

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

INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE
CATALISADORES BIFUNCIONAIS, Pt-Ni/HUSY, NA
ISOMERIZAÇÃO DO *n*-HEXANO

Carlos Minoru Nascimento Yoshioka

São Carlos-SP
2008

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

**INFLUÊNCIA DO MÉTODO DE PREPARAÇÃO DE
CATALISADORES BIFUNCIONAIS, Pt-Ni/HUSY, NA
ISOMERIZAÇÃO DO *n*-HEXANO**

Carlos Minoru Nascimento Yoshioka

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

**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 Reatores
Químicos Heterogêneos e Catálise**

São Carlos-SP

2008

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

Y657im

Yoshioka, Carlos Minoru Nascimento.

Influência do método de preparação de catalisadores bifuncionais, Pt-Ni/HUSY, na isomerização do n-hexano / Carlos Minoru Nascimento Yoshioka. -- São Carlos : UFSCar, 2008.
138 f.

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

1. Catálise. 2. Catalisadores bimetálicos. 3. Zeólita Y. 4. Ativação rápida. 5. Isomerização. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **CARLOS MINORU NASCIMENTO YOSHIOKA**, APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS EM 25 DE FEVEREIRO DE 2008.

BANCA EXAMINADORA:




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




Prof. Dra. Heloíse Oliveira Pastore
IQ/UNICAMP



Dra. Maura Hebling Jordão
RHODIA



Profa. Dra. Elisabete Moreira Assaf
IQSC/USP



Profa. Dra. Clélia Mara de Paula Marques
DQ/UFSCar



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

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

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

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

A minha irmã, avó e namorada, **Keiko, Arlete e Bia**,
pelo carinho e apoio.

Agradecimentos

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

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

A minha namorada **Ana Beatriz** pelo amor, paciência, compreensão, carinho dispensado a mim nas horas mais difíceis.

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

Em especial, meu agradecimento aos amigos **Luis Augusto, Romilda Fernandez e Riberti Filisbino**, pelo apreço e estímulo, pela participação e torcida, fosse nos momentos fáceis ou difíceis, e que sempre me encorajou com palavras de força e incentivo.

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

A **Teresita Garetto** pela ajuda e parceria de muitos anos nas análises de quimissorção de hidrogênio.

Agradecimentos

Ao Prof. **Dr. José Maria (DEQ–UFSCar), Wellington e a Natália** pela ajuda nas análises de Infravermelho.

À Prof. **Dra. Heloise Pastore** o agradecimento pela amizade e a disponibilidade em ajudar na conclusão do trabalho.

À **Dra. Maura Jordão e toda equipe do LNLS** pela colaboração nas análises realizadas naquele laboratório.

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

Aos meus colegas do Laboratório de Catálise

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

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

Aos companheiros de república, **Edilson Spessoto, João Soares, Alexandre Campos, Diener Volpin, Luiz Fernando, Iderval Sobrinho, Reinaldo Teixeira e a Bag** que me apoiaram e compartilharam todas as minhas experiências.

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

À Universidade Federal de São Carlos.

Ao CNPq / PRONEX pelo auxílio financeiro.

Breve Currículo do Autor

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

Em 1996 ingressou no curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Pará (UFPA) e durante o período em que foi aluno de graduação participou de trabalhos de iniciação científica como bolsista do Programa Iniciação a Pesquisa PIPES/UFPA, no período de Janeiro a Julho de 1998, desenvolvendo atividades junto ao Projeto de Pesquisa intitulado: “Química de Componentes Inorgânicos”. Sob a orientação da Prof^a. Maria de Fátima Reymão Moreira.

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

Em Março de 2001 ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, onde desenvolveu seu trabalho de mestrado junto à Área de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise. Em Agosto de 2003 foi submetido e aprovado no Exame de Defesa de Dissertação de Mestrado para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, área de concentração de Reatores Químicos Heterogêneos e Catálise com o trabalho intitulado “Influência do Teor Metálico na Isomerização do n-Hexano sobre Ni-Pt/HUSY”.

Em setembro de 2003, ingressou novamente, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos, para o desenvolvimento da Tese de Doutorado em Engenharia Química na mesma Área de Concentração. Em fevereiro de 2008 o autor foi aprovado no Exame de Defesa da Tese de Doutorado intitulada “Influência do Método de Preparação de Catalisadores Bifuncionais, Pt-Ni/HUSY, na Isomerização do n-Hexano” sob orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso.

Trabalhos Científicos Produzidos Durante a Realização da Tese

• Patente Depositada

1. CARDOSO, D.; YOSHIOKA, C. M. N.; JORDÃO, M. H.; “Ativação Rápida: Um Novo Método de Preparação de Catalisadores Metálicos Suportados Em Zeólitas”. INPI 0603515-9, 2006.

• Artigos Completos Publicados em Periódicos

1. YOSHIOKA, C. M. N.; JORDÃO, M. H.; ZANCHET, D.; GARETO, T.; CARDOSO, D. “Bimetallic Catalysts: a new activation process applied to the n-hexane isomerization” (Em andamento).

• Publicação em Congresso Internacional

1. YOSHIOKA, C. M. N.; GARETO, T.; YVES, M.; CARDOSO, D. “Ativação Rápida: Um Novo Procedimento para a Preparação de Metais Suportados em Zeólitas” In: XX Simpósio Ibero-Americano de Catálise, 2006, Gramado-RS.

• Publicação em Congressos Nacionais

1. YOSHIOKA, C. M. N.; JORDÃO, M. H.; GARETO, T.; CARDOSO, D. “Aumento da Octanagem pelo Processo de Ativação Rápida Utilizando Catalisadores Pt-Ni/HFAU”. In: 14° Congresso Brasileiro de Catálise, 2007, Porto de Galinhas-PE.
2. YOSHIOKA, C. M. N.; GARETO, T.; YVES, M.; CARDOSO, D. “Um Novo Processo de Ativação de Catalisadores Metálicos Bifuncionais Pt-Ni/HUSY” In: VII Encontro Regional de Catálise, 2006, Lorena-SP.

Publicações Decorrentes do Trabalho

3. YOSHIOKA, C. M. N.; GARETO, T.; YVES, M.; CARDOSO, D. “Aumento da Octanagem de Combustíveis, por Isomerização de n-Parafinas”. In: I TECNIQ - Seminário sobre Tecnologia na Indústria Química (II ENBTEQ), 2006, São Paulo-SP.

4. YOSHIOKA, C. M. N.; GARETO, T.; CARDOSO, D. “Isomerização do n-Hexano sobre Catalisadores Bimetálicos Bifuncionais Pt-Ni/HUSY” In: VI Encontro Regional de Catálise-VI ERCat, 2004, Americana-SP.

RESUMO

Gasolinas contendo grande quantidade de compostos de cadeia linear possuem um baixo índice de octanagem. Entretanto, esse número pode ser aumentado se os alcanos lineares forem submetidos à isomerização, capaz de converter os compostos de cadeia linear em outros contendo ramificações. Tais reações requerem o uso de catalisadores bifuncionais, contendo sítios metálicos e ácidos, pois mostraram alta eficiência na isomerização de parafinas de cadeia lineares. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura envolve o emprego de catalisadores bifuncionais com teor mássico constante de metal e com tempos elevados de ativação do catalisador, a chamada “Ativação Tradicional”.

Assim sendo, o objetivo deste trabalho é estudar a influência do método de preparação dos catalisadores metálicos bifuncionais através de dois métodos de ativação, com intuito de obter um catalisador com partículas metálicas bem dispersas. Esses catalisadores foram reduzidos através da “Ativação Rápida”, que consiste em utilizar altas velocidades de aquecimento no processo de redução dos cátions.

Nesse trabalho, foram preparados catalisadores bifuncionais suportados na estrutura zeolítica FAU, e bimetálico contendo teor molar constante de Pt-Ni. A adição dos metais no sólido foi realizada através de troca iônica competitiva, utilizando soluções estoques desses metais. Foram preparadas três séries de catalisadores metálicos contendo 130, 230 e 280 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$, sendo posteriormente caracterizada por redução a temperatura programada (RTP), quimissorção de hidrogênio, microscopia eletrônica de transmissão (MET), infravermelho de CO e submetidos à avaliação catalítica na isomerização do n-hexano.

A análise dos resultados permite concluir que o processo de ativação rápida é mais vantajoso que o processo de tradicional, pois se evita a migração dos cátions para as pequenas cavidades da estrutura zeolítica, minimiza o processo de sinterização das partículas metálicas e necessita de um tempo muito menor de ativação.

A inserção de um segundo metal, níquel, nos catalisadores bifuncionais de platina leva à obtenção de sólidos com diferentes propriedades daqueles que contêm apenas platina. Dessa forma, torna-se possível obter catalisadores bimetálicos que são mais ativos que catalisadores contendo apenas um metal, mesmo que este metal seja nobre.

ABSTRACT

Gasoline containing high amount of linear chain compounds have low octane number. However, this number can be increased when linear alkanes are subjected to isomerization, able to change linear chain compounds to ramification-containing alkanes. Such reactions require the use of bifunctional catalysts, containing acid and metal sites, which show high efficiency in the isomerization of linear chain paraffins. Most work in the literature involves the use of bifunctional catalysts with constant mass of metal and with high activation time of the catalyst, the so-called "Traditional Activation".

Therefore, the goal of this work is to study the influence of the method of preparation of bifunctional metallic catalysts through two methods of activation, in order to obtain a catalyst with well dispersed metallic particles. These catalysts had been reduced through the "Fast Activation" that consists in using high speed of heating in the process of reduction of cations.

In this work, bifunctional and bimetallic catalysts supported in the FAU zeolitic structure containing constant molar content of Pt-Ni were prepared. The addition of these metals in the solid was accomplished through competitive ionic exchange, using solutions of these metals cations. Three series of metallic catalyst had been prepared, containing 130, 230 and 280 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$. They have been characterized by temperature programmed of reduction (TPR), hydrogen chemisorption, transmission electronic microscopy (TEM), CO infrared spectroscopy and submitted to catalytic evaluation in the isomerization of n-hexane.

From analysis of the results, it is possible to conclude that the fast activation process is more advantageous than the traditional one, then it avoids the migration of cations to small cavities of the zeolitic structure, minimizes the process of sintering of metallic particles and requires a much less time of activation.

The insertion of a second metal (nickel) in the platinum bifunctional catalyst leads to getting solids with different properties from those that contain only platinum. Thus, it becomes possible to obtain bimetallic catalysts that are more active than the ones containing only one metal, even if it is noble metal.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Estruturas Zeolíticas.....	4
2.2. A Estrutura FAU.....	9
2.2.1. A Zeólita Y.....	9
2.3. Mecanismo de Isomerização de Alcanos Lineares utilizando Catalisadores Bifuncionais.....	11
2.4. Determinação do Poder Anti-Detonante de um Combustível.....	16
2.5. Preparação de Catalisadores através de Troca Iônica.....	18
2.6. Incorporação de Cátions Através da Troca Iônica Competitiva.....	22
2.7. Obtenção dos Sítios Ácidos Através do Processo de Calcinação.....	23
2.8. Obtenção dos Sítios Metálicos.....	26
2.9. Sistema de Catalisadores Metálicos Bifuncionais.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1. Preparação das Amostras.....	47
3.1.1. Síntese do Complexo de Níquel.....	47
3.1.2. Obtenção da Zeólita USY na Forma Amoniacal.....	48
3.1.3. Troca Iônica dos Complexos Metálicos com a Zeólita NH ₄ USY..	49
3.1.4. Preparação dos Catalisadores Monometálicos de Níquel e Platina.....	49
3.1.5. Preparação dos Catalisadores Bimetálicos Pt-Ni/HUSY.....	49
3.1.6. O Processo de Calcinação dos Catalisadores.....	50
3.1.7. O Processo de Ativação dos Catalisadores.....	51

Sumário

3.2.	Condições para Caracterização das Amostras	53
3.2.1.	A Redução a Temperatura Programada.....	53
3.2.1.1.	A Redução a Temperatura Programada após a Ativação Rápida.....	55
3.2.2.	A Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	55
3.2.3.	A Quimissorção de Hidrogênio.....	58
3.2.4.	Medidas de Adsorção de CO sobre os Catalisadores Metálicos..	58
3.3.	Condições para Avaliação Catalítica.....	60
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	64
4.1.	Preparação das Amostras.....	64
4.1.1.	Escolha dos Teores Metálicos.....	64
4.1.2.	Eficiência de Troca Iônica.....	65
4.2.	Avaliação Catalítica: Isomerização do n-hexano.....	67
4.2.1.	Determinação da Atividade Catalítica e da seletividade dos Catalisadores.....	67
4.2.1.1.	Atividade Catalítica em Função do Tempo de Reação.....	67
4.2.1.2.	Atividade Catalítica Inicial.....	69
4.2.1.3.	Seletividade dos Catalisadores Bimetálicos aos Produtos Bi-Ramificados.....	72
4.2.1.4.	Estabilidade dos Catalisadores Bimetálicos ao Longo da Reação.....	73
4.2.2.	Influência do Teor de Platina.....	74
4.3.	Caracterização dos Catalisadores Metálicos.....	78
4.3.1.	Redução a Temperatura Programada.....	78
4.3.2.	A Quimissorção de Hidrogênio.....	83
4.3.3.	Microscopia Eletrônica de Transmissão	88
4.3.3.1.	Catalisadores Bimetálicos com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$	88

Sumário

a) Catalisador Bimetálico Obtido Através da Ativação Tradicional.....	88
b) Catalisador Bimetálico Obtido Através da Ativação Rápida até 350°C.....	93
c) Catalisador Bimetálico Obtido Através da Ativação Rápida até 450°C.....	97
d) Catalisador Bimetálico Obtido Através da Ativação Rápida até 500°C.....	101
4.3.4. Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier.....	106
5. CONCLUSÕES.....	111
6. SUGESTÕES.....	115
ANEXOS.....	116
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	122

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, os problemas ambientais vêm tornando-se cada vez mais freqüentes. Portanto, a crescente preocupação com o meio ambiente e as novas restrições ambientais antipoluentes para os combustíveis, em particular a gasolina, tem movido as comunidades científicas no sentido de encontrar alternativas tecnológicas mais limpas capazes de eliminar ou diminuir a emissão de poluentes.

