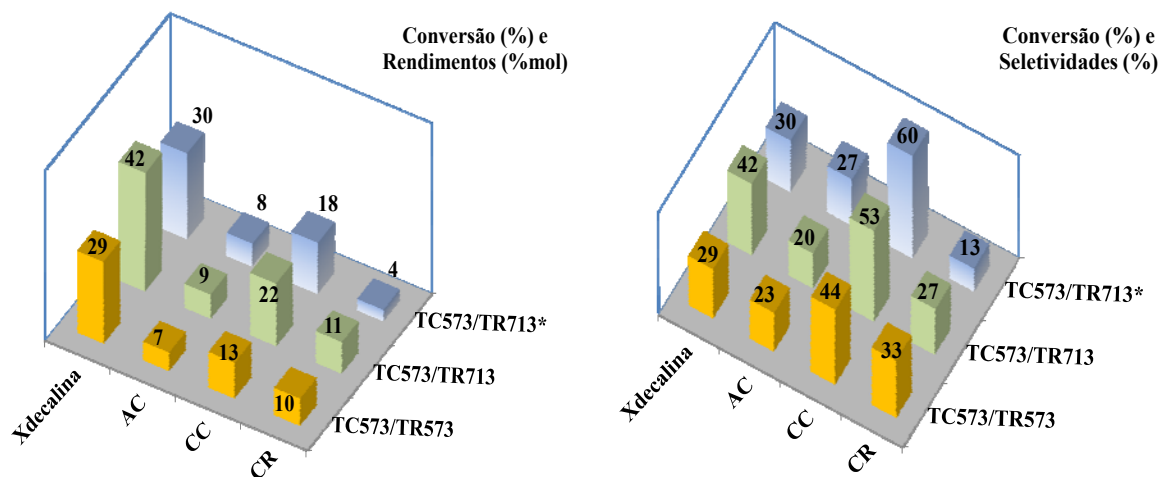


Figura 15. Efeito das condições de ativação do precursor Rh(48,6 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2 na atividade e desempenho (rendimentos e seletividades) para hidroconversão de decalina. Tempo de reação 15 horas. Condição fixa: 5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$. *5,0 MPa, 538 K, $(F/W)_{\text{decalina}}= 0,8 \text{ h}^{-1}$ e $H_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$.

2.2.3. PRECURSOR Rh(50,9 $\mu\text{mol/g}$)/BEA

Assim como avaliado para os catalisadores monometálicos de Rh suportada nas zeólitas faujasíticas (FAU-1 e FAU-2), a condição de ativação TC = 573 K / TR = 713 K resultou em catalisador Rh(50,9 $\mu\text{mol/g}$)/BEA com melhor atividade (condição operacional fixa) e desempenho (isoconversão $\sim 90\%$) na hidroconversão da decalina (Figura 16), destacando assim a referida metodologia de calcinação/redução como a otimizada para os sistemas investigados neste trabalho.

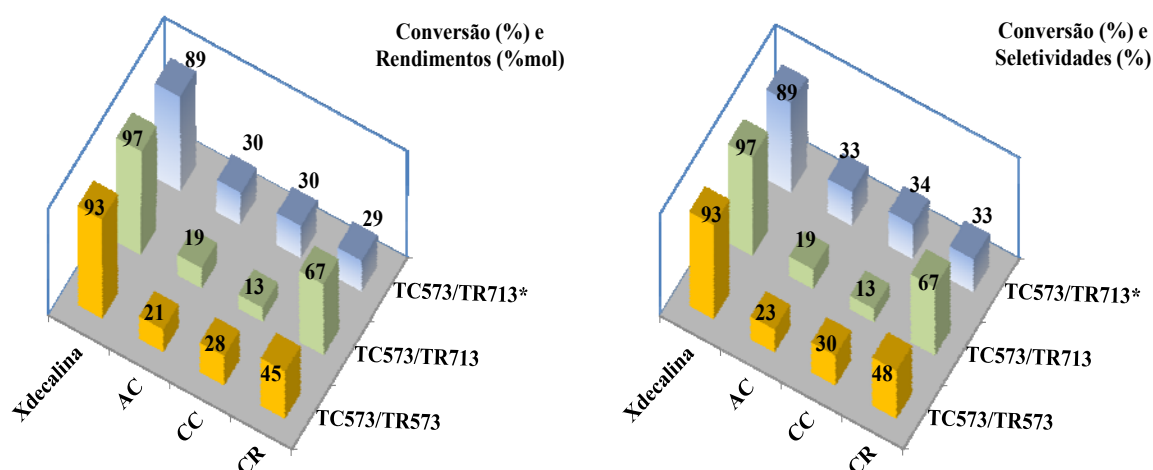


Figura 16. Efeito das condições de ativação do precursor Rh(50,9 $\mu\text{mol/g}$)/BEA na atividade e desempenho na hidroconversão de decalina (rendimentos e seletividades). Tempo de reação 15 horas. Condição fixa: 5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}}=3,8 \text{ h}^{-1}$ e $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$. *5,0 MPa, 553 K, $(F/W)_{\text{decalina}}= 1,8 \text{ h}^{-1}$ e $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$.

3. CONSIDERAÇÕES

A dispersão (fração de partículas metálicas expostas na superfície de um suporte) e a localização das partículas metálicas (acessibilidade aos sítios metálicos em determinadas cavidades de zeólitas, por exemplo) são dois fatores importantes que determinam a interação metal-reagente em processos catalíticos. Vários autores destacam a calcinação e redução de zeólitas trocadas com amin-complexos de metais nobres como etapas fundamentais na otimização destas duas propriedades.

A ativação das espécies de Pt e Rh suportadas nas zeólitas faujasíticas (FAU-1 e FAU-2) e Beta (BEA) via calcinação em fluxo de ar sintético e redução com H₂ foi confirmada como essencial na otimização do par atividade-seletividade para reação de abertura de ciclo da decalina.

Para todos os sistemas avaliados, independentemente da temperatura de calcinação adotada (TC, 573 ou 713 K), foi constatada a ativação contínua ao longo da reação de hidroconversão de decalina a 583 K quando os precursores foram reduzidos em menor temperatura (TR = 573 K), o que pode ser creditado à formação de partículas metálicas ao longo da reação. Conforme pode ser verificado nas análises de RTP apresentadas na Figura 17, os catalisadores de Pt e Rh suportados em FAU-1 e FAU-2 (Calcinaados a 573 K) necessitariam de temperaturas superiores a 573 K para completar sua redução.

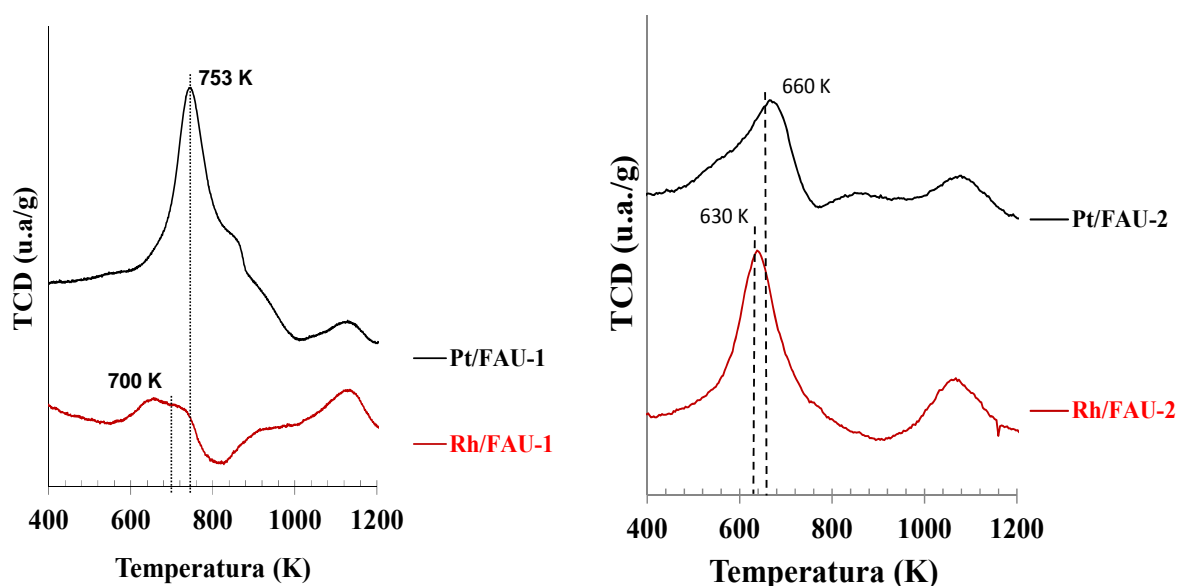


Figura 17. RTP dos precursores catalíticos de Pt e Rh suportados em FAU-1 e FAU-2 calcinaados a 573 K.

Não se pode excluir a possibilidade de que, para as amostras previamente reduzidas a 573 K, ocorra também um ligeiro aumento da acidez da zeólita em consequência da redução de cátions Pt^{+2} presentes nas cavidades, de tal forma que o aumento de atividade observado ao longo do tempo esteja associado não somente ao aumento do número de sítios metálicos mas também eventualmente ao aumento do número de sítios ácidos.

Testes de hidroconversão de decalina a partir de precursores Pt/FAU-2 ativados em diferentes condições de calcinação e redução indicaram que existe uma relação entre a dispersão/distribuição de tamanho de partícula metálica e o desempenho catalítico. O catalisador ativado a TC = 573 K e TR = 713 K apresentou distribuição homogênea de pequenas partículas de Pt (1 a 3 nm) e máximo rendimento em produtos de abertura de ciclo (rendimento 33 %mol e seletividade 36 %, para conversão de 91 %). Em linhas gerais, a diminuição da dispersão (medida por quimissorção de CO e H₂) resultou em aumento progressivo da seletividade a produtos indesejáveis (craqueados), à custa de reduções na seletividade a produtos de abertura e contração de ciclo.

Estes resultados são compatíveis com um esquema reacional bifuncional envolvendo sítios metálicos e ácidos para a hidroconversão da decalina, sendo o primeiro responsável pela atividade de desidrogenação/hidrogenação e o segundo pelas reações de isomerização e craqueamento dos carbocátions intermediários formados. Estes aspectos serão mais propriamente desenvolvidos nos capítulos seguintes onde o balanço entre as funções ácida e metálica foi adequadamente variado para diversos catalisadores.

Na Figura 18, agrupando-se todos os resultados de rendimentos em produtos com dez átomos de carbono (abertura e contração de ciclo) e craqueados em função da conversão de decalina para os catalisadores bifuncionais à base de Pt e Rh, fica claro que a calcinação em temperatura menor (573 K) proporcionou menores seletividades aos produtos indesejáveis (craqueados), maximizando a produção dos produtos de abertura e contração de ciclo.

Com base nestes resultados, optou-se pela calcinação a 573 K e redução a 713 K como metodologia de ativação dos precursores que serão objeto de estudos sistemáticos nos capítulos seguintes. Embora não tenha sido realizado um estudo similar, foi considerado na etapa atual do trabalho que as condições ótimas para os catalisadores monometálicos à base de Pt e Rh seriam as mesmas para os de Ir e os sistemas bimetálicos Pt-Rh e Pt-Ir.

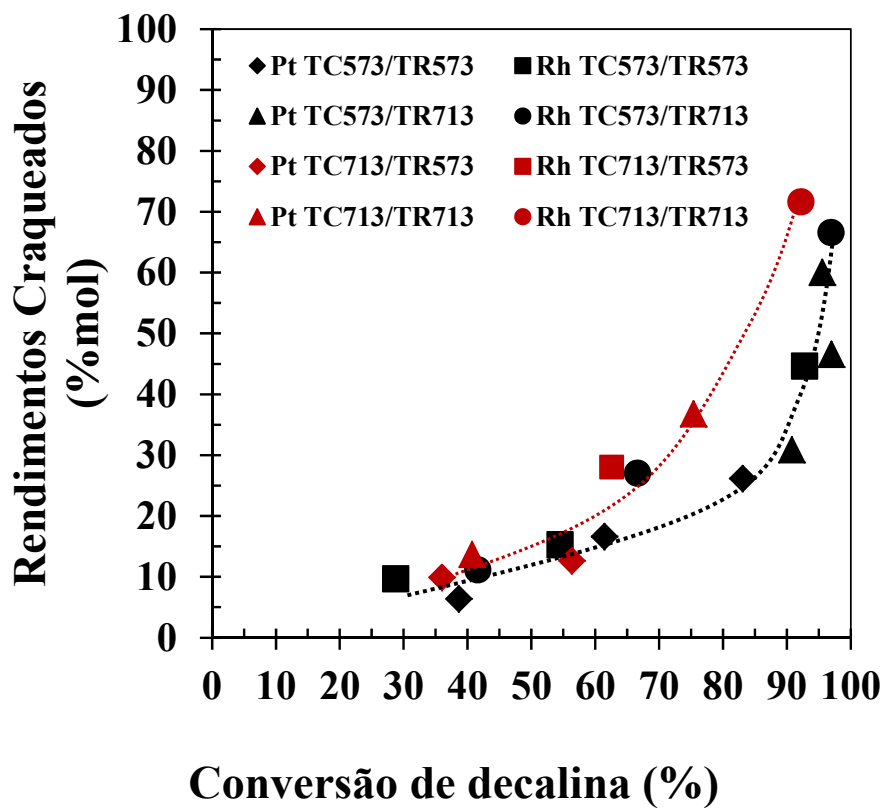
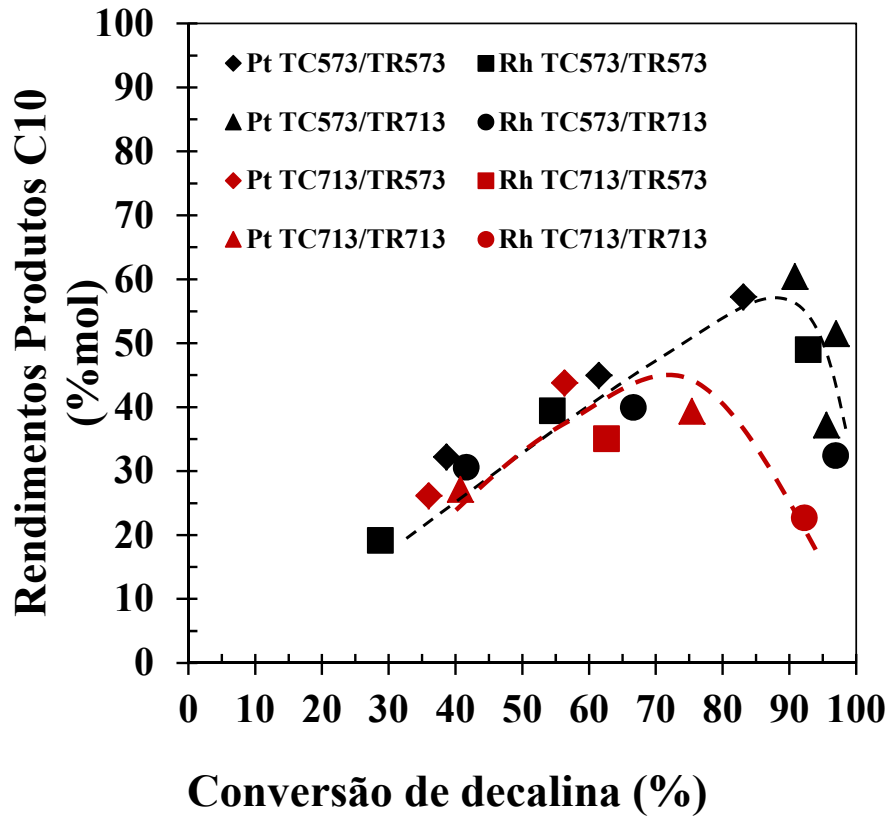


Figura 18. Rendimentos em função da conversão de decalina para os catalisadores bifuncionais à base de Pt e Rh suportados em Faujasitas (FAU-1 e FAU-2) e Beta (BEA) agrupados segundo o par de temperatura de ativação TC/TR. (a) Produtos C₁₀ (AC+CC) e (b) Craqueados (CR).

4. CONCLUSÕES PARCIAIS

Os resultados obtidos no presente capítulo mostraram que as condições de ativação (temperaturas de calcinação e redução) dos precursores dos catalisadores metal nobre/zeólita têm influência significativa sobre a atividade e seletividade para a reação de hidroconversão da decalina. Independente da zeólita empregada (FAU-1, FAU-2 ou BEA) ou do metal estudado (Pt ou Rh), a calcinação em temperaturas moderadas (573 K) e a redução em temperaturas mais elevadas (713 K) proporcionaram melhor desempenho nesta reação.

Este desempenho é compatível com uma distribuição mais homogênea de partículas metálicas no suporte e, portanto, maior dispersão da fase metálica, conforme indicaram resultados de quimissorção de CO e H₂, bem como avaliação do tamanho de partículas por microscopia eletrônica de transmissão.

No tocante à seletividade da reação, na condição ótima de ativação, o catalisador apresenta menor formação de produtos craqueados (produtos indesejáveis), quando comparado em condições de isoconversão com as demais amostras.

O efeito da variação de dispersão da fase metálica na atividade e seletividade da reação de hidroconversão da decalina pode ser explicado por um esquema reacional envolvendo um mecanismo bifuncional envolvendo sítios metálicos e ácidos do catalisador.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Gallezot, *Catal. Ver. Sci. Eng.* 20 (1979) 121.
- [2] P. Gallezot, A. Alcaron-Diaz, J. A. Dalmon, A. J. Renouprez, B. Imelik, *J. Catal.* 39 (1975) 334.
- [3] T. Kubo, H. Arai, H. Tominaga, H. Kunugi, *T. Bull, Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 607.
- [4] R. A. Della Betta, M. Boudart, in *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis, Palm Beach, 1972, vol 2, North Holland, Amsterdam, 1973, p. 1329.*
- [5] P. Gallezot, I. Mutin, G. Dalmai-Imelik, B. J. Imelik, *Microsc. Spectrosc. Electron.*, 1 (1976) 1.
- [6] Z. Zhang, H. Chen, W. M. H. Sachtler, *J. C. S. Faraday* 87 (1991) 1413.
- [7] Y. Yoshimura, M. Toba, T. Matsui, M. Harada, Y. Ichihashi, K.K. Bando, H. Yasuda, H. Ishihara, Y. Morita, T. Kameoka. *Appl. Catal. A* 322 (2007) 152.
- [8] S. Nassreddine, *Doctoral thesis, Universite Claude Bernard- Lyon 1, Lyon, France, 2010.*
- [9] H. Du, C. Fairbridge, H. Yang, Z. Ring, *Appl. Catal. A* 294 (2005) 1.
- [10] M. H. Jordão, *tese de D.Sc, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, Brasil, 2001.*
- [11] M. S. Tzou, B.K. Teo, W.M.H. Sachtler, *J. Catal.* 113 (1988) 220.
- [12] C. M. N. Yoshioka, T. Garetto, Y. Maniette, D. Cardoso, In: *XX Sicat – Simpósio Íbero-Americano de Catálise, Anais do XX SICAT, 2006.*
- [13] A. I. Boronin, P. A. Zhdan, V. P. Khrushev, *React. Kinet. Catal. Lett.* 18 (1981) 181.
- [14] B.E. Heyden, A.M. Bradshaw, *Surf. Sci.* 125 (1983) 787.

CAPÍTULO V:
HIDROCONVERSÃO DE DECALINA EM
CATALISADORES MONO E BIMETÁLICOS
DE Pt, Ir OU Rh SUPORTADOS EM
ZEÓLITA BEA

1. INTRODUÇÃO

Alguns estudos têm demonstrado desempenho significativo de catalisadores bifuncionais (metais nobres suportados em zeólitas ácidas) para abertura de ciclo de moléculas-modelo, como 1-metil-naftaleno, tetralina e decalina^[1-4].

A catálise bifuncional ácido-metálica, envolvendo etapas químicas sucessivas em dois tipos distintos de sítios ativos, exerce um importante papel em vários processos de refino, petroquímica e química fina. Este mecanismo tem sido demonstrado a partir de investigações do efeito do balanço entre as funções ácida e metálica na atividade e seletividade destes catalisadores. Para baixos valores de conteúdo metálico, a formação de olefinas via reação de desidrogenação sobre sítios metálicos pode ser a etapa limitante, de tal forma que, um aumento do teor metálico leva a um acréscimo na conversão. Para elevado teor metálico, a função ácida, usualmente associada ao suporte, pode ser a etapa reacional controladora e a conversão independe da variação do teor de metal. Exemplos deste mecanismo podem ser observados na conversão e aromatização do propano a partir de misturas de Ga₂O₃ e zeólita MFI^[5, 6], hidroisomerização de n-heptano em catalisadores de Pt suportada nas zeólitas FAU e Mordenita (MOR)^[7, 8], transformação de n-octano em catalisadores de Pt suportada em zeólita Beta (BEA)^[9], síntese de metil-isobutil-cetona (MIBK) a partir de acetona^[10] e produção de cicloexil-cicloexanona sobre catalisadores de Pd suportado em FAU^[11].

O desempenho de catalisadores bifuncionais para abertura de ciclo depende das propriedades do metal (tipo e tamanho de partícula), do suporte ácido (número, concentração e força de sítios ácidos de Brønsted, tamanho do cristalito e estrutura conformacional), da interação e do balanço entre as funções ácida e metálica e das condições operacionais utilizadas^[1, 12]. Entretanto, até o presente momento, não foram encontrados estudos sistemáticos referentes ao efeito do balanço entre as funções ácida e metálica em catalisadores bifuncionais na hidroconversão de decalina. Arribas e colaboradores^[13] realizaram experimentos de hidroconversão de tetralina em catalisadores de Pt/FAU com diferentes relações ácido-metal (cargas metálicas) e em condições de elevada conversão (100 %). De acordo com estes mesmos autores, a etapa reacional crucial para obtenção de produtos de abertura de ciclo a partir da tetralina foi a contração de ciclo da decalina, produto de hidrogenação da tetralina, favorecida em catalisadores com alto teor metálico e em menores distâncias entre os sítios ácidos e metálicos, indicando que a desidrogenação da decalina no

sítio metálico era a etapa reacional controladora. As seletividades aos produtos de abertura de ciclo e craqueados seguiram a mesma tendência à medida que o teor de Pt foi elevado de 12,8 a 205,0 $\mu\text{mol Pt/g}$.

A melhor seletividade da zeólita BEA para formação de compostos de contração e abertura de ciclo também pode ser constatada a partir dos resultados apresentados no Capítulo IV onde se verificou que o catalisador Pt/BEA apresentou baixa formação de produtos craqueados, quando comparado com catalisadores similares suportados em FAU, mesmo para elevados valores de conversão de decalina.

Conforme discutido no Capítulo II, alguns trabalhos destacaram a adição de um segundo metal com propriedades hidrogenolizantes (por exemplo, Ir e Rh) como forma de melhorar a atividade e seletividade de catalisadores de Pt/zeólita para produtos de abertura de ciclo^[29, 30, 31, 32, 33, 34].

Neste capítulo será avaliada a influência do tipo de metal e do balanço entre as funções ácida e metálica na atividade, estabilidade, rendimento e mecanismo reacional a partir da hidroconversão de decalina em fase gasosa. Para tal, foram preparados catalisadores monometálicos de Pt, Ir e Rh/BEA a fim de acessar os domínios onde as funções ácida e metálica do catalisador são etapas reacionais controladoras. Os catalisadores monometálicos foram nomeados como Me(x $\mu\text{mol/g}$)/BEA, onde x é o teor metálico (Me) em $\mu\text{mol/g}$.

Em uma segunda etapa, foram preparados catalisadores bimetálicos de Pt-Ir e Pt-Rh/BEA de modo a se avaliar o efeito da adição de um segundo metal nobre com propriedades hidrogenolizantes (Ir e Rh) no sistema Pt/BEA. Os catalisadores bimetálicos apresentaram teor metálico total fixo de $50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$. Para os sistemas Pt-Ir, a razão molar entre os metais foi variada de forma a obter catalisadores do tipo $\text{Pt}_y\text{Ir}_{100-y}(50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g})/\text{BEA}$, onde y é a percentagem molar de Pt (34, 50 e 67 %mol). Para o sistema Pt-Rh/BEA, foi avaliado o catalisador com relação equimolar entre os metais.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE E PRECURSORES CATALÍTICOS

Os perfis de DRX para o suporte e materiais obtidos em cada etapa da preparação dos precursores catalíticos de Pt(51,2 $\mu\text{mol/g}$)/BEA são mostrados na Figura 1. O material de partida (BEA) apresenta picos de difração característicos de zeólita BEA com elevada cristalinidade de rede, assim como em Newsam e colaboradores^[16]. Os resultados na Figura 1 indicam que as etapas de troca amoniacal, troca com cátion amin-platina e calcinação *ex-situ* dos precursores não causaram modificações significativas na rede cristalina do suporte ácido.

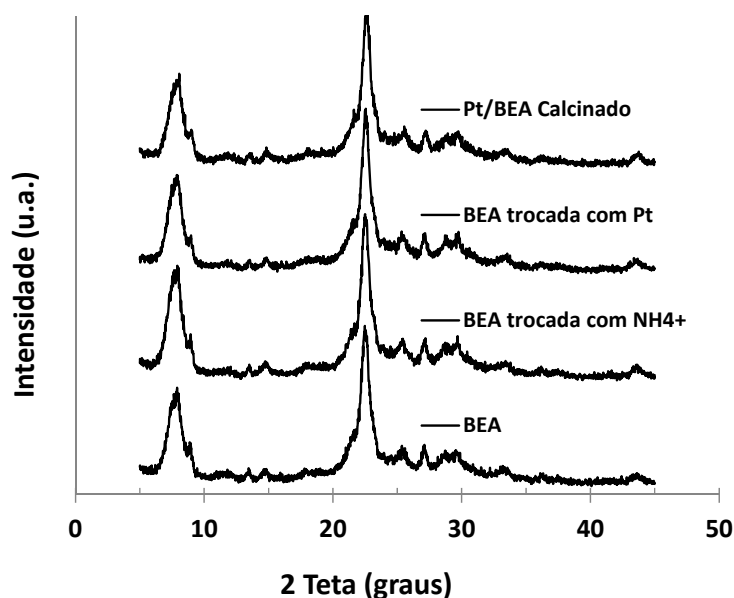


Figura 1. Perfis de difração do suporte zeolítico e precursores obtidos em cada uma das etapas envolvidas no preparo do catalisador Pt(51,2 $\mu\text{mol/g}$)/BEA.

Os perfis de Dessorção à Temperatura Programada (DTP) de amônia dos catalisadores reduzidos de Pt(x $\mu\text{mol/g}$) e Ir(x $\mu\text{mol/g}$)/BEA, mostrados na Figura 2, são significativamente mais alongados quando comparados com o correspondente suporte ácido (BEA). De acordo com Ostgard e colaboradores^[17] e Ramírez e colaboradores^[18], este

comportamento pode estar associado à geração de alguns sítios ácidos de Brønsted mais fracos por meio da redução dos cátions metálicos com hidrogênio, restabelecendo desta forma o próton na estrutura do suporte. Os dois máximos característicos para os catalisadores de Pt(x μmol/g)/BEA, atribuídos a sítios com diferentes forças ácidas, foram reportados por Miyamoto e colaboradores^[19] e Woltz^[20]. A posição de ambos máximos (540 e 690 K) e, conseqüentemente, a força do associado sítio ácido não variam significativamente com o conteúdo de Pt nos catalisadores. Comportamento similar foi obtido com a série de catalisadores à base de Ir.

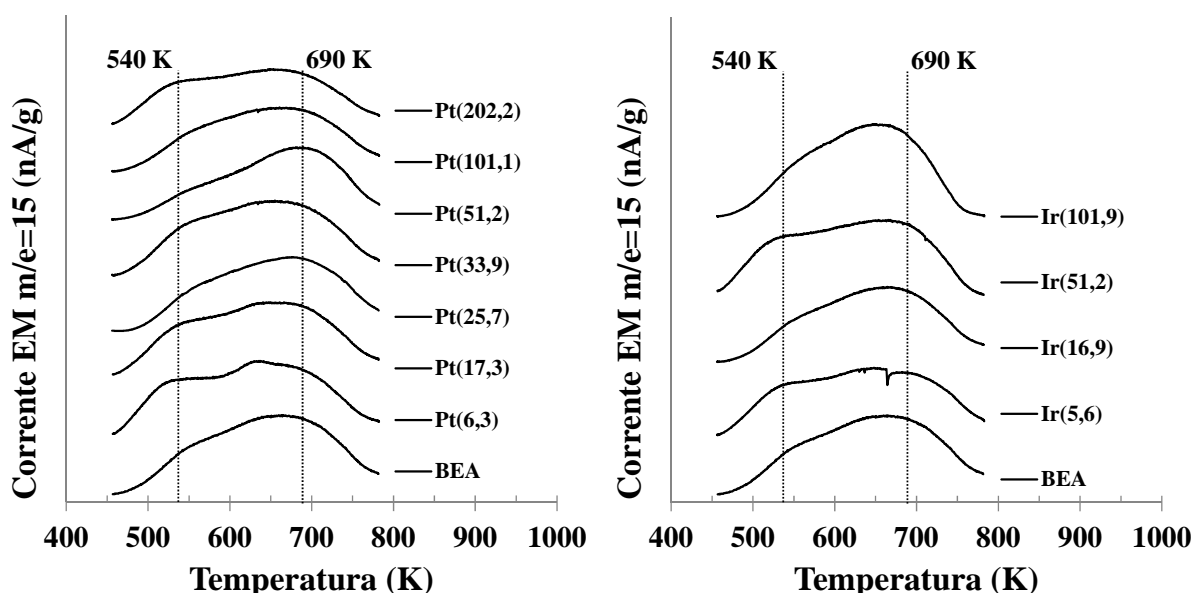


Figura 2. Perfis de DTP de amônia (corrente m/e=15 da espectrometria de massas) para o suporte e catalisadores monometálicos de Pt(x μmol/g) e Ir(x μmol/g)/BEA.

A acidez total e a quantidade de sítios ácidos fracos e fortes são mostradas na Tabela 1. A concentração de sítios ácidos fracos foi definida como a quantidade de amônia desorvida abaixo de 600 K, enquanto que para os sítios ácidos fortes, a quantidade desorvida entre 600 e 773 K. Como pode ser observado, o número total de sítios ácidos decresceu com o aumento do conteúdo em Pt no catalisador. Mouli e colaboradores^[21] também relataram a redução da concentração de sítios ácidos em sistemas Pt-Ir/FAU. Alguns autores^[22, 23] têm sugerido que este comportamento pode resultar do ancoramento direto da partícula metálica sobre os sítios contendo prótons e/ou a partir do bloqueio das cavidades da zeólita FAU pelas partículas metálicas. De Lucas e colaboradores^[9] avaliaram o efeito do teor

metálico na hidroisomerização de n-octano sobre catalisadores de Pt-Pd/BEA. Apesar da constância na concentração total de sítios ácidos, um ligeiro decréscimo na densidade de sítios ácidos fortes foi observado com o aumento da carga metálica, principalmente em catalisadores à base de Pt.

No presente trabalho (Tabela 1), a incorporação de Ir até a concentração de 101,9 $\mu\text{mol Ir/g}$ não resultou em decréscimo significativo da acidez total ou da densidade de sítios ácidos fracos e fortes, considerando-se o erro associado à medida de acidez por DTP de NH_3 .

Independentemente da carga metálica empregada para os catalisadores de Pt(x $\mu\text{mol/g}$) e Ir(x $\mu\text{mol/g}$)/BEA, a razão entre a concentração dos sítios ácidos fortes e fracos variou na faixa de 1,6 a 2,7.

Tabela 1. Acidez do suporte BEA e catalisadores bifuncionais previamente reduzidos: concentração total e força ácida (sítios fracos 450-600 K e sítios fortes 600-773 K).