Essas preocupações motivaram legislações ambientais para limitar a quantidade de compostos aromáticos (particularmente de benzeno) e o chumbo de tetra etila na gasolina. A retirada desses aditivos tem impacto negativo no índice de octanagem da gasolina e muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com o intuito de elevar este índice através de outros meios [1-2].

Gasolinas contendo grande quantidade de compostos de cadeia linear possuem um baixo índice de octanagem. Entretanto, esse número pode ser aumentado se os alcanos lineares forem submetidos à isomerização, capaz de converter os compostos de cadeia linear em outros contendo ramificações [3]. A fim de viabilizar o processo para a indústria, a isomerização é realizada sobre catalisadores sólidos contendo sítios metálicos e sítios ácidos (catalisadores bifuncionais) [4], tais como catalisadores contendo metais suportados em sílica ou alumina. Entretanto, tem se verificado que a substituição dos suportes por zeólitas, agregam vantagens interessantes aos catalisadores, tais como maior atividade.

Os catalisadores, tradicionalmente, utilizados no processo de isomerização das n-parafinas são a base de platina suportada em alumina clorada e platina suportada na zeólita mordenita [5]. Os catalisadores suportados em alumina são bem ativos que os catalisadores suportados na mordenita (são mais resistentes à contaminação) e podem operar a baixas temperaturas, mas esses catalisadores causam problemas de corrosão, poluição e requerem constantes regenerações com cloro, além de serem muito susceptíveis à contaminação por compostos aromáticos e enxofre [5-6]. Por isso, têm-se realizado estudos visando a substituição dos

suportes amorfos por zeólitas [7-8], que apresentaram expressivos aumentos na atividade para a formação de isômeros ramificados.

A atividade dos catalisadores bifuncionais com metal de transição e suportados em zeólitas apresentou boa atividade na reação de isomerização. Tais metais introduzidos na zeólita por troca iônica competitiva mostraram-se uma rota importante e atraente para isomerização de n-parafinas e a inserção de um segundo metal nos catalisadores bifuncionais leva à obtenção de sólidos com diferentes propriedades daqueles que contêm apenas um metal. No caso de catalisadores aplicados a isomerização, a substituição de catalisadores monometálicos de platina utilizados atualmente, de alto custo, por um catalisador bimetálico Pt-Ni tornaria os custos de processo minimizados [4, 9-10].

Conforme resultados obtidos neste Laboratório, a inserção de um segundo metal no sólido zeolítico (formando catalisadores bimetálicos) acarreta expressivos acréscimos à atividade dos catalisadores e seletividade à formação de isômeros ramificados. Para identificar as modificações causadas pela inserção de um segundo metal nas propriedades desses sólidos, são usadas técnicas de caracterizações que permitem relacionar, direta ou indiretamente, as mudanças dessas propriedades aos desempenhos desses catalisadores.

A maior parte dos estudos com os catalisadores bimetálicos são realizados a teor mássico constante, o que pode dificultar na interpretação dos resultados, em função de que, no caso do par Pt-Ni, o peso atômico de ambos metais são muitos diferentes (195,09 versus 58,71).

1.1. OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo estudar a influência do método de preparação dos catalisadores metálicos bifuncionais através de dois métodos de ativação, com intuito de obter um catalisador com partículas metálicas bem dispersas. Esses catalisadores foram reduzidos através da “Ativação Rápida”, que consiste em utilizar altas velocidades de aquecimento no processo de redução dos cátions.

A ativação rápida tem como objetivo evitar a migração dos cátions para as pequenas cavidades da estrutura zeolítica, minimiza o processo de sinterização das partículas metálicas e reduzir o tempo de ativação dos catalisadores.

Os catalisadores foram caracterizados por redução a temperatura programada (RTP), quimissorção de hidrogênio, microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de fourier (DRIFTS) e esses catalisadores foram testados cataliticamente na isomerização do n-hexano.

CAPÍTULO II

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Estruturas Zeolíticas

O início dos estudos das zeólitas pode ser atribuído à descoberta do material estilbita, em 1756, por Axel Frederic Cronstedt. A capacidade de perder grande quantidade de água sob aquecimento, apresentando aparente efervescência, deu origem a seu nome grego *zeolithos* (*zeo* = ferver e *lithos* = pedra) [11].

Atualmente, a descoberta de Cronstedt de que a estilbita foi a primeira zeólita mineral, tem sido questionada na literatura. Segundo COLELLA e colaboradores [12], existem evidências de que a primeira zeólita estudada por Cronstedt era na verdade uma mistura de estelerita com pequenas (menos de 10% em volume) estilbita da área Kiruna, norte da Suécia.

Micrografia de microscopia eletrônica de varredura sobre todas as amostras de rochas disponíveis contendo cavidades preenchidas com cristais de zeólitas mostraram que a maioria dos agregados cristalinos é típica da estelerita. Somente algumas cavidades, também, continha cristais de estilbita germinada.

Essas observações e com a ajuda da microscopia óptica indicaram que os cristais de zeólita encontrados por Cronstedt, segundo COLELLA e colaboradores [12], efetivamente são de estelerita com menor quantidade de estilbita.

Posteriormente, McBAIN introduziu em 1932 o termo genérico “peneiras moleculares” para definir materiais sólidos e microporosos (principalmente carvão ativo e zeólitas) que agem como peneiras em escala molecular [13].

Contudo as zeólitas só apresentaram grande interesse após 1950, quando se tornou possível a sua síntese em escala industrial. Desde então aumentou consideravelmente o consumo mundial de zeólita sintéticas para diversos fins tais como trocadores iônicos, catalisadores ou adsorventes, excedeu 10⁹ kg em 1993, principalmente na forma da zeólita NaA para o uso como trocador iônico em detergentes [14].

As zeólitas naturais ocorrem nas rochas ígneas e sedimentares, sendo incolores ou brancas quando puras, ou apresentando coloração devido à inclusão de traços de metais de transição. São constituídos de tetraedros de TO₄

interconectados por átomos de oxigênio, possuindo canais e cavidades bem definidos, resultando, conseqüentemente, numa relativa baixa densidade (1,4 a 2,3 g.cm⁻³) [11].

As zeólitas são alumino-silicatos cristalinos, microporosos e hidratados, contendo metais alcalinos e/ou alcalinos terrosos em sua estrutura. Peneiras moleculares, por outro lado, nem sempre são cristalinas e devem ser considerados somente como sólidos que possuem canais e poros de dimensões definidos, capazes de discriminar moléculas com diferentes diâmetros cinéticos.

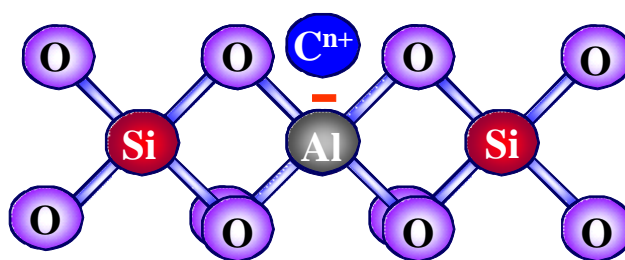


Figura 2.1. Figura esquemática planar da rede de uma estrutura zeolítica.

A estrutura zeolítica (Figura 2.1) compõe-se de uma rede de tetraedros AlO₄ e SiO₄. Uma característica marcante destes adsorventes é que os tetraedros se ligam de modo a formar uma estrutura contendo canais e cavidades, com dimensões da ordem de alguns angstroms. Entretanto, a presença do grupo AlO₄ apresenta um excesso de cargas negativas e a estrutura é compensada eletronicamente por íons positivos (K⁺, Na⁺, H⁺, etc.) [15,16].

A nomenclatura das zeólitas é baseada na existência de minerais análogos (e.g., faujasita, mordenita, etc.) porém, a partir da década de 60 as zeólitas passaram a ser nomeadas por letras do alfabeto grego ou latino, como por exemplo as peneiras moleculares A, L, X e Y da Union Carbide ou as zeólitas Beta, Rho, Theta ou Ômega. Alternativamente, o uso de acrônimos, que indicam a indústria ou laboratório que primeiro sintetizou, foram sendo empregados e, hoje, nomes como ZSM-5 (Mobil Oil) e ECR-1 (Exxon) gradualmente tornaram-se aceitos.

Assim, zeólitas com estruturas idênticas, podem aparecer sob diferentes nomes. De acordo com as recomendações da IUPAC [17], um sistema classificatório é sugerido pelo Atlas de Estruturas de Zeólitas o qual indica quais diferentes materiais possuem o mesmo tipo estrutural [18]. A topologia ou o tipo

estrutural é denotado pela combinação de três letras maiúsculas, sendo por exemplo o tipo LTA para a zeólita A, FAU para as zeólitas X e Y.

Estes cátions de compensação possuem grande liberdade de movimento, permitindo a troca iônica e a desidratação. Os diferentes arranjos tetraédricos e a presença de diferentes cátions de compensação resultam na formação de canais e cavidades de diferentes configurações os quais formam diferentes tipos de zeólitas [19]. Esta rede porosa é também responsável pela elevada superfície específica interna das zeólitas.

Sua estrutura cristalina ordenada lhes confere uniformidade às dimensões de seus poros e por esta razão, são capazes de selecionar as moléculas que, por sua forma e tamanho, podem ter acesso ao sistema poroso. O fato das dimensões dos poros desses materiais impedirem que moléculas maiores que eles penetrem no seu interior distinguem as zeólitas de outros materiais porosos, tais como os carvões e a alumina ativados, que, em geral, apresentam poros com distribuição dispersa de tamanho.

A própria estrutura das zeólitas confere às mesmas, propriedades adequadas para os processos industriais, tais como:

- Capacidade de troca iônica;
- Alto grau de hidratação;
- Baixa densidade e grande volume de vazios quando desidratada;
- Estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada;
- Canais uniformes nos cristais desidratados;
- Condutividade elétrica;
- Capacidade de adsorção de gases e vapores;
- Propriedades catalíticas.

A alta eficiência de adsorção das zeólitas está relacionada com a grande área superficial, devido a sua estrutura cristalina ser caracterizada por

cavidades espaçosas. A boa capacidade de troca-iônica se deve ao desequilíbrio de cargas que atraem o cátion mais próximo, de maneira a manter sua neutralidade.

A troca catiônica é uma função da relação Si e Al, e a capacidade é expressa em números de cátions por unidade de massa ou volume, disponível para a troca.

A propriedade catalítica está relacionada principalmente com as superfícies ativas da estrutura das zeólitas, o tipo de interação dos poros, o tamanho das cavidades internas e a propriedade de troca catiônica.

Dependendo do tamanho dos poros, as zeólitas podem ser classificadas como sendo de poros pequenos, médios ou grandes. A seguinte classificação de poros foi adotada pela IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [20]:

- Sólidos Microporosos: $d_p \leq 2 \text{ nm}$
- Sólidos Mesoporosos: $2 \text{ nm} < d_p \leq 50 \text{ nm}$
- Sólidos Macroporosos: $d_p > 50 \text{ nm}$

Onde d_p é o diâmetro de poro.

Além das diferenças de tamanho de poro, Figura 2.2, os canais zeolíticos apresentam diferentes configurações de sistema. De acordo com MONTEIRO [21], as configurações podem ser:

- Unidimensional – neste caso os canais não se interceptam. Como exemplo de peneira molecular do tipo unidimensional pode citar a estrutura LTL;
- Bidimensional – dois tipos de canais se interceptam, os quais podem ter ou não as mesmas dimensões. Como exemplo pode se citar a estrutura MWW;
- Tridimensional – canais em três direções que se interceptam. Como exemplo pode citar a estrutura FAU.

No caso tridimensional, todos os canais podem ter as mesmas dimensões, independentemente da direção, ou os canais em pelo menos uma das direções têm dimensões diferentes dos demais.

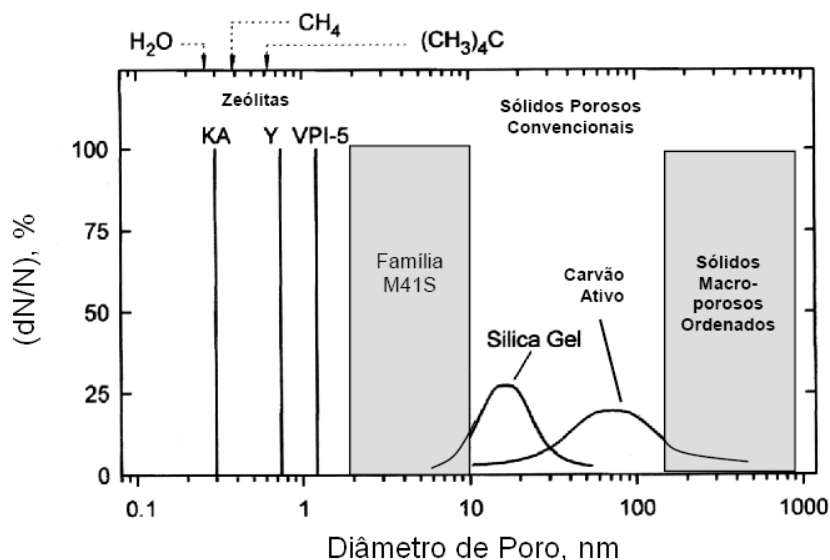


Figura 2.2. Distribuição de diâmetro de poros de sólidos porosos.

Na Figura 2.3 e Tabela 2.1 são apresentados um gráfico da distribuição de diâmetros de poros de sólidos porosos, incluindo alguns exemplos importantes.

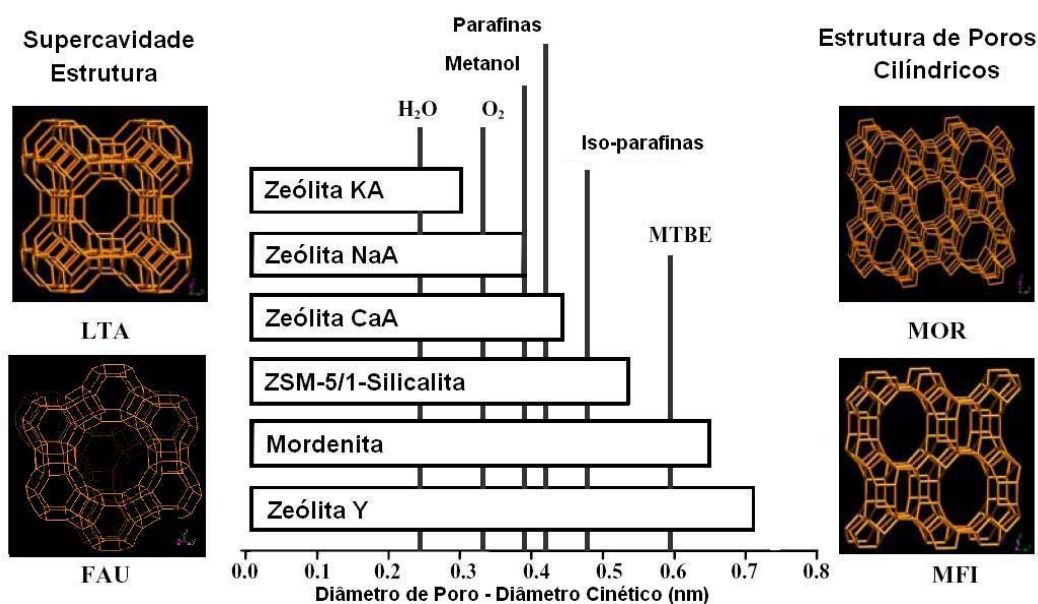


Figura 2.3. Tamanho médio de poro de algumas zeólitas e diâmetro cinético de várias moléculas.

Tabela 2.1. Classificação das estruturas zeolíticas de acordo com o tamanho de poro.

Classificação do Poro	Estrutura	Nome	Diâmetro de Poro (Å)	Dimensionalidade
<i>Pequeno</i>	LTA	Zeólita A	4,1	3
	MFI	ZSM-5, TS-1	5,3 x 5,6	3
<i>Médio</i>	MEL	ZSM-11, TS-2	5,3 x 5,4	3
	TON	Theta-1	4,4 x 5,5	1
<i>Grande</i>	MOR	Mordenita	6,5 x 7,0	2
	BEA	Zeólita β	7,6 x 6,4	3
	FAU	Zeólita X, Y	7,4	3
<i>Extra Grande</i>	AET	AIPO4-8	7,9 x 8,7	1
	CLO	Cloverita	13,2 x 4,0	3
	VFI	VPI-5	12,1	1

2.2. A Estrutura FAU

2.2.1. A Zeólita Y

A zeólita Y pertence à família da Faujasita e possui um sistema de canais tridimensional cúbico. Esta zeólita apresenta um parâmetro de cela unitária que pode variar entre 24,2 a 25,0 Å quando a mesma está na forma sódica e hidratada, dependendo da razão Si/Al [11].

A cela unitária apresenta 192 tetraedros TO_4 (T= Si ou Al) e o número de átomos de alumínio (N_{Al}) por cela unitária está relacionado com a razão Si/Al (R), dado pela equação (2.1):

$$N_{Al} = \frac{192}{(1 + R)} \quad (2.1)$$

A zeólita Y é caracterizada pela presença de pequenos microporos dentro de seus cristais. São extensamente utilizadas como adsorventes seletivos na separação e purificação de hidrocarbonetos devido à sua alta atividade e seletividade, aos poros estritamente regulares, à sua estabilidade térmica e à possibilidade de regeneração de adsorventes desativados.

A seletividade dos hidrocarbonetos pela zeólita Y ocorre por diferença de tamanho molecular, conduzindo assim, a um efeito de peneiramento molecular. Vários trabalhos reportam estudos de difusão de hidrocarbonetos utilizando zeólitas. FUJIKATA et al. [22] determinam a difusividade intracristalina para hidrocarbonetos aromáticos e parafínicos em zeólitas do tipo Y compensadas por íons de hidrogênio. Masuda et al. [23], utilizando o mesmo tipo de adsorvente, estudam a difusividade intracristalina de hidrocarbonetos submetidos a altas temperaturas.

A estrutura da zeólita Y, a qual é obtida sinteticamente, pode ser descrita como uma combinação de anéis duplos de seis membros e octaedros truncados dispostos de forma tetraédrica [24]. A célula unitária cristalográfica, que é a menor estrutura capaz de representar a zeólita em questão, consiste de um arranjo de oito cavidades contendo um total de cento e noventa e duas unidades tetraédricas de AlO_4 e SiO_4 .

A zeólita Y (Figura 2.4) possui a formação de dois sistemas de canais tridimensionais. O primeiro consiste das cavidades α ou supercavidade, que se ligam por anéis de 7,8 Å (anéis de 12 membros), entretanto, como resultado da vibração molecular, moléculas com diâmetro crítico de até 9,5 Å podem ser retidas na estrutura do poro. O segundo consiste das cavidades β (sodalita) e α alternadas, separadas por aberturas de 2,2 Å (anéis de 6 membros); este sistema de canais é muito pequeno e não permite o acesso das moléculas [24].

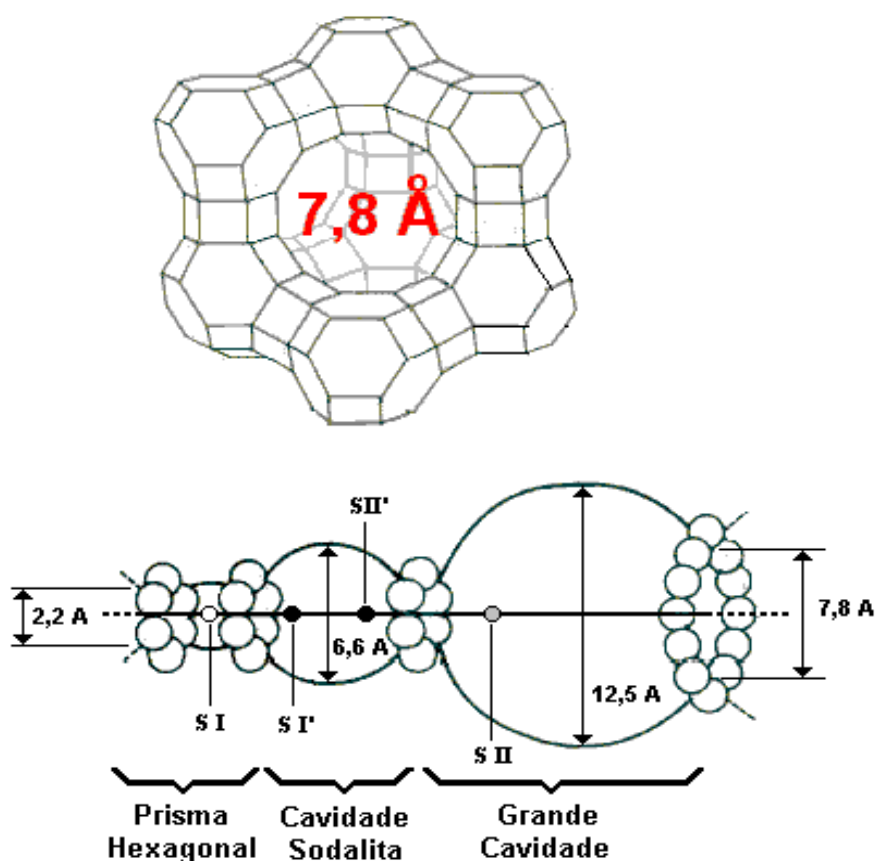


Figura 2.4. Estrutura cristalina da zeólita Y e seus respectivos diâmetros externos e internos de poros [38].

2.3. Mecanismo de Isomerização de Alcanos Lineares utilizando Catalisadores Bifuncionais

Os catalisadores mais utilizados nas indústrias de refino de petróleo, para a isomerização de alcanos lineares são formados à base de platina suportada em alumina com propriedades ácidas, como a alumina clorada ou fluorada e tetra cloreto de carbono [25-26].

Com o passar dos anos, outros sistemas catalíticos foram sendo propostos, mas o avanço mais importante ocorreu com a implementação do uso de catalisadores a base de platina suportada em zeólitas. Estudos mostram que a substituição de aluminas cloradas por zeólitas é devido à sua maior densidade de

No mecanismo da reação de isomerização de alcanos lineares, os sítios catalíticos atuam da seguinte forma:

- O sítio metálico catalisa a desidrogenação dos alcanos lineares a *n*-olefinas;
- As olefinas formadas são protonadas sobre os sítios ácidos gerando um carbocátion com o alcano linear de partida;
- O carbocátion formado no sítio ácido é isomerizado;
- Ocorre a perda de um próton do carbocátion, formando uma iso-olefina. Posteriormente, essa iso-olefina migra para o sítio metálico;
- A iso-olefina é hidrogenada a um iso-alcano sobre a função metálica.

A reação de isomerização é relativamente rápida, com a etapa mais lenta sendo catalisada pela função ácida do catalisador. A reação de isomerização de alcanos lineares é muito importante, pois contribui para o aumento do número de octanas do produto ao transformar os alcanos de cadeia linear, com baixo número de octanas, em uma cadeia ramificada, com elevado número de octanas.

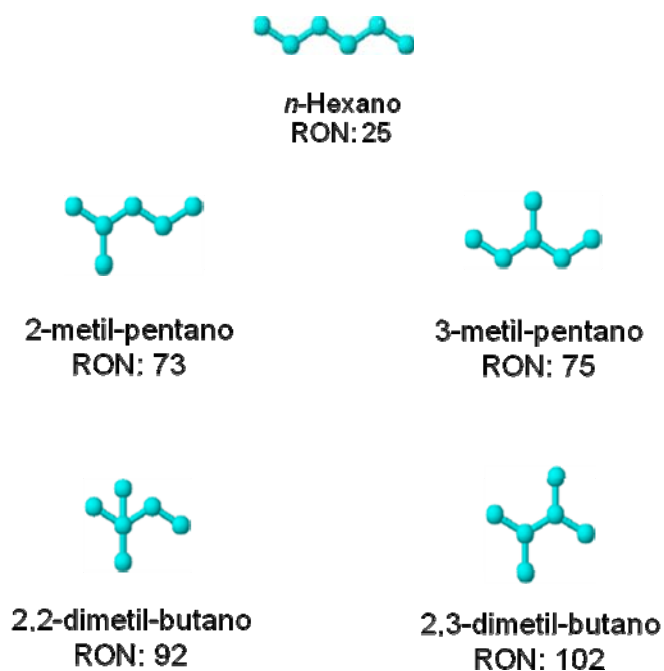


Figura 2.6. Isômeros do *n*-hexano e seus respectivos RON (Research Octane Number) [31].

A gasolina automotiva é uma mistura de hidrocarbonetos contendo desde 4 até 12 átomos de carbono, com pontos de ebulição entre 30°C e 225°C. Além disso, é um líquido inflamável, volátil, obtido por meio de processos de destilação direta, craqueamento, reforma, alquilação e isomerização [32].

Os hidrocarbonetos presentes na gasolina pertencem às séries parafínica, olefínica, naftênica e aromática e suas quantidades relativas dependem do petróleo e do processo de obtenção utilizados. Atualmente, as gasolinas que saem das refinarias são compostas de misturas obtidas a partir de diferentes processos, balanceadas de modo a obter determinadas características que atendam aos requisitos de desempenho dos motores, de acordo com a composição desses hidrocarbonetos.