Amostra	Acidez ($\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$)		
	Total	450-600 K	600-773 K
BEA	2414	648	1766
Pt(6,3 $\mu\text{mol/g}$)	2301	801	1500
Pt(17,3 $\mu\text{mol/g}$)	2301	780	1521
Pt(25,7 $\mu\text{mol/g}$)	2247	717	1530
Pt(33,9 $\mu\text{mol/g}$)	2236	718	151
Pt(51,2 $\mu\text{mol/g}$)	1944	399	1545
Pt(101,1 $\mu\text{mol/g}$)	1893	526	1367
Pt(202,2 $\mu\text{mol/g}$)	1779	681	1098
Ir(5,6 $\mu\text{mol/g}$)	2413	863	1550
Ir(16,8 $\mu\text{mol/g}$)	2223	663	1560
Ir(51,2 $\mu\text{mol/g}$)	2313	823	1490
Ir(101,9 $\mu\text{mol/g}$)	2331	731	1600
Pt34Ir66(51,1 $\mu\text{mol/g}$)	2245	650	1595
Pt50Ir50(51,4 $\mu\text{mol/g}$)	2317	600	1717
Pt67Ir33(50,4 $\mu\text{mol/g}$)	2268	485	1783

O preparo de catalisadores bimetálicos de Pt-Ir/BEA com teor metálico total de $50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$ e com diferentes razões molares entre os metais resultou em materiais com perfis de DTP de NH_3 similares aos catalisadores monometálicos (Figura 3). A acidez total e concentração de sítios ácidos (fortes e fracos) também são apresentadas na Tabela 1. Conforme pode ser verificado, a série de catalisadores $\text{Pt}_y\text{Ir}_{100-y}/\text{BEA}$ apresentou acidez total e concentração de sítios ácidos similares aos catalisadores monometálicos de Pt e Ir/BEA com teores metálicos totais próximos.

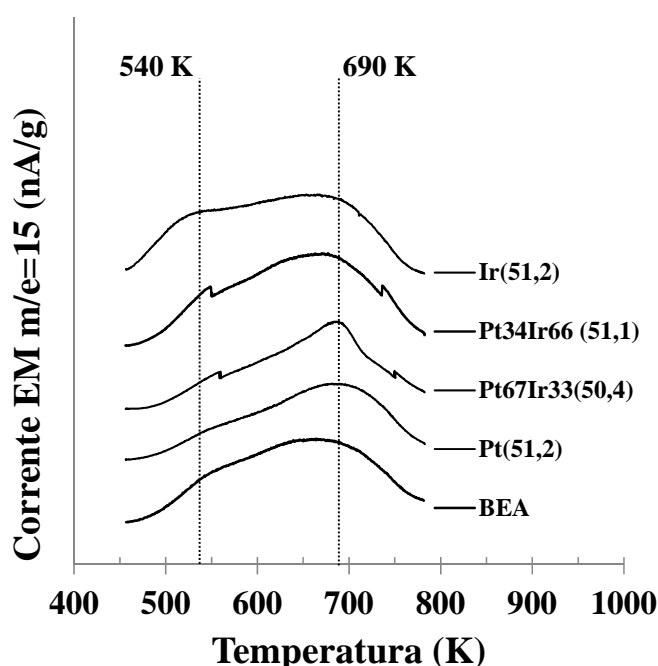


Figura 3. Perfis de DTP de amônia para o suporte BEA e catalisadores $\text{Pt}_y\text{Ir}_{100-y}/\text{BEA}$ com teor metálico total de $50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$.

Dispersão em função dos teores de Pt ou Ir nos catalisadores monometálicos são apresentados na Tabela 2. Os catalisadores reduzidos de $\text{Pt}(x \mu\text{mol/g})$ e $\text{Ir}(x \mu\text{mol/g})/\text{BEA}$ apresentaram elevada dispersão ($> 62 \%$), indicando que a preparação e ativação (calcinação e redução) empregadas foram adequadas. Blomsma e colaboradores^[24] também reportaram altas dispersões, de até 80% , em catalisadores de $\text{Pt}(76,9 \mu\text{mol/g})/\text{BEA}$ preparados via troca iônica competitiva a partir de sais de tetraamina Pt^{2+} . É importante destacar que, a despeito de algum decréscimo na dispersão, a quantidade de átomos de Pt na superfície aumenta com a elevação do conteúdo metálico no catalisador. Desta forma, com a elevação do teor metálico dos

catalisadores são esperadas menores distâncias entre os sítios ácidos e metálicos, bem como aumento das atividades de hidrogenação/desidrogenação.

Tabela 2. Dispersão metálica (D) de catalisadores monometálicos de Pt(x μmol/g) e Ir(x μmol/g)/BEA em função da carga metálica.

Amostra	D^(a) (%)
Pt(17,3 μmol/g)	92,9
Pt(25,7 μmol/g)	81,1
Pt(33,9 μmol/g)	61,6
Pt(51,2 μmol/g)	79,5
Ir(51,2 μmol/g)	72,6
Ir(101,9 μmol/g)	67,6

(a) Medido por quimissorção de H₂ por pulsos.

2.2. HIDROCONVERSÃO DE DECALINA

2.2.1. CATALISADORES MONOMETÁLICOS DE Pt, Ir E Rh/BEA

2.2.1.1. ATIVIDADE INICIAL E ESTABILIDADE CATALÍTICA

As curvas de conversão global em função do tempo de reação para o suporte ácido BEA e alguns catalisadores monometálicos de Pt, Ir e Rh/BEA com diferentes teores metálicos são apresentados na Figura 4. Nas Figuras 5 (a) e (b) são mostradas as curvas de conversão inicial (após 0,5 h de reação) e queda de conversão após 17 h em função do sistema catalítico e teor metálico utilizados. Todas as avaliações catalíticas foram realizadas em condições operacionais fixas: 5,0 MPa, 583 K, $(F/W)_{\text{decalina}} = 3,8 \text{ h}^{-1}$ e $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$.

Conforme pode ser observado nas Figuras 4 e 5, ao longo de 17 horas de reação, o suporte ácido mostrou um acentuado decréscimo na conversão global de decalina (66 para 12 %, ou seja, 82 % de queda na conversão). A incorporação dos metais nobres na zeólita BEA contribuiu para melhoria significativa tanto da atividade inicial, quanto da estabilidade catalítica (menor desativação).

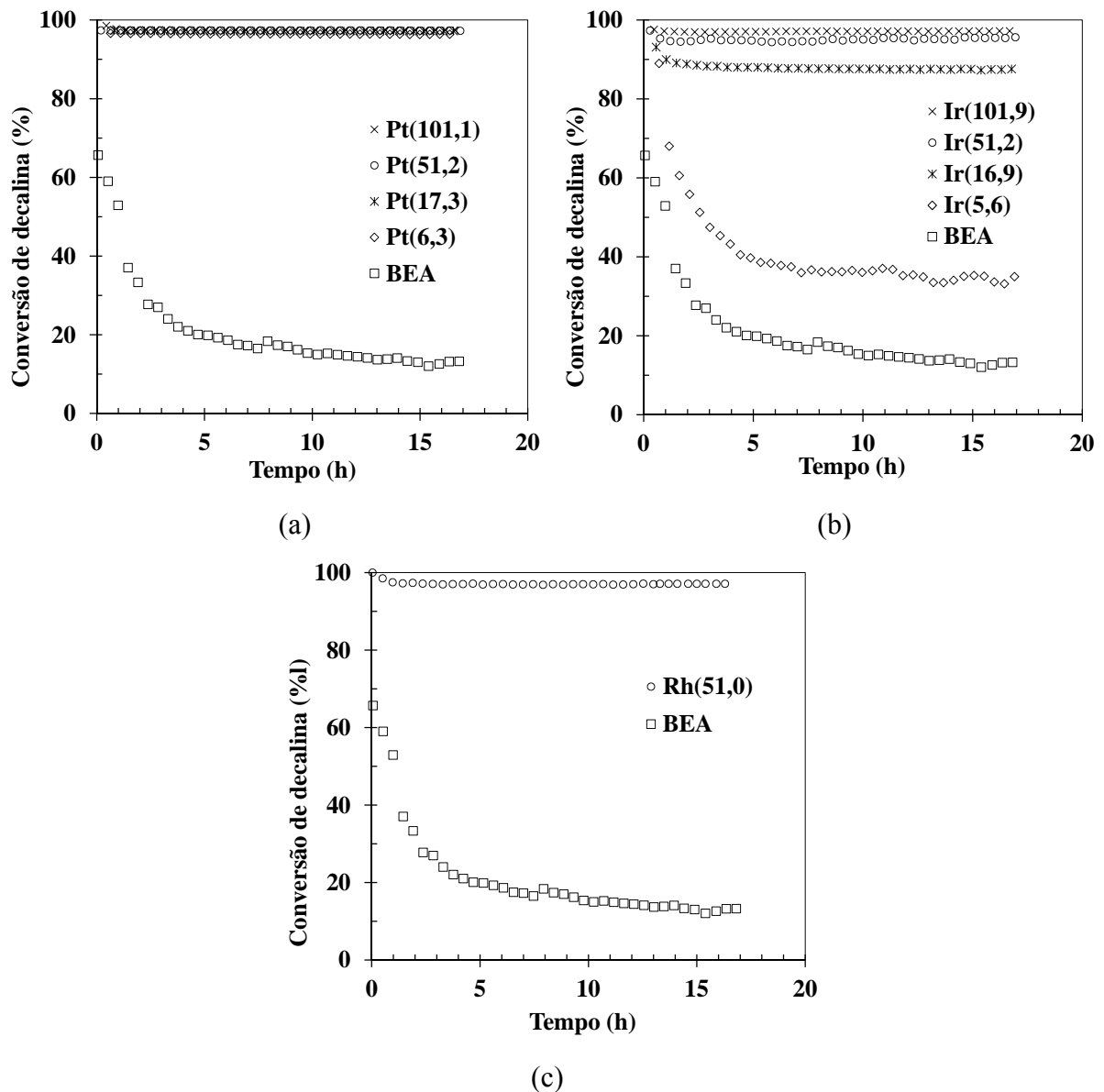


Figura 4. Conversão de decalina em função do tempo de reação a $P = 5,0$ MPa, $T = 583$ K, $(F/W)_{\text{decalina}} = 3,8 \text{ h}^{-1}$ e razão molar $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260$ para zeólita BEA e respectivos catalisadores monometálicos de (a) Pt, (b) Ir e (c) Rh/BEA.

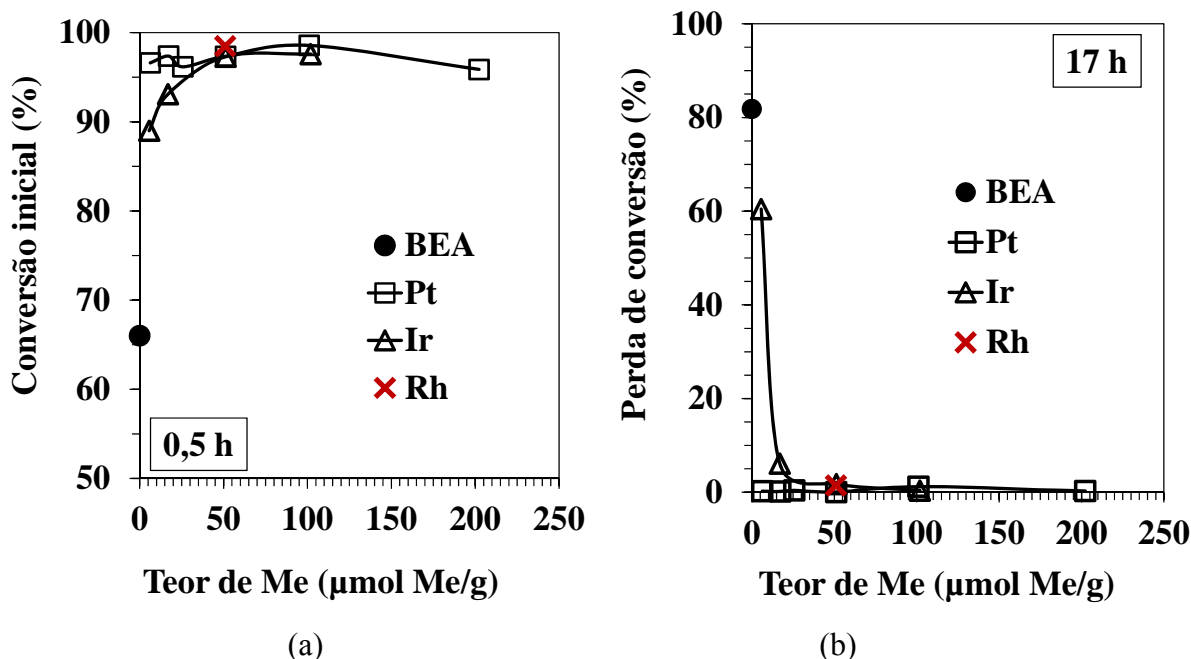


Figura 5. (a) Conversão inicial de decalina (após 0,5 h) e (b) percentagem de queda na conversão após 17 h em função do sistema catalítico e teor metálico empregados em condição operacional fixa: $P = 5,0 \text{ MPa}$, $T = 583 \text{ K}$, $(F/W)_{\text{decalina}} = 3,8 \text{ h}^{-1}$ e razão molar $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260$.

Para a série de catalisadores de $\text{Pt}(x \mu\text{mol/g})/\text{BEA}$, a conversão inicial de decalina permaneceu praticamente constante ($97,3 \pm 1,6 \%$) com o aumento do teor metálico empregado (de 6,3 a 202,2 $\mu\text{mol/g}$). Adicionalmente, verificaram-se quedas na conversão inferiores a 1 % ao longo de 17 horas de reação.

No caso dos catalisadores contendo Ir, o aumento gradativo do teor metálico no suporte ácido resultou em melhoria significativa da estabilidade ao longo de 17 horas de reação. Em relação ao comportamento da atividade inicial, a análise da Figura 5 (a) indica que o aumento do teor de Ir tem um efeito positivo, contribuindo para o acréscimo da atividade inicial, de tal forma que se equivale à da série $\text{Pt}(x \mu\text{mol/g})/\text{BEA}$ a partir do teor de Ir de 51,2 $\mu\text{mol/g}$. Entretanto, considerando-se um erro da ordem de 5 % na medida de conversão associado a carregamentos distintos de catalisador (reprodutibilidade) e que, provavelmente, a formação de coque durante o período de 0,5 h (tempo inicial de reação) não pode ser desprezada, é mais provável que o sistema com Ir se comporte similarmente à série $\text{Pt}(x \mu\text{mol/g})/\text{BEA}$, ou seja, a conversão inicial de decalina se mantém constante com a variação do balanço ácido-metálico.

Não foi observada desativação significativa com o emprego do catalisador $\text{Rh}(51,0 \mu\text{mol/g})/\text{BEA}$, que também apresentou mesma atividade inicial da série contendo Pt.

Na Figura 6 é apresentada uma sobreposição gráfica das curvas de massa inicial (Análise Termogravimétrica, ATG) e dos sinais da espectrometria de massas (EM) geradas a partir da análise de Oxidação à Temperatura Programada (OTP) do catalisador gasto de Pt(51,2 $\mu\text{mol/g}$)/BEA após reação de hidroconversão de decalina a $P = 5,0 \text{ MPa}$, $T = 583 \text{ K}$, $(F/W)_{\text{decalina}} = 3,8 \text{ h}^{-1}$, razão molar $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260$ e 17 h. A região de perda de massa que ocorre até 430 K (não foi apresentada na Figura 6) corresponde à desidratação da referida amostra. As áreas correspondentes às evoluções de CO_2 ($m/e = 44$) e CO ($m/e = 28$) podem ser relacionadas à perda de massa devido à oxidação do coque formado na hidroconversão de decalina (430-1050 K). A análise em atmosfera inerte (argônio) não indicou a evolução de decalina e produtos de reação que poderiam estar adsorvidos no catalisador gasto.

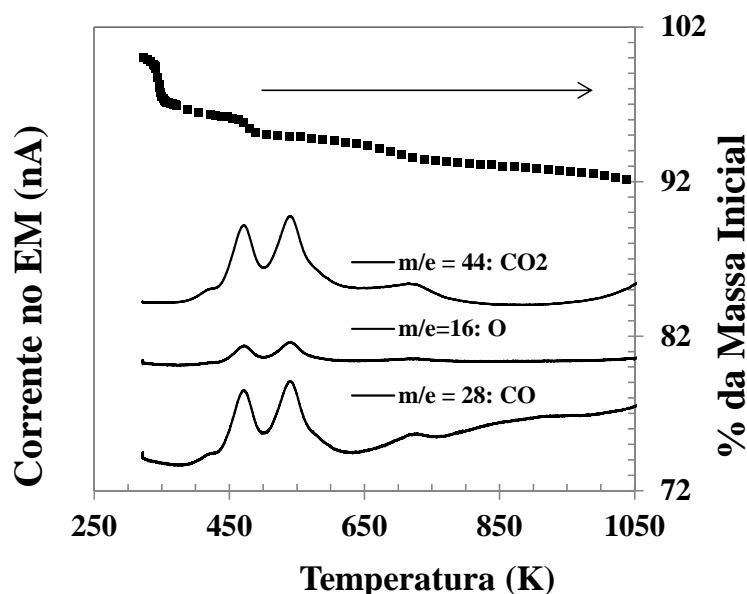


Figura 6. Curvas simultâneas de ATG/OTP/EM em modo de oxidação do catalisador Pt(51,2 $\mu\text{mol/g}$)/BEA após reação de hidroconversão de decalina a $P = 5,0 \text{ MPa}$, $T = 583 \text{ K}$, $(F/W)_{\text{decalina}} = 3,8 \text{ h}^{-1}$, razão molar $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260$ e 17 h.

Na Tabela 3 foi listado o teor de coque, calculado a partir da perda de massa obtida no experimento de ATG/OTP/EM associada à evolução de CO e CO_2 , do suporte ácido e de seus respectivos catalisadores monometálicos de Pt e Ir após 17 horas de reação de hidroconversão de decalina. De um modo geral, a presença dos sítios metálicos reduz a

formação de coque durante a reação, atingindo um teor entre 3,4 e 4,5 %p/p, independente da concentração e tipo de metal. Kubička e colaboradores^[3] sugeriram que a incorporação de Pt sobre zeólitas ácidas é responsável pela saturação dos precursores de coque (dímeros da decalina e compostos com anéis aromáticos policondensados) que levariam à desativação da zeólita pelo bloqueio dos poros. Guisnet^[10] também apresentou os benefícios adquiridos pelo emprego de catalisadores bifuncionais ácido-metálicos, que foram mais ativos e estáveis que os materiais com apenas a função ácida.

Tabela 3. Conteúdo de coque nos catalisadores gastos medido por ATG/OTP.

Catalisador Gasto	Teor de coque %p/p
BEA	8,6
Pt(17,3 μmol/g)	3,7
Pt(33,9 μmol/g)	3,9
Pt(51,2 μmol/g)	4,5
Pt(101,1 μmol/g)	3,4
Pt(202,2 μmol/g)	4,1
Ir(16,9 μmol/g)	3,6
Ir(101,9 μmol/g)	4,5

A deposição de metais nobres sobre zeólitas ácidas leva, como apresentado anteriormente, a uma melhoria da estabilidade do catalisador, quando comparada com a reação de hidroconversão de decalina sobre zeólitas puras, o que pode ser relacionado à redução do teor de coque formado no suporte ácido. Isto poderia também explicar o aumento na atividade global observado nos catalisadores ácido-metálicos. No caso dos catalisadores à base de Ir, para baixos teores do metal, ainda ocorre significativa desativação do catalisador, provavelmente devido a sua menor capacidade de hidrogenação quando comparado com a Pt^{[13], [35]}. Assim, mesmo para curtos tempos de reação, alguma desativação pode ter ocorrido afetando a atividade inicial destes sistemas catalíticos.

2.2.1.2. DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS, ESQUEMA E MECANISMO REACIONAL

A hidroconversão de decalina a partir de catalisadores bifuncionais resultou em um grande número de produtos (mais de 200 picos na cromatografia). A decalina pode sofrer isomerização esquelética (reação reversível de cis a trans-decalina), isomerização do ciclo de seis para cinco átomos de carbono (contração de ciclo das decalinas a isômeros de metil-peridroindano e dimetil-octaidropentalenos), seguida pelas reações consecutivas de abertura de ciclo e craqueamento, esta última responsável pela indesejada formação de alquil-ciclopentanos e alquil-cicloexanos com menos de dez átomos de carbono^[3, 21]. Reações conduzidas em condições operacionais severas (altas temperaturas) e sobre catalisadores com elevada acidez (força e concentração) podem resultar na formação de tetralina e naftaleno (produtos da desidrogenação da decalina), bem como em compostos com mais de dez átomos de carbono (metil-decalinas, metil-tetralinas ou metil-naftalenos)^[1].

É importante mencionar que para todos os catalisadores monometálicos de Pt, Ir e Rh suportados em BEA e condições operacionais empregadas neste trabalho (temperaturas moderadas, alta pressão e elevada relação molar H₂/decalina), produtos de desidrogenação da decalina (tetralina e naftaleno) e intermediários olefínicos não foram observados. A principal consequência da ausência de compostos olefínicos nos produtos é que todos os hidrocarbonetos apresentando massa molecular de 138 podem ser associados aos alquil-bicicloalcanos (CC), ao invés de alquil-cicloalquenos ou alquênil-cicloalcanos (AC). Em segundo lugar, se eventualmente algum produto intermediário olefínico for formado sobre os sítios ácidos, por exemplo, via contração, abertura de ciclo e/ou craqueamento, estes são rapidamente hidrogenados nos sítios metálicos, não sendo observados entre os produtos de reação, mesmo em teores metálicos baixos (em torno de 6,0 μmol/g para Pt e Ir). Compostos pesados (PS) foram observados em pequena extensão, provavelmente devido às condições reacionais empregadas, mesmo em catalisadores com elevada relação entre as funções ácida e hidrogenante (baixos teores metálicos). Estas moléculas foram identificadas em catalisadores de Pt/BEA contendo cargas metálicas inferiores a 33,9 μmol Pt/g, alcançando máximo rendimento de 1,9 % mol (conversão de 89 %, 5,0 MPa, 553 K, F/W_{decalina} = 1,8 h⁻¹ e razão molar H₂/decalina = 260) para o catalisador com menor teor de Pt (6,3 μmol Pt/g). Uma vez que estes compostos são provavelmente formados a partir de reações de transalquilação sobre os sítios ácidos da zeólita^[12, 26], é esperado que ocorram favoravelmente com a redução da razão entre as atividades hidrogenante e ácida.

Rendimentos e seletividades dos produtos em função da conversão global de decalina sobre o catalisador Pt(101,1 $\mu\text{mol/g}$)/BEA são apresentados nas Figuras 7 (a) e (b), respectivamente, para as seguintes condições operacionais: 5,0 MPa, 503 a 583 K, 1,8 – 6,4 h^{-1} , $\text{H}_2/\text{decalina} = 260$ (mol/mol) e tempo de reação de 17 h. A análise destes gráficos permite inferir sobre o esquema reacional da hidroconversão de decalina a partir de catalisadores bifuncionais. As curvas são apresentadas somente para facilitar o leitor a seguir as tendências dos vários grupos de produtos, sem compromisso com ajustes de modelos cinéticos aos dados experimentais.

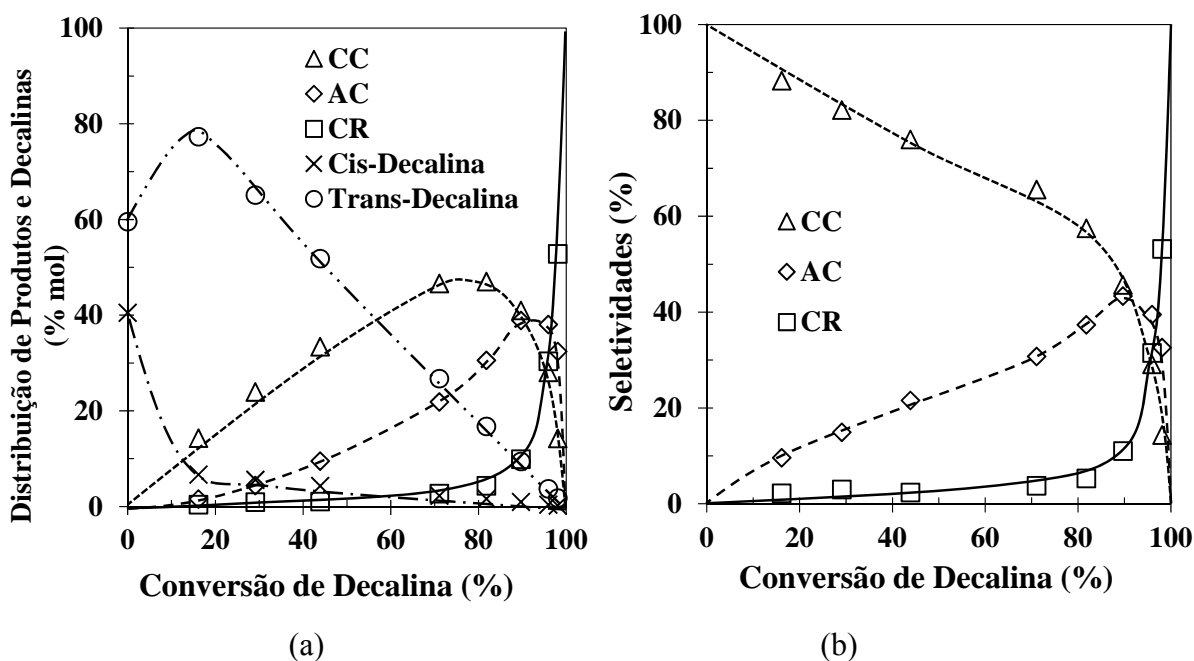


Figura 7. Distribuição de produtos e isômeros da decalina (a) e seletividades dos produtos (b) em função da conversão global sobre catalisador Pt(101,1 $\mu\text{mol/g}$)/BEA. Condições operacionais empregadas: 5,0 MPa, 503 a 583 K, 1,8 – 6,4 h^{-1} , $\text{H}_2/\text{decalina} = 260$ (mol/mol) e tempo de reação de 17 h.

Todos os catalisadores monometálicos avaliados apresentaram comportamento similar, independentemente do tipo e teor de metal empregados. A cis-decalina presente na composição da carga sempre diminuiu enquanto que a trans-decalina exibiu máxima distribuição com o aumento da conversão global, o que pode ser explicado pela ocorrência da reação de isomerização esquelética do reagente (reação reversível de cis a trans-decalina). Produtos de contração de ciclo (CC) se comportaram como primários, uma vez que apresentaram, em conversão tendendo a zero, inclinação não nula na curva de rendimentos e

seletividade próxima a 100 %. De outro modo, compostos de abertura de ciclo (AC) e de craqueamento (CR) exibiram um comportamento de produtos secundários (inclinação nula nas curvas de rendimento e seletividades nulas quando a conversão de decalina tende a zero). Nesse sentido, é proposto para a hidroconversão da decalina sobre catalisadores de Pt, Ir e Rh/BEA o esquema reacional simplificado na Figura 8. Este esquema também foi verificado por Kubička e colaboradores, a partir de testes de hidroconversão de decalina com Pt/FAU^[3], Pt/BEA^[3, 25] e Pt/MOR^[25] em fase líquida e reator batelada, e por Santikunaporn e colaboradores^[2], em testes com Pt/FAU em fase gasosa e reator de leito fixo.

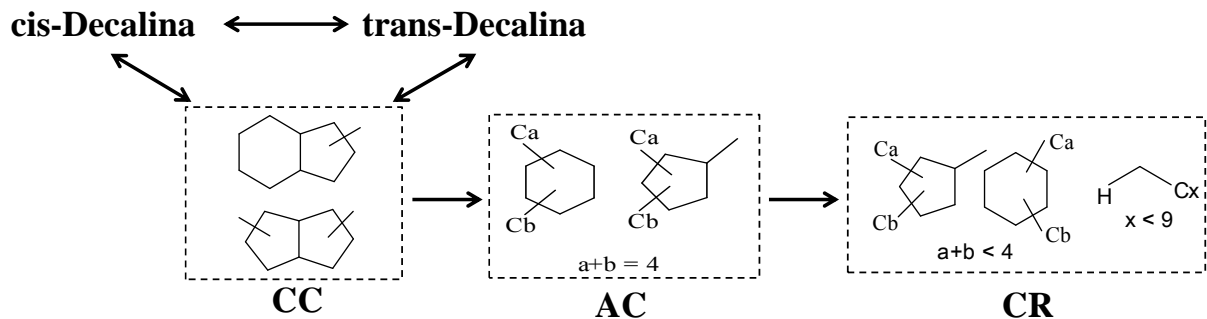


Figura 8. Esquema reacional simplificado (sem intermediários) para hidroconversão de decalina sobre catalisadores de Pt, Ir e Rh/BEA. Adaptado de Kubička e colaboradores^[3, 25], Santikunaporn e colaboradores^[2] e Arribas e colaboradores^[13].

As curvas de rendimentos dos principais produtos em função da conversão global de decalina para a série de catalisadores Pt(x μmol/g)/BEA são apresentadas na Figura 9. Diferenças na distribuição dos produtos em função do balanço ácido/metálico do catalisador foram observadas em conversões superiores a 60 %. Em linhas gerais, para todos os teores metálicos utilizados, os pontos de máximo rendimento foram observados em conversões em torno de 80 % para os produtos de contração de ciclo e de 90 % para os de abertura de ciclo. Valor máximo para o rendimento de produtos de abertura de ciclo foi obtido a partir do teor de Pt de 33,9 μmol/g na conversão de 93 %: 43 % mol para AC; 33 % mol para CC e 18 % mol para CR. Kubička e colaboradores^[3] reportaram uma conversão de 92 % e rendimentos para AC de 30 % mol, CR de 16 % mol, CC de 42 % mol e PS de 4 % mol, empregando catalisador Pt(102,4 μmol/g)/BEA a 473-543 K, 2,0 MPa, reação em fase líquida e em reator batelada.

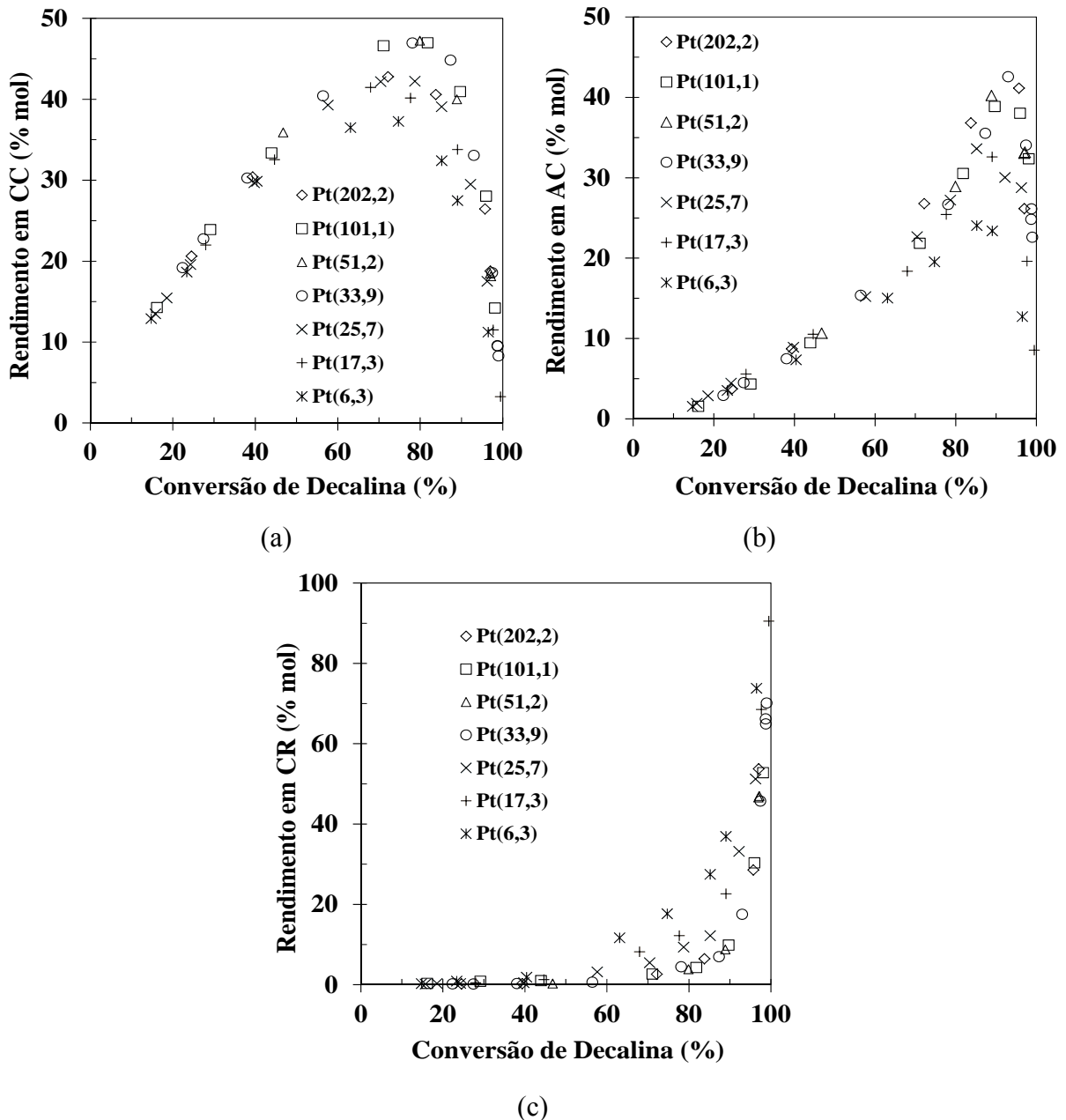


Figura 9. Rendimentos dos produtos em função da conversão global de decalina sobre catalisadores de Pt(x $\mu\text{mol/g}$)/BEA: (a) Contração de ciclo (CC), (b) Abertura de ciclo (AC) e (c) Craqueados (CR). Condições operacionais empregadas: 5,0 MPa, 503 – 583 K, 1,8 – 6,4 h⁻¹, H₂/decalina = 260 (mol/mol) e tempo de reação de 17 h.

No entanto, para conversões de decalina superiores a 60 %, verifica-se que um aumento do teor de Pt promove a formação de produtos de contração e abertura de ciclo com redução na formação de produtos de craqueamento.

Para os catalisadores à base de Ir, as curvas de rendimentos dos produtos em função da conversão global de decalina são apresentadas na Figura 10, para os teores de 16,8, 51,2 e 101,9 $\mu\text{mol Ir/g}$. Rendimento máximo de produtos de abertura de ciclo (44 % mol) foi

obtido com o catalisador Ir(101,9 $\mu\text{mol/g}$)/BEA na conversão de 90 %. Como no caso dos sistemas de Pt(x $\mu\text{mol/g}$)/BEA, as diferenças de desempenho entre os catalisadores da série Ir(x $\mu\text{mol/g}$)/BEA, em relação à distribuição de produtos, ocorrem para conversões de decalina moderadas a elevadas (> 50 %), observando-se para estes catalisadores um aumento no rendimento a produtos de abertura de ciclo e redução no rendimento a craqueados com o aumento do teor de metal no catalisador.

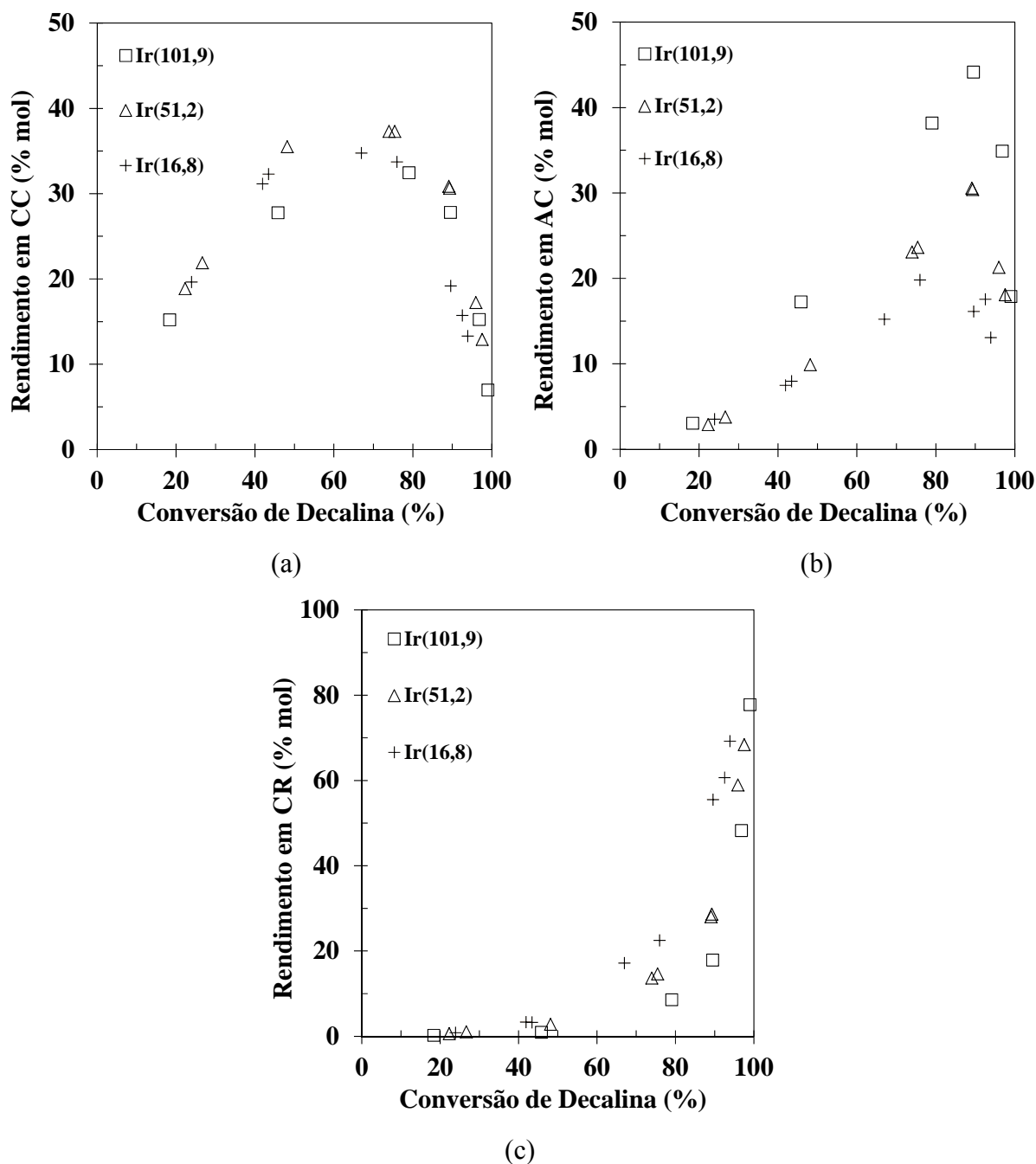


Figura 10. Rendimentos dos produtos em função da conversão global de decalina sobre catalisadores de Ir(x)/BEA: (a) Contração de ciclo (CC), (b) Abertura de ciclo (AC) e (c) Craqueados (CR). Condições operacionais empregadas: 5,0 MPa, 503 – 583 K, 1,8 – 6,4 h⁻¹, H₂/decalina = 260 (mol/mol).

A conversão global e distribuição dos produtos da hidroconversão de decalina em função do teor de metal para os catalisadores de Pt(x μmol/g) e Ir(x μmol/g)/BEA são apresentadas na Figura 11, para duas velocidades espaciais distintas (Figuras 11 (a) e (b)). Para ambas as condições operacionais empregadas, a conversão global independe do teor e do tipo de metal empregado. Para um dado teor metálico e condição operacional, o efeito do tipo de metal se manifesta apenas em diferenças na distribuição dos produtos da reação.

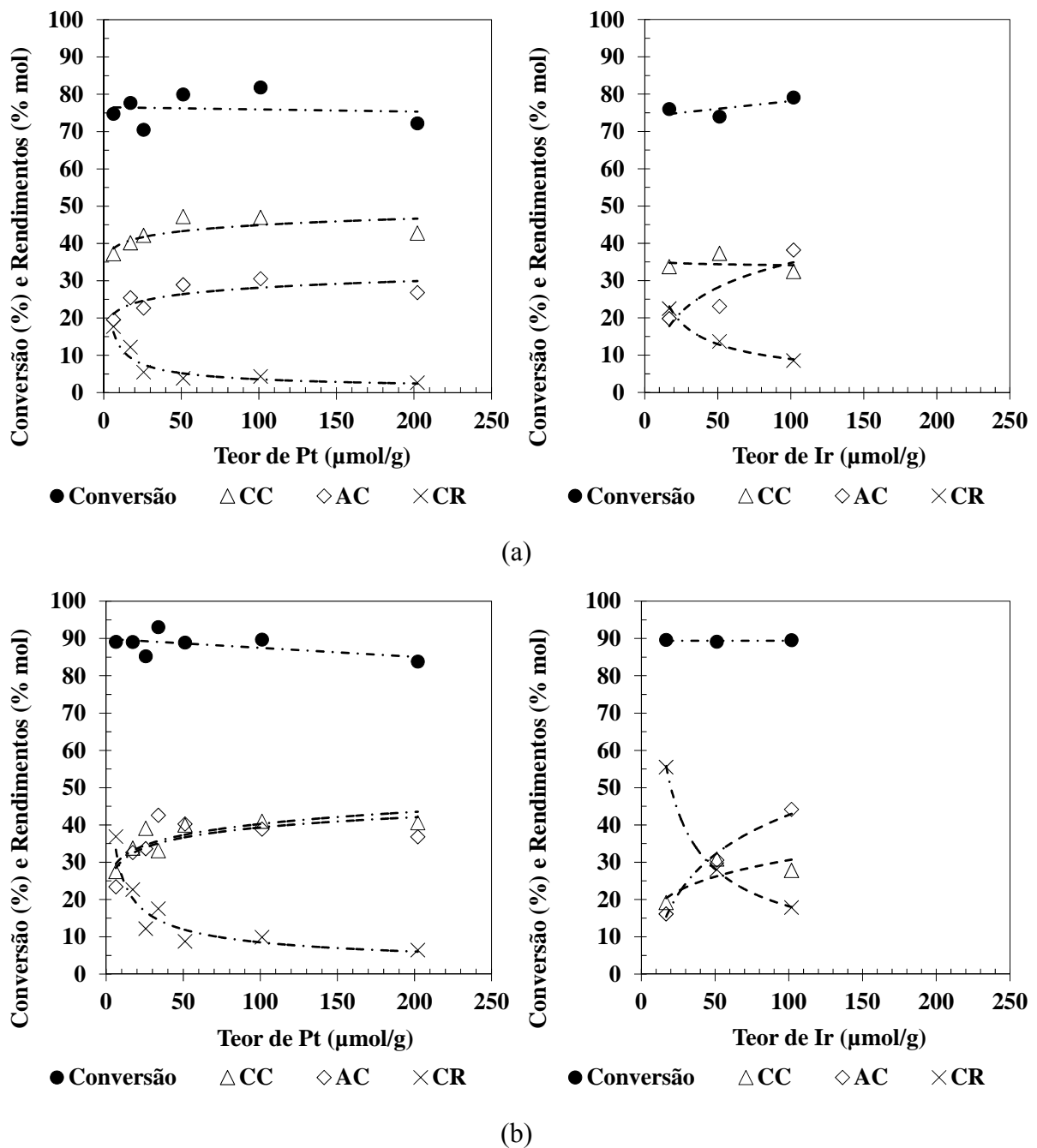


Figura 11. Conversão global e rendimentos de produtos da hidroconversão de decalina a 5,0 MPa, 553 K, $\text{H}_2/\text{Decalina} = 260 \text{ mol/mol}$ e 17 h de reação em função da carga metálica de Pt e Ir e para duas velocidades espaciais distintas: (a) $3,8 \text{ h}^{-1}$ e (b) $1,9 \text{ h}^{-1}$.

Conforme apresentado no Capítulo II, a ativação da molécula de decalina sobre catalisadores bifuncionais ácido-metálicos pode se dar através de dois diferentes mecanismos: a) protonação de uma olefina formada sobre o sítio metálico (mecanismo bifuncional clássico)^[3, 13] e b) protonação direta da molécula da decalina sobre os sítios ácidos fortes da zeólita^[12, 26, 27].

No mecanismo bifuncional clássico, similarmente ao verificado na reação de hidroisomerização de n-parafinas^[3, 13], a etapa iniciadora consiste na desidrogenação da decalina adsorvida sobre os sítios metálicos, seguida pela protonação da correspondente olefina sobre os sítios ácidos, resultando em um íon carbênio. O íon carbênio intermediário resultante pode sofrer sucessivas reações, como ser isomerizado para formar o correspondente íon carbênio de contração de ciclo, seguido pela dessorção de olefina correspondente e consequente reposição do sítio ácido. Depois, esta olefina pode ser adsorvida sobre os sítios metálicos, sendo hidrogenada a produtos de contração de ciclo e/ou sofrer uma clivagem da ligação carbono-carbono do ciclo, formando um produto de abertura de ciclo diolefínico. Após esta etapa, este intermediário pode ser hidrogenado nos sítios metálicos gerando, sucessivamente, produtos de abertura mono-olefínicos ou totalmente saturados. Os intermediários olefínicos de abertura de ciclo podem ser também craqueados sobre os sítios ácidos para formar os produtos de craqueamento insaturados, que também podem ser hidrogenados nos sítios metálicos.

No mecanismo governado pela presença de sítios ácidos, a iniciação pode ocorrer via desidrogenação protolítica, segundo Kubička e colaboradores^[12, 27], ou via craqueamento protolítico, responsável pela formação direta de produtos de abertura de ciclo, segundo Corma e colaboradores^[26].

No mecanismo bifuncional clássico, é de se esperar que um aumento do teor de metal do catalisador e, portanto, da função desidrogenante, leve a uma elevação da conversão da decalina até teores de metal em que a protonação da olefina formada passe a ser a etapa limitante do processo. No caso da protonação direta da molécula de decalina, considerando-se que a variação de acidez obtida com o aumento do teor metálico foi modesta (Tabela 1), é de se esperar que a conversão global de decalina seja pouco influenciada pelo equilíbrio metal/ácido.

Os resultados apresentados nas Figuras 11 (a) e (b), onde se constata uma invariabilidade da conversão de decalina com o teor e tipo de metal depositado na zeólita BEA pode ser um indicativo de que, nas condições operacionais utilizadas, a etapa de iniciação da reação via desidrogenação da decalina à olefina correspondente não seja a

controladora. Adicionalmente, a rota via catálise ácida (protonação direta da decalina) poderia ser predominante nestes sistemas catalíticos, dada a elevada concentração de sítios ácidos fortes presente na zeólita BEA.

Como foi observado que os produtos de contração são primários e os de abertura de ciclo são secundários (Figura 8), a hipótese mais provável é que a protonação via reação sobre os sítios ácidos seja do tipo desidrogenação protolítica, como proposto por Kubička e colaboradores^[3], e não o craqueamento protolítico sugerido por Corma e colaboradores^[26]. Outra hipótese que não pode ser destacada totalmente é que, em paralelo ao mecanismo ácido, a desidrogenação de decalina a olefina sobre os sítios metálicos de Pt ou Ir não deve ser a etapa limitante, mesmo sob baixos teores de metal.

O mecanismo bifuncional simplificado sugerido para a hidroconversão de decalina pode ser observado na Figura 12. As etapas de adsorção/dessorção foram suprimidas. A rota tracejada corresponde à desidrogenação protolítica sobre os sítios ácidos. Os produtos indicados se referem a uma das possíveis rotas reacionais e isômeros resultantes das mesmas. A posição e distribuição dos sítios são meramente ilustrativas.

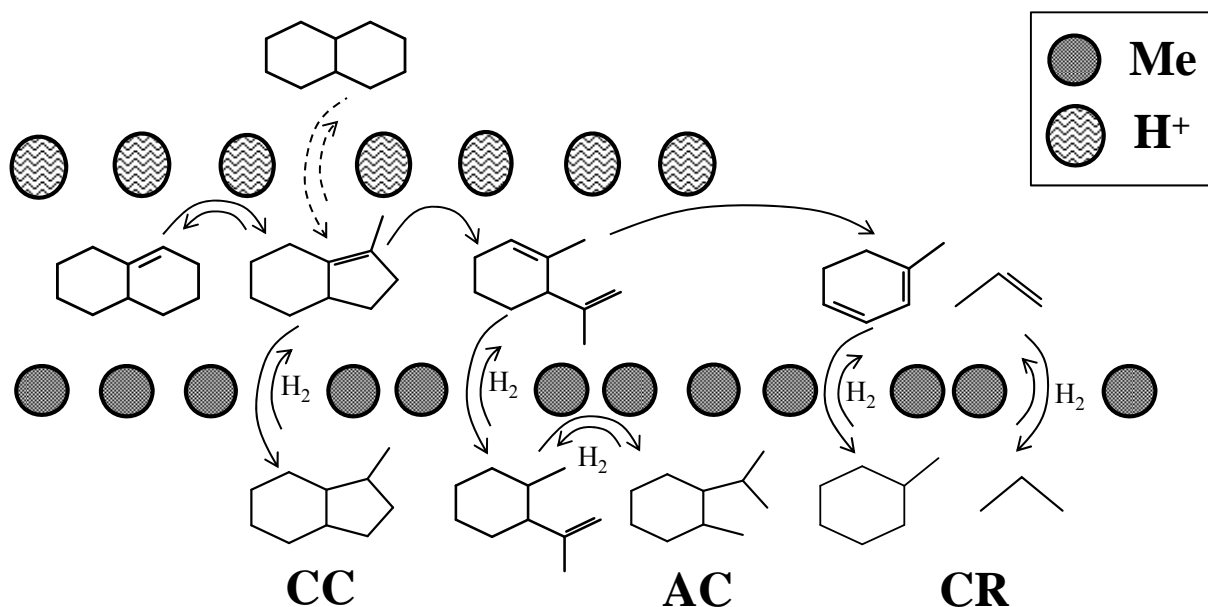


Figura 12. Mecanismo bifuncional simplificado para hidroconversão de decalina. Adaptado de Kubička e colaboradores^[27].

Em relação à distribuição de produtos de reação, no caso da série Pt(x μmol/g)/BEA, os rendimentos em produtos de contração e abertura de ciclo aumentaram com a razão entre as atividades hidrogenantes e ácidas até conteúdo de Pt de 51,2 μmol/g. Para elevados teores metálicos, os rendimentos destes produtos permaneceram constantes. Este comportamento pode ser uma evidência de que o efeito do balanço ácido/metálico sobre a distribuição de produtos e seletividades para hidroconversão de decalina sobre catalisadores de Pt/BEA pode ser atribuída ao mecanismo bifuncional em dois sítios ativos independentes^[8]. De fato, de acordo com os dados apresentados na Figura 5 (a), a atividade inicial do catalisador de Pt/BEA é maior que a da zeólita pura, o que é uma clara evidência da participação dos sítios metálicos na reação de transformação da decalina.

A formação dos produtos craqueados a partir da hidroconversão de decalina em catalisadores de Pt(x μmol/g) foi severamente suprimida pela incorporação crescente de metal na zeólita.

É conhecido que na hidroconversão de decalina sobre zeólitas protônicas, a atividade de craqueamento pode ser atribuída aos sítios ácidos de Brønsted^[1, 25]. De acordo com Kubička e colaboradores^[25], zeólitas BEA com diferentes razões Si/Al e similar concentração de sítios ácidos de Brønsted fortes apresentaram rendimentos próximos de produtos de craqueamento, quando comparados em condições de isoconversão de decalina. Por outro lado, a zeólita MOR apresentou maior rendimento de produtos craqueados em conversões inferiores aos demais catalisadores devido a sua maior concentração destes sítios ácidos fortes. Neste mesmo trabalho, o decréscimo da formação de produtos de craqueamento sobre Pt/zeólitas foi atribuído à redução da concentração dos sítios ácidos fortes com a adição da Pt.

Por outro lado, comparando-se a distribuição de sítios ácidos presente na Tabela 1 com os dados de desempenho catalítico nas Figuras 11 (a) e (b), a distribuição de produtos em função do teor metálico não pode ser meramente explicada pela variação da acidez total ou da força ácida. De fato, para baixas concentrações de Pt (6,3 a 33,9 μmol Pt/g), a acidez total e concentração de sítios ácidos fortes foram muito similares (dentro do erro experimental), mas os rendimentos em produtos de craqueamento decresceram pela metade (36 para 18 % mol na Figura 11 (b)). Considerando-se que a redução no rendimento de craqueados está associada a um correspondente aumento no rendimento dos produtos de contração e abertura de ciclo, é muito provável que, pelo aumento da atividade hidrogenante dos catalisadores, os intermediários olefínicos formados após as etapas de contração e abertura de ciclo sejam prontamente dessorvidos e hidrogenados, evitando-se assim o

subsequente craqueamento nos sítios ácidos fortes. Este comportamento deveria ser comparável ao aumento da pressão total de reação e, conseqüentemente, da intensificação da atividade hidrogenante do catalisador, como mostrado por Kubička e colaboradores^[28].

Também no caso do sistema catalítico contendo Ir, para uma condição operacional fixa, foram verificadas constância na conversão global e variação na distribuição dos produtos com o teor metálico. Também não foram observadas diferenças significativas nas características ácidas destes materiais com a adição de metal que pudessem explicar a queda de rendimento em craqueados.

De um modo geral, analisando-se as Figuras 11 (a) e (b), os catalisadores à base de Pt apresentaram rendimentos a produtos de craqueamento sempre inferiores ao análogo Ir(x μmol/g)/BEA. Nas Figuras 13 (a), (b) e (c) são apresentados gráficos de rendimento e conversão para os catalisadores de Pt, Ir e Rh/BEA com mesmo teor metálico ($50,9 \pm 0,5$ μmol/g) para testes em diferentes temperaturas, 523, 553 e 583 K, e mesmas pressão, $(F/W)_{\text{decalina}}$ e relação molar H₂/decalina.

Mais uma vez observa-se que para uma mesma condição operacional, apenas a conversão global não varia significativamente com o tipo de metal. Pode-se concluir que, com base nas condições operacionais empregadas neste trabalho, as variações observadas na distribuição dos produtos para os metais avaliados se devem muito mais às diferenças nas suas atividades hidrogenantes do que pela função hidrogenolítica. Estudos de hidroconversão de tetralina realizados com leitos mistos de Pt(1 %p/p)/Al₂O₃+Pt(1 %p/p)/FAU e Pt(1 %p/p)/Al₂O₃+Ir(1 %p/p)/FAU, ambos submetidos à condição operacional (T = 548 K, P = 3,0 MPa, H₂/Tetralina = 10 mol/mol, velocidade espacial em base mássica = 2,5 h⁻¹) com 100 % de atividade de hidrogenação de tetralina a decalina, resultaram em similar distribuição de produtos de reação, indicando que o Ir não apresentou maior atividade na abertura de ciclo^[13].

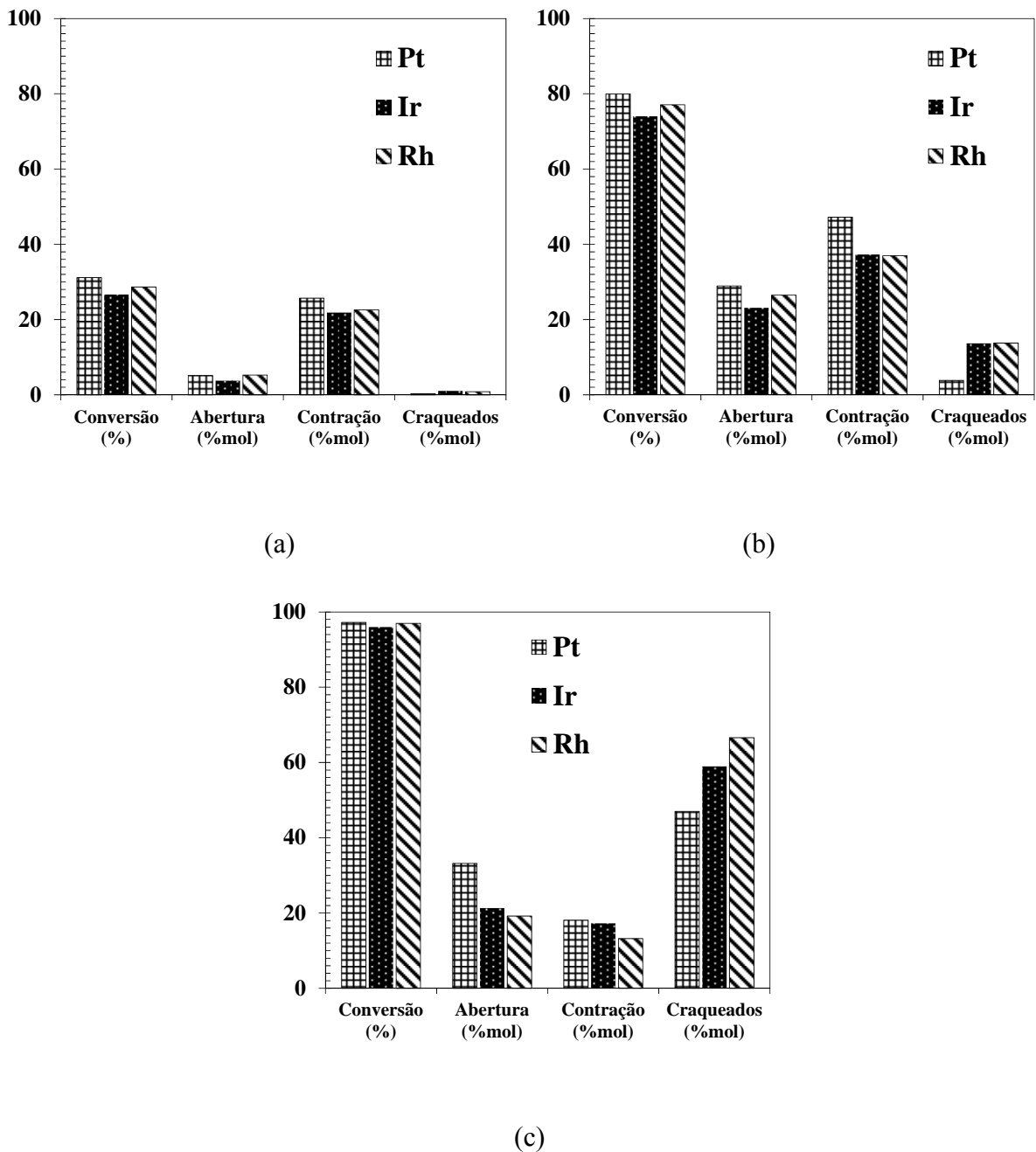


Figura 13. Gráficos de rendimento e conversão para os catalisadores de Pt, Ir e Rh/BEA com mesmo teor metálico ($50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$). Testes em 5,0 MPa, $(F/W)_{\text{decalina}} = 3,8 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{Decalina molar} = 260$ e diferentes temperaturas, 523 (a), 553 (b) e 583 K (c).

Desta forma, baseado nos resultados apresentados no presente trabalho, é proposto o seguinte mecanismo bifuncional para hidroconversão de decalina sobre catalisadores de Pt, Ir e Rh/BEA:

- em baixo teor metálico, as etapas regidas pela atividade ácida são favorecidas, resultando em maior seletividade a craqueados (Figura 14 (a)).

- em maiores razões entre as funções hidrogenante e ácida (maior teor de metal), após a formação dos intermediários olefínicos nas etapas de contração e abertura de ciclo, o sítio metálico é responsável pela rápida saturação dos mesmos, evitando que estes intermediários sejam sucessivamente adsorvidos e craqueados nos sítios ácidos fortes (Figura 14 (b));

A menor seletividade a craqueados demonstrada pelos catalisadores à base de Pt pode ser explicada pelo seu maior poder hidrogenante quando comparado ao Ir e Rh. Ao compararem catalisadores de Pt e Ir suportados em zeólita FAU na mesma condição operacional, Arribas e colaboradores^[13] observaram que o catalisador à base de Ir apresentou menor atividade de hidrogenação da tetralina a decalina. A partir da hidrogenação de benzeno, naftaleno e bifenila a 6,6 MPa e 573 K sobre catalisadores monometálicos de Pt, Pd, Rh, Ru, Re ou Ir suportados em γ -Al₂O₃ ou TiO₂, Koussathana e colaboradores^[35] relataram que o sistema à base de Pt apresentou a maior atividade de hidrogenação.

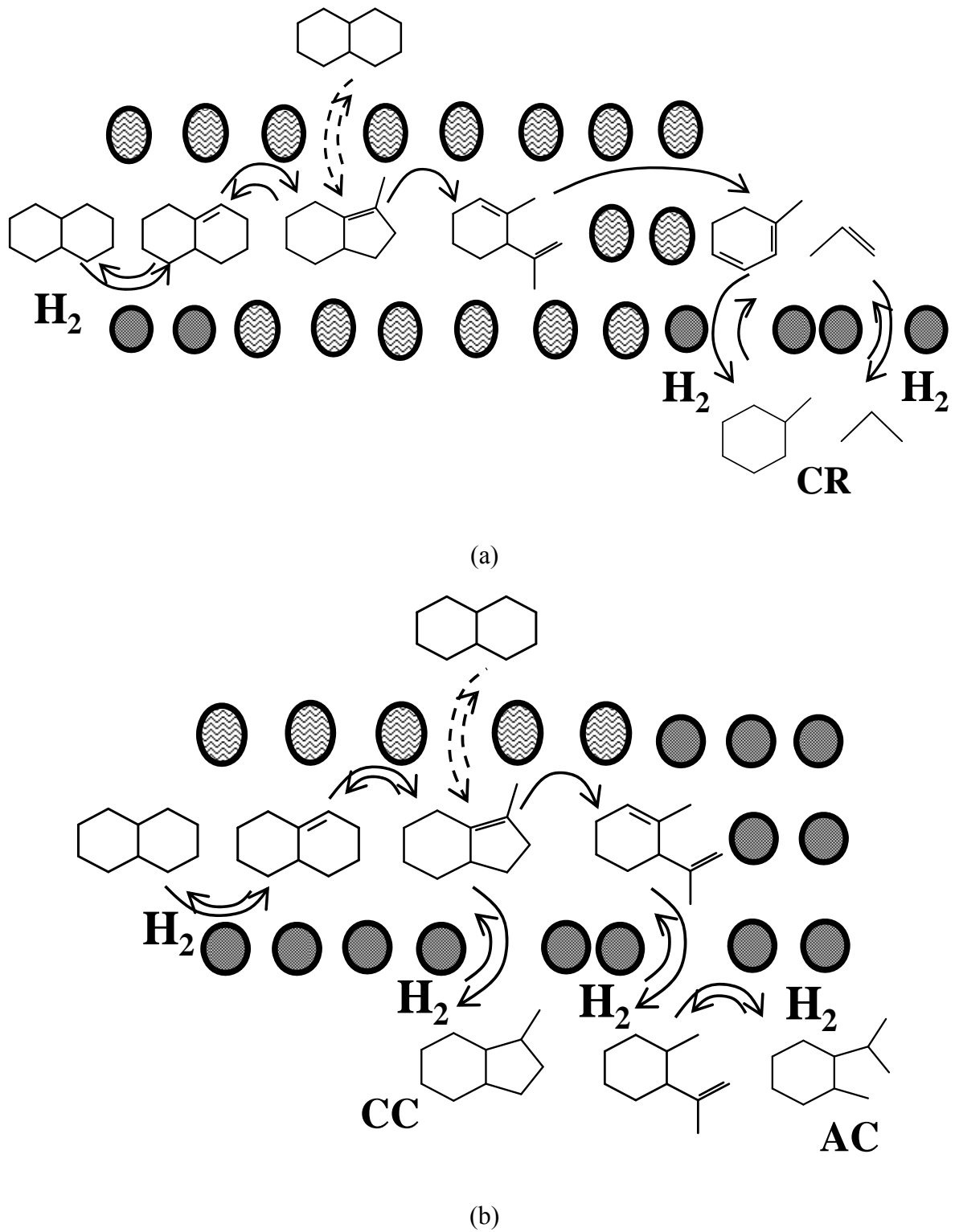


Figura 14. Diagrama esquemático proposto para o efeito do balanço ácido-metálico na atividade e distribuição de produtos da hidroconversão de decalina sobre catalisadores de Pt, Ir e Rh/BEA: (a) baixo e (b) alto teor metálico. Foram apresentadas apenas as etapas reacionais favorecidas em cada situação.