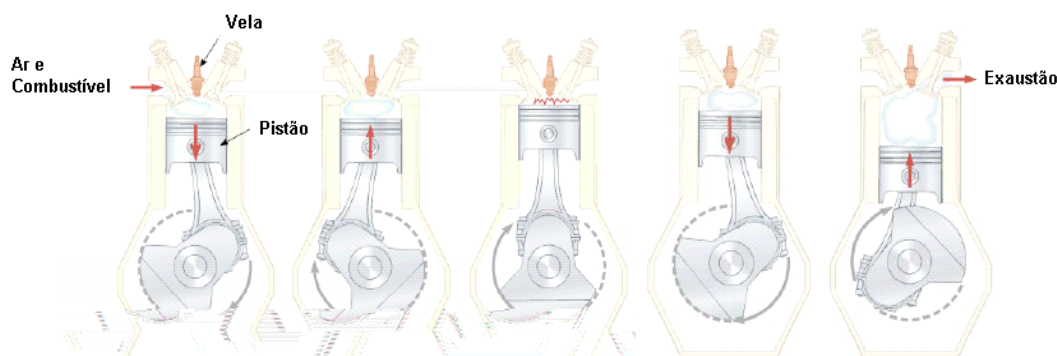


Figura 2.7. Funcionamento do motor a combustão interna.

A reação básica que ocorre no interior de um motor é a quebra dos hidrocarbonetos que compõem o combustível para produzir dióxido de carbono, água e, o mais importante, calor (energia). Nos motores a explosão, a gasolina é vaporizada e recebe certa quantidade de ar. Essa mistura é então comprimida e explode sob a ação de uma faísca elétrica produzida pela vela do motor. A explosão desloca o pistão e esse movimento é aproveitado para produzir trabalho. Sob certas condições, essa mistura explosiva detona ao ser comprimida e essa detonação espontânea, chamada de “knocking”, prejudica o trabalho do motor, diminuindo sua potência e rendimento [33].

Os parâmetros de qualidade da gasolina mais críticos referem-se justamente às suas características antidetonantes. O índice de octano, ou

octanagem, é uma medida da capacidade do combustível de resistir à detonação espontânea. O poder antidetonante é um dos principais parâmetros de medição da qualidade da gasolina automotiva, sendo determinado tradicionalmente segundo normas internacionais, em um equipamento padrão que consiste, essencialmente, em um motor monocilíndrico, com taxa de compressão variável e um medidor do número de batidas do motor por unidade de tempo (“knockmeter”), que foi desenvolvido pelo Cooperative Fuel Research Committee - CFR.

A determinação do número de octano tem por objetivo verificar a cinética de progressão da chama durante a queima, que deve ser a mais homogênea possível, evitando variações de velocidade de progressão ao longo do cilindro, que provocaria perda de potência e baixo rendimento, além de sérios danos mecânicos à máquina, dependendo de sua intensidade [34].

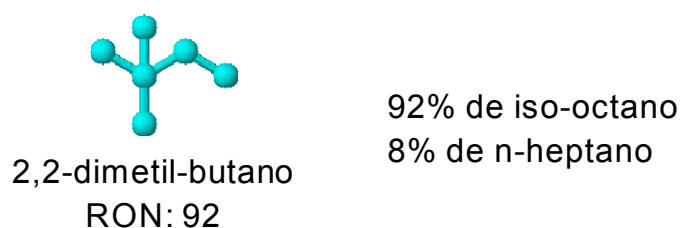


Figura 2.8. Exemplo do número de octanas do 2,2 dimetil butano.

A definição original de número de octano criou uma escala entre 0, que corresponde a um combustível que tem o mesmo poder antidetonante do n-heptano, e 100, combustível com características iguais às do 2,2,4-trimetilpentano (ou iso-octano). Porém, alguns tipos de compostos têm um poder antidetonante intrínseco maior que o iso-octano e, portanto, possuem octanagem maior que 100, como, por exemplo, os aromáticos puros ou suas misturas (no caso de reformados aromáticos), éteres e alcoóis de baixo peso molecular.

Uma gasolina com número de octano igual a 92 (Figura 2.8), por exemplo, apresenta a mesma resistência à detonação por compressão que uma mistura com 92% de iso-octano e 8% de n-heptano. A diferença nas características antidetonantes existentes entre os diversos tipos de gasolina é função unicamente de sua composição química. Como regra geral, as parafinas normais apresentam valores de número de octano (NO) que decrescem à medida que aumenta o peso

molecular da série homóloga. Já as iso-parafinas apresentam melhores características que as normais e, quanto mais ramificadas, maior será o NO, conforme é mostrado na Tabela 2.2 [34].

Tabela 2.2. Número de octanas de alguns compostos parafínicos e aromáticos [34].

<i>Parafinas</i>	<i>NO</i>	<i>Iso-Parafinas</i>	<i>NO</i>	<i>Aromáticos</i>	<i>NO</i>
n-butano	113	2 metilpropano	121	Benzeno	94
n-pentano	64	2 metilbutano	102	Tolueno	118
n-hexano	25	2 metilpentano	73	Etilbenzeno	115
n-heptano	0	3 metilpentano	75	metaxileno	143
		2 metilhexano	41	paraxileno	140
		3 metilhexano	56	ortoxileno	114
		2,2 dimetilpentano	91	3 etiltolueno	150

2.4. Determinação do Poder Anti-Detonante de um Combustível

Os combustíveis são misturas de um grande número de compostos de hidrocarbonetos, provenientes de todas as classes, e que geram diferentes índices de resistência antidetonante para cada mistura de combustível. Esta propriedade é definida pelo número de octanas do combustível, e é determinante se irá ou não haver a detonação em determinado motor, sob determinadas condições. Quanto maior o número de octanas, maior é a resistência à detonação.

A escala padrão para determinar-se o número de octanas é baseada em dois hidrocarbonetos. Por definição o normal heptano (n- C_7H_{16}) é atribuído o valor zero e o iso-octano (C_8H_{18} : 2,2,4 – trimetilpentano) é atribuído o número de octanas de 100. Estes hidrocarbonetos foram escolhidos por causa de sua grande diferença na habilidade de resistir à detonação, onde o iso-octano tem a maior resistência à detonação de todos os combustíveis, disponíveis na época em que foi feita a escala. Misturas destes dois hidrocarbonetos em volume definem a resistência à detonação de amostras de referência em números de octanas

intermediários, onde o número de octanas será a proporção de mistura existente do iso-octano e do n-heptano. O número de octanas identifica-se com a resistência antidetonante do combustível [35].

Os principais métodos para medição de octanagem são o método motor e o método pesquisa, ambos feitos em motores monocilíndricos estandardizados e conhecidos como Cooperative Fuel Research (CFR). Nestes motores a relação, de compressão é variável, permitindo ajustes para geração da detonação, que pode estar sob controle e monitoramento. Este motor queima a mistura sob análise e misturas padrões conhecidas, compostas de uma mistura de n-heptano e iso-octano em níveis de detonação estandardizados e monitorados por um sensor eletrodinâmico, permitindo assim, por interpolação, calcular-se o número de octanas da amostra [35].

Para a avaliação do número de octanas das gasolinas existem dois métodos-padrão disponíveis:

1. Método MON (Motor Octane Number)

Esse método avalia a resistência da gasolina à detonação por compressão quando está sendo queimada em condições de funcionamento mais exigentes e em rotações mais elevadas, como acontece nas subidas de ladeira com marcha reduzida e velocidade alta e nas ultrapassagens (quando a aceleração é aumentada mesmo já estando o carro em alta velocidade);

2. Método RON (Research Octane Number)

É um método que avalia a resistência da gasolina à detonação por compressão sob condições mais suaves de trabalho e a uma rotação menor do que aquela avaliada por MON, como ocorre, por exemplo, ao arrancarmos o veículo em um sinal.

Quando se trata de definir o número de octanas requerido pelos motores e que, conseqüentemente, deve ser atendido pelas gasolinas, alguns países adotam, ao invés de MON ou RON, o índice antidetonante (IAD) como representativo do desempenho antidetonante do combustível.

O IAD é definido como a média entre as octanagens MON e RON, ou seja [35]:

$$IAD = \frac{(MON + RON)}{2} \quad (2.2)$$

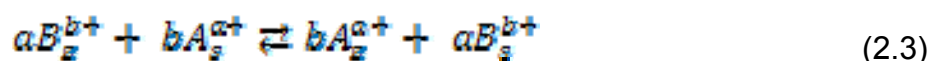
2.5. Preparação de Catalisadores através de Troca Iônica

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

A substituição do silício (tetraivalente) pelo alumínio (trivalente) na estrutura cristalina da zeólita cria uma deficiência de carga positiva que será compensada pela introdução de cátions de compensação.

A existência de tais cátions de compensação é a chave para uma das mais importantes características das zeólitas, a troca iônica.

O processo de troca iônica pode ser representado abaixo:



onde:

z – zeólita;

s – solução;

B – cátion de compensação;

A – cátion em solução;

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

O comportamento da troca iônica depende dos seguintes fatores [36]:

- Natureza da espécie catiônica (tamanho e carga do cátion);
- Temperatura;

- Concentração da espécie catiônica na zeólita (razão Si/Al);
- Concentração da espécie catiônica no meio reacional;
- Ânion associado ao cátion do meio reacional;
- Solvente;
- Características estruturais da zeólita.

Atenção especial deve ser dada ao pH da suspensão contendo a zeólita, quando a troca iônica é feita com íons de metal de transição, a fim de evitar hidrólise dos íons antes da sua troca.

Baixos valores de pH inibem a posterior troca dos íons metálicos devido a uma alta concentração de prótons. Em alguns trabalhos da literatura, a hidrólise é controlada a valores de pH maiores foi feita para atingir a redução de íons de metal com maiores dificuldades de redução, tais como Ni^{2+} e Co^{2+} , a temperaturas mais baixas [37].

A função ácida de uma zeólita pode ser obtida, preferivelmente, por troca iônica indireta, na qual se trocam os cátions de compensação por íons NH_4^+ , que por aquecimento se decompõem originando prótons na zeólita, na qual irão conferir sua propriedade ácida. A vantagem da troca iônica indireta é que a probabilidade de danificar a estrutura zeolítica é diminuída, como ocorreria em uma troca direta com ácido [38].

A troca iônica em zeólitas é acompanhada de alteração na estabilidade, propriedades de adsorção, atividade catalítica, seletividade, entre outras importantes propriedades físico-químicas.

A localização e natureza dos cátions trocados resultam muitas vezes na alteração no tamanho das aberturas dos canais e poros. Por exemplo, a zeólita A na forma sódica tem um diâmetro de poro menor que aquele esperado para anéis de 8 membros. Quando os íons Na^+ são trocados por íons K^+ , maiores, o diâmetro dos poros é reduzido mais ainda, sendo que só algumas moléculas polares muito pequenas podem ser adsorvidas.

O objetivo da troca iônica é a obtenção de catalisadores contendo átomos de metais ligados ou localizados no sistema principal de canais do sólido

poroso ou, no caso da estrutura faujasita, na grande cavidade. Geralmente, a troca iônica é realizada com a zeólita na forma Na^+ (sódica) ou K^+ (potássica) e usando-se soluções aquosas diluídas dos precursores iônicos, sendo os íons, em solução, solvatados ou coordenados por moléculas de H_2O .

Para melhor entendimento do processo de troca iônica é importante a identificação e localização dos cátions presentes na zeólita. A Figura 2.9 mostra os possíveis sítios de localização dos cátions de compensação para a zeólita Y, como pode ser descrito abaixo [39]:

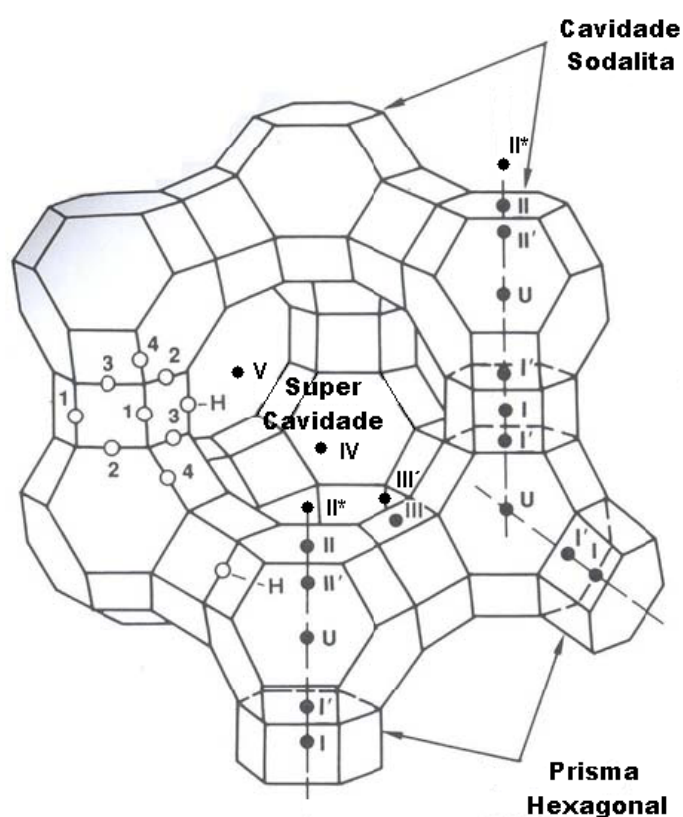


Figura 2.9. Estrutura da zeólita Y com projeção ao longo do plano [111] [39].