2.2.2. CATALISADORES BIMETÁLICOS DE Pt-Ir E Pt-Rh/BEA

As seguir serão apresentados os principais resultados da avaliação da atividade e distribuição de produtos de contração, abertura de ciclo e craqueamento da decalina para os catalisadores bimetálicos de Pt-Ir e Pt-Rh/BEA.

2.2.2.1. CATALISADORES BIMETÁLICOS $Pt_yIr_{100-y}(50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g})/BEA$

Para o sistema catalítico Pt-Ir/BEA foram preparados materiais com diferentes razões molares entre os metais e com carga total fixa de $50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$. Na Figura 15 são apresentadas as curvas de distribuição de produtos e isômeros da decalina e seletividades em função da conversão global para o catalisador $Pt_{50}Ir_{50}(51,4 \mu\text{mol/g})/BEA$. Conforme esperado, a hidroconversão de decalina sobre catalisadores bimetálicos de Pt-Ir/BEA também pode ser representada por um esquema reacional simplificado onde os isômeros cis e trans da decalina sofrem isomerização esquelética, produtos de contração de ciclo são primários, enquanto que os de abertura de ciclo e craqueados são secundários, similarmente ao apresentado na Figura 8 para os respectivos catalisadores monometálicos.

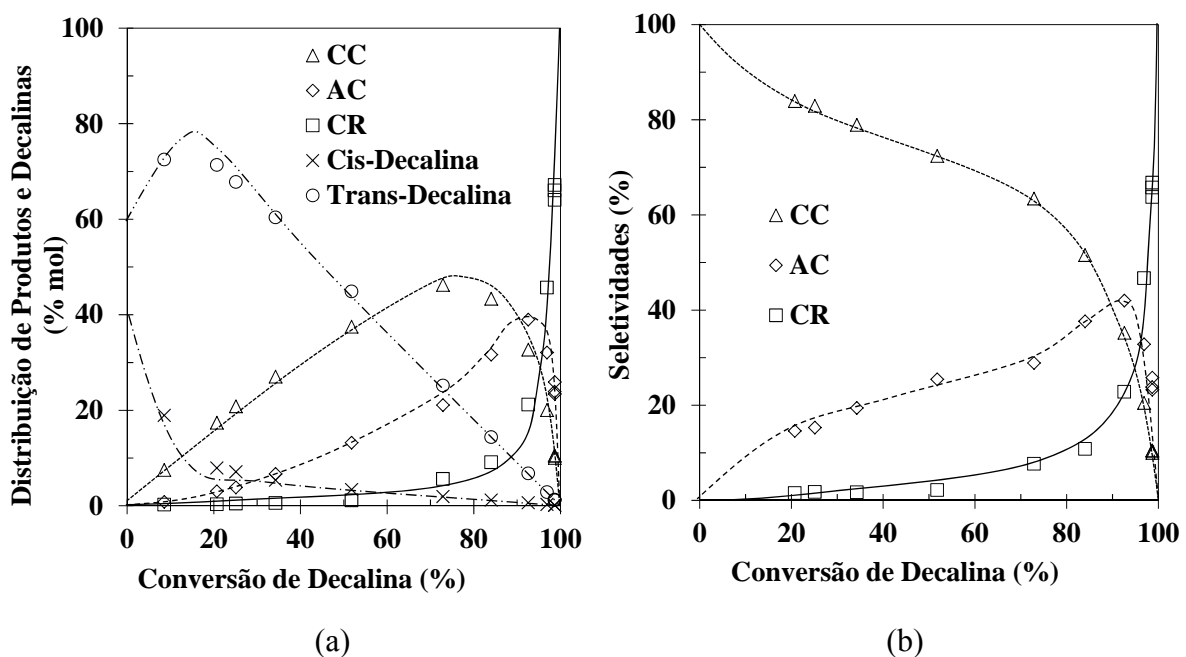


Figura 15. Distribuição de produtos e isômeros da decalina (a) e seletividades (b) em função da conversão sobre catalisador $Pt_{50}Ir_{50}(51,4 \mu\text{mol/g})/BEA$. Condições operacionais: 5,0 MPa, 503 – 583 K, 1,8 – 6,4 h^{-1} , $\text{H}_2/\text{decalina} = 260$ (mol/mol) e tempo de reação de 17 h.

As distribuições de produtos de reação em função conversão de decalina para diferentes relações Pt/(Pt+Ir) são mostradas nas Figuras 16 (a), (b) e (c).

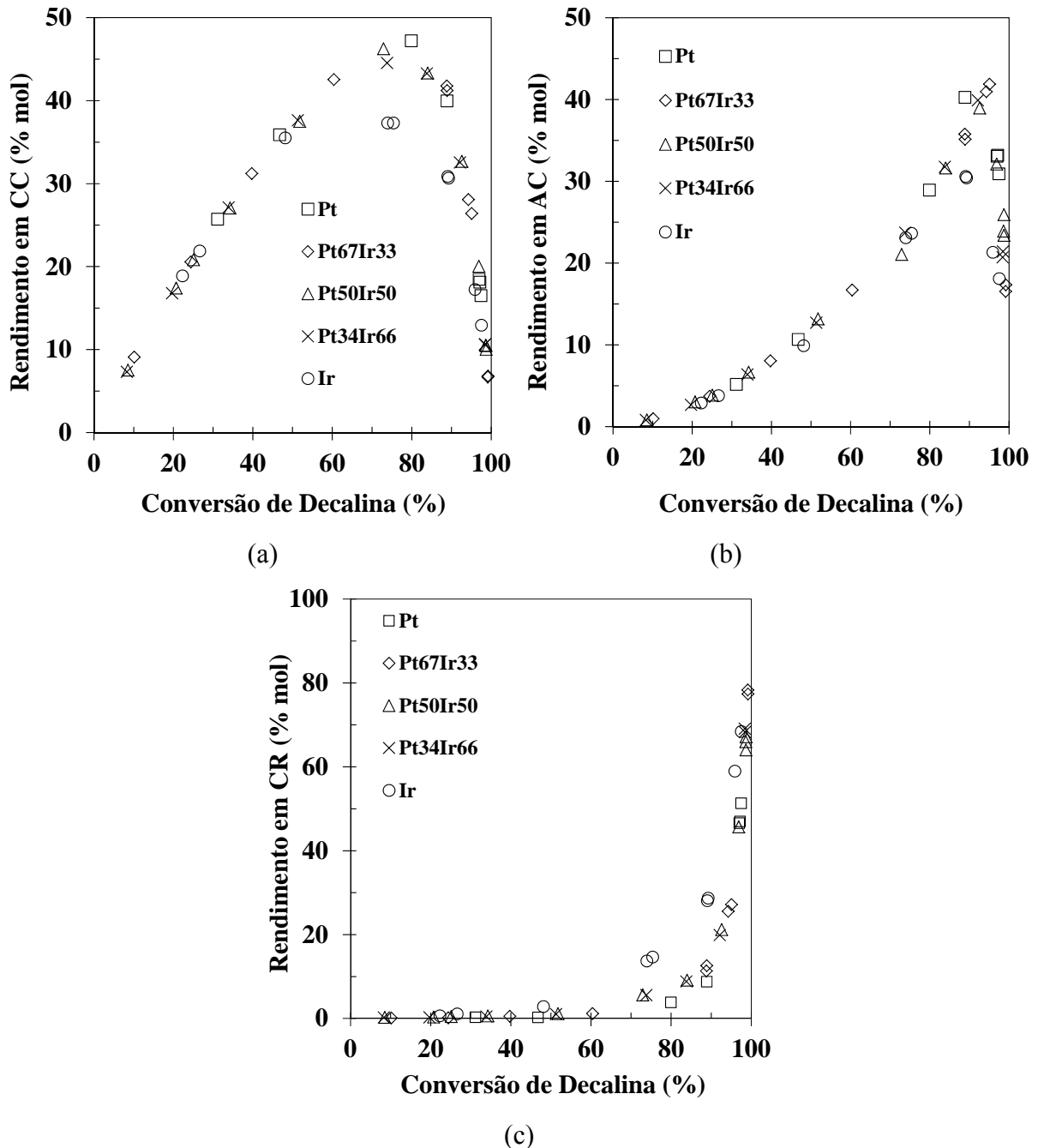


Figura 16. Rendimentos dos produtos em função da conversão global de decalina sobre catalisadores de Pt_yIr_{100-y}/BEA com teor metálico total de $50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$: (a) Contração de ciclo (CC), (b) Abertura de ciclo (AC) e (c) Craqueados (CR). Condições operacionais empregadas: 5,0 MPa, 503 – 583 K, 1,8 – 6,4 h^{-1} , $\text{H}_2/\text{decalina} = 260$ (mol/mol) e tempo de reação de 17 h.

Os catalisadores bimetálicos apresentaram rendimentos intermediários aos seus respectivos monometálicos de Pt e Ir/BEA, para um mesmo teor metálico total. Mais particularmente, é possível constatar que o catalisador de Ir/BEA possui um comportamento diferenciado em relação aos demais, uma vez que a presença de pequenas proporções de Pt no catalisador bimetálico proporciona rendimentos de produtos de contração, abertura de ciclo e craqueamento próximos aos obtidos com o catalisador Pt/BEA. Comportamento similar foi relatado por Arribas e colaboradores^[13], na hidroconversão de tetralina sobre catalisadores de Pt50Ir50(100 $\mu\text{mol/g}$)/FAU. Estes resultados podem ser observados com mais clareza na Figura 17, onde são apresentados os rendimento dos produtos e a conversão em função da fração molar de Pt, para uma condição operacional fixa.

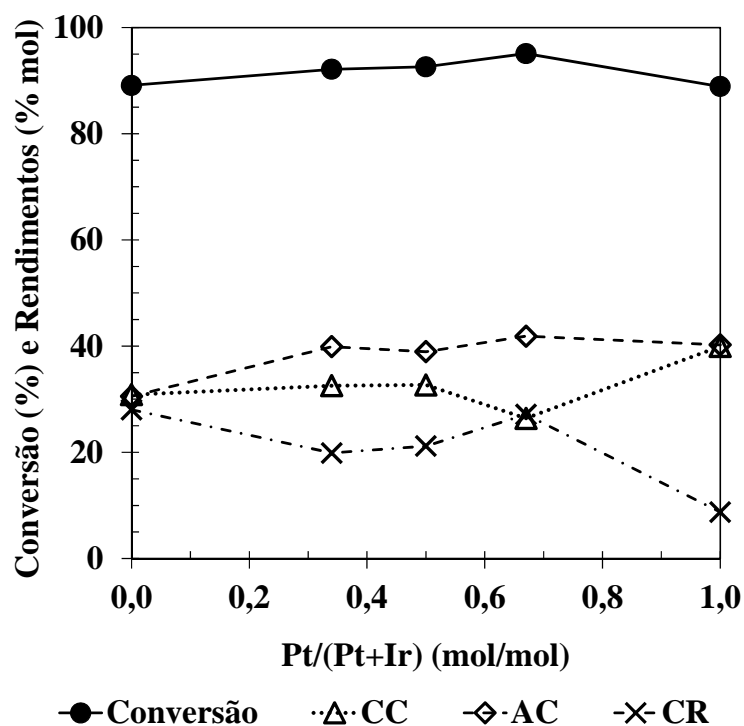


Figura 17. Rendimentos dos produtos e conversão global em função da fração molar de Pt nos catalisadores de $\text{Pt}_y\text{Ir}_{100-y}/\text{BEA}$ com teor metálico total de $50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$. Condição operacional fixa: 5,0 MPa, 553 K, $1,8 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{decalina} = 260$ (mol/mol) e tempo de reação de 17 h.

A conversão global de decalina em função da fração molar metálica de Pt no catalisador $\text{Pt}_y\text{Ir}_{100-x}(50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g})/\text{BEA}$ é apresentada na Figura 18 para três níveis de temperatura, 5,0 MPa, $3,8 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{decalina} = 260$ (mol/mol) e tempo de reação de 17 h.

Conforme esperado, a conversão aumentou com a temperatura reacional. Entretanto, para uma temperatura fixa, o nível de conversão se manteve praticamente constante com a variação da razão molar entre os metais, o que corrobora o mecanismo reacional sugerido na seção 2.2.1.2. para os catalisadores monometálicos (Figura 14).

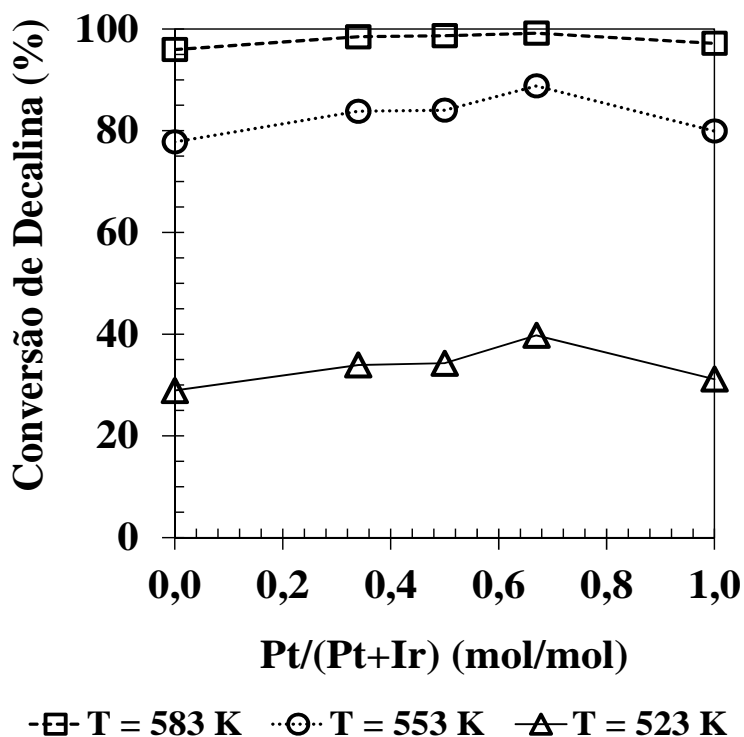


Figura 18. Conversão global de decalina em função da fração molar de Pt em catalisadores de Pt_yIr_{100-y}/BEA com teor metálico total de $50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$. Efeito da temperatura para 5,0 MPa, $3,8 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{decalina} = 260$ (mol/mol) e tempo de reação de 17 h.

2.2.2.2. CATALISADORES BIMETÁLICOS $Pt_{50}Rh_{50}(51,3 \mu\text{mol/g})/BEA$

Conforme pode ser observado na Figura 19, assim como verificado no sistema bimetálico Pt-Ir/BEA, a distribuição de produtos exibida pelo catalisador com relação equimolar entre Pt e Rh também é intermediária entre a observada nos respectivos catalisadores monometálicos. Na Figura 20, para condição operacional fixa, a conversão global de decalina não varia com a razão molar entre os metais, mais uma vez corroborando a proposição de mecanismo reacional onde a atividade é regida principalmente pela função ácida e a distribuição dos produtos pela atividade hidrogenante. Desta forma, à medida que o

teor de Pt aumenta no catalisador, dada a sua elevada atividade hidrogenante, mais facilmente intermediários olefinicos de contração e abertura de ciclo são hidrogenados, sendo liberados do sítio ácido. Conseqüentemente, a elevação dos rendimentos destes produtos acompanha o decréscimo na produção de craqueados.

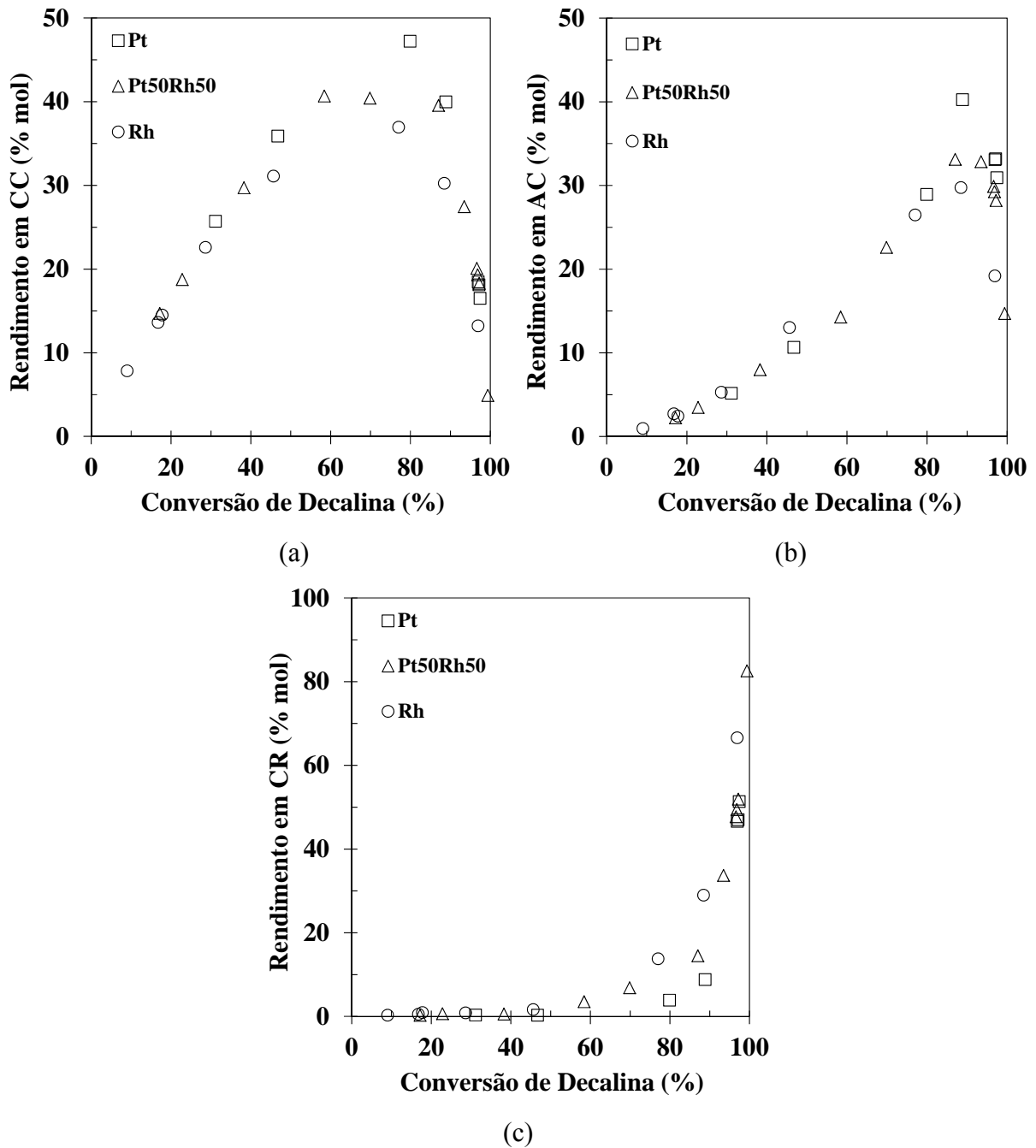


Figura 19. Rendimentos dos produtos em função da conversão global de decalina sobre catalisadores de Pt_yRh_{100-y}/BEA com teor metálico total de $51,3 \mu\text{mol/g}$: (a) Contração de ciclo (CC), (b) Abertura de ciclo (AC) e (c) Craqueados (CR). Condições operacionais empregadas: 5,0 MPa, 503 – 583 K, 1,8 – 6,4 h^{-1} , $\text{H}_2/\text{decalina} = 260$ (mol/mol) e tempo de reação de 17 h.

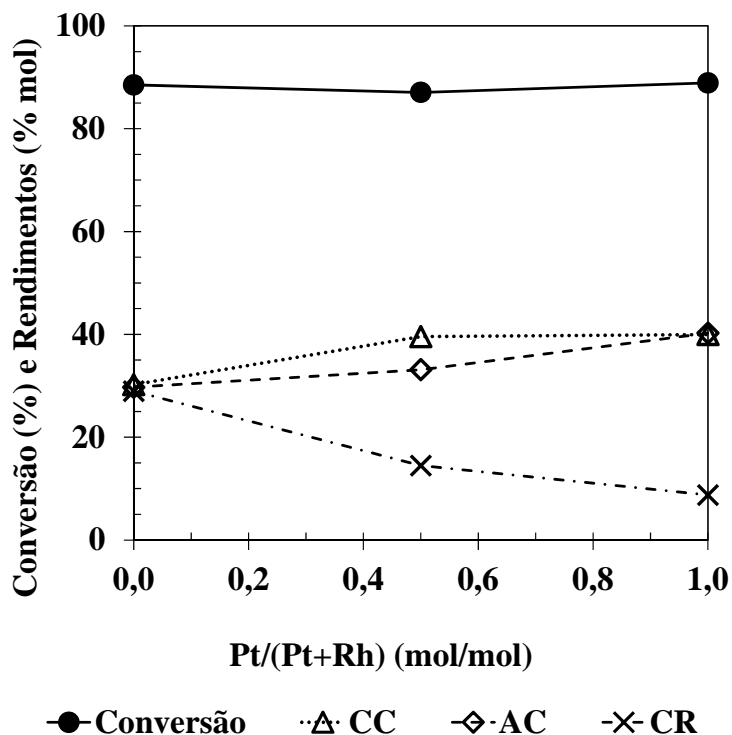


Figura 20. Rendimentos dos produtos e conversão global em função da fração molar de Pt nos catalisadores de Pt_yRh_{100-y}/BEA com teor metálico total de $50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$. Condições operacionais empregadas: 5,0 MPa, 553 K, $1,8 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{decalina} = 260$ (mol/mol) e tempo de reação de 17 h.

A Figura 21 ilustra a conversão e distribuição de produtos para hidroconversão de decalina sobre catalisadores monometálicos de Pt, Rh e Ir e os bimetálicos com razão equimolar entre os metais Pt-Ir e Pt-Rh, todos com teor metálico total de $50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$. O catalisador de Pt/BEA apresentou melhor seletividade a produtos de abertura de ciclo, seguido pelo sistema bimetálico de Pt-Ir. Nas condições empregadas no presente trabalho, a adição de um segundo metal com propriedades hidrogenolizantes não resultou em melhoria de desempenho catalítico, indicando que a hidrogenólise não predomina no mecanismo reacional da hidroconversão da decalina.

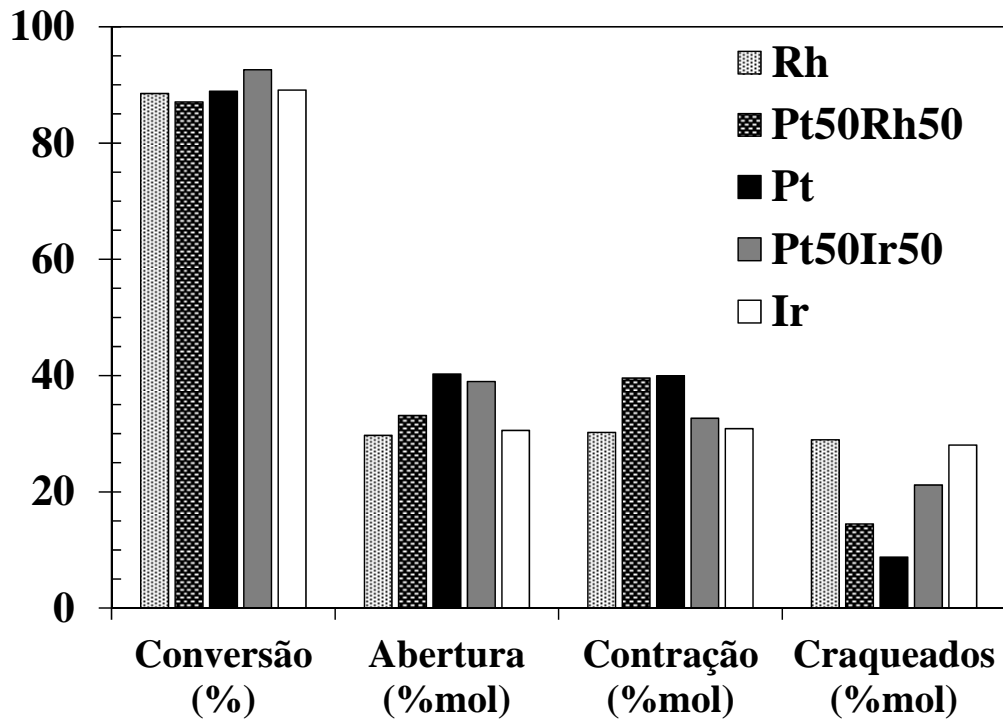


Figura 21. Conversão e rendimentos para os catalisadores de $Pt_{50}Ir_{50}$, $Pt_{50}Rh_{50}$, Pt, Ir e Rh/BEA com mesmo teor metálico total ($50,9 \pm 0,5 \mu\text{mol/g}$). Testes em 5,0 MPa, 553 K, $(F/W)_{\text{decalina}} = 1,8 \text{ h}^{-1}$, $H_2/\text{decalina} = 260$ (mol/mol) e tempo de reação de 17 h.

3. CONCLUSÕES PARCIAIS

A hidroconversão de decalina foi avaliada sobre catalisadores monometálicos de Pt, Ir e Rh suportados em zeólita BEA com variação do conteúdo metálico a fim de analisar o efeito da razão entre as atividades hidrogenante e ácida do catalisador em termos de conversão e distribuição de produtos. Também foram avaliados os sistemas bimetálicos Pt-Ir e Pt-Rh de modo a verificar o efeito da adição de um segundo metal com propriedades hidrogenolizantes no desempenho catalítico.

A despeito de algum decréscimo na dispersão metálica, os altos valores obtidos, mesmo no catalisador Pt(51,2 $\mu\text{mol/g}$)/BEA (80 %), indicaram que a quantidade de átomos superficiais de Pt aumentam com a carga metálica. Adicionalmente, é esperado que as atividades hidrogenantes/desidrogenantes e a proximidade entre os sítios metálicos e ácidos também se elevem com o teor de metal contido no catalisador. Estas propriedades foram responsáveis pela melhoria da atividade inicial e estabilidade (redução do conteúdo de coque no catalisador) quando comparadas com a reação empregando a zeólita pura.

A constância na atividade (conversão global de decalina) com o teor e tipo de metal, para uma dada condição operacional, é um indicativo de que a taxa global de conversão de decalina não seja controlada pela formação de olefina a partir da decalina sobre os sítios metálicos, como esperado considerando-se que um mecanismo bifuncional clássico seja responsável pela conversão da decalina sobre estes catalisadores. Provavelmente, para os catalisadores de Pt, Ir e Rh/BEA, seus respectivos bimetálicos de Pt-Ir e Pt-Rh e condições operacionais empregadas neste trabalho, a ativação da decalina através da desidrogenação protolítica nos sítios ácidos seja a etapa iniciadora importante e predominante.

Foi também demonstrado que as etapas reacionais de contração, abertura de ciclo e craqueamento são consecutivas para a hidroconversão de decalina.

Foi sugerido que em baixas concentrações metálicas, a distribuição de produtos é controlada pela etapa de hidrogenação nos sítios metálicos dos intermediários olefínicos formados nas etapas de contração e abertura de ciclo. Para teores metálicos superiores, a protonação das olefinas formando íon carbênio torna-se a etapa controladora, com as seletividades não se alterando com o conteúdo de metal.

Desta forma, foi proposto um mecanismo em que intermediários olefínicos são formados após cada etapa reacional (contração, abertura de ciclo e craqueamento), podendo se desorver do sítio ácido da zeólita, sendo então hidrogenados nos sítios metálicos. Com o

aumento do conteúdo metálico em catalisadores de Pt, Ir e Rh/BEA, os intermediários olefinicos formados após a contração e abertura de ciclo são facilmente desorvidos dos sítios ácidos e hidrogenados nos metálicos, diminuindo a taxa de formação de craqueados. A menor seletividade a craqueados demonstrada pelos catalisadores à base de Pt pode ser explicada pelo seu maior poder hidrogenante quando comparado ao Ir e Rh. O mesmo se verifica com o aumento da fração molar de Pt nos sistema bimetálicos Pt-Ir e Pt-Rh/BEA.

Este capítulo claramente demonstrou a natureza bifuncional da hidroconversão de moléculas de bicicloalcanos sobre catalisadores de Pt, Ir e Rh/BEA e respectivos catalisadores bimetálicos de Pt-Ir e Pt-Rh. Adicionalmente, estes resultados evidenciam a importância em se estabelecer de forma clara os domínios onde as funções ácida e metálica se tornam predominantes em tais sistemas catalíticos.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] H. Du, C. Fairbridge, H. Yang, Z. Ring, *Appl. Catal.*, A 294 (2005) 1.
- [2] M. Santikunaporn, J. E. Herrera, S. Jongpatiwut, D. E. Resasco, W. E. Alvarez, E. L. Sughrue, *J. Catal.* 228 (2004) 100.
- [3] D. Kubička, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, M. Tiitta, V. Niemi, H. Karhu, T. Salmi, D. Y. Murzin, *J. Catal.* 227 (2004) 313.
- [4] M. A. Arribas, A. Martínez, *Appl. Catal.* A 230 (2002) 203.
- [5] M. Guisnet, N.S. Gnep, *Catal. Today* 31 (1996) 275.
- [6] G. Caeiro, R.H. Carvalho, X. Wang, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, M. Guisnet, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal.* 255 (2006) 131.
- [7] M. Guerin, C. Kappenstein, F. Alvarez, G. Giannetto, M. Guisnet, *Appl. Catal.* 45 (1988) 325.
- [8] M. Guisnet, F. Alvarez, G. Giannetto, G. Perot, *Catal. Today* 1 (1987) 415.
- [9] A. de Lucas, P. Sánchez, F. Dorado, M. J. Ramos, J. L. Valverde, *Appl. Catal.* A 294 (2005) 215.
- [10] M. Guisnet, *Polish J. Chem.* 77 (2003) 637.
- [11] A.I. Silva, F. Alvarez, F. Ramôa Ribeiro, M. Guisnet, *Catal. Today* 60 (2000) 311.
- [12] D. Kubička, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, M. Tiitta, V. Niemi, T. Salmi, D. Y. Murzin, *J. Catal.* 222 (2004) 65.
- [13] M. A. Arribas, P. Concepción, A. Martínez, *Appl. Catal.* A 267 (2004) 111.
- [14] M. A. Arribas, A. Martínez, G. Sastre, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 142 (2002) 1015.

- [15] US Patent No. 5,382,730 (1995) (Mobil)
- [16] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. De Gruyter, *Proc. R. Soc. Lond. A* 420 (1988) 375.
- [17] D. J. Ostgard, L. Kustov, K. R. Poepelmeier, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 133 (1992) 342.
- [18] S. Ramírez, P. Schacht, J. Ancheyta, *J. Mex. Chem. Soc.* 49 (2005) 271.
- [19] Y. Miyamoto, N. Katada, M. Niwa, *Micro. Meso. Mat.* 40 (2000) 271.
- [20] C. Woltz, Doctoral thesis, Technical University of Munich, Munich, Germany, 2005.
- [21] K. C. Mouli, V. Sundaramurthy, A. K. Dalai, *J. Mol. Catal. A* 304 (2009) 77.
- [22] A. K. Aboul-Gheit, S. A. Ghoneim, A. A. Al-Owais, *Appl. Catal. A* 170 (1998) 277.
- [23] A. K. Aboul-Gheit, S. M. Abdel-Hamid, D. S. El-Desouky, *Appl. Catal. A* 209 (2001) 179.
- [24] E. Blomsma, J.A. Martens, P.A. Jacobs, *Stud.Surf. Sc. Catal.* 105 (1997) 909.
- [25] D. Kubička, N. Kumar, T. Venlinen, H. Karhu, I. Kubičkov, H. Serholm, D. Y. Murzin, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4937.
- [26] A. Corma, V. González-Alfaro, A. V. Orchillés, *J. Catal.* 200 (2001) 34.
- [27] D.Kubicka, T. Salmi, M. Tiitta, D. Y. Murzin, *Fuel* 88 (2009) 366.
- [28] D.Kubicka, M. Kangas, N. Kumar, M. Tiita, M. Lindblad, D.Yu. Murzin, *Top Catal.* 53 (2010) 1438.
- [29] G. B. McVicker, M. S. Touvelle, C. W. Hudson, WO 97/09288, 1997 (Exxon).

- [30] M. S. Touvelle, G. B. McVicker, M. Daage, WO 97/09290, 1997 (Exxon).
- [31] L. Ding, Y. Zheng, *Appl. Catal. A: Gen* 319 (2007) 28.
- [32] Y. Lui, X. Li, *Preprints – Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem.* 50 (2005) 405.
- [33] F. G. Gault, *Adv. Catal.* 30 (1981) 1.
- [34] U. Nylén, J. F. Delgado, S. Järås, M. Boutonnet, *Appl. Catal. A* 262 (2004) 189.
- [35] M. Koussathana, D. Vamvouka, H. Economou, X. Verykios, *Appl. Catal.* 77 (1991) 283.

CAPÍTULO VI:
HIDROCONVERSÃO DE DECALINA EM
CATALISADORES DE Pt SUPORTADA EM
ZEÓLITAS FAU E BEA

1. INTRODUÇÃO

Conforme discutido no Capítulo II, a escolha do suporte ácido é essencial para obtenção de catalisadores bifuncionais com elevada atividade e seletividade aos produtos de abertura de ciclo. Segundo Arribas e colaboradores^[1], a formação de produtos de abertura de ciclo a partir da tetralina foi favorecida sobre zeólitas com abertura de canais com anéis de tamanho grandes (BEA > FAU > MOR) quando comparadas às de tamanho médio (ZSM-5, MCM-22). Outros pesquisadores também relataram excelente atividade e desempenho catalítico (seletividade e rendimento) a partir de catalisadores de metal nobre suportados em zeólita BEA para a abertura de ciclo de hidrocarbonetos naftênicos^[2, 3].

A melhor seletividade da zeólita BEA para formação de compostos de contração e abertura de ciclo em relação aos produtos de craqueamento também pode ser constatada a partir dos resultados apresentados no Capítulo IV, onde se verificou que o catalisador Pt/BEA apresentou menor formação de produtos craqueados, quando comparado com catalisadores similares suportados em FAU, mesmo para elevados valores de conversão de decalina.

Neste capítulo, suportes e catalisadores preparados com as zeólitas BEA, FAU-1 e FAU-2 foram caracterizados no tocante à acidez, estrutura e dispersão da fase metálica. Os catalisadores monometálicos de Pt($50,8 \pm 0,6 \mu\text{mol/g}$) suportada nestas zeólitas foram avaliados em relação à atividade e rendimentos para a hidroconversão de decalina em fase gasosa e na ausência de H₂S.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE E PRECURSORES CATALÍTICOS

2.1.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TEXTURAL DOS SUPORTES ÁCIDOS

Na Tabela 1 foram sumarizadas algumas características estruturais e texturais dos três suportes ácidos utilizados neste trabalho.

Tabela 1. Caracterização dos suportes ácidos.

Caracterização	Unidade	FAU-1	FAU-2	BEA
Volume de microporos	cm ³ /g	0,261	0,219	0,183
Cristalinidade	%	90	82	n.d.
SAR global	mol/mol	5,7	5,7	25,0
Na (base seca)	%massa	0,22	0,27	n.d.
A₀	Å	24,47	24,32	n.d.
SAR rede				
DRX	mol/mol	12,4	37,2	-
²⁹Si MAS RMN	mol/mol	10,4	33,8	-
Al Tetraédrico (50-63ppm)	%	54,6	36,3	n.d.
Al Intermediário (20-50ppm)	%	16,6	31,0	n.d.
Al Octaédrico (5-7ppm)	%	28,8	32,7	n.d.

n.d. – não determinado

A partir da técnica de Difração de Raios-X (DRX) foi possível avaliar a cristalinidade e tamanho de cela unitária (A₀) para os suportes faujasíticos. Ambos apresentaram boa cristalinidade. Os valores de A₀ e de SAR de rede estão coerentes com o

fato de as duas faujasitas serem obtidas a partir do mesmo precursor (SAR molar global de 5,7), porém submetido a tratamentos hidrotérmicos (desaluminação) em condições diferentes, de modo que, a ordem do grau de remoção de Al de rede seja FAU-2 > FAU-1.

A Figura 1 confirma as estruturas apresentadas pelas zeólitas FAU-1, FAU-2 e BEA^[8].

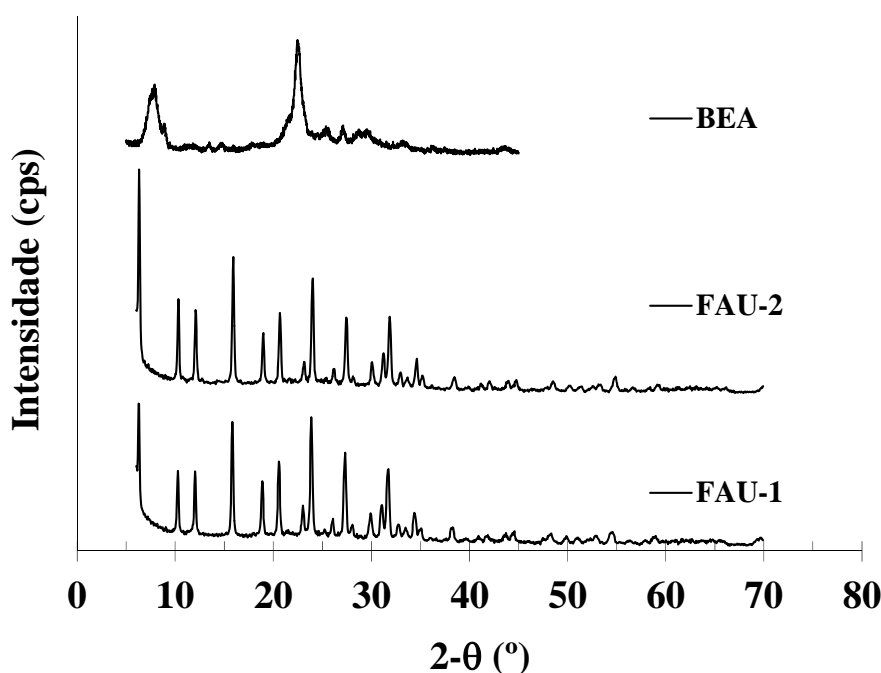


Figura 1. Difratogramas dos suportes ácidos empregados.

Pelos espectros de RMN de ^{29}Si MAS verifica-se que os valores de SAR de rede para as amostras analisadas foram próximos aos obtidos por DRX. As diferenças entre as duas técnicas podem estar associadas ao efeito provocado pela presença de grupos silanóis, interferindo nos cálculos do SAR por ^{29}Si RMN. Em geral, estes grupos podem contribuir para o aumento do sinal de $\text{Si}[3\text{Si}1\text{Al}]$, diminuindo assim o valor do SAR calculado^[4,5].

A partir dos espectros de RMN de ^{27}Al é possível determinar os tipos de alumínio presentes nas amostras. À medida que o SAR aumenta pelo processo de desaluminação, diminuem-se os teores de alumínio tetraédricos da rede e aumentam os de alumínio intermediários (tetraédricos distorcidos ou penta-coordenados) e octaédricos (fora da rede).

Na Figura 2 são apresentados os espectros na região de OH das zeólitas FAU empregadas neste trabalho.

Segundo classificação apresentada no Capítulo III, a zeólita FAU-1 apresentou as seguintes bandas:

- a) 3738 cm^{-1} - grupo silanol;
- b) 3692 cm^{-1} (ombro) e 3664 cm^{-1} - alumínio fora da rede;
- c) 3625 cm^{-1} - hidroxilas de alta frequência;
- d) 3599 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) 3561 cm^{-1} - hidroxilas de baixa frequência.

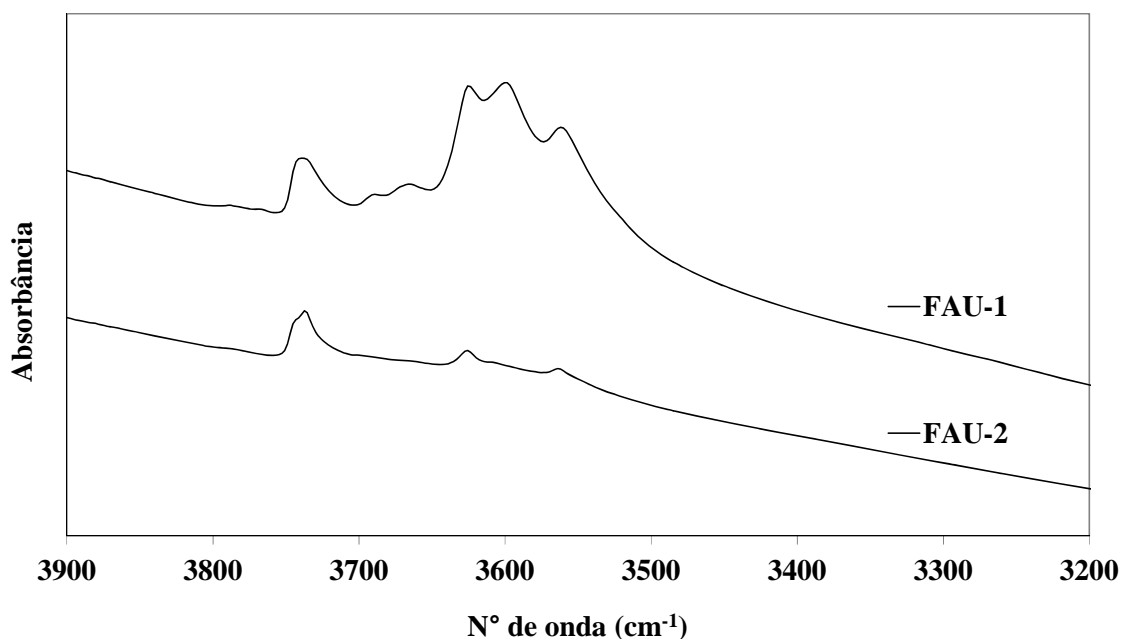


Figura 2. Espectros das zeólitas FAU-1 e FAU-2 na região das hidroxilas.

Em relação ao suporte FAU-2 foi constatada uma menor intensidade dos picos, o que pode ser associada à menor quantidade de sítios ácidos de Brønsted provocada pelo severo tratamento hidrotérmico (desaluminização). Entretanto, não se observa aumento de absorbância nas regiões associadas às hidroxilas de Al fora da rede, como poderia ser esperado. Este comportamento pode ser um indicativo da ocorrência de polimerização das

espécies de alumina fora da rede, que não apresentariam mais a sua natureza de sítios ácidos de Lewis.

2.1.2. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ DOS SUPORTES E CATALISADORES BIFUNCIONAIS

A acidez das zeólitas e do catalisador Pt(51,2 $\mu\text{mol/g}$)/BEA foi medida usando-se duas técnicas: espectroscopia na região do infravermelho (IV) de piridina adsorvida, que fornece uma idéia da quantidade total e distribuição de força ácida de sítios de Lewis e Brønsted, e dessorção a temperatura programada (DTP) de amônia para quantificar a acidez total (somatório dos sítios fracos e fortes).

2.1.2.1. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO IV DE PIRIDINA ADSORVIDA

Na Figura 3 são apresentados os espectros obtidos a partir das análises de IV com adsorção e dessorção de piridina em diferentes temperaturas para as zeólitas FAU-1 e FAU-2. No caso da FAU-1, a área da banda de piridina adsorvida em sítios de Brønsted ($1565 - 1510 \text{ cm}^{-1}$) à temperatura ambiente ficou abaixo dos valores obtidos a 423 K, sugerindo que as condições empregadas para a adsorção da piridina (pressão de piridina, tempo de equilíbrio etc) talvez não estivessem adequadas para garantir a saturação da superfície e atingir o equilíbrio neste material. Outra hipótese é que, para parte dos sítios presentes na amostra, seja necessário fornecer uma energia de ativação de quimissorção, o que aconteceu quando a temperatura foi elevada para 423 K. De qualquer forma, como as condições são criteriosamente repetidas para todas as amostras, se não for considerada a adsorção à temperatura ambiente, os outros resultados poderiam ainda fornecer informações sobre força dos sítios ácidos.

Uma forma simplificada de se analisar a força dos sítios de Brønsted e de Lewis ($1470 - 1420 \text{ cm}^{-1}$) presentes nos diferentes materiais é pela comparação dos coeficientes angulares das retas apresentadas nas Figuras 4 (a) e (b). Quanto maior o valor absoluto do coeficiente angular, maior a quantidade de sítios mais fracos presentes na

amostra, e até certo ponto, maior deve ser a dispersão de força. Da mesma forma, se este coeficiente se aproximar de zero, significa que todos os sítios presentes são fortes. Segundo estes resultados, observa-se a seguinte ordem para a quantidade de sítios ácidos de Brønsted mais fracos: FAU-2 < FAU-1. Essa relação também é verificada para os sítios ácidos de Lewis, na Figura 4 (b).

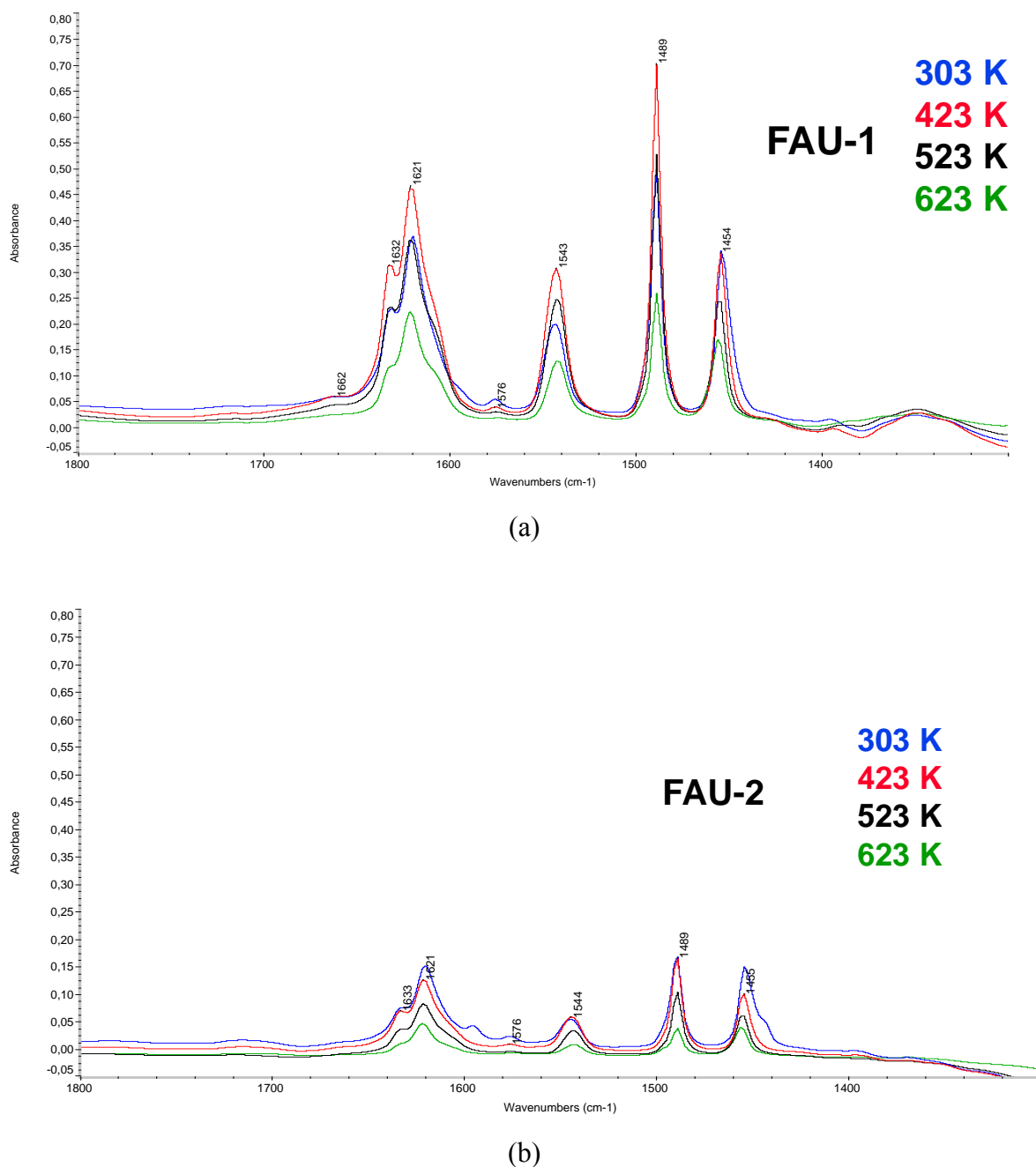
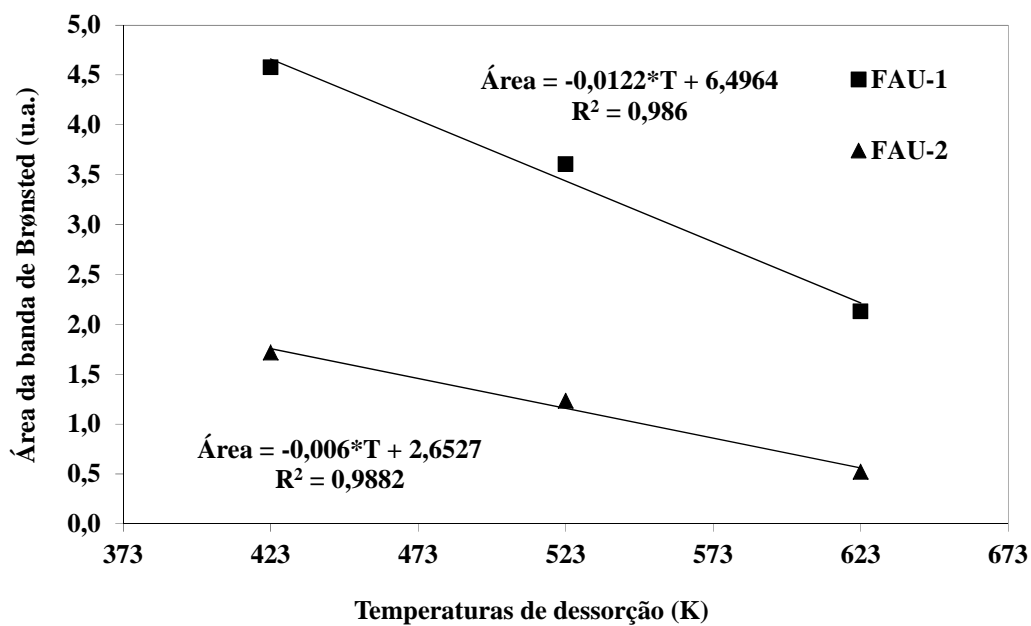
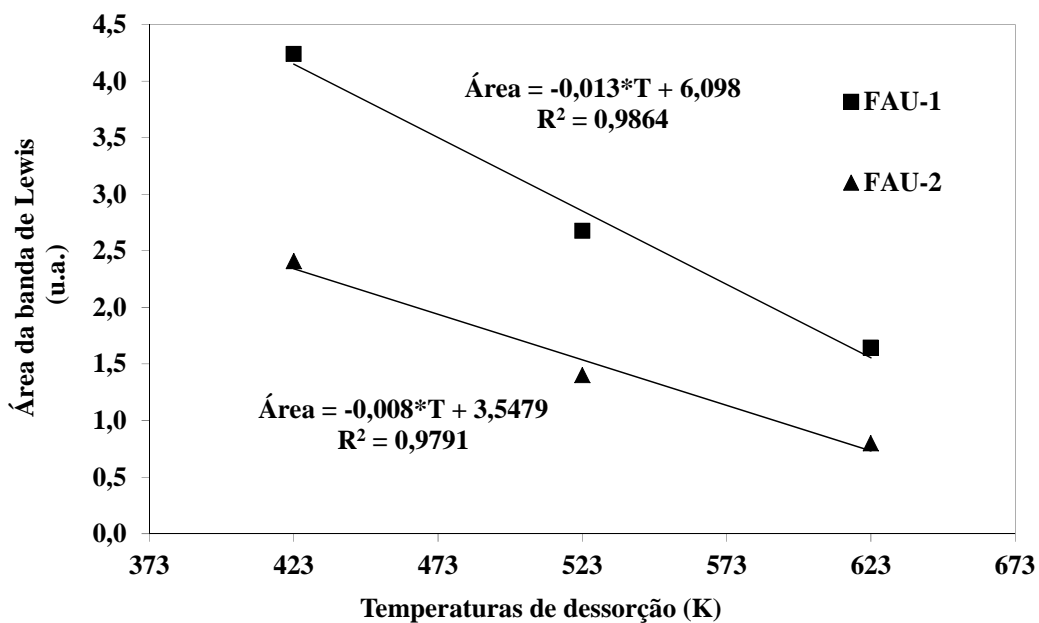


Figura 3. Espectros de IV de piridina após dessorção a diferentes temperaturas para as amostras (a) FAU-1 e (b) FAU-2.



(a)



(b)

Figura 4. Quantidade de sítios ácidos nas zeólitas FAU em função da temperatura de dessorção de piridina: (a) Brønsted e (b) Lewis.

Quanto maior o grau de desaluminação da zeólita, menor a quantidade de sítios ácidos, porém estes apresentariam maior força ácida, comportamento verificado para a zeólita FAU-2. Adicionalmente, o processo de desaluminação seria responsável pela elevação da quantidade de sítios fracos de Lewis (alumina fora da rede). Entretanto, a menor quantidade

destes sítios na FAU-2 pode estar associada ao processo de polimerização da alumina fora da rede durante a desaluminação, o que corrobora o verificado na análise de OH estrutural desta zeólita.

2.1.2.2. DESSORÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA DE AMÔNIA

Na Figura 5 são apresentadas as curvas de sinal de amônia (m/e=15) em função da temperatura de dessorção para os suportes zeolíticos calcinados a 573 K, segundo procedimento relatado no Capítulo III.

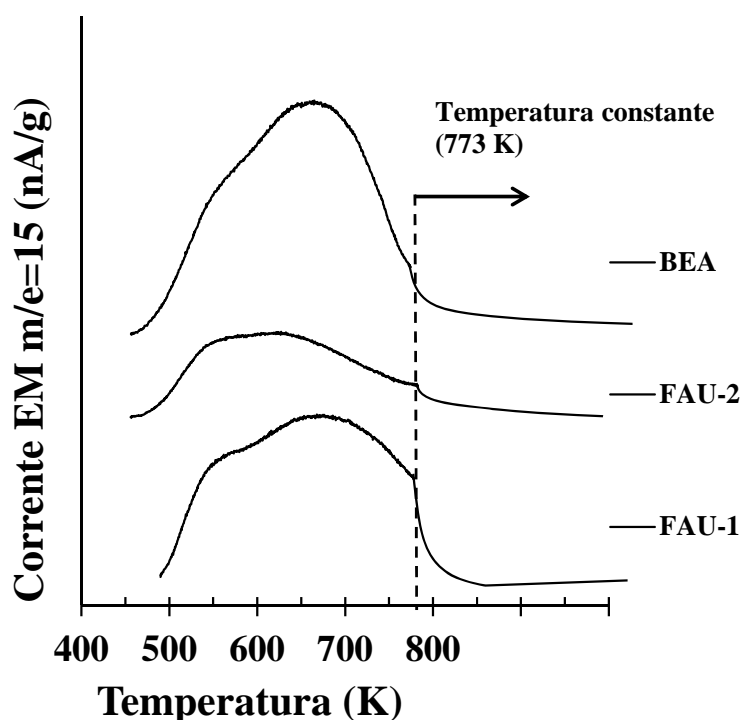


Figura 5. DTP de amônia dos suportes zeolíticos empregados.

Ao contrário da técnica de espectroscopia da região do IV de piridina adsorvida, na qual é possível discriminar entre os sítios ácidos de Lewis e Brønsted, a molécula de amônia, por ser uma base forte, se adsorve tanto em sítios ácidos fracos quanto fortes, não permitindo analisar a natureza dos sítios através da análise de DTP. Entretanto, é

possível inferir sobre a força ácida quantificando-se a concentração de amônia dessorvida em função da faixa de temperatura de dessorção. Neste sentido, na Tabela 2 foram resumidas as concentrações de sítios ácidos fracos, dessorvidos entre 450-600 K, e fortes, acima de 600 K. Conforme pode ser observado nesta tabela, para os suportes zeolíticos, a acidez total cresce na ordem FAU-2 < FAU-1 ~ BEA.

A seqüência de acidez total entre as faujasitas corroborou aquela determinada por espectroscopia na região do IV de piridina, onde o processo de desaluminização foi responsável pela diminuição da concentração total de sítios ácidos. Entretanto, os resultados de DTP de amônia não corroboraram os de IV de piridina em relação à força ácida, uma vez que, a partir da primeira técnica, a zeólita FAU-2 não apresentou maior concentração relativa de sítios mais fortes (dessorvidos em maior temperatura) que a FAU-1.

Embora a técnica de DTP de NH₃ não permita obter informação sobre a proporção entre os sítios ácidos de Lewis e Brønsted, cabe destacar que as zeólitas FAU-1 e BEA apresentaram a mesma concentração total e distribuição de força ácida. Nesse sentido, com algumas ressalvas, na hidroconversão de decalina sobre catalisadores de Pt suportada em ambas zeólitas são esperados desempenhos associados à diferença entre as suas conformações estruturais.

Tabela 2. Acidez dos suportes zeolíticos e catalisador Pt(51,2 μmol/g)/BEA.

Amostra	Acidez (μmol NH ₃ /g)		
	Total	450-600 K	600-773 K
BEA*	2414	648	1766
Pt(51,2 μmol/g)/BEA**	1944	399	1545
FAU-2*	1126	399	727
FAU-1*	2453	655	1798

* Calcinado a 573 K, segundo procedimento relatado no Capítulo III.

** Calcinado a 573 K e reduzido a 713 K, segundo procedimento relatado no Capítulo III.

2.1.3. REDUTIBILIDADE DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS

Nas Figuras 6 (a) e (b) são apresentados os gráficos de RTP dos suportes ácidos e de seus precursores monometálicos de Pt calcinados a 573 K, respectivamente.

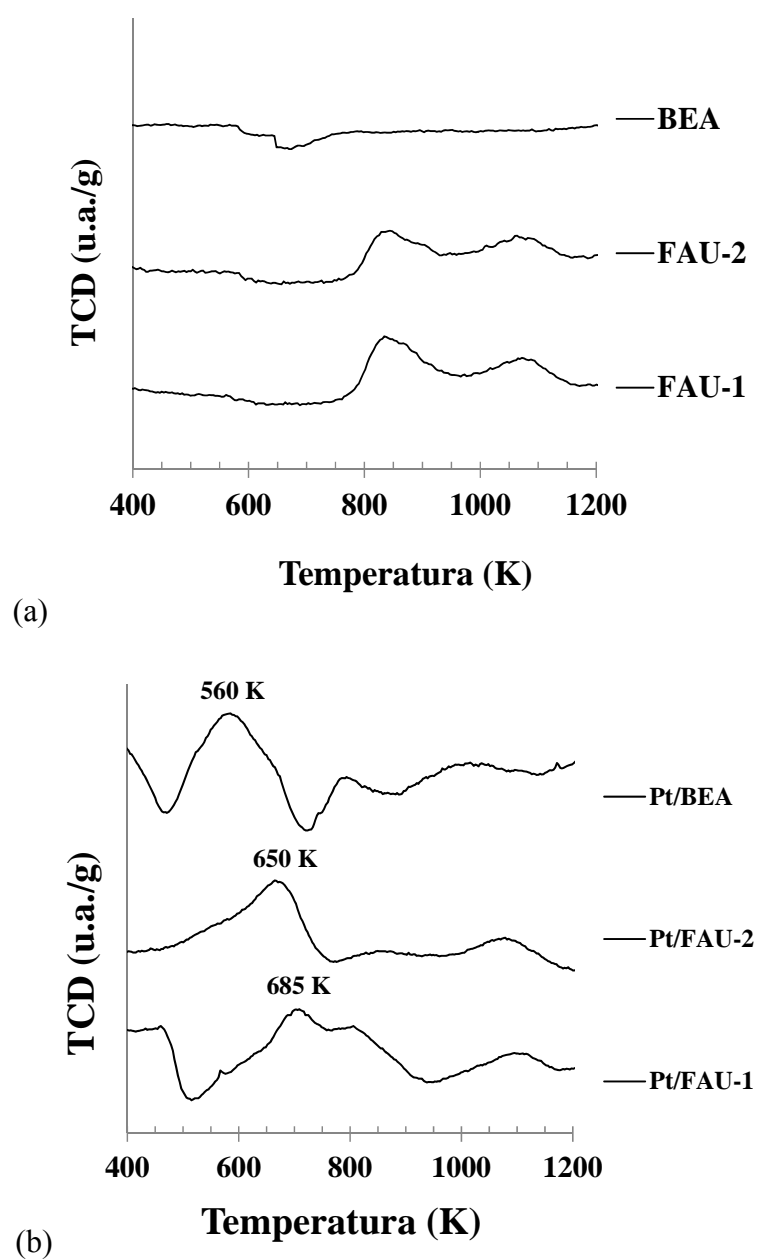


Figura 6. RTP dos suportes zeolíticos (a) e seus precursores monometálicos de Pt (b), todos calcinados a 573 K.

Ambos os suportes faujasíticos exibiram picos de consumo de H₂ em temperaturas superiores a 800 K. Como estes materiais não possuem metais dispersos, além do fato de que, segundo diversos trabalhos^[1, 6, 7], nenhum dos sistemas bifuncionais sintetizados deveriam apresentar picos em faixa de temperatura tão elevada dada a boa redutibilidade da Pt, este comportamento pode estar associado ao processo de desidroxilação das zeólitas, ou seja, conversão de OH⁻ da zeólita em água, e/ou ruptura da estrutura zeolítica. Assim sendo, para os sistemas Pt/FAU, os picos nesta região foram desconsiderados.

Na Tabela 3 foram resumidas as temperaturas do último pico de redução dos cátions Pt²⁺ presentes em cada um dos sistemas catalíticos, o que dá uma idéia aproximada, já que a análise é dinâmica, da temperatura necessária para a redução completa dos mesmos. Conforme pode ser observado, os catalisadores Pt/FAU apresentaram temperatura deste pico de redução dentro da faixa encontrada na literatura. Já o catalisador suportado em zeólita BEA apresenta maior redutibilidade. Todos os catalisadores apresentam pico de redução do Pt²⁺ em temperatura inferior à utilizada na metodologia de ativação dos mesmos (redução a 713 K).

Tabela 3. Temperatura (em K) do último pico de consumo de H₂ no RTP de catalisadores Pt/zeólita

Sistema	Este trabalho	Literatura
Pt/FAU	650, 685	573 – 773 ^[4, 6]
Pt/BEA	560	673 ^[8]

2.1.4. QUIMISSORÇÃO DE H₂

Dispersão metálica para os catalisadores monometálicos de Pt suportada nas zeólitas FAU-1, FAU-2 e BEA é apresentada na Tabela 4. Estes catalisadores foram previamente calcinados e reduzidos segundo procedimento otimizado e apresentado no Capítulo IV. O catalisador Pt/BEA apresentou elevada dispersão (80 %), indicando que as metodologias de preparação e ativação (calcinação e redução) empregadas foram adequadas. Os catalisadores suportados em zeólita FAU apresentaram dispersões similares entre si, porém, inferiores à do catalisador Pt/BEA (~50 %). Embora medidas por técnicas diferentes, a quimissorção de H₂ pelo método volumétrico e por pulsos resultam em valores de dispersão próximos (diferenças inferiores a 10 %).

Tabela 4. Dispersão metálica (D) dos catalisadores de Pt suportada nas zeólitas FAU-1, FAU-2 e BEA.

Amostra	D (%)
Pt(51,3 μmol/g)/FAU-1*	50,0
Pt(50,2 μmol/g)/FAU-2*	49,0
Pt(51,2 μmol/g)/BEA**	79,5

* Medido por quimissorção de H₂ volumétrica / ** Medido por quimissorção de H₂ por pulsos

2.2. HIDROCONVERSÃO DE DECALINA

A influência da temperatura e da velocidade espacial na conversão de decalina para os catalisadores monometálicos de Pt (50,8 ± 0,6 μmol/g) suportada nas zeólitas FAU-1, FAU-2 e BEA é apresentada nas Figuras 7 e 8, respectivamente.

Conforme esperado, para um dado catalisador, a conversão cresce com a severidade operacional (maior temperatura e/ou menor velocidade espacial).