- Sítios I - localizado no centro do prisma hexagonal. As espécies catiônicas apresentam coordenação octaédrica com o oxigênio 3, quando nesses sítios;
- Sítios I' - localizado na cavidade sodalita. Os cátions presentes nessa posição apresentam baixa coordenação, coordena-se a 3 oxigênios da estrutura cristalina, especificamente ao oxigênio 3;

- Sítio II' - localizado na cavidade sodalita que dá acesso a super cavidade. Os cátions presentes nessa posição apresentam baixa coordenação coordena-se a três oxigênios da estrutura cristalina, especificamente ao oxigênio 2;
- Sítio II - localizado ligeiramente dentro da super cavidade;
- Sítio II* - encontra-se deslocado para o centro da super cavidade. Cátions no sítio II* e II' se coordenam a três átomos de oxigênio 2 das janelas de seis membros;
- Sítios III e III' - próximos aos anéis de 4 membros dentro da super cavidade;
- Sítios IV, V e U - posições de cátions especiais (encontrados muitas vezes em amostras hidratadas) localizados no centro da super cavidade, das janelas de 12 membros e no centro da cavidade sodalita.

Com relação aos átomos de oxigênio (que constituem as pontes de ligação entre átomos de alumínio e silício) a nomenclatura segue de acordo com a literatura na Figura 2.9 [40]

- Oxigênio 1 - são os átomos que fazem a ligação entre os dois anéis de 6 membros para formar o prisma hexagonal;
- Oxigênio 2 e 3 - são os 12 átomos de oxigênio que compreendem os dois anéis de 6 membros e que criam a passagem da cavidade sodalita para a super cavidade;
- Oxigênio 4 - são aqueles que pertencem a um segundo conjunto de anéis de 6 membros e que criam a passagem da cavidade sodalita para a super cavidade.

A função hidrogenante / desidrogenante é conferida por um metal em catalisador bifuncional. É muito importante que sejam empregadas técnicas para a dispersão do metal que promovam uma boa dispersão e homogeneidade em sua

distribuição. Para isto, foi desenvolvida uma técnica denominada troca iônica competitiva [41, 42], que permite uma distribuição homogênea quando comparada ao método de troca iônica convencional.

2.6. Incorporação de Cátions Através da Troca Iônica Competitiva

As estruturas dos alumino-silicatos possuem carga negativa por causa do desbalanceamento entre os números de oxidação dos átomos de alumínio. Como as cargas negativas remanescentes são compensadas por cátions trocáveis, é possível introduzir espécies catiônicas de metais redox por um simples processo de troca iônica [43]. A troca iônica pode ser completa ou parcial. Zeólitas adsorvem preferencialmente determinados cátions de acordo com o tamanho do poro e com o caráter hidrofílico específico [44].

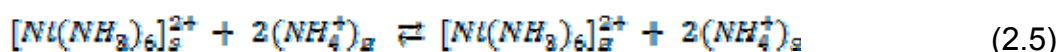
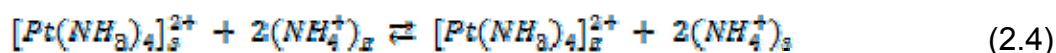
O mais usual processo de troca iônica é através de suspensões de zeólitas em soluções aquosas de sais contendo o cátion do metal a ser trocado. A capacidade máxima de troca iônica é determinada pela razão Si/Al de rede da zeólita, enquanto que a capacidade máxima permissível de troca é influenciada pelo volume efetivo do cátion e pelo efeito de peneira, que pode ocorrer se o cátion a ser trocado estiver localizado em uma pequena cavidade inacessível [45, 46].

Tal suspensão é mantida sob agitação por um período que pode variar de 1 a 70 horas. Uma maior eficiência de troca iônica geralmente é obtida efetuando-se o procedimento de trocas sucessivas. Normalmente a troca iônica dá-se por uma rota indireta, por meio de uma troca inicial da zeólita na forma sódica ou protônica para a amoniacal que, por sua vez é transformada por mais um processo de troca iônica para a zeólita desejada.

A incorporação de cátions através de troca iônica competitiva consiste em introduzir na fase líquida um excesso de íons de competição (íons NH_4^+ , por exemplo) com os íons do metal desejado, o que permite uma distribuição mais homogênea dos metais na zeólita quando comparado ao método de troca iônica convencional.

Para os metais do Grupo VIII, ligantes neutros dos metais - como NH_3 - no qual são coordenativamente mais fortes que a água, pode ser utilizada para prevenir a hidrólise dessas soluções [47].

A reação para este processo, exemplificada para o complexo de platina e níquel suportado na zeólita Y em sua forma amoniacal (NH₄Y) a 25°C, está esquematizada como se segue na Equação 4 e 5:



O excesso de íons NH₄⁺ de competição, presentes na solução, desloca o equilíbrio da reação para a esquerda, permitindo uma alta concentração de íons metálicos em solução ([Pt(NH₃)₄]²⁺_s), ([Ni(NH₃)₆]²⁺_s) e, conseqüentemente, favorecendo sua difusão e migração para dentro do suporte.

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

Para o metal níquel, SIMÕES e colaboradores [48] apresentaram um estudo sobre a eficiência de troca desse metal com diferentes razões de competição NH₄⁺/Ni²⁺ para a zeólita NH₄Y. Os autores utilizaram as razões 20 e 50, e observaram que a razão mais indicada foi a primeira, em virtude do elevado número de cátions amônio presentes na solução para a segunda.

Para a Pt, observaram que uma razão molar NH₄⁺/Pt²⁺ igual a 10 foi adequada para uma eficiência de troca acima de 99% [49].

2.7. Obtenção dos Sítios Ácidos Através do Processo de Calcinação

O processo de calcinação da zeólita, a qual possui o cátion amônio compensando a carga da rede (NH₄Y), tem como objetivo remover a água ou destruir ligantes presentes em complexos, tais como os grupos amínicos dos íons do

cátion complexo $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, deixando um próton, que irá neutralizar a carga da rede zeolítica, conferindo à mesma um caráter ácido [50].

Um esquema deste processo para a zeólita Y na sua forma amoniacal está descrito na equação a seguir:



Em geral, o próton que gera os sítios ácidos de Brønsted é ligado ao átomo de oxigênio que está conectado aos átomos vizinhos de Si e Al, resultando em uma situação quimicamente estável; o átomo de oxigênio torna-se tricoordenado. Sítios ácidos de Lewis também podem existir com a presença do grupo silanol (-OH) [51].

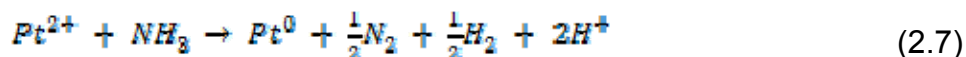
A decomposição da zeólita amoniacal (NH_4Y) ocorre em várias etapas [15-16]:

1. dessorção de água fisissorvida na zeólita entre 150 e 250°C;
2. liberação da amônia com formação da zeólita em sua forma protônica entre 300 e 400°C.

Calcinações entre 400 e 550°C não apresentam reações de desidroxilação, nas quais sítios ácidos de Lewis são formados juntamente com a liberação de água. A temperatura em que ocorre esta reação aumenta ao incrementar a relação Si/Al [52].

Na calcinação de íons precursores amínicos, a baixa taxa de aquecimento, bem como alto fluxo de oxigênio são procedimentos recomendados para se evitar a auto-redução dos íons do metal pelos ligantes NH_3 [53]. Assim evitar a possível migração do cátion para as cavidades sodalita ou prismas hexagonais [54] (pela formação de complexos instáveis de grande mobilidade) ou a formação de grandes partículas metálicas [55, 56].

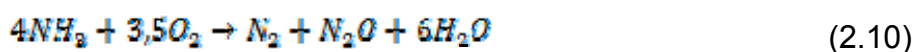
NOVÁKOVÁ e colaboradores [57] relataram que o processo de auto-redução pode ser feito a partir de 2 rotas, em temperaturas superiores a 200°C sob vácuo, como podemos ver abaixo:



Durante o processo de calcinação a vácuo, a auto-redução levará à formação de agregados metálicos com diâmetros de partículas que podem variar de 10 a 40Å [58].

Segundo VAN DEN BROEK e colaboradores [59], em temperaturas acima de 450°C parte dos NH₃ liberados é convertida em N₂ e H₂, sendo que esta reação é catalisada pelas partículas de platina auto-reduzidas. Desta forma, em temperaturas superiores a 450°C, ocorreria a formação rápida de intermediários instáveis muito móveis.

Em fluxo de ar sintético a reação proposta abaixo, foi de oxidação dos ligantes NH₃ em N₂, N₂O e H₂O, evitando a formação da atmosfera redutora:



Segundo REAGAN e colaboradores [55], a temperatura ótima de calcinação é a temperatura mínima na qual é possível decompor o complexo. Para os autores, a temperatura de calcinação para o Pt(NH₃)₄Cl₂ é de 300°C durante 3h.

WENDLANDT e SMITH [60] mostraram que a decomposição desse complexo ocorreu nas temperaturas de 171, 282 e 325°C com as perdas de massa de 33, 9 e 8%, em cada uma das etapas, respectivamente, removendo-se na primeira etapa quatro ligantes NH₃, e os dois outros restantes nas duas etapas seguintes.

Entretanto, a calcinação também provoca alguns outros efeitos tais como a migração dos íons dos metais, após perderem seus ligantes, para as pequenas cavidades (cavidades sodalita e prismas hexagonais na zeólita Y). A remoção dos ligantes coordenados aos íons de metais de transição por um processo de calcinação cuidadoso é, portanto, extremamente importante para catalisadores tipo metal-zeólita. O processo de calcinação controla a localização dos cátions e

conseqüentemente influencia o mecanismo de crescimento de partículas durante o subsequente processo de redução [50].

A espécie catiônica usada durante o processo de troca iônica também interfere no comportamento do cátion durante a calcinação e influencia a localização final deste depois de encerrado o tratamento térmico. Embora a atmosfera fora da zeólita seja oxidante durante a calcinação, a decomposição dos ligantes amínicos de íons complexos tais como $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ou $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ cria localmente uma atmosfera redutora dentro das cavidades da zeólita, levando à redução dos íons de metais de transição durante a calcinação.

Como resultado dessa auto-redução, partículas metálicas e prótons serão gerados. Porém essa redução pode levar à formação de partículas de tamanho indesejado. Uma vez que a amônia e seus produtos de decomposição tenham deixado o leito zeolítico, uma posterior oxidação irá converter as partículas de metal em partículas de óxido metálico. A prevenção à auto-redução de metais em zeólitas durante o processo de calcinação não é fácil, mas pode ser atingido mediante o uso de grande fluxo de O_2 através do leito zeolítico e baixa velocidade de aquecimento de $0,5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ [59].

2.8. Obtenção dos Sítios Metálicos

A mais refinada aplicação das zeólitas é a catálise. Zeólitas combinam propriedades como alta acidez e seletividade, alta área superficial e elevada estabilidade térmica o que lhe confere diversidade e eficiência na catálise em várias reações, tais como, craqueamento, isomerização entre outras aplicações [6, 61-64].

De uma maneira geral, pode-se gerar um sítio metálico ativo em uma estrutura zeolítica através da troca iônica dos cátions de compensação [65].

O objetivo deste processo de ativação é a redução dos íons metálicos de transição e a regeneração dos sítios ácidos na zeólita (formação do H^+). A redução dos íons metálicos é geralmente conduzida em fluxo de H_2 após a calcinação, conforme a reação abaixo [50]:





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

Íons tais como Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} são relativamente difíceis de serem reduzidos quando estão suportados em zeólitas. Vários são os fatores que têm sido identificados e que explicam a baixa redutibilidade desses cátions. Primeiramente, o mecanismo de redução dos íons obtidos por troca iônica é diferente do mecanismo para a redução de precursores de metais convencionais, como por exemplo, óxidos metálicos em suportes amorfos. Enquanto a redução de um óxido com gás hidrogênio produz água, a redução em atmosfera de hidrogênio de um íon metálico (M^{2+}) leva à formação de prótons [66].

Um segundo fator que explica a dificuldade de redução dos íons de metal de transição Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} é a tendência que esses cátions têm, na ausência de água, em ocupar preferencialmente as cavidades sodalita e os prismas hexagonais da faujasita de alta razão Si/Al. Nessas pequenas cavidades, os íons M^{2+} ficam coordenados por átomos de oxigênio da estrutura, gerando assim uma situação bastante favorável do ponto de vista energético [66].