Para uma condição operacional fixa, a atividade catalítica decresce na seguinte ordem dos suportes: BEA > FAU-1 > FAU-2.

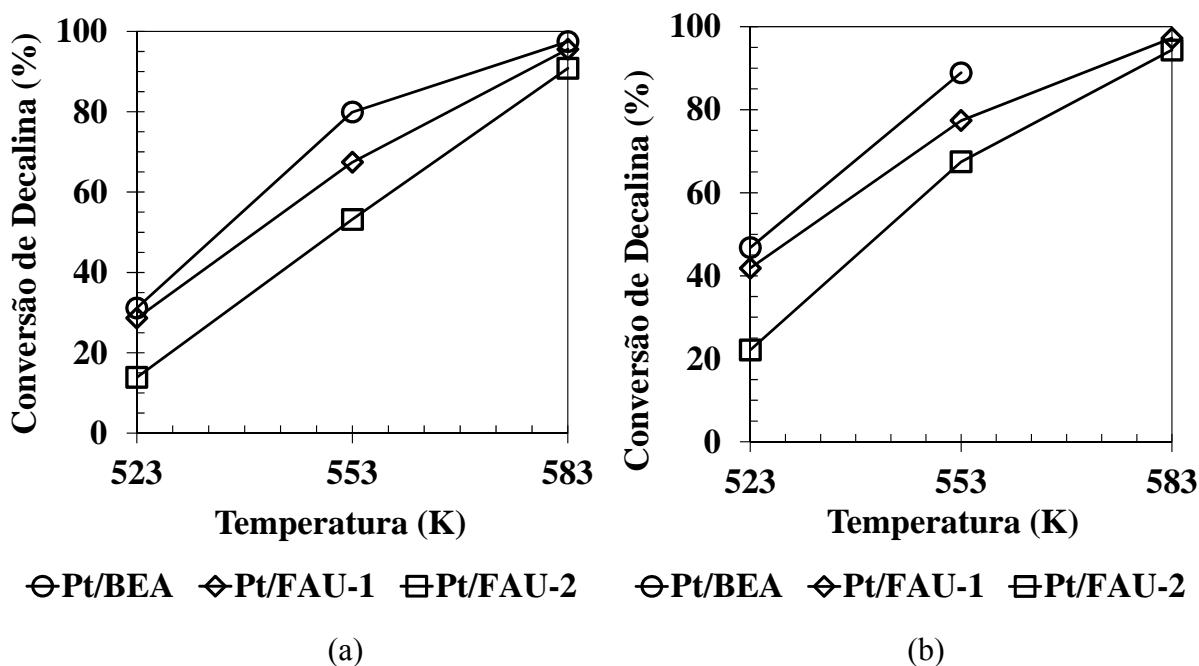


Figura 7. Conversão de decalina em função da temperatura a 5,0 MPa, H₂/decalina = 260 (mol/mol), 17 h de reação e em dois níveis de velocidade espacial, (F/W)_{decalina}, (a) 3,8 h⁻¹ e (b) 1,8 h⁻¹.

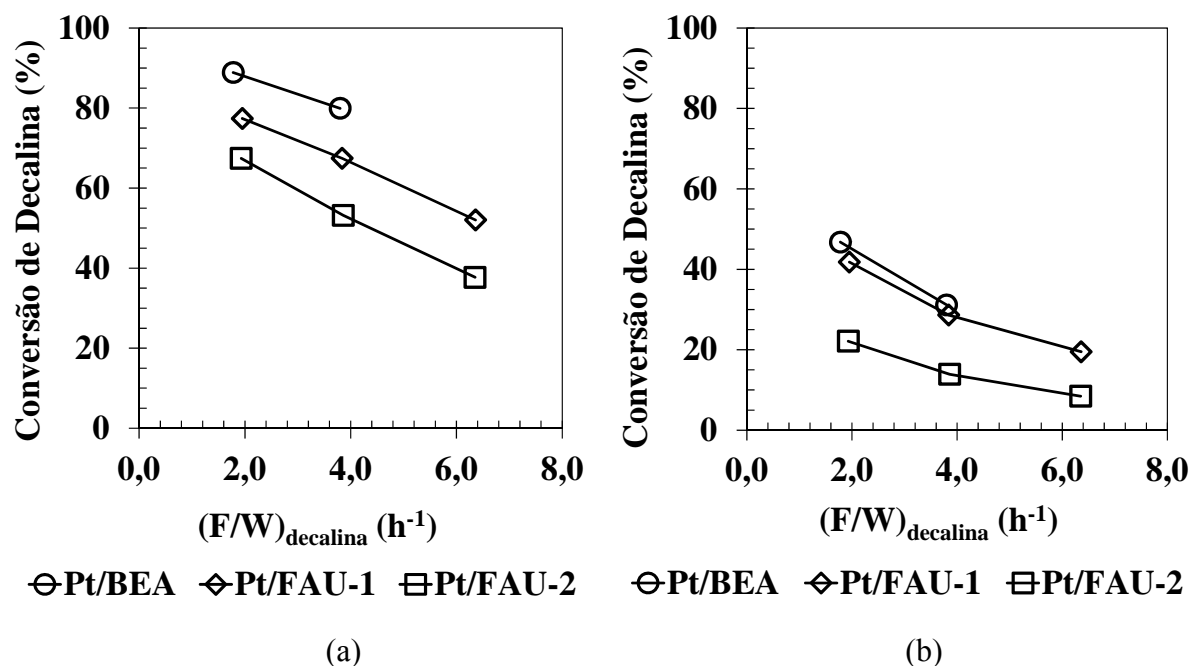


Figura 8. Conversão de decalina em função da velocidade espacial a 5,0 MPa, $\text{H}_2/\text{decalina} = 260$ (mol/mol), 17 h de reação e em dois níveis de temperatura, (a) 553 K e (b) 523 K.

Na Figura 9 são mostrados os rendimentos em produtos de contração (CC), abertura de ciclo (AC) e craqueados (CR) em função da conversão de decalina para os catalisadores de Pt suportada em FAU-1, FAU-2 e BEA. Similarmente ao verificado no Capítulo V para os catalisadores metálicos suportados em BEA, na hidroconversão de decalina sobre catalisadores Pt/FAU, os produtos de contração de ciclo se apresentaram como primários, enquanto que os de abertura de ciclo e craqueados foram classificados como secundários.

O efeito dos suportes na distribuição dos produtos de reação se evidenciou na faixa de conversão de 20 a 90 %. Todos os catalisadores apresentaram máximo rendimento em produtos de abertura de ciclo na conversão de decalina em torno de 90 %.

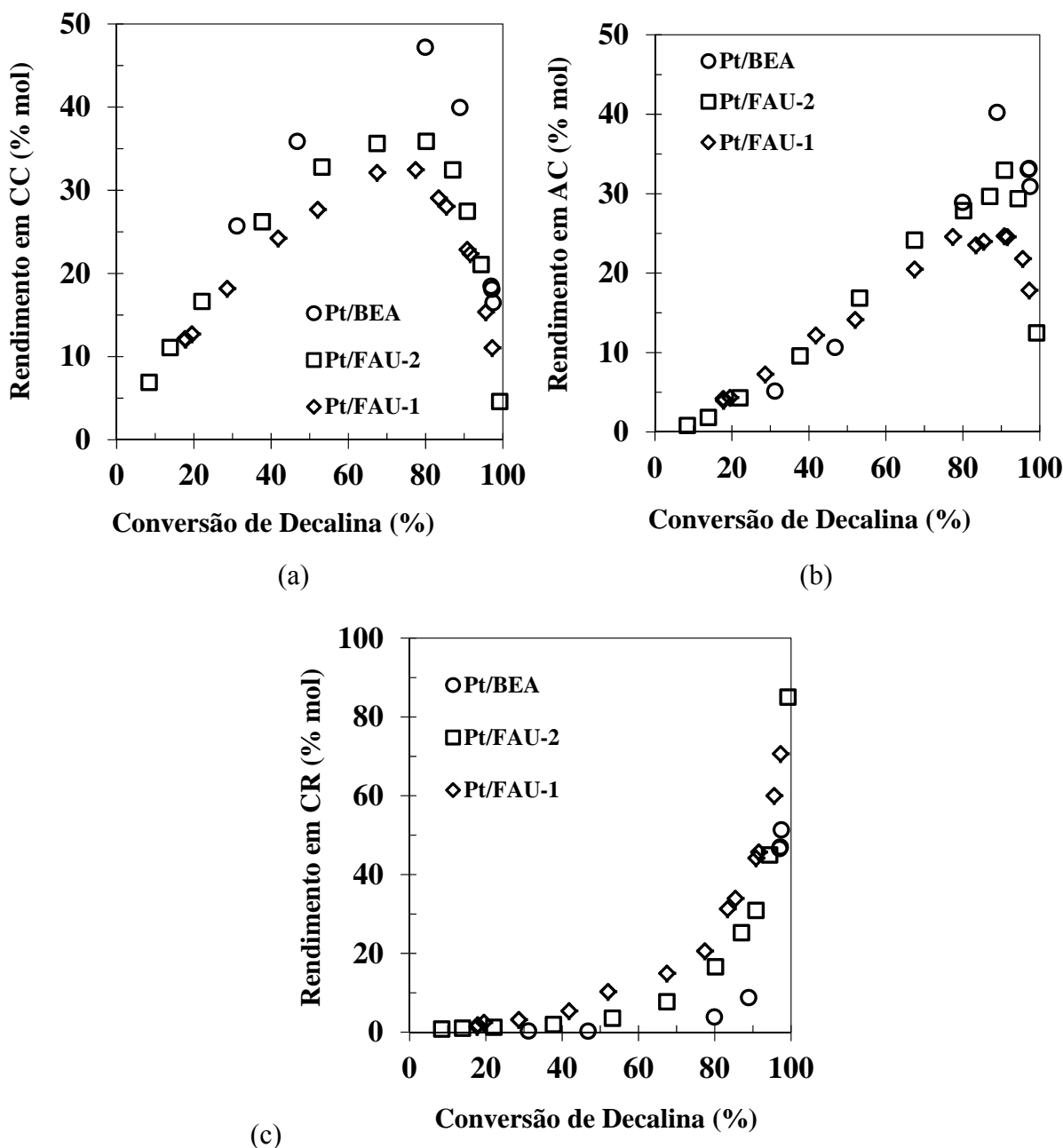


Figura 9. Distribuição de produtos em função da conversão de decalina sobre catalisadores de Pt suportada em FAU-1, FAU-2 e BEA. (a) Contração de ciclo (CC), (b) Abertura de ciclo (AC) e (c) Craqueados (CR). Condições operacionais empregadas: 5,0 MPa, 503 – 583 K, 1,8 – 6,4 h⁻¹, H₂/decalina = 260 (mol/mol) e tempo de reação de 17 h.

Em relação à análise do efeito dos suportes na atividade e distribuição de produtos da hidroconversão de decalina, duas abordagens podem ser consideradas: (a) diferenças nas características ácidas das zeólitas FAU-1 e FAU-2, ambas com mesma estrutura conformacional, e, (b) diferenças estruturais (tipo de suporte) e de dispersão metálica entre os catalisadores Pt/BEA e Pt/FAU-1, ambos apresentando similares acidez total e distribuição de força ácida.

2.2.1. EFEITO DA ACIDEZ DO SUPORTE FAU NA ATIVIDADE E DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS

Comparando-se os catalisadores cujos suportes apresentaram a mesma estrutura conformacional e dispersão de Pt, Pt/FAU-1 e Pt/FAU-2, o aumento da acidez total foi responsável pela elevação da conversão de decalina. Este comportamento mais uma vez corrobora o mecanismo de ativação proposto no Capítulo V, no qual a atividade catalítica é regida predominantemente pela função ácida do suporte (transformação da decalina via desidrogenação protolítica).

Assim como na atividade catalítica, a distribuição dos produtos de hidroconversão de decalina também foi sensivelmente impactada pela acidez. O aumento da acidez total do suporte (FAU-1 > FAU-2) resultou em maior seletividade aos produtos de craqueamento, em detrimento dos produtos de contração e abertura de ciclo. Este resultado pode ser explicado pelo balanço entre os sítios ácidos e metálicos e seu impacto no mecanismo reacional, conforme discutido no Capítulo V. Por apresentar maior relação entre os sítios ácidos e metálicos, é esperado maior atividade de craqueamento para a reação sobre o catalisador Pt/FAU-1. Neste caso, à medida que os intermediários olefinicos resultantes das etapas de contração e abertura de ciclo sobre os sítios ácidos vão sendo formados, a maior proporção entre sítios ácidos e metálicos dificultaria a dessorção e hidrogenação dos mesmos, que acabariam sofrendo as reações consecutivas de craqueamento no sítio ácido.

2.2.2. EFEITO DA ESTRUTURA DO SUPORTE E DISPERSÃO METÁLICA EM CATALISADORES DE Pt SUPORTADA NAS ZEÓLITAS BEA E FAU-1 NA ATIVIDADE E DISTRIBUIÇÃO DE PRODUTOS

Para os catalisadores cujos suportes apresentaram similar distribuição de força ácida e acidez total, Pt/FAU-1 e Pt/BEA, a atividade de hidroconversão de decalina foi sensivelmente afetada pela estrutura conformacional e dispersão metálica.

Conforme discutido anteriormente, a variação da atividade hydrogenante, seja pela modificação da dispersão metálica a partir de diferentes condições de ativação do catalisador (Capítulo IV), pela elevação do balanço entre os sítios metálicos e ácidos (estudo do efeito do teor metálico em catalisadores de Pt ou Ir/BEA no Capítulo V) ou pelo emprego de diferentes tipos de metais (efeito da Pt, Rh ou Ir suportados em BEA na distribuição de produtos no Capítulo V), afeta sobremaneira a seletividade e distribuição de produtos. Conseqüentemente, a maior dispersão metálica apresentada pelo catalisador Pt/BEA também pode ter contribuído para o seu melhor desempenho quando comparado ao sistema Pt/FAU-1, tanto na maior atividade quanto no menor rendimento aos craqueados. A partir do mecanismo reacional proposto no Capítulo V, quanto maior a proximidade entre os sítios ácidos e metálicos, maior a taxa de dessorção e hidrogenação dos intermediários olefínicos, minimizando seu sobrecraqueamento caso permanecessem adsorvidos sobre os sítios ácidos.

Por outro lado, embora apresentem cavidades grandes (12 átomos de O no anel) e similar diâmetro de microporo (0,74 nm na FAU e 0,67 nm na BEA), as zeólitas FAU e BEA são caracterizadas por diferentes estruturas de canais (Figura 10). A zeólita BEA é resultado do crescimento alternado de duas estruturas planares distintas (polimorfos A e B), produzindo uma rede de canais tortuosos e tridimensionais com anéis de 12 membros. A zeólita FAU é descrita como apresentando um sistema tridimensional cúbico, resultado de uma combinação de anéis duplos de 6 membros (prisma hexagonal) e octaedros truncados (cavidade b ou sodalita) dispostos de forma tetraédrica. A maior conversão obtida com o catalisador Pt/BEA pode estar associada também à sua estrutura tridimensional, facilitando a acessibilidade das moléculas do reagente aos sítios ativos.

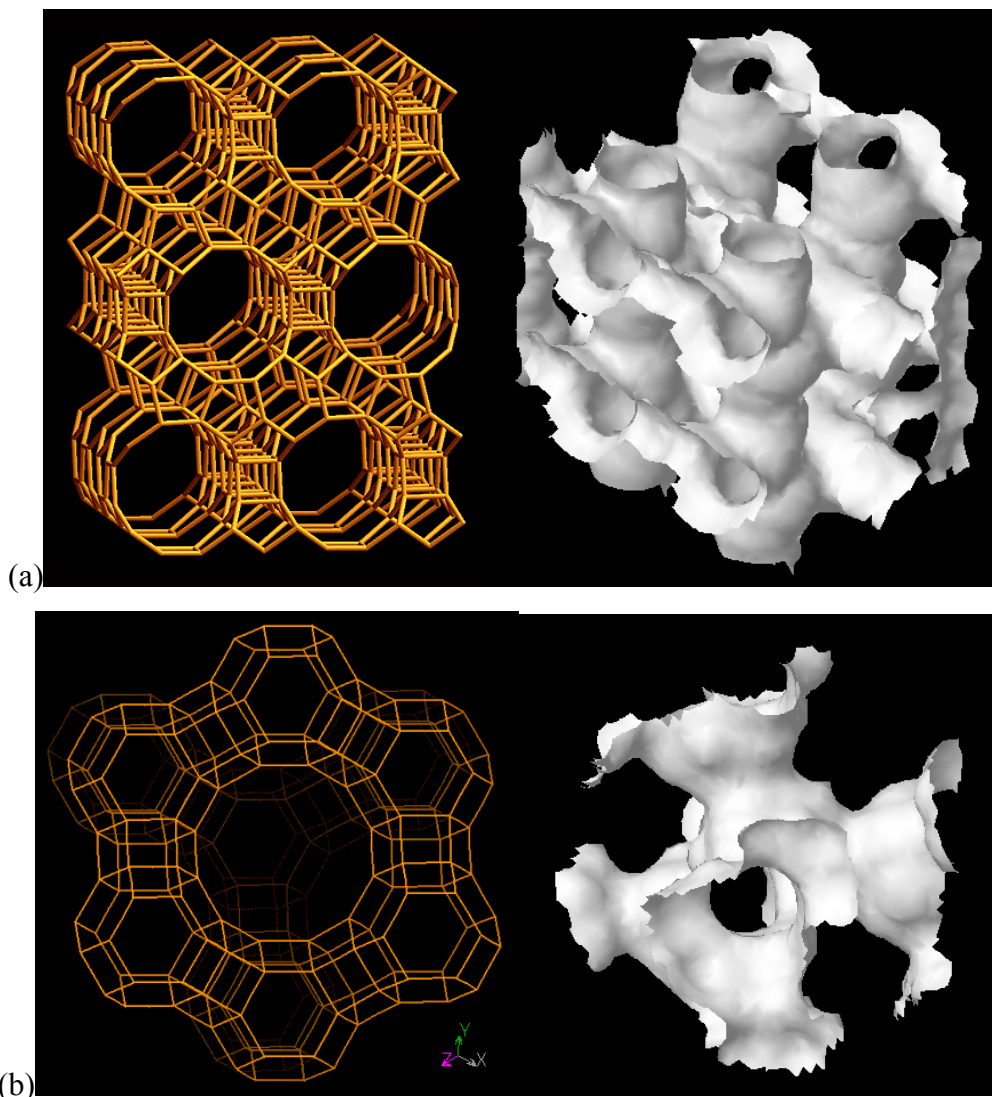


Figura 10. Estruturas típicas e morfologia dos sistemas de canais das zeólitas empregadas. (a) plano [100] da BEA e (b) plano [111] da FAU^[8].

Kumar e colaboradores^[9] avaliaram a hidroconversão de decalina em catalisadores de Ru (2 %p/p) suportado nas zeólitas FAU, BEA e MCM-41, em reator batelada, pressão de 2 a 6 MPa e temperatura de 573 a 653 K. Entretanto, neste estudo, a melhor atividade exibida pelo sistema Ru/BEA foi creditada apenas à sua acidez intermediária quando comparada aos demais suportes, embora exista a diferença intrínseca entre as estruturas conformacionais das mesmas. Nesse sentido, o presente trabalho se destaca por apresentar uma comparação sistemática apenas das diferenças entre as estruturas das zeólitas e sua dispersão metálica, bem como seus impactos no desempenho da hidroconversão de decalina.

Quando comparada com o catalisador suportado em FAU-1, o emprego da zeólita BEA foi responsável pelo aumento substancial do rendimento de produtos de contração (23 para 40 %mol) e abertura de ciclo (25 para 40 %mol), com consequente redução da produção de craqueados (44 para 9 % mol), mesmo em condição de elevada conversão de decalina (90 %). Desta forma, a estrutura da zeólita também é um dos parâmetros determinantes no desempenho catalítico da reação de hidroconversão de decalina. É bem provável que a menor seletividade a produtos de craqueamento, mesmo em condição de elevada conversão, se deva à facilidade das moléculas dos produtos de abertura e contração de ciclo em se difundirem através dos poros e sistemas de canais tridimensionais da zeólita BEA, evitando assim seu sobre craqueamento sobre os sítios ácidos da mesma.

A partir de experimentos de dessorção de n-decano em zeólitas FAU e BEA, Lima e colaboradores^[10] verificaram que a difusão deste alcano na BEA foi cerca de 10 vezes mais rápida que na FAU, o que foi associado ao pequeno tamanho de seu cristalito (14 nm, confirmado por microscopia eletrônica de alta resolução), quando comparado com a FAU (800 nm). Desta forma, por apresentarem similar distribuição de força e concentração de sítios ácidos, o melhor desempenho catalítico na isomerização do n-hexano do sistema Pt-Ni/BEA foi creditado à maior facilidade de difusão dos reagentes e produtos e elevada exposição dos sítios ativos (maior área específica).

A partir da hidroconversão de tetralina^[1] sobre catalisadores de Pt suportada em diferentes zeólitas, a formação de produtos de abertura de ciclo passou por um máximo cuja temperatura é função da acidez e estrutura das zeólitas. Neste estudo, a formação de produtos de elevado número de cetano é favorecida sobre zeólitas com abertura de canais com anéis de tamanho grandes (USY e BEA com cavidades de 12 membros), em especial para a zeólita BEA que apresenta estrutura tridimensional de canais, evidenciando, como em outros trabalhos, a importância da estrutura conformacional na hidroconversão de moléculas representativas da faixa do óleo diesel^[11].

3. CONCLUSÕES PARCIAIS

A partir de estudos de hidroconversão de decalina sobre catalisadores de Pt suportada em zeólitas FAU e BEA, em fase vapor e reator contínuo, concluiu-se que a acidez, estrutura conformacional e dispersão metálica são aspectos determinantes na atividade e seletividade.

O aumento da acidez total foi responsável pela maior atividade (conversão global) e seletividade a produtos de craqueamento. O primeiro efeito corrobora a proposição de mecanismo de transformação da decalina predominantemente pela etapa de desidrogenação protolítica nos sítios ácidos. A maior tendência à formação de produtos de craqueamento pode estar associada a menores taxas de dessorção e hidrogenação dos intermediários olefínicos formados nas etapas de contração e abertura de ciclo em condições onde a razão entre os sítios ácidos e metálicos é maior.

A estrutura tridimensional de canais da zeólita BEA e a maior dispersão do catalisador Pt/BEA podem explicar a maior atividade e reduzida seletividade a produtos de craqueamento, mesmo em condições de elevada conversão de decalina.

4. REFERÊNCIAS

- [1] M. A. Arribas, A. Martínez, G. Sastre, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142 (2002) 1015.
- [2] D. Kubička, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, M. Tiitta, V. Niemi, H. Karhu, T. Salmi, D. Y. Murzin, *J. Catal.* 227 (2004) 313.
- [3] US Patent No. 5,382,730 (1995) (Mobil)
- [4] M. H. Jordão, tese de D.Sc, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2001.
- [5] S. M. C. Menezes, Caracterização de Zeólitas por Ressonância Magnética Nuclear. Introdução a Peneiras Moleculares. In: 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, São Carlos, UFSCar, 1995, 418.
- [6] M. S. Tzou, B. K. Teo, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* 113 (1988) 220.
- [7] S. Qun, L. Landong, H. Chi, T. Hua, H. Zhengping, X. Z. Ping, *Appl. Catal. B: Environ.* 84 (2008) 734.
- [8] Base de dados de estruturas de zeólitas da IZA (International Zeolite Association). Disponível em <http://www.iza-structure.org/>. Acesso em 01 de Abril de 2011.
- [9] N. Kumar, D. Kubička, A. L. Garay, P. Mäki-Arvela, T. Heikillä, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Top Catal.* 52 (2009) 380.
- [10] P. M. Lima, T. Garetto, C. L. Cavalcante Jr., D. Cardoso, *Catal. Today* (2011), doi: 10.1016/j.cattod.2011.02.031.
- [11] A. Corma, V. González-Alfaro, A. V. Orchillés, *J. Catal.* 200 (2001) 34.

CAPÍTULO VII:
HIDROCONVERSÃO DE DECALINA EM
CATALISADORES MONO E BIMETÁLICOS
DE Pt OU Ir SUPORTADOS EM
ZEÓLITA BEA NA PRESENÇA DE H₂S

1. INTRODUÇÃO

A abordagem sobre o efeito da presença de enxofre na hidroconversão de compostos cíclicos sobre catalisadores bifuncionais metal-zeólita se restringe à utilização de moléculas-modelo com algum grau de aromaticidade, tais como tetralina e alquil-naftalenos.

Como a contração e abertura de ciclo são reações secundárias quando moléculas aromáticas são utilizadas como reagente, a análise da intolerância pode ser influenciada tanto pelo nível de conversão da etapa inicial de hidrogenação de aromáticos, quanto pela competição dos compostos aromáticos pelos sítios ácidos e metálicos.

Nesse sentido, o presente capítulo tem como objetivo analisar a influência do H₂S na atividade e distribuição de produtos da hidroconversão de decalina sobre catalisadores de Pt, Ir e Pt-Ir suportados na zeólita Beta. Estes sistemas foram selecionados em função do melhor desempenho na obtenção de produtos de abertura de ciclo, conforme discutido no Capítulo V.

2. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Todos os testes de hidroconversão de decalina apresentados neste capítulo foram avaliados em condição operacional favorável a um máximo rendimento de produtos de abertura de ciclo, conforme resultados apresentados no Capítulo V: 5,0 MPa, 553 K, $(F/W)_{\text{decalina}} = 1,8 \text{ h}^{-1}$ e razão molar H₂/decalina = 260.

Conforme apresentado no Capítulo III, a carga da reação foi dopada com determinada concentração de CS₂ de modo a resultar em mistura gasosa reacional com teores de H₂S de 50, 100 e 200 mmol.kmol⁻¹. Para isto, foi considerada uma conversão completa de CS₂ na condição operacional empregada.

Nas Figuras 1, 2 e 3 é apresentada a evolução da conversão e dos rendimentos dos produtos com o teor de H₂S para os catalisadores Pt(51,2 μmol/g)/BEA, Ir(51,2 μmol/g)/BEA e Pt₆₇Ir₃₃(50,4 μmol/g)/BEA, respectivamente. Conforme pode ser verificado, os perfis de conversão e distribuição de produtos são rapidamente estabelecidos após cada modificação conduzida no teor de H₂S da reação de hidroconversão de decalina.

Analisando-se inicialmente a conversão global de decalina, observa-se que a introdução de H₂S leva sistematicamente a um pequeno aumento na conversão do reagente, embora próximo ao erro experimental. As variações mais significativas foram observadas na distribuição de produtos, onde se constatou que a formação de produtos craqueados aumenta significativamente, em particular para os catalisadores contendo Ir, com o aumento do teor de H₂S no meio reacional, em detrimento da formação dos produtos de contração e abertura de ciclo. Conforme relatado por Arribas e colaboradores^[10], a adição de H₂S foi responsável pela desativação da reação de hidroconversão de tetralina em catalisadores de Ir (104 μmol/g)/FAU e Pt₅₀Ir₅₀(104 μmol/g)/FAU, o que foi atribuído à menor atividade hidrogenante e baixa tiotolerância do Ir quando comparado com o sistema monometálico de Pt. Foi sugerida uma redução na capacidade do catalisador em dessorver e hidrogenar os intermediários precursores de coque adsorvidos nos sítios ácidos, desativando assim a função ácida do suporte, e conseqüentemente, diminuindo a formação de produtos de abertura de ciclo. No presente trabalho, não se observou propriamente um decréscimo na atividade do catalisador, considerando-se a conversão da decalina, mas sim uma alteração na seletividade da reação.

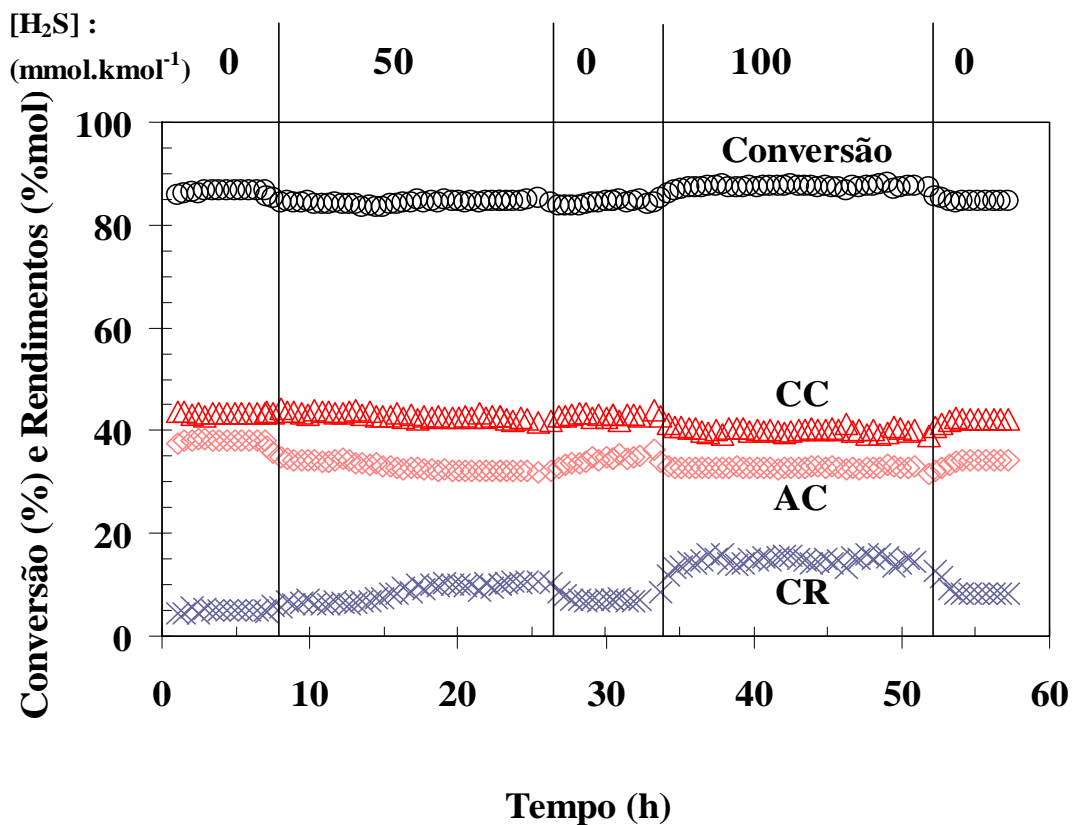


Figura 1. Evolução da conversão e rendimento dos produtos com o teor de H₂S na hidroconversão de decalina sobre catalisador Pt(51,2 μmol/g)/BEA.

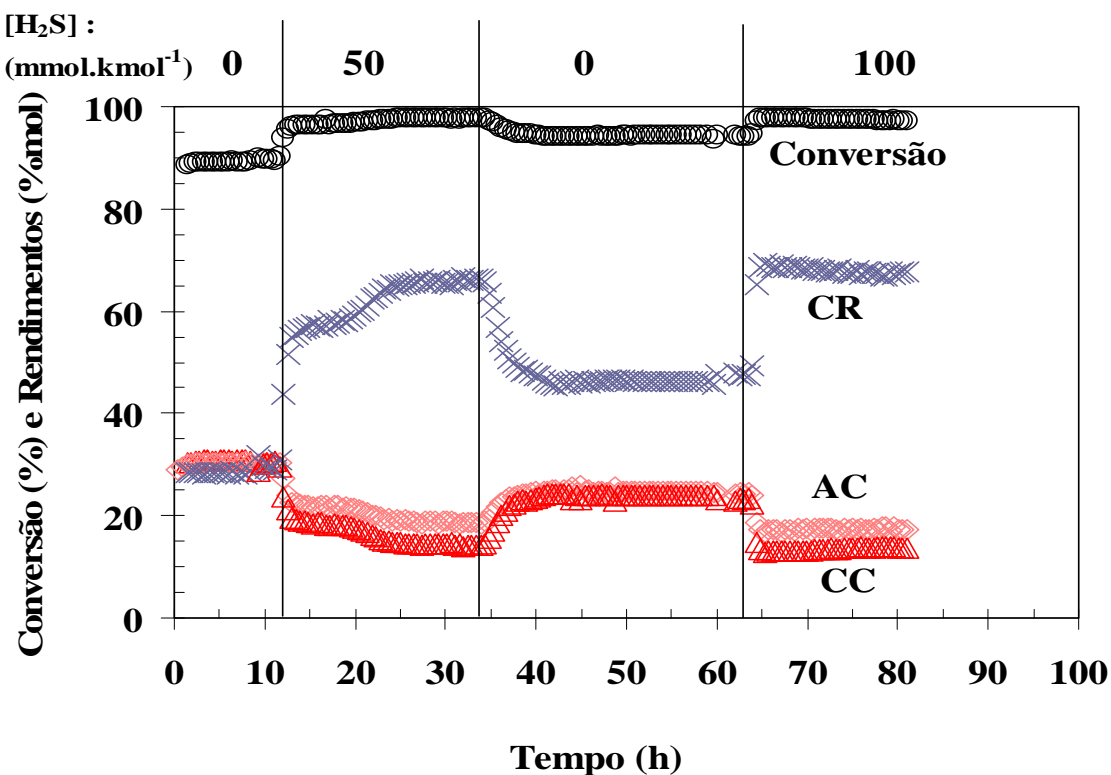


Figura 2. Evolução da conversão e rendimento dos produtos com o teor de H₂S na hidroconversão de decalina sobre catalisador Ir(51,2 μmol/g)/BEA.