Um terceiro importante fator seria o fato de que os produtos primários da redução dos cátions Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} são átomos de metal isolados que interagem fortemente com os prótons da zeólita presentes nas pequenas cavidades, ao passo que ligações metal-metal só podem ser formadas após migração desses átomos para fora das pequenas cavidades. A redução de íons na grande cavidade é muito mais favorável uma vez que os produtos primários formados são partículas com fortes ligações metal-metal. Por todas essas razões, a energia de ativação para a redução de íons M^{2+} localizados nos prismas hexagonais de uma faujasita é muito maior do que a redução desses íons quando localizados na grande cavidade [66].

A redução de um íon de metal de transição pouco redutível pode ser significativamente aumentada pelo auxílio de metais nobres redutíveis, como foi observado em alguns sistemas bimetálicos Pd-Co e Pd-Ni [43,67].

2.9. Sistema de Catalisadores Metálicos Bifuncionais

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

Quando os sítios metálicos são formados por dois metais, é comum chamá-los de bimetálicos. Segundo GUCZI e SÁRKÁNY [68], sistemas bimetálicos são definidos como uma mistura de dois metais na forma de ligas ou na forma de um agregado dos dois metais.

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

O sistema Pt-Ir foi estudado por diversos autores [69-71]. SINFELT [69] relatou que esse sistema bimetálico suportado em sílica e caracterizado por difração de raios X, apresentou agregados bimetálicos Pt-Ir, uma vez que as posições das linhas de difração se localizam entre as posições correspondentes para os metais Pt e Ir. A partir de dados de quimissorção de hidrogênio, pôde-se constatar que as partículas metálicas estão melhores dispersas em alumina que em sílica.

Para YANG e colaboradores [70], catalisadores de Pt-Ir suportados na HY se mostraram altamente seletivos para hidrocarbonetos de alta octanagem quando se tinha a mesma proporção de Pt e Ir no catalisador. Para os autores, as características dos agregados metálicos (fração de metal exposta e reatividade) dependem da proporção entre os metais que, no caso, são otimizadas quando se tem a mesma proporção de Pt e Ir.

Para os catalisadores monometálicos de 0,35%Pt, 0,35%Pd, 0,35%Ir, 0,35%Re e os sistemas bimetálicos 0,35%Pt0,35%Pd, 0,35%Pt0,35%Ir, 0,35%Pt0,35%Re suportados na zeólita H-ZSM-5, ABOUL-GHEIT e colaboradores [71], verificaram que os sistemas bimetálicos Pt-Pd (Figura 2.10) e Pt-Ir (Figura 2.11)

apresentam melhor atividade a hidrogenação do ciclohexeno a ciclohexano que os seus respectivos monometálicos e variando a temperatura de reação de 50 a 400°C.

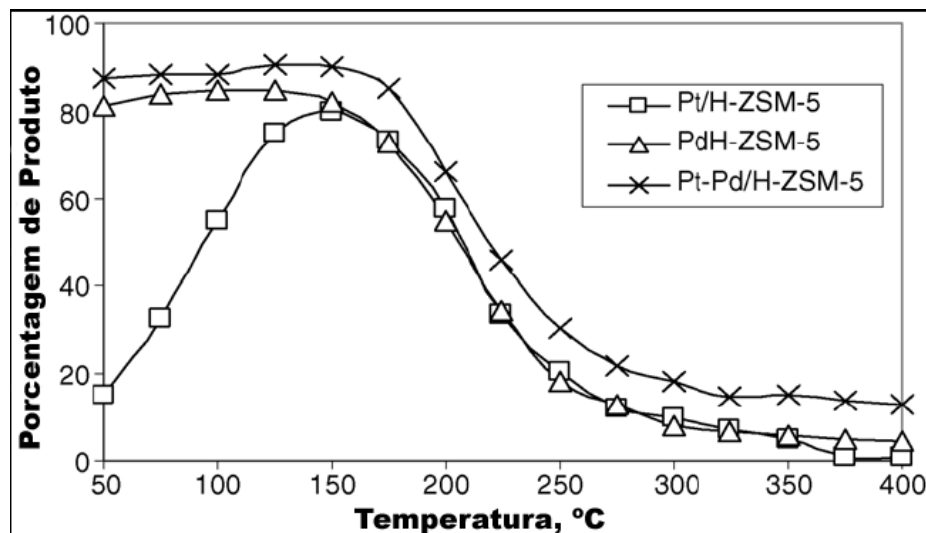


Figura 2.10. Hidrogenação do ciclohexeno a ciclohexano utilizando catalisadores de Pt, Pd e Pt-Pd/H-ZSM-5 [71].

Na Figura 2.10, ABOUL-GHEIT e colaboradores [71] verificaram para os catalisadores monometálicos 0,35Pt e 0,35Pd/H-ZSM-5 uma porcentagem de 18 e 81%, respectivamente e a temperatura de 50°C. A maior atividade a hidrogenação do ciclohexeno foi atribuída à maior adsorção no paládio. Ao comparar os catalisadores monometálicos de platina e paládio com o sistema bimetálico 0,35Pt0,35Pd/H-ZSM-5, o catalisador apresentou 86,5% de ciclo hexeno hidrogenado.

Utilizando os catalisadores Pt, Ir e seus respectivos sistemas bimetálicos, Figura 2.11, ABOUL-GHEIT e colaboradores [71] obteve as seguintes porcentagens de hidrogenação do ciclo hexeno para os catalisadores monometálicos 0,35Pt e 0,35Ir/H-ZSM-5 de 18 e 7,2%, respectivamente na temperatura de 50°C. A maior atividade a hidrogenação do ciclo hexeno foi obtida novamente para o sistema bimetálico 0,35Pt0,35Ir/H-ZSM-5 com 55%.

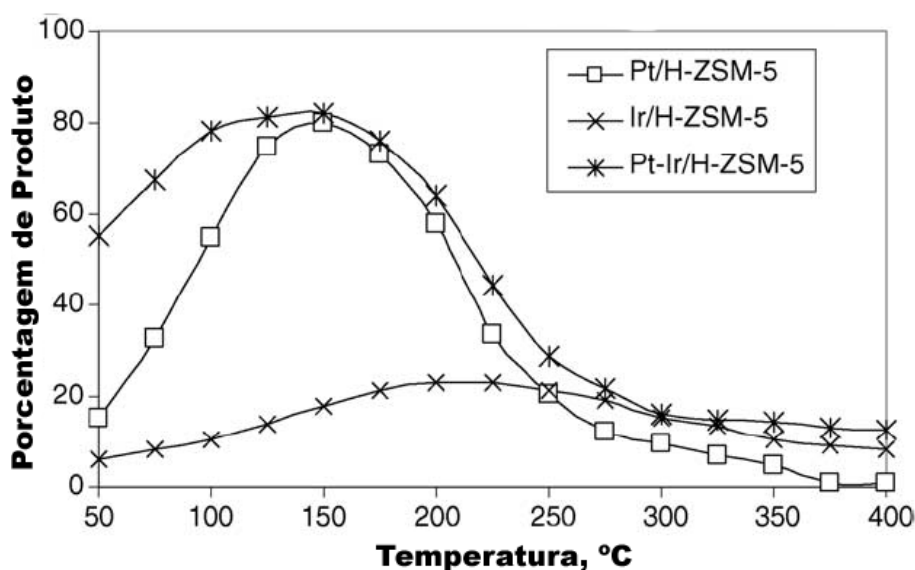


Figura 2.11. Hidrogenação do ciclohexeno a ciclohexano utilizando catalisadores de Pt, Ir e Pt-Ir/H-ZSM-5 [71].

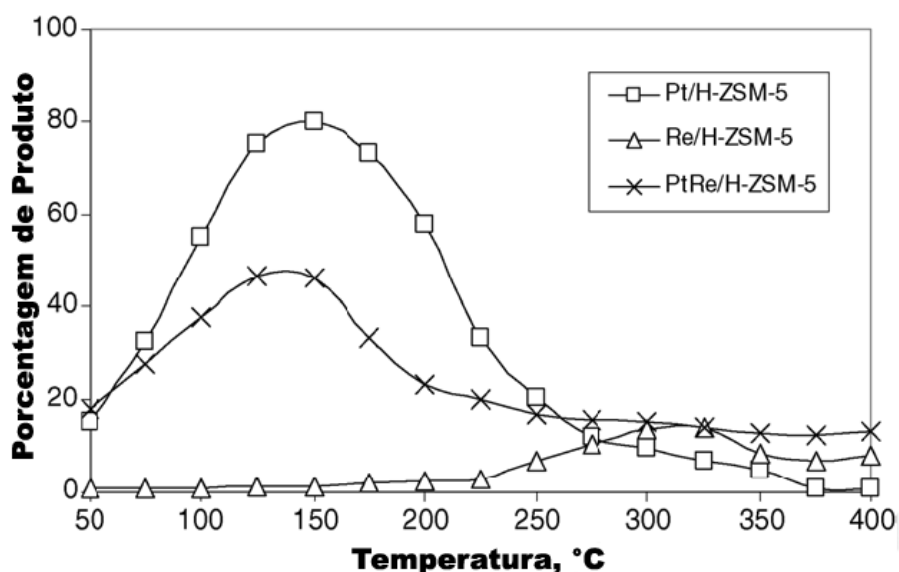


Figura 2.12. Hidrogenação do ciclohexeno a ciclohexano utilizando catalisadores de Pt, Re e Pt-Re/H-ZSM-5 [71].

Para os catalisadores Pt, Re e seu sistema bimetálico Pt-Re, Figura 2.12, ABOUL-GHEIT e colaboradores [71] obteve as seguintes porcentagens de hidrogenação do ciclohexeno para os catalisadores monometálicos 0,35Pt, 0,35Re e 0,35Pt0,35Re/H-ZSM-5 as atividades, a 50°C, foram de 18%, ~0% e 18%, respectivamente. A maior atividade a hidrogenação do ciclohexeno foi obtida para o catalisador 0,35Pt/H-ZSM-5 com 80% a 150°C.

Em contradição com os catalisadores metálicos anteriores, o que apresentou melhor atividade na hidrogenação do ciclohexeno foi o catalisador monometálico de platina. Segundo ABOUL-GHEIT e colaboradores [71] a baixa atividade do catalisador bimetálico 0,35Pt0,35Re/H-ZSM-5 frente aos seus respectivos monometálicos é devido o rênio não ser muito ativo a altas pressões de operação (45 bar) e a baixas temperaturas.

FRAISSARD e colaboradores [72] utilizaram o sistema bimetálico Pt-Au suportado nas zeólitas HY e HZSM5 na reação de isomerização do n-hexano. O catalisador continha 0,8% em massa de platina e 0,2% de ouro, de maneira que se tivesse 1% de metal total em massa.

Segundo RIAHI e colaboradores [73], o caráter do sistema bimetálico PtAu diminui quando a razão é maior ou igual a 40% de ouro. A partir de teores maiores ou iguais a 40%, inicia-se o processo de segregação das partículas.

Na Figura 2.13, FRAISSARD e colaboradores [72] apresentam os resultados de conversão em função do tempo de reação na isomerização do n-hexano. Verificou-se que os catalisadores bimetálicos PtAu/HY e PtAu/HZSM5 são mais interessantes, devido apresentarem conversões e seletividade a isomerização (Figura 2.14) muito próximas quando comparado com o catalisador monometálico de platina.

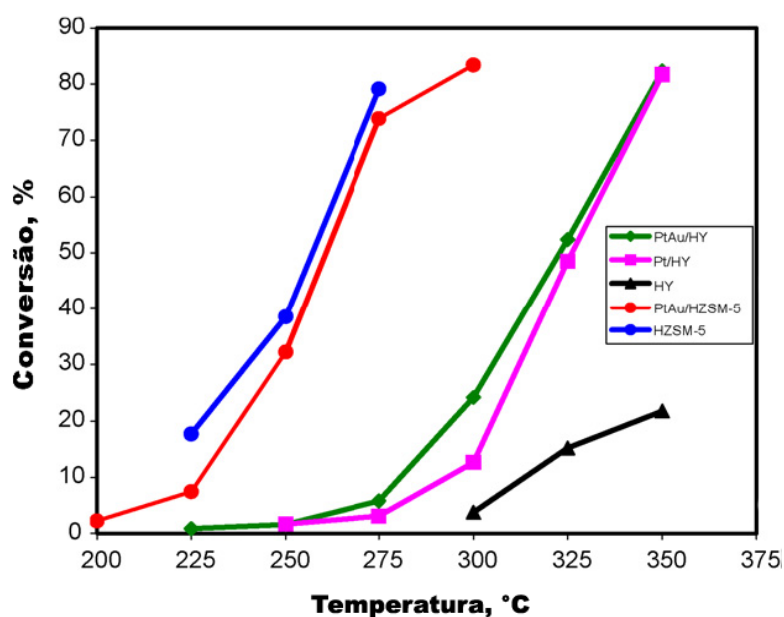


Figura 2.13. Conversão do n-hexano em função da temperatura de reação. [72].