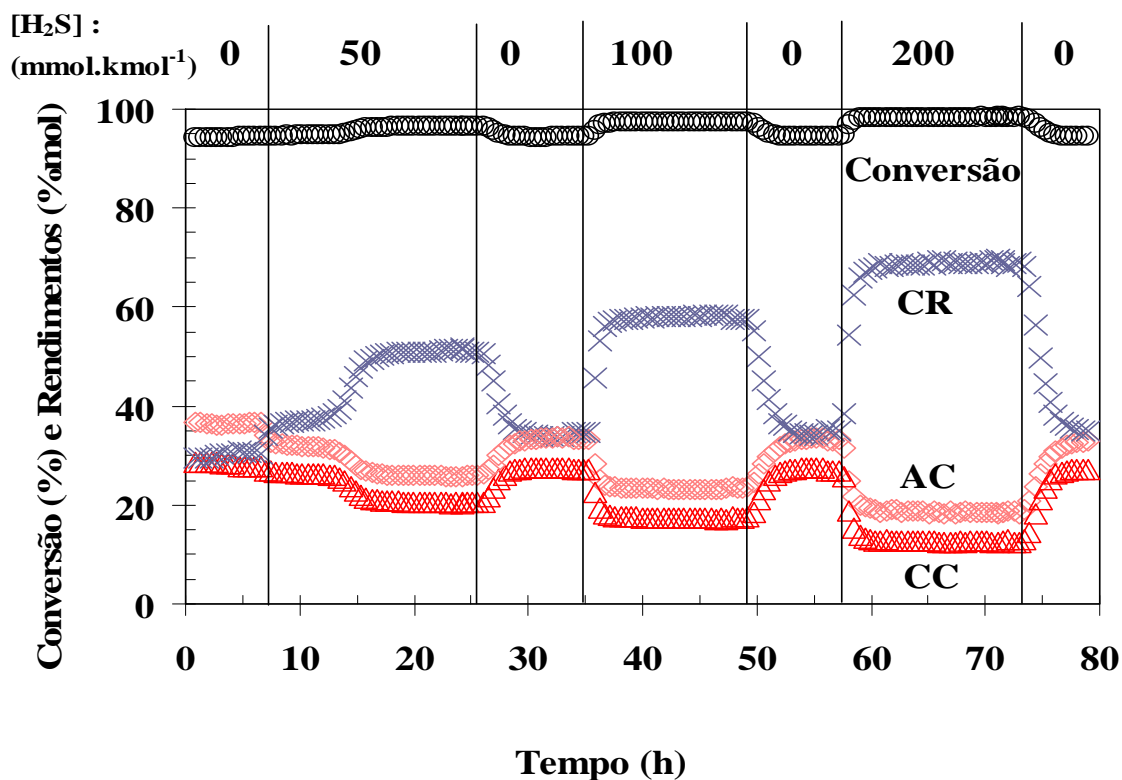


Figura 3. Evolução da conversão e rendimento dos produtos com o teor de H₂S na hidroconversão de decalina sobre catalisador Pt₆₇Ir₃₃(50,4 μmol/g)/BEA.

Na Figura 4 são mostradas as curvas de conversão e rendimentos dos produtos em função do teor de H₂S na hidroconversão de decalina. Conforme relatado anteriormente, não foram observadas reduções na atividade com o aumento do teor do contaminante até 100 mmol.kmol⁻¹ para os catalisadores monometálicos de Pt ou Ir/BEA, e até 200 mmol.kmol⁻¹ para o catalisador bimetálico. Por outro lado, verificaram-se alterações na distribuição dos produtos de reação, de forma que o decréscimo no rendimento dos produtos de contração e abertura de ciclo foi acompanhado de um aumento na produção de compostos de craqueamento.

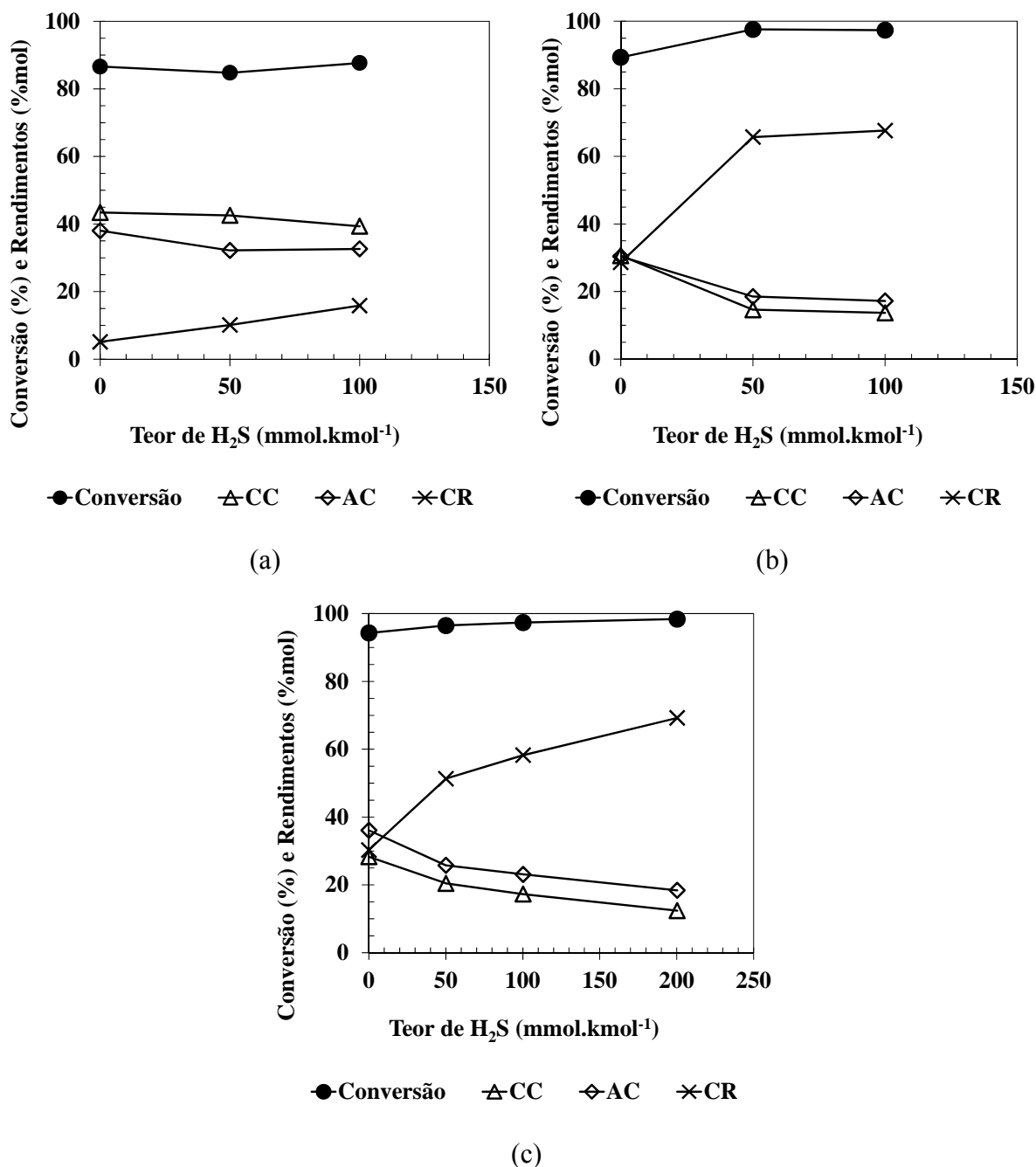
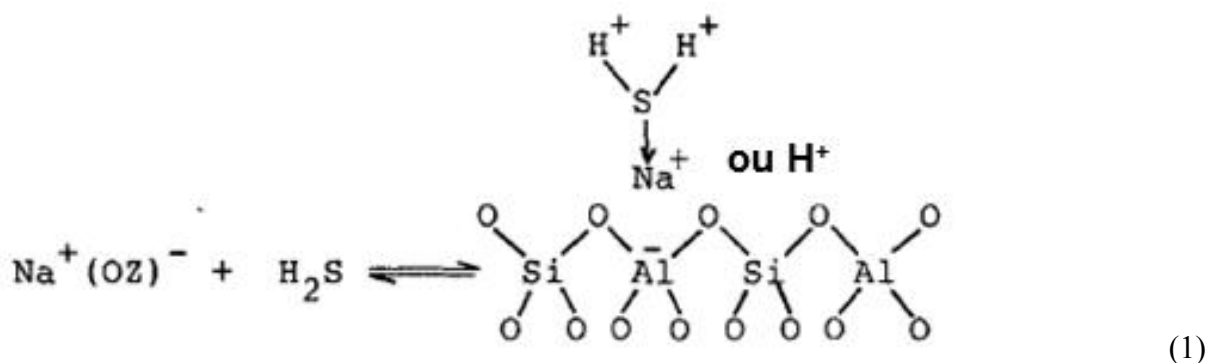


Figura 4. Conversão global e rendimentos de produtos da hidroconversão de decalina na presença de H₂S: (a) Pt/BEA (b) Ir/BEA e (c) Pt₆₇Ir₃₃/BEA. Condição operacional fixa: 5,0 MPa, 553 K, (F/W)_{decalina} = 1,8 h⁻¹ e razão molar H₂/decalina = 260.

O efeito do H₂S na atividade e rendimento da hidroconversão de decalina pode ser explicado pelo mecanismo reacional proposto e apresentado no Capítulo V. Como a etapa iniciadora seria regida preferencialmente pela função ácida da zeólita (por desidrogenação protolítica), enquanto houver atividade hydrogenante suficiente para dessorção e hidrogenação dos precursores de coque, a acidez, e, conseqüentemente, a atividade não seriam reduzidas.

Por outro lado, os catalisadores avaliados apresentaram pequeno aumento da conversão com o teor de H₂S. Sugioka e colaboradores^[11, 12] investigaram o efeito promotor do H₂S no craqueamento catalítico de n-hexano e n-butano a 773 K e isomerização do ciclopropano a 423 K em zeólitas sódicas (Na-X, Na-Y e Na-A). Segundo estes autores, o H₂S pode se adsorver reversivelmente sobre os íons de sódio e, desta forma, o átomo de hidrogênio do grupo SH poderia atuar como novo sítio ácido de Brønsted, conforme mostrado na equação (1). Este resultado foi comprovado a partir de ensaios de espectroscopia no infravermelho do H₂S adsorvido nestas zeólitas.

Este efeito também pode ocorrer via adsorção de H₂S no próton da zeólita. Desta forma, o aumento observado na conversão global pode ser associado à presença de traços de sódio na zeólita BEA ou à adsorção do H₂S nos centros ácidos da zeólita.



Onde (OZ) é a zeólita (Adaptado de Sugioka e colaboradores^[11, 12]).

A modificação na distribuição dos produtos de reação pode ser explicada pela supressão da atividade hydrogenante na presença de H₂S. Com o aumento do teor deste contaminante no meio reacional, menor a taxa de dessorção e hidrogenação dos intermediários olefínicos resultantes das etapas de contração e abertura de ciclo, estes sendo então sobrecriqueados nos sítios ácidos. Conforme pode ser observado nas Figuras 4 (a), (b) e (c), este efeito foi mais intenso nos catalisadores contendo Ir, evidenciando a sua menor atividade hydrogenante e tiotolerância quando comparado com a Pt. A menor tiotolerância do sistema contendo Ir pode ser também associada à tendência de adsorção do enxofre sobre as partículas deste metal em função de sua menor afinidade eletrônica^[13]. A partir da hidrogenação de naftaleno a 6,6 MPa e 573 K sobre catalisadores monometálicos de Pt e bimetálicos de Ir-Pt suportados em γ -Al₂O₃ ou TiO₂, Koussathana e colaboradores^[15]

relataram que o sistema bimetálico com razão mássica de Ir/Pt = 0,02 apresentou menor tolerância em relação ao monometálico de Pt na presença de 50 e 200 mg/kg de enxofre.

Mesmo em ausência de H₂S, os catalisadores contendo Ir apresentam um rendimento em produtos craqueados superior. Como comentado no Capítulo III, estes catalisadores possuem um teor de cloreto residual superior aos catalisadores de Pt, pois o precursor metálico foi introduzido na zeólita por impregnação, o que poderia acarretar algum aumento da acidez do catalisador. No entanto, a conversão global de decalina para os catalisadores Pt/BEA, Ir/BEA e PtIr/BEA foram muito similares, diferenciando somente na seletividade aos principais produtos de reação. Dessa forma, a influência do cloreto residual, se houver, não é significativa, e as diferenças na atividade de hidrogenação entre os dois metais devem ser preponderantes para explicar as seletividades obtidas. Ao se adicionar H₂S ao meio reacional, estas diferenças se acentuam, pois os catalisadores contendo Ir atingem rendimentos em produtos craqueados da ordem de 60-70 % enquanto o catalisador Pt/BEA atinge um máximo de 20% para um teor de H₂S de 100 mmol.kmol⁻¹. Isto seria uma indicação de que a atividade de hidrogenação do Ir seria mais fortemente afetada que a da Pt pela presença de enxofre no meio reacional.

Desta forma, o emprego de catalisador bimetálico de Pt-Ir/BEA, além de não resultar em melhoria do rendimento em produtos de abertura de ciclo (Capítulo V), também se mostrou mais propenso à formação de produtos de craqueamento em presença de H₂S quando comparado ao catalisador monometálico Pt/BEA.

O catalisador bimetálico, apesar do baixo teor de Ir, apresentou uma distribuição de produtos de craqueamento que se aproxima mais do comportamento do catalisador Ir/BEA do que do Pt/BEA. Embora não se disponham de dados de caracterização adequados da fase metálica, pode-se especular que aspectos como a distribuição da fase ativa na partícula da zeólita (p.ex., Ir localizado mais externamente) ou a morfologia de uma eventual partícula bimetálica (por exemplo, Ir depositado na superfície de partículas de Pt) estejam contribuindo para o comportamento do catalisador bimetálico, favorecendo uma maior exposição/acesso dos átomos de Ir ao reagente e contaminante, em detrimento da Pt.

A Figura 5 ilustra o efeito do H₂S na desativação da função metálica dos catalisadores bifuncionais pela adsorção de sulfetos superficiais nos sítios metálicos.

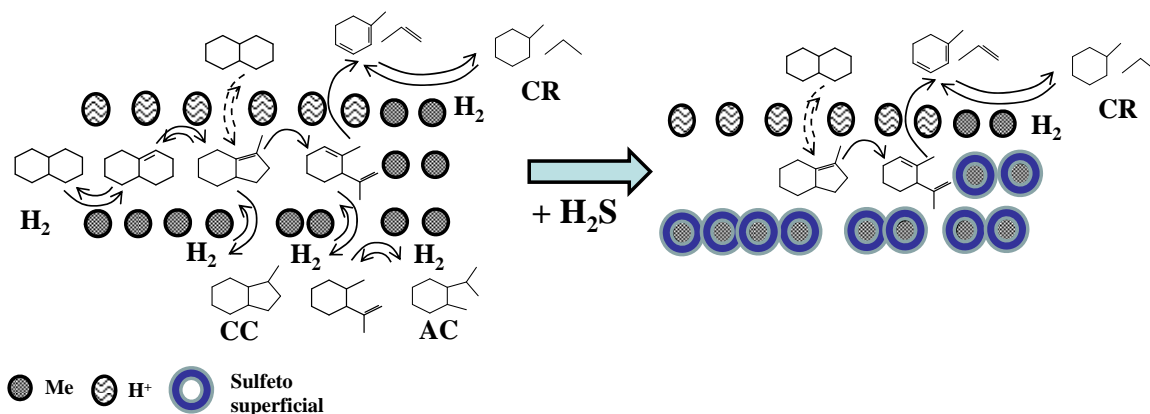


Figura 5. Desativação por H₂S da função hidrogenante em catalisadores bifuncionais para hidroconversão de decalina.

Finalmente, é importante salientar que o efeito de envenenamento por enxofre na hidroconversão da decalina é reversível para os catalisadores contendo Pt porém alguma perda irreversível foi notada para o catalisador Ir/BEA. A reversibilidade do envenenamento por enxofre em catalisadores à base de metal nobre está associada ao equilíbrio entre o átomo de enxofre ligado ao metal, formando um sulfeto superficial, e a concentração de H₂S no meio reacional, formado a partir da reação do sulfeto com hidrogênio. No presente caso, sugere-se que as condições operacionais empregadas não foram suficientes para remover totalmente o enxofre da superfície do Ir de forma a restaurar os sítios de hidrogenação originais. Alternativamente, para o catalisador Ir/BEA, pode-se pensar que a não reversibilidade poderia estar relacionada à formação de coque tendo em vista os elevados rendimentos em produtos de craqueamento e à menor atividade hidrogenante deste metal. No entanto, a conversão global de decalina não foi afetada durante os testes de forma que uma desativação por coqueamento é pouco provável.

3. CONCLUSÕES PARCIAIS

Foi possível realizar estudo inédito da influência do H₂S na atividade e distribuição de produtos da hidroconversão de decalina sobre catalisadores de Pt, Ir e Pt-Ir suportados na zeólita Beta.

O efeito do H₂S na atividade e rendimento da hidroconversão de decalina corrobora o mecanismo reacional proposto no Capítulo V. Considerando-se que a ativação da molécula de decalina ocorre, preferencialmente, nos sítios ácidos do suporte, a adição de H₂S no meio reacional contribuiu para a redução da atividade hidrogenante/desidrogenante do metal, pouco afetando a conversão global do reagente. Ao contrário, levou a um discreto aumento da atividade, que pode estar associado à formação de sítios ácidos adicionais devido à dissociação do H₂S na zeólita. Dessa forma, o principal efeito da presença de H₂S está em modificar o balanço entre as atividades hidrogenante e ácida, alterando assim a reatividade dos intermediários reacionais formados e favorecendo as reações de craqueamento. Este efeito é mais pronunciado para os catalisadores contendo Ir do que para o catalisador Pt/BEA.

O emprego de metal com características hidrogenolizantes (Ir) no catalisador bimetálico de Pt-Ir/BEA, além de não resultar em melhoria do rendimento em produtos de abertura de ciclo, também não se mostrou mais tiotolerante quando comparado com o sistema monometálico de Pt.

O catalisador monometálico de Pt/BEA apresentou maiores tiotolerância (menor seletividade a craqueados na presença de H₂S) e recuperação da distribuição dos produtos após remoção de H₂S, seguido pelo bimetálico Pt-Ir/BEA e monometálico de Ir/BEA.

4. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] J. L. Rousset, L. Stievano, F. J. Cadete Santos Aires, C. Geantet, A. J. Renouprez, M. Pellarin, *J. Catal.* 202 (2001) 163.
- [2] H. Yasuda, Y. Yoshimura, *Catal. Lett.* 46 (1997) 43.
- [3] H. Yasuda, T. Sato, Y. Yashimura, *Catal. Today* 50 (1999) 63.
- [4] E. Rodríguez-Castellón, J. Mérida-Robles, L. Díaz, P. Maireles-Torres, D.J. Jones, J. Rozière, A. Jimenez-López, *Appl. Catal. A* 260 (2004) 9.
- [5] C. C. C. Augusto, J. L. Zotin, A. C. Faro Jr, *Catal. Lett.* 75 (2002) 37.
- [6] C. M. M. Guedes, C. C. C. Augusto, J. L. Zotin, A. C. Faro Jr., Efeito da Temperatura de Redução de Catalisadores de Pt e Pt-Pd Suportados em Zeólita Y sobre sua Tolerância a Enxofre na Hidrogenação da Tetralina. In: 12º Congresso Brasileiro de Catálise, Anais, 376, 2003, Angra dos Reis.
- [7] S. Albertazzi, R. Ganzerla, C. Gobbi, M. Lenarda, M. Mandreoli, E. Salatelli, P. Savini, L. Storaro, A. Vaccari, *J. Mol. Catal. A* 200 (2003) 261.
- [8] C. Petitto, G. Giordano, F. Fajula, C. Moreau, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 142 (2002) 581.
- [9] C. Petitto, G. Giordano, F. Fajula, C. Moreau, *Catal. Commun.* 3 (2002) 15.
- [10] M. A. Arribas, P. Concepción, A. Martínez, *App. Catal. A* 267 (2004) 111.
- [11] M. Sugioka, T. Nakayama, Y. Uemichi, T. Kanazuka, *React. Kinet. Catal. Lett.* 41 (1990) 345.
- [12] M. Sugioka, M. Amisawa, K. Sato, H. Abe, "New Aspects of Spillover Effect in Catalysis" (T. Inui, K. Fujimoto, T. Uchijima, M. Masai, eds.), Elsevier, Amsterdam, 1993, p. 365.

[13] J. Barbier, E. Lamy-Pitara, P. Marecot, J.P. Boitiaux, J. Cosyns, F. Verna, *Adv. Catal.* 37 (1990) 279.

[14] R. A. Dalla Betta, M. Boudart, P. Gallezot, R. S. Weber, *J. Catal.* 69 (1981), 514.

[15] M. Koussathana, D. Vamvouka, H. Economou, X. Verykios, *Appl. Catal.* 77 (1991) 283.

**CAPÍTULO VIII:
CONCLUSÕES GERAIS E
SUGESTÕES**

1. CONCLUSÕES GERAIS

O presente trabalho teve por objetivo analisar, de forma sistemática, a contribuição das fases hidrogenante e ácida para a hidroconversão da decalina visando à maximização da abertura de ciclo naftênico desta molécula. Dentro deste contexto, foram analisados os efeitos das condições de ativação (calcinação e redução), do tipo de zeólita (Beta, BEA, ou Faujasita, FAU), do teor e do tipo de metal (Pt, Rh ou Ir). Adicionalmente, foi analisado o efeito de sistemas bimetálicos Pt-Ir e Pt-Rh suportados em BEA, bem como a influência da inibição por H₂S no desempenho (atividade e distribuição de produtos) de catalisadores bifuncionais metal nobre/zeólita.

As condições de ativação (temperaturas de calcinação e redução) dos precursores dos catalisadores metal/zeólita têm influência significativa sobre a melhoria da atividade e seletividade para a reação de abertura de ciclo da decalina. Este desempenho é compatível com uma distribuição mais homogênea de partículas metálicas no suporte e, portanto, maior dispersão da fase metálica, conforme indicaram resultados de quimissorção de CO e H₂, bem como distribuição de tamanho de partículas por microscopia eletrônica de transmissão.

A hidroconversão da decalina sobre catalisadores metal nobre/zeólita, conforme informações disponíveis na literatura, segue um esquema reacional típico de catálise bifuncional, onde várias etapas estão envolvidas: contração, abertura do ciclo naftênico e desalquilação/craqueamento com formação de produtos de menor massa molecular. A multiplicidade de isômeros possíveis levou à necessidade de se agrupar os produtos formados em diferentes classes de forma a permitir a análise da evolução e da seletividade das reações. A análise da distribuição de produtos em uma ampla faixa de valores de conversão de decalina indicou claramente que os produtos de contração de ciclo naftênico constituem os produtos primários da reação ao passo que a formação de produtos de abertura de ciclo e de craqueamento apresentaram um comportamento de produtos secundários, com a seletividade tendendo a zero para baixas conversões de decalina. Além disso, verifica-se um ponto de máximo na formação de produtos de contração e de abertura de ciclo para altas conversões de decalina indicando que são, assim, produtos intermediários num esquema reacional de etapas em série. Destaca-se que, para os sistemas catalíticos estudados e condições operacionais empregadas, rendimentos de produtos de abertura de ciclo de até 45 %mol e craqueamento inferior a 15 %mol foram obtidos para conversões de decalina tão elevadas quanto 90 %.

Catalisadores do tipo metal nobre/zeólita BEA apresentaram conversões globais de decalina similares, independente do tipo de metal e do seu teor (6 a 202 $\mu\text{mol/g}$ e 6 a 102 $\mu\text{mol/g}$ para Pt e Ir, respectivamente). No entanto, ao se elevar o teor de metais, aumenta-se a estabilidade do catalisador (retenção da atividade inicial) e diminui-se a formação de produtos de craqueamento. Estes resultados levaram à proposição de que a ativação inicial da decalina se dá predominantemente pela protonação da molécula diretamente nos sítios ácidos da zeólita, sem a necessidade de formação de uma olefina nos sítios metálicos, como esperado num mecanismo bifuncional clássico. Propõe-se que a decalina é protonada através de um mecanismo de desidrogenação protolítica, formando um carbocátion que pode, então, sofrer reações de contração, abertura do ciclo naftênico e craqueamento. O aumento do teor de metal, por outro lado, influi no balanço entre as funções hydrogenantes e ácidas de tal forma que os intermediários olefinicos formados após as etapas de contração e abertura de ciclo são prontamente dessorvidos e hydrogenados, evitando-se assim o subsequente craqueamento nos sítios ácidos fortes. Este comportamento é corroborado quando se comparam os desempenhos de diferentes metais uma vez que os que possuem menor atividade de hydrogenação (Ir e Rh em relação à Pt) apresentaram maior formação de produtos de craqueamento.

Ao se utilizarem zeólitas tipo FAU com diferentes graus de desaluminização (variação do SAR de rede), tanto a conversão global de decalina quanto a formação de produtos de craqueamento aumentaram com a elevação da acidez (número de sítios ácidos) do suporte, em consonância com o mecanismo proposto acima. Ao se utilizar uma zeólita Beta com concentração de sítios ácidos totais similar a uma Faujasita, verificou-se que o catalisador Pt/Beta é mais ativo e proporciona um menor rendimento de produtos craqueados. Dessa forma, há evidências de uma influência da estrutura tridimensional da zeólita no desempenho desta reação, provavelmente facilitando, na zeólita Beta, a difusão de produtos intermediários de contração e abertura de ciclo, minimizando assim o craqueamento dos mesmos dentro dos canais da zeólita.

O estudo de catalisadores bimetálicos Pt-Ir ou Pt-Rh/BEA buscou avaliar possíveis interações da associação de um metal tipicamente hydrogenante (Pt) com outro possuindo também propriedades de hydrogenólise de ligações C-C. Em ambos os casos, mantendo-se constante o teor molar de metal total e variando-se a proporção entre os metais, não se observaram variações significativas da conversão global da decalina. No entanto, a seletividade a produtos de craqueamento aumenta com a diminuição do teor de Pt no catalisador. Considerando-se, com base na literatura, que este metal possui maior atividade de

hidrogenação que Ir ou Rh, aparentemente não ocorre uma interação positiva entre os dois metais. Ademais, a atividade de hidrogenólise, se presente nos catalisadores contendo Rh ou Ir, não é determinante para a conversão da decalina.

A presença de sulfeto de hidrogênio no meio reacional pode afetar drasticamente o desempenho destes catalisadores tendo em vista a elevada sensibilidade dos metais nobres em geral ao envenenamento por compostos sulfurados. A introdução de até 200 mmol.kmol⁻¹ de H₂S no meio reacional não modificou ou elevou discretamente a conversão global de decalina. No entanto, causou um profundo aumento do rendimento em produtos de craqueamento em detrimento da formação de produtos de contração e abertura de ciclo. É conhecido que o H₂S pode se adsorver dissociativamente em zeólitas gerando novos sítios ácidos. Esta seria uma possível explicação para o ligeiro aumento de atividade global de conversão da decalina observado em alguns casos. Por outro lado, o efeito na seletividade aos produtos de craqueamento pode ser associado à supressão da capacidade hidrogenante com o teor crescente de H₂S, de tal forma que a hidrogenação das olefinas formadas durante as etapas de contração e abertura de ciclo é inibida, levando-as a se readsorverem no sítio ácido com o conseqüente craqueamento. Cabe salientar que, para catalisadores Pt ou Pt-Ir/BEA, foi observada uma completa reversibilidade do desempenho do catalisador ao se remover o H₂S do meio reacional, inclusive restabelecendo completamente o perfil de distribuição de produtos original. Já para o catalisador contendo Ir, não se recupera totalmente a seletividade do catalisador e um maior rendimento em produtos de craqueamento foi observado.

O presente estudo permitiu colocar em evidência algumas peculiaridades da hidroconversão da decalina sobre catalisadores do tipo metal nobre/zeólita. Apesar de se tratar de uma molécula saturada, seu caráter naftênico e, provavelmente, a presença de um carbono terciário na sua estrutura facilitam a ativação da molécula diretamente sobre os sítios ácidos da zeólita, mesmo em temperatura relativamente moderadas. Dessa forma, não necessita a formação de um olefina num sítio metálico para posterior protonação, como num mecanismo bifuncional clássico de hidroisomerização e hidrocrackeamento de n-parafinas. A componente de hidrogenação do catalisador influencia, no entanto, a seletividade da reação, controlando o processo de dessorção/adsorção das olefinas intermediárias formadas. Quanto maior a atividade hidrogenante, menor a disponibilidade de carbocátions adsorvidos que podem ser convertidos a produtos de craqueamento. Esta proposição é consistente com os resultados obtidos ao se variar o tipo e o teor de metal, a acidez do suporte e pelo envenenamento dos sítios de hidrogenação dos catalisadores.

2. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir do emprego de análises como dispersão metálica, espectroscopia de IV com CO como molécula-sonda e microscopia eletrônica de transmissão, sugere-se caracterizar melhor a fase metálica dos sistemas mono e bimetálicos de Pt-Ir/BEA de modo a esclarecer o comportamento apresentado na hidroconversão de decalina na presença de H₂S, tendo como partida as especulações sugeridas no Capítulo VII.

É reconhecida na área de refino de petróleo a desativação da função ácida de catalisadores de craqueamento catalítico e hidrocraqueamento de frações residuais pela presença de compostos nitrogenados básicos em cargas nacionais. Embora poucos trabalhos abordem esta linha de pesquisa aplicada às reações de abertura de ciclo naftênico, sugere-se um estudo deste efeito sobre os catalisadores bifuncionais preparados em função da importância dos sítios ácidos na atividade, isomerização esquelética e craqueamento.

O presente trabalho abordou a hidroconversão de molécula cíclica em fase vapor, o que foi garantido pelo emprego de elevada relação molar entre hidrogênio e o substrato. Entretanto, em condições operacionais próximas da industrial, usualmente as reações de hidroconversão se processam em fase líquida e com menor disponibilidade de H₂ em relação ao substrato. Nesse sentido, sugere-se a realização de estudos de avaliação catalítica da hidroconversão de decalina em fase líquida.

Por fim, seria interessante avaliar o desempenho dos sistemas catalíticos preparados na hidroconversão de cargas industriais, como por exemplo, corrente de LCO previamente hidrogenada, aproximando-se assim da condição industrial de aplicação destes catalisadores no segundo estágio de tratamento de correntes na faixa de destilação do óleo diesel.

ANEXO I:
RESULTADOS DO PREPARO
DE CATALISADORES
BIFUNCIONAIS

A seguir serão apresentados os principais resultados referentes ao preparo dos catalisadores bifuncionais que foram avaliados pela reação-modelo de hidroconversão de decalina.

1. INCORPORAÇÃO DOS METAIS NOS SUPORTES

1.1. TROCA AMONIAL DOS SUPORTES ÁCIDOS

Antes da incorporação dos metais, foi realizada uma etapa de troca amoniacal das zeólitas protônicas FAU-1, FAU-2 e BEA.

De modo a se acompanhar a evolução da troca iônica do próton pelo íon amônio, o pH do meio foi medido ao longo do tempo. Para as zeólitas FAU-1 e FAU-2, o pH se manteve constante após cerca de três horas de agitação, assumindo os valores apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Valores de pH antes e após troca amoniacal da FAU-1 e FAU-2.

Zeólitas	pH nicial	pH final
FAU-1	5,0	4,8
FAU-2	5,0	4,7

O comportamento esperado para o pH do meio é que sofra um decréscimo à medida que os prótons da zeólita vão sendo substituídos pelo íon amônio, sendo liberados para a solução aquosa. Segundo Jordão^[1], a pequena variação de pH observada em ambas as zeólitas faujasíticas pode estar associada à substituição das espécies de Al⁺³ fora da rede das mesmas pelos íons amônio, ao invés dos prótons que estariam compensando a carga da estrutura dos alumino-silicatos. A possível lixiviação do Al em ambas as zeólitas foi constatada por análise química através de espectroscopia de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES - ASTM D 1976-91, Espectrômetro modelo AtomScan 25,

marca Thermo JarrellAsh) do filtrado obtido após a troca amoniacal (52 e 73 $\mu\text{mol Al/g}$ para FAU-1 e FAU-2, respectivamente).

No caso da zeólita BEA foi constatado um pronunciado decréscimo do pH do meio após a troca amoniacal (de 5,0 para 2,7). Conforme observado na Figura 1, este efeito se manteve mesmo após sete trocas sucessivas. Entretanto, verificou-se uma evolução crescente do pH de equilíbrio atingido. Este comportamento pode estar associado a uma maior quantidade de prótons compensando a carga de rede da BEA em relação às Faujasitas.

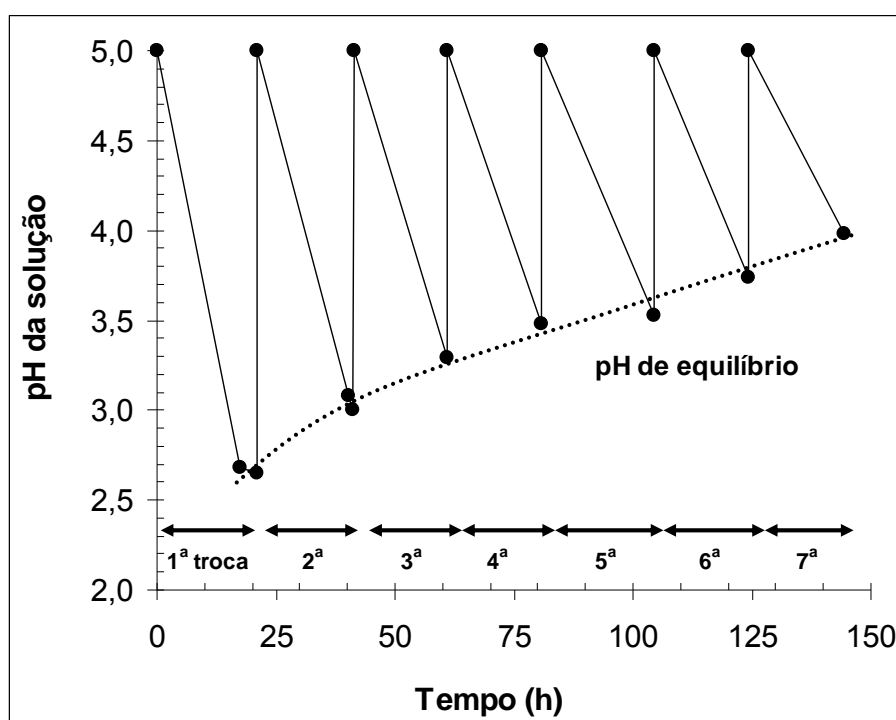


Figura 1. Evolução do pH do meio após a zeólita BEA ser submetida a sete trocas amoniacais sucessivas.

1.2. PREPARO DE CATALISADORES MONOMETÁLICOS

Geralmente o processo de troca iônica apresenta cinética rápida, entretanto, para se confirmar se o tempo utilizado inicialmente (70 horas) era adequado para o alcance do equilíbrio, foi acompanhada a eficiência de troca iônica da Pt na zeólita amoniacal $\text{NH}_4\text{-FAU-2}$ ao longo do tempo. Conforme demonstrado na Figura 2, em cerca de 30 min de agitação foi atingido o valor de equilíbrio, que no caso deste sistema foi de 97,7 %. Embora

necessitando de um tempo curto, foram utilizadas cerca de 45 horas de agitação para a troca de todos os metais.

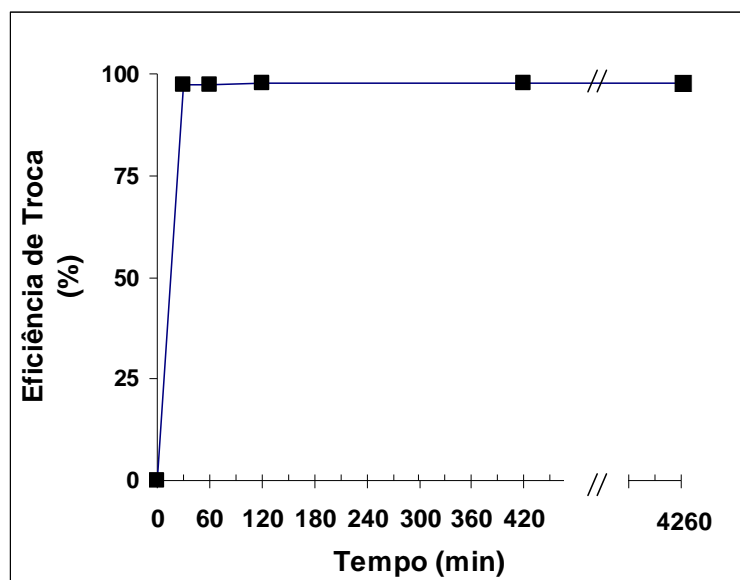


Figura 2. Cinética de troca iônica da NH₄-FAU-2 com Pt.

Na Figura 3 são apresentados os desempenhos obtidos a partir da técnica de troca iônica competitiva para cada fonte metálica e suporte ácido amoniacal empregado.

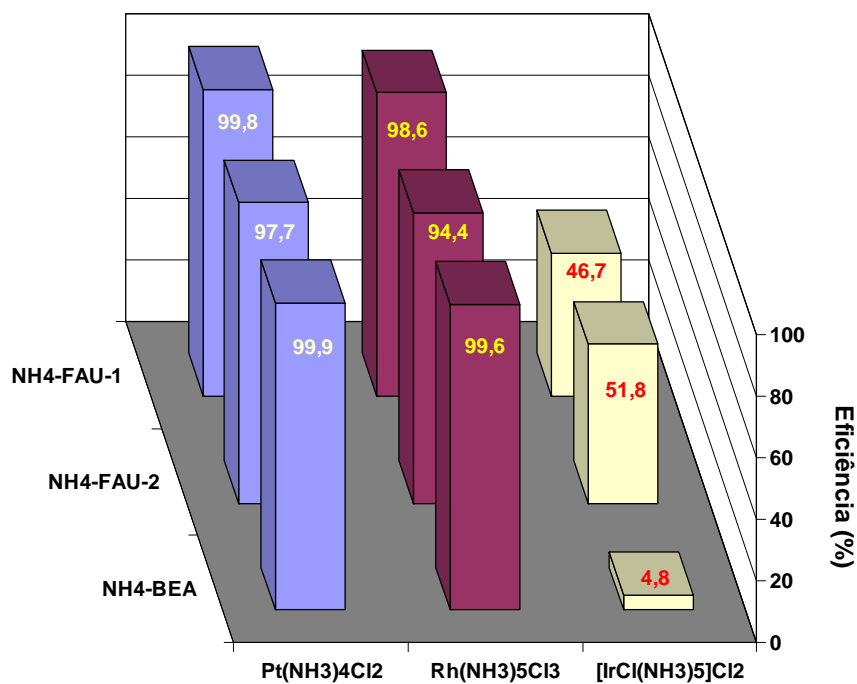


Figura 3. Eficiência de troca iônica de todos os catalisadores monometálicos preparados neste trabalho.

Independentemente do tipo de suporte, a troca iônica dos amin complexos de Pt e Rh resultou em excelentes desempenhos (> 94%). Em contraposição, a troca com $[\text{IrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ demonstrou-se ineficiente, em torno de 50% para as Faujasitas e cerca de 5% para a zeólita BEA. Desta forma, a seguinte ordem de afinidade com as zeólitas é verificada para os amino cátions empregados:



Estudos realizados a partir de troca iônica de Faujasitas amoniacaís com $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ indicaram que baixos valores de pH final do meio resultaram em baixa eficiência de troca apenas para o níquel^[2]. Avaliando-se a Tabela 2, conclui-se que analogamente ao verificado por Simões^[2], pHs ácidos não influenciaram na eficiência de troca da Pt e Rh. Entretanto, na Figura A.4, diferentemente do observado com o Ni, ao se aumentar o pH do meio de troca, mediante adição de solução diluída de NH_4OH , constatou-se comportamento particular na interação entre o $[\text{IrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$ e as zeólitas, de modo que:

- As zeólitas $\text{NH}_4\text{-FAU-1}$ e $\text{NH}_4\text{-FAU-2}$ exibiram diminuição da eficiência de troca com o aumento do pH do meio;
- A zeólita $\text{NH}_4\text{-BEA}$ teve a eficiência aumentada apenas de 5 para 29 % ao se variar o pH de 3,8 (autógeno) para 10,7.

Tabela 2. Valores de pH no início e fim do procedimento de troca iônica dos catalisadores monometálicos.

	$\text{pH}_{\text{inicial}}^* / \text{pH}_{\text{final}}$		
	$\text{NH}_4\text{-FAU-1}$	$\text{NH}_4\text{-FAU-2}$	$\text{NH}_4\text{-BEA}$
$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	5,6 / 5,3	5,6 / 5,3	6,1 / 3,9
$\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$	6,4 / 5,2	6,5 / 5,0	6,5 / 4,1
$[\text{IrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$	4,7 / 5,2	4,6 / 5,2	4,6 / 3,8

* corresponde ao pH da solução do amin complexo e íon de competição, antes da adição da zeólita

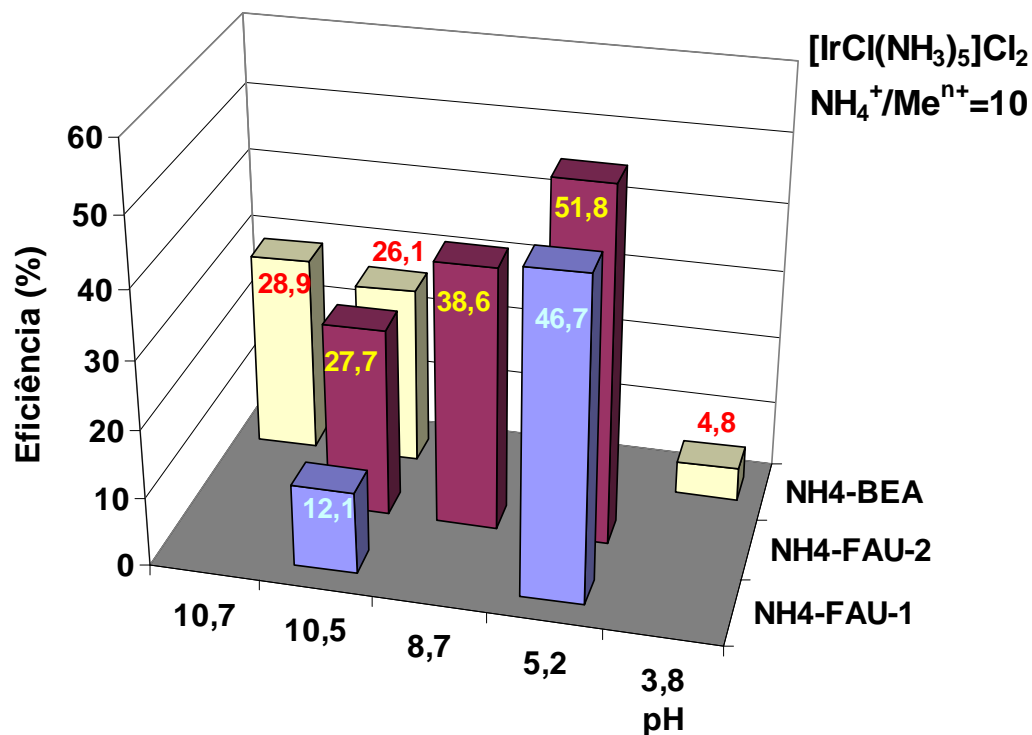


Figura 4. Efeito do pH na troca iônica competitiva das zeólitas amoniacais com o amin complexo de Ir.

Com o objetivo de se investigar modificações no procedimento de dispersão do Ir que permitissem uma melhoria na incorporação do amin complexo nas zeólitas, foi avaliada a variação do grau de competição $\text{NH}_4^+/\text{Ir}^{3+}$, em pH autógeno, na troca iônica da zeólita que até então apresentava maior eficiência (NH₄-FAU-2). Como pode ser observado na Figura 5, a metodologia de incorporação utilizada é bastante reprodutiva, uma vez que as duas trocas com grau de competição nulo apresentaram valores similares de eficiência. Em relação ao efeito deste parâmetro, o procedimento sem competição resultou em menor desempenho (35%), enquanto que no valor adotado inicialmente, $\text{NH}_4^+/\text{Ir}^{3+} = 10$, foi obtido o máximo desempenho.

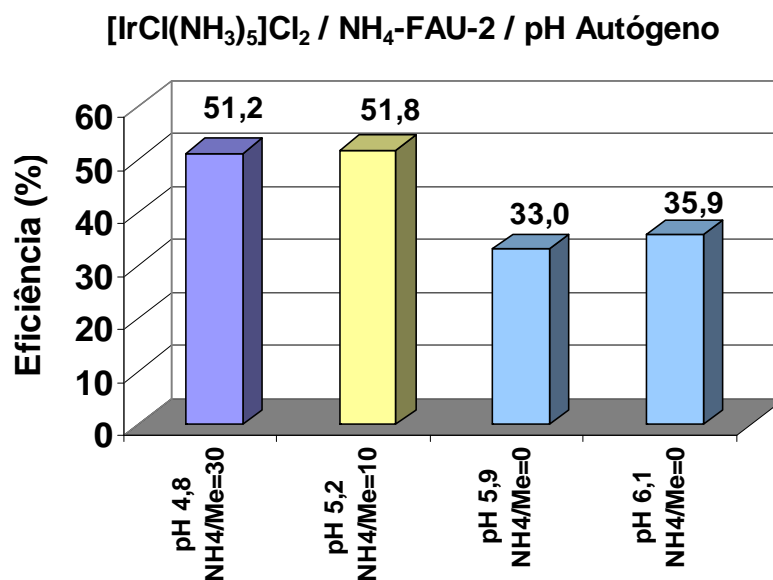


Figura 5. Efeito do grau de competição na troca iônica da NH₄-FAU-2 com amin complexo de Ir.

Outra alternativa investigada foi a substituição do amin complexo pelo cloreto de irídio. Como pode ser verificado na Figura 6, constatou-se maior interação desta fonte metálica com o suporte NH₄-FAU-2, atingindo cerca de 70% de eficiência de troca. Similarmente ao verificado com o [IrCl(NH₃)₅]²⁺, o aumento do pH reduziu a interação entre o Ir³⁺ e a zeólita faujasítica.

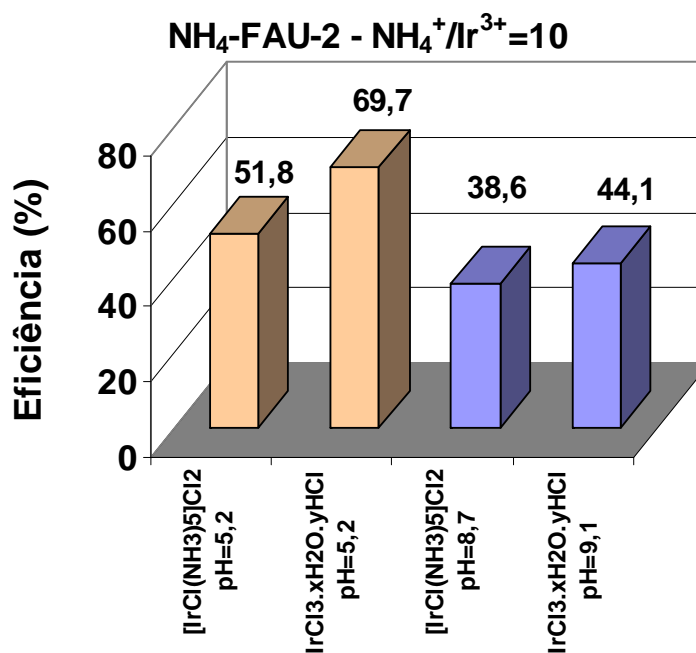


Figura 6. Efeito da fonte de Ir e do pH na troca iônica da NH₄-FAU-2.

A quase totalidade dos trabalhos envolvendo o preparo de catalisadores de Ir suportados em zeólitas utiliza o método de impregnação a partir de fontes como cloreto de irídio (IrCl_3 e IrCl_4)^[3] ou solução de ácido hexacloroirídico^[4]. Dos poucos que realizaram a troca iônica, Tonscheidt e colaboradores^[5] relataram baixa eficiência de troca (8%) da zeólita NaX (Si/Al=1,3) a partir de soluções aquosas de $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$.

Baseado no trabalho de Pak e colaboradores^[6], foi testada uma nova metodologia de troca iônica competitiva ($\text{NH}_4^+/\text{Ir}^{3+}=10$) da NH_4 -FAU-2, realizada sob aquecimento a 333 K, agitação (45 h) e com condensação de refluxo. A partir da utilização do IrCl_3 e do amin complexo de Ir foram obtidas eficiências de troca de 80 (70% a 298 K) e 73 % (52% a 298 K), respectivamente. A pequena melhoria na incorporação do metal através do aquecimento pode ser um indicativo de existência de limitações termodinâmicas na incorporação dos íons Ir^{3+} e $[\text{IrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ na estrutura das zeólitas. A hipótese de possível impedimento estérico do amin complexo nas cavidades das zeólitas também é pouco provável, uma vez que o íon Ir^{+3} não exibiu completa troca, mesmo possuindo dimensão muito inferior aos amin-complexos de Pt e Rh.

A realização de um teste em branco (agitação, 333 K com refluxo) com ambas as fontes de Ir, sem a adição do suporte, confirmou a não ocorrência da hidrólise e de precipitação dos sais metálicos.

Em função da reduzida eficiência obtida a partir da troca iônica competitiva com Ir, optou-se, neste trabalho, por se utilizar a técnica de impregnação ao ponto úmido de solução aquosa de $[\text{IrCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$.

Na Tabela 3 são resumidos os catalisadores monometálicos que foram preparados. O teor real representa o calculado a partir da eficiência de troca medida indiretamente pela análise química dos metais no filtrado.

Tabela 3. Resumo dos catalisadores monometálicos preparados.

Identificação	Preparo	Teor real
Pt(51,3 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-1	Troca competitiva com $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	51,3 $\mu\text{mol/g}$ ou 1,00 %p/p
Pt(50,2 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2	Troca competitiva com $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	50,2 $\mu\text{mol/g}$ ou 0,98 %p/p
Pt(51,2 $\mu\text{mol/g}$)/BEA	Troca competitiva com $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	51,2 $\mu\text{mol/g}$ ou 1,00 %p/p
Pt(6,3 $\mu\text{mol/g}$)/BEA	Troca competitiva com $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	6,3 $\mu\text{mol/g}$ ou 0,12 %p/p
Pt(17,3 $\mu\text{mol/g}$)/BEA	Troca competitiva com $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	17,3 $\mu\text{mol/g}$ ou 0,34 %p/p
Pt(25,7 $\mu\text{mol/g}$)/BEA	Troca competitiva com $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	25,7 $\mu\text{mol/g}$ ou 0,50 %p/p
Pt(33,9 $\mu\text{mol/g}$)/BEA	Troca competitiva com $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	33,9 $\mu\text{mol/g}$ ou 0,66 %p/p
Pt(101,1 $\mu\text{mol/g}$)/BEA	Troca competitiva com $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	101,1 $\mu\text{mol/g}$ ou 1,97 %p/p
Pt(202,2 $\mu\text{mol/g}$)/BEA	Troca competitiva com $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	202,2 $\mu\text{mol/g}$ ou 3,95 %p/p

Tabela 3. Resumo dos catalisadores monometálicos preparados (Continuação).

Identificação	Preparo	Teor real
Rh(50,7 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-1	Troca competitiva com $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	50,7 $\mu\text{mol/g}$ ou 0,52 %p/p
Rh(48,6 $\mu\text{mol/g}$)/FAU-2	Troca competitiva com $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	48,6 $\mu\text{mol/g}$ ou 0,50 %p/p
Rh(50,9 $\mu\text{mol/g}$)/BEA	Troca competitiva com $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5]^{3+}$	50,9 $\mu\text{mol/g}$ ou 0,52 %p/p
Ir(51,2 $\mu\text{mol/g}$)/BEA	Impregnação ao ponto úmido com $[\text{IrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	51,2 $\mu\text{mol/g}$ ou 0,98 %p/p
	Impregnação ao ponto úmido com $[\text{IrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	
Ir(5,6 $\mu\text{mol/g}$)/BEA	Impregnação ao ponto úmido com $[\text{IrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	5,6 $\mu\text{mol/g}$ ou 0,11 %p/p
	Impregnação ao ponto úmido com $[\text{IrCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	

1.3. PREPARO DE CATALISADORES BIMETÁLICOS

Para os catalisadores de Pt-Rh, devido à elevada eficiência apresentada na síntese dos respectivos monometálicos, optou-se pela troca iônica competitiva ($\text{NH}_4^+/\text{Me total} = 10$) a partir da solução aquosa contendo simultaneamente $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ e $\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_3$. A Tabela 4 apresenta a comparação entre a eficiência obtida a partir da troca simultânea de Pt e Rh e dos respectivos monometálicos. Percebe-se que mesmo no processo simultâneo, os metais apresentaram excelente interação com as zeólitas amoniacaais.

Tabela 4. Eficiência de troca iônica obtida no preparo de catalisadores bimetálicos de Pt-Rh e nos respectivos monometálicos.

Metais	Suportes		
	$\text{NH}_4\text{-FAU-1}$	$\text{NH}_4\text{-FAU-2}$	$\text{NH}_4\text{-BEA}$
Pt	99,8	97,7	99,9
50Pt / 50Rh	99,8 / 98,8	94,5 / 92,2	99,0 / 98,6
Rh	98,6	94,4	99,6

Na Tabela 5 foram listados os catalisadores bimetálicos preparados.

Tabela 5. Resumo dos catalisadores bimetálicos preparados no presente trabalho.

Identificação	Preparo	Teor real
Pt ₃₄ Ir ₆₆ (51,1 μmol/g)/BEA	Troca competitiva com [Pt(NH ₃) ₄] ²⁺ e impregnação ao ponto úmido com [IrCl(NH ₃) ₅] ²⁺	51,1 μmol/g (34Pt/66Ir) mol/mol
Pt ₆₇ Ir ₃₃ (50,4 μmol/g)/BEA	Troca competitiva com [Pt(NH ₃) ₄] ²⁺ e impregnação ao ponto úmido com [IrCl(NH ₃) ₅] ²⁺	50,4 μmol/g (67Pt/33Ir) mol/mol
Pt ₅₀ Ir ₅₀ (51,4 μmol/g)/BEA	Troca competitiva com [Pt(NH ₃) ₄] ²⁺ e impregnação ao ponto úmido com [IrCl(NH ₃) ₅] ²⁺	51,4 μmol/g (50Pt/50Ir) mol/mol
Pt ₅₀ Rh ₅₀ (51,3 μmol/g)/BEA	Troca competitiva simultânea com [Pt(NH ₃) ₄] ²⁺ e [Rh(NH ₃) ₅] ³⁺	51,3 μmol/g (50Pt/50Rh) mol/mol

2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. H. Jordão, tese de D.Sc, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, 2001.
- [2] V. Simões, Tese de D.Sc, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFSCar, São Carlos, 1999.
- [3] T. Sugii, Y. Kamiya, T. Okuhara, *Appl. Catal. A* 312 (2006) 45.
- [4] M. A. Arribas, P. Concepción, A. Martinez, *Appl. Catal.* 267 (2004) 111.
- [5] A. Tonscheidt, J. J. Hu, P. L. Ryder, *Surf. Sci.* 311 (1994) 214.
- [6] C. Pak, S. J. Cho, J. Y. Lee, R. Ryoo, *J. Catal.* 149 (1994) 61.

ANEXO II:
AVALIAÇÃO CATALÍTICA -
REPRODUTIBILIDADE E
TESTE EM BRANCO

1. REPRODUTIBILIDADE E TESTE EM BRANCO

A Figura 1 ilustra a excelente reprodutibilidade da unidade de avaliação catalítica ao se comparar a repetição do teste de hidroconversão de decalina para o catalisador Pt(25,7 $\mu\text{mol/g}$)/BEA. Já na Figura 2, verifica-se que o CSi, utilizado na diluição do leito catalítico, é inerte para a conversão de decalina (valor inferior a 1,5 %).

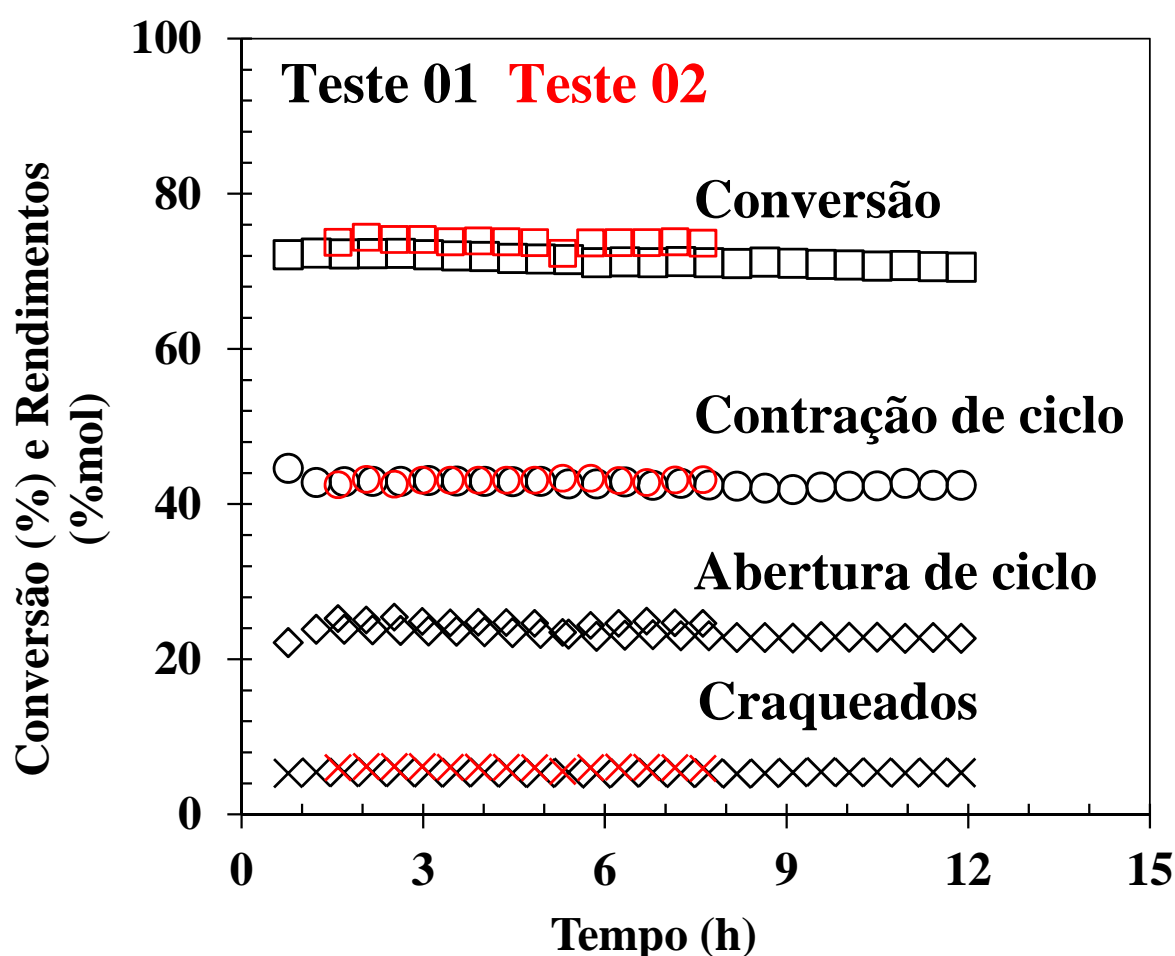


Figura 1. Reprodutibilidade da unidade de avaliação catalítica: Catalisador Pt(25,7 $\mu\text{mol/g}$)/BEA, calcinado a 573 K e reduzido a 713 K. Reação: 5 MPa, 553 K, $(F/W)_{\text{decalina}} = 3,8 \text{ h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{decalina} = 260 \text{ (mol/mol)}$. Legenda: (\square) Conversão, (\circ) Contração de ciclo (\diamond) Abertura de Ciclo e (\times) Craqueados.

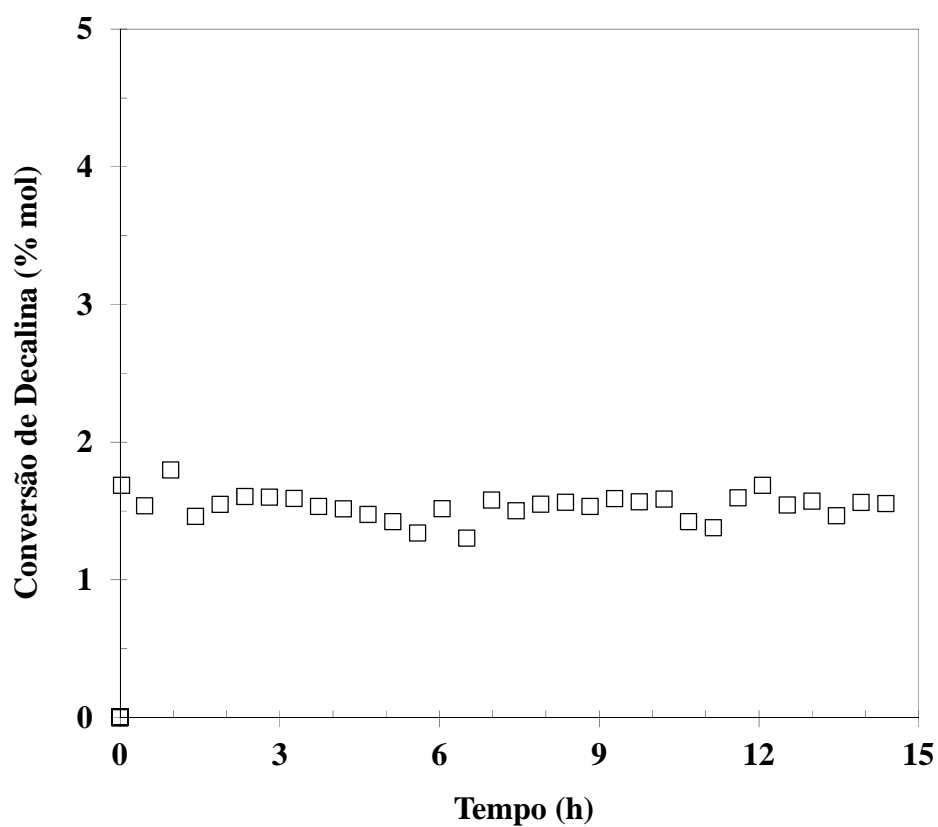


Figura 2. Hidroconversão de decalina em reator carregado com apenas carvão de silício. Condição: 5 MPa, 583 K, $H_2/\text{Decalina} = 260$ (mol/mol), $(F/W)_{\text{decalina}} \ll 3,8 \text{ h}^{-1}$.