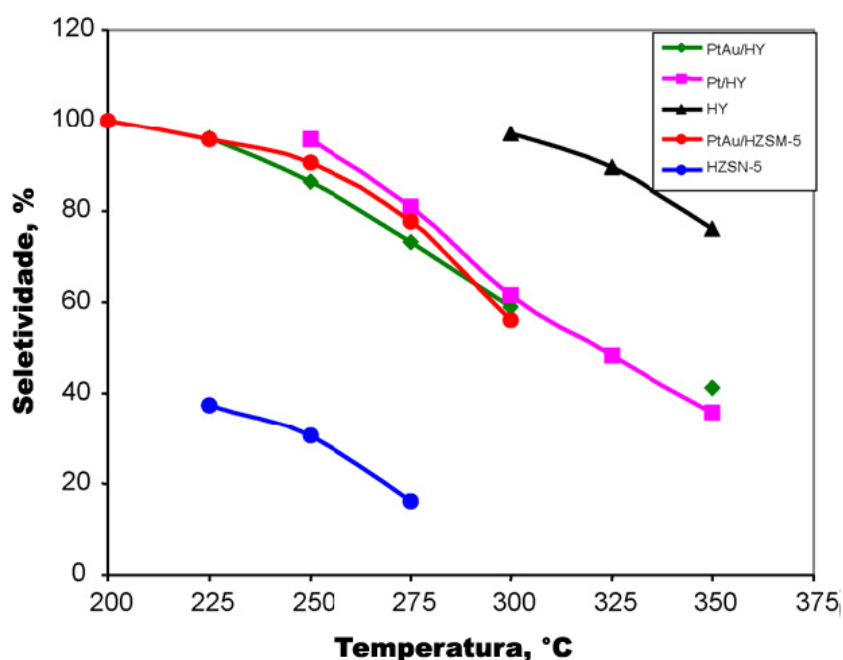


Figura 2.14. Seletividade a isomerização do n-hexano em função da temperatura de reação. [72].

GUCZI e BAZIN [74] relataram que as zeólitas possuem vantagens e desvantagens para sua utilização, as quais possibilitarão a formação ou não de pequenas partículas bimetálicas. Como vantagem o autor cita, por exemplo, limitações geométricas que permitem formar partículas em escalas nanométricas, mas entre as desvantagens, está a migração das partículas para a superfície externa e possibilitando o crescimento das mesmas [74].

ARAI e colaboradores [75] estudaram catalisadores bimetálicos Ni+Pt suportados em sílica gel, variando o conteúdo de 1 a 5% de metal na reação de hidrogenação da acetonitrila. Os catalisadores monometálicos foram preparados por troca iônica, e os bimetálicos por dois diferentes caminhos: impregnação do Ni sobre o suporte já contendo a platina (Ni/Pt/SiO₂) e co-impregnação dos dois metais precursores (Ni+Pt/SiO₂).

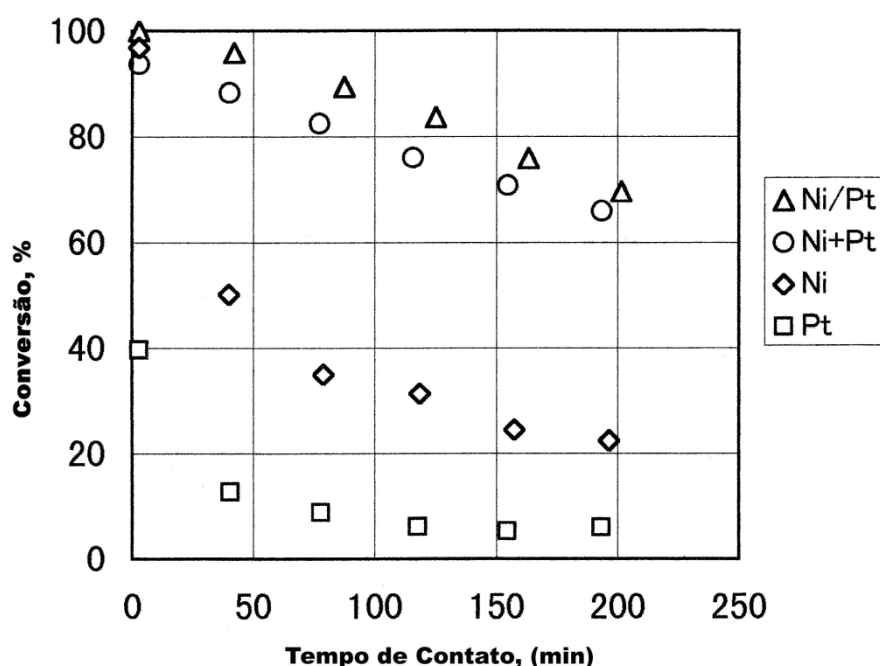


Figura 2.15. Conversão total em função do tempo de contato a hidrogenação da acetonitrila utilizando catalisadores de mono e bimetálicos suportados em sílica e reduzidos a 400°C. [75].

Na Figura 2.15 os autores demonstraram que catalisadores bimetálicos, mesmo preparados por diferentes métodos, além de serem mais ativos quando comparados aos monometálicos Ni ou Pt, foram mais resistentes à desativação. A seqüência da atividade se deu: Ni/Pt > Ni+Pt >> Ni >> Pt.

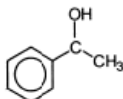
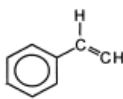
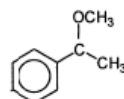
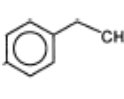
É conhecido que a reação de hidrogenação da acetonitrila é sensível à estrutura, sendo que a atividade por sítio metálico (TOF) aumenta com a diminuição do grau de dispersão. Catalisadores de Ni e Pt mostraram a mesma sensibilidade à estrutura, ou seja, maior TOF para tamanhos de partículas maiores. Para os catalisadores Ni/Pt, a intensidade relativa Ni 2p avaliada por XPS, demonstrou maior quantidade de átomos de Ni na superfície das partículas que o Ni+Pt, o que explicou o aumento da atividade deste catalisador, uma vez que a combinação dos dois metais propicia um catalisador mais ativo para esta reação.

Contudo, a intensidade do sinal Ni 2p do catalisador Ni/Pt é similar ao Ni/SiO₂, mostrando que a área total superficial de átomos de Ni expostos é similar. Entretanto, a atividade do primeiro é superior, indicando que a natureza dos átomos de Ni expostos é diferente entre os catalisadores. Os autores supõem efeitos eletrônicos e geométricos. A linha Ni 2p do catalisador de Ni/SiO₂ é mais intenso

quando comparada ao catalisador Ni+Pt, ou seja, no segundo o número de átomos de Ni expostos é menor; no entanto, esse catalisador é mais ativo. Os autores propõem que neste caso, a presença da platina aumenta a atividade dos sítios de Ni e seu papel é mais significativo neste caso do que no catalisador Ni/Pt.

O mesmo sistema suportado na zeólita Y foi estudado por MALYALA e colaboradores [76] na reação de hidrogenação da acetofenona. Catalisadores contendo Ni+Pt (10%Ni+X%Pt, X=0,5; 1,0; 1,5 e 2%) e 10%Ni suportados na HY foram preparados.

Tabela 2.3. Hidrogenação da acetofenona usando catalisadores metálicos de Ni ou Pt/HY e Ni+Pt/HY [76]

Catalisador	Conversão %	Seletividade, (%)			
					
10Ni/HY	70	74	5	7	14
10Ni0,5Pt/HY	81	70	2	6	22
10Ni1,0Pt/HY	95	60	-	10	30
10Ni1,5Pt/HY	95	65	2	5	28
10Ni2,0Pt/HY	100	67	-	7	26
1,0Pt/HY	5	60	3	21	16

A atividade dos catalisadores, Tabela 2.3, nesta reação mostrou que os bimetálicos foram mais ativos, e sua atividade aumentou com o aumento do teor de Pt. Essa maior atividade, segundo os autores, foi devida à aglomeração de espécies ativas Ni+Pt na superfície e formação de grande quantidade de partículas de Pt independentes.

Resultados de MET mostraram que o catalisador monometálico de níquel apresentou partículas segregadas, com pequeno grau de dispersão. Para os bimetálicos as micrografias apresentaram partículas uniformes e aproximadamente esféricas. Essa uniformidade e melhor dispersão foram explicadas pelos autores como sendo devidas à completa redução do Ni provocada pela presença da Pt.

MARTINS e colaboradores [77] estudaram catalisadores monometálicos de Pt e Ni, assim como o sistema bimetálicos Pt-Ni suportados na estrutura BEA com razão Si/Al igual a 12,5. O catalisador com 1% de metal total estudado continha 20% de Pt e 80% de Ni e foi estudado na reação de isomerização do n-hexano.

Os catalisadores bimetálicos foram preparados por troca iônica a temperatura ambiente (Pt-Ni/HBEA-A) e a 80°C (Pt-Ni/HBEA-B). Ambas as soluções foram adicionadas simultaneamente à zeólita em suspensão para a realização da troca iônica.

Na Figura 2.16, MARTINS e colaboradores [77] verificaram que os catalisadores bimetálicos apresentaram maior conversão a hidroisomerização do n-hexano, quando comparado com os catalisadores monometálicos de platina e os principais produtos de reação formados foram os isômeros mono-ramificados 2-metil-pentano e 3-metil-pentano, respectivamente.

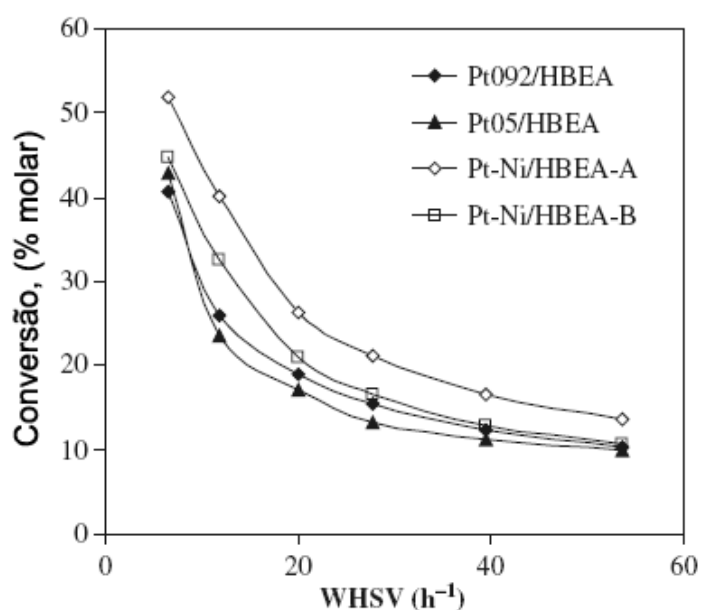


Figura 2.16. Conversão em função da velocidade espacial para a hidroisomerização do n-hexano a 250°C. [77].

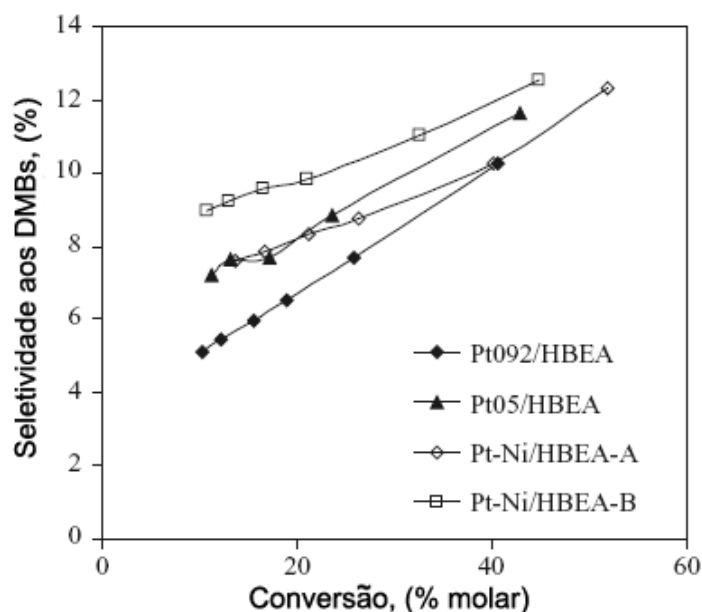


Figura 2.17. Conversão em função da velocidade espacial para hidrogenação do n-hexano a 250°C. [77].

Na Figura 2.17 e Tabela 2.4, MARTINS e colaboradores [77] apresentaram os resultados de seletividade aos isômeros mono e bi-ramificados, obtidos na reação de hidrogenação do n-hexano a 250°C. Os catalisadores bimetalícos apresentaram alta seletividade aos isômeros mono e bi-ramificados e em conversões constantes o catalisador Pt-Ni/HBEA-A foi o mais seletivo ao 2,3-DMB.

Tabela 2.4. Seletividade aos isômeros do n-hexano a 250°C e conversões entre 25-30% e 4-5% para os catalisadores de Ni. [77]

Catalisador	Seletividade, (%)			
	2,3-DMB	2,2-DMB	2-MP	3-MP
Pt092/HBEA	5,3	2,4	56,9	33,7
Pt05/HBEA	5,6	3,0	55,0	33,6
Pt-Ni/HBEA-A	7,3	1,5	58,6	30,4
Pt-Ni/HBEA-B	8,9	2,1	55,5	31,4
Ni026/HBEA	6,1	1,7	45,8	23,2
Ni1/HBEA	7,0	2,2	49,5	25,5

POPE e colaboradores [78] estudaram catalisadores monometálicos de Pt, assim como os sistemas bimetálicos Pt-Ni e Pt-Zn suportados na estrutura FAU, ultra estabilizada, com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ igual a 5,4. Os dois catalisadores foram preparados através de troca iônica e estudados na reação de isomerização do n-heptano.

POPE e colaboradores [78] utilizaram os seguintes catalisadores: 0,5Pt/Y (P2Z9), 0,5Pt-1,0Zn/Y (P2ZZ9), 0,5Pt-1,0Ni/Y (P2NZ9) e 0,5Pt-3,0Ni/Y (P2N2Z9).

Na Figura 2.18 os autores mostraram que os catalisadores bimetálicos apresentaram maior conversão a isomerização do n-heptano, quando comparado com o catalisador monometálico de platina a 250°C e os principais produtos de reação formados foram seus respectivos isômeros.

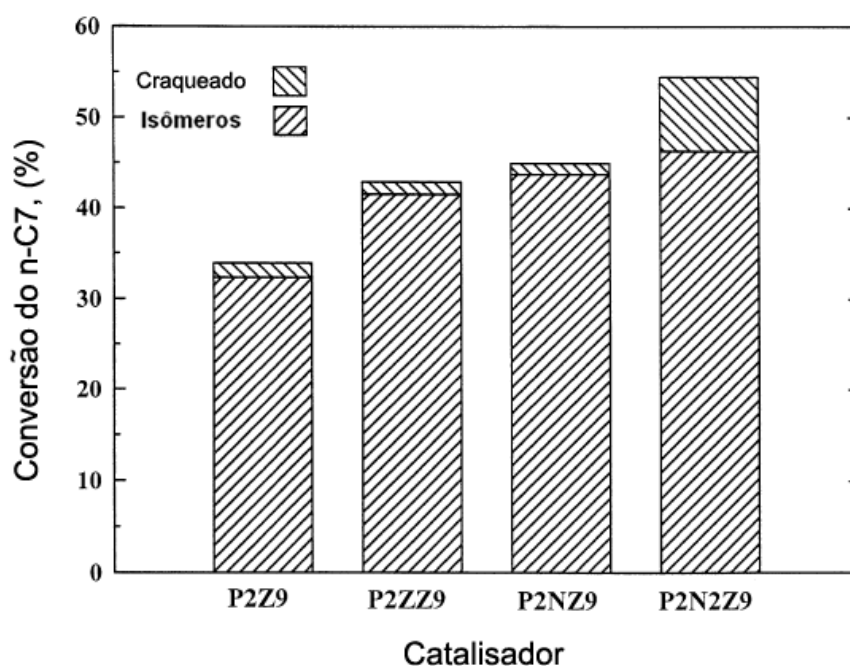


Figura 2.18. Rendimento aos produtos de isomerização e craqueamento do n-heptano para os catalisadores mono e bimetálicos de Pt com Ni ou Zn a 250°C e 2h de reação. [78].

Tendo como catalisador de partida o monometálico de platina P2Z9, POPE e colaboradores [78] adicionaram 1% de zinco (P2ZZ9) ou de níquel (P2NZ9), formando seus respectivos sistemas bimetálicos 0,5Pt1,0Zn e 0,5Pt1,0Ni. O sistema

bimetálico de níquel não apresentou uma melhora significativa em relação ao sistema bimetálico de zinco. Aumentando a porcentagem de níquel para 3% no sistema bimetálico (P2N2Z9), a seletividade aos isômeros diminuiu e obteve-se maior formação de produtos de craqueamento.

ESWARAMOORTHY e colaboradores [4] estudaram sistemas de catalisadores bimetálicos Ni+Pt suportados na estrutura BEA e MOR com razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_4$ igual a 10,0 e 12,5 respectivamente.

Os catalisadores utilizados na isomerização do n-heptano seguiram a seguinte simbologia descrita na Tabela 2.5 por ESWARAMOORTHY e colaboradores [4]:

Tabela 2.5. Descrição dos catalisadores para a isomerização do n-heptano. [4]

Catalisador	% Pt	% Ni	Estrutura	Processo de Incorporação
A1	0,1	-	BEA	Impregnação
A2	0,1	0,1		
A3	0,1	0,3		
A4	0,1	0,5		
A6	-	0,4		
B1	0,1	-	MOR	Impregnação
B2	0,1	0,1		
B3	0,1	0,3		
B4	0,1	0,5		
B6	-	0,2		

Os catalisadores metálicos foram preparados pelo processo de impregnação dos sais de níquel e platina na estrutura zeolítica, variando somente a estrutura, BEA e MOR.

Na Tabela 2.6, ESWARAMOORTHY e colaboradores [4] apresentam os resultados de caracterização dos catalisadores metálicos por MET e DTP-NH₃. Para

os catalisadores A3, A4 e B2, B3, ESWARAMOORTHY e colaboradores [4] verificaram por microscopia eletrônica de transmissão, Figura 2.19, que o tamanho médio de partícula aumenta com o aumento da quantidade de níquel nos catalisadores bimetálicos e o tamanho médio de partícula obtido foi de 4,55 e 5,42 nm para os catalisadores A3 e B3, respectivamente.

Tabela 2.6. Caracterização dos catalisadores metálicos por DTP-NH₃ e MET. [4]

Catalisador	% Pt	% Ni	Acidez Total (mmol. g ⁻¹)	Tamanho de Partícula (nm)
A1	0,1	-	0,964	-
A2	0,1	0,1	0,935	-
A3	0,1	0,3	0,850	4,55
A4	0,1	0,5	0,705	10,78
A6	-	0,4	0,873	-
B1	0,1	-	1,144	-
B2	0,1	0,1	0,856	3,71
B3	0,1	0,3	0,811	5,42
B4	0,1	0,5	0,797	-
B6	-	0,2	0,877	-

Para verificar a quantidade de sítios ácidos total, ESWARAMOORTHY e colaboradores [4] utilizaram a dessorção a temperatura programada de amônia, DTP-NH₃ e verificaram que a quantidade de sítios ácidos diminui com a adição de níquel nos catalisadores bimetálicos, como pode ser visto na Tabela 2.6, para as estruturas BEA e MOR. Essa diminuição na acidez, segundo ESWARAMOORTHY e colaboradores [4], se deve à maior ocupação dos cátions de níquel na superfície do catalisador.

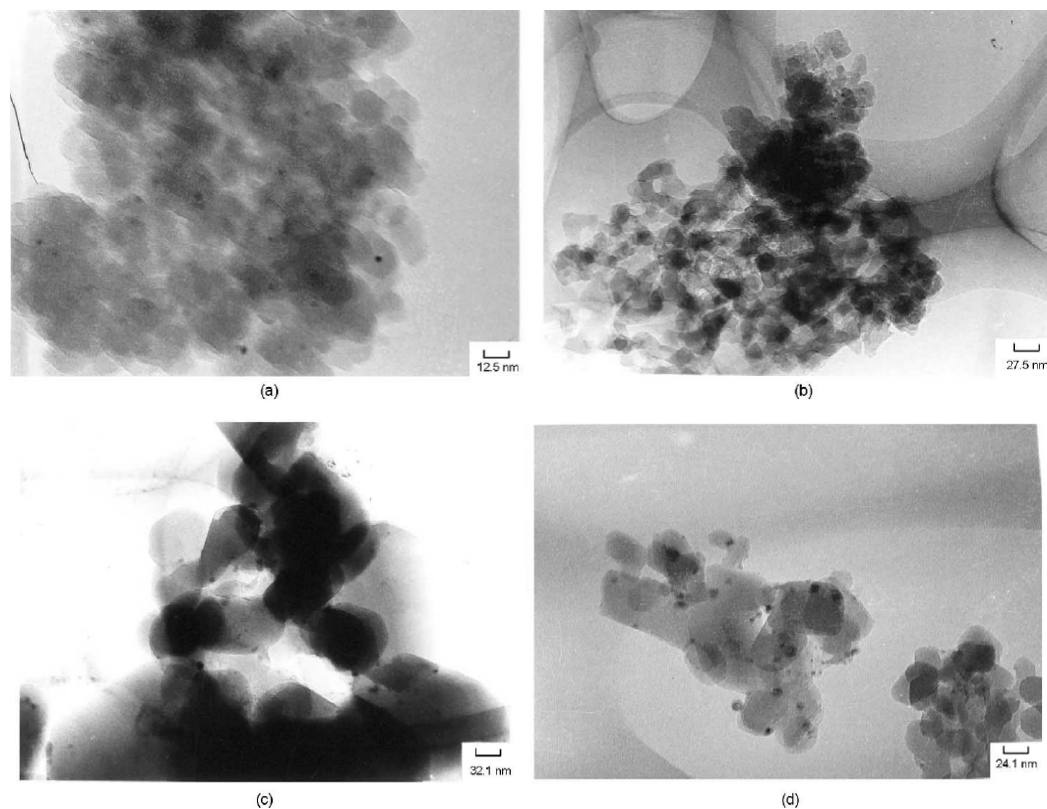


Figura 2.19. Micrografia dos catalisadores: (a) A3, (b) A4, (c) B2 e (d) B3. [4].

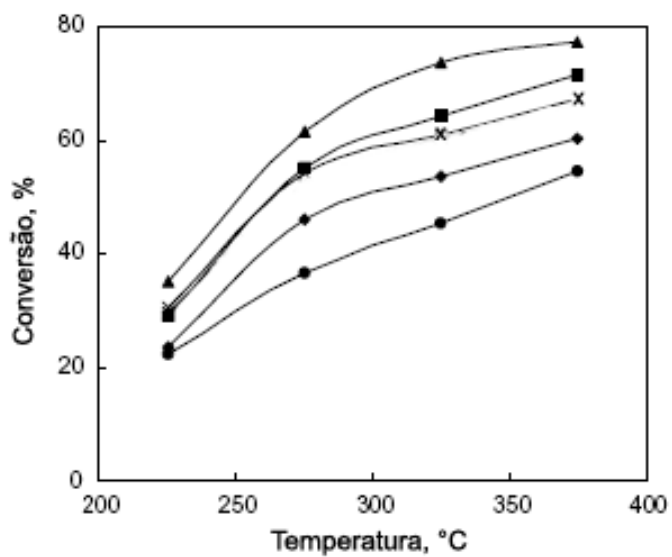


Figura 2.20. Efeitos da temperatura na conversão do n-heptano para os catalisadores (♦) A1, (■) A2, (▲) A3, (×) A4 e (●) A6. [4].

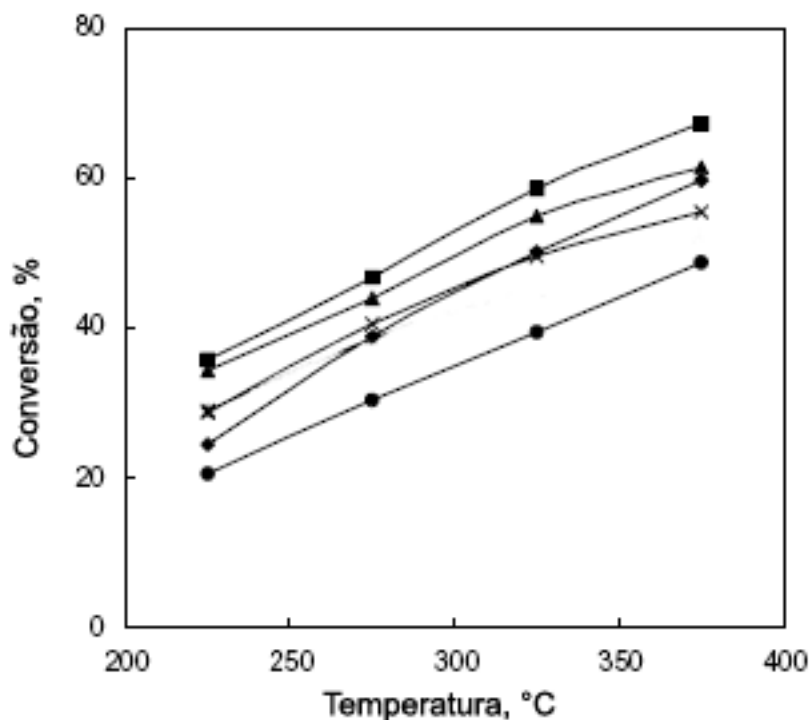


Figura 2.21. Efeitos da temperatura na conversão do n-heptano para os catalisadores (♦) B1, (■) B2, (▲) B3, (×) B4 e (●) B6. [4].

A conversão do n-heptano para a série de *catalisadores suportados nas estruturas BEA (Figura 2.20) e MOR (Figura 2.21) obtidos em diferentes temperaturas de reação são apresentados por ESWARAMOORTHY e colaboradores [4].

ESWARAMOORTHY e colaboradores [4] verificaram que a conversão do n-heptano aumenta com o aumento da temperatura de reação para todos os catalisadores suportados na estrutura BEA e MOR. Um aumento significativo foi verificado para os catalisadores suportados na estrutura BEA quando a temperatura de reação aumentou de 225 para 275°C ao comparar com os catalisadores suportados na estrutura MOR.

Os efeitos da temperatura na seletividade aos isômeros do n-heptano para os catalisadores bimetálicos A3 (Figura 2.22) e B2 (Figura 2.23) são apresentados a seguir.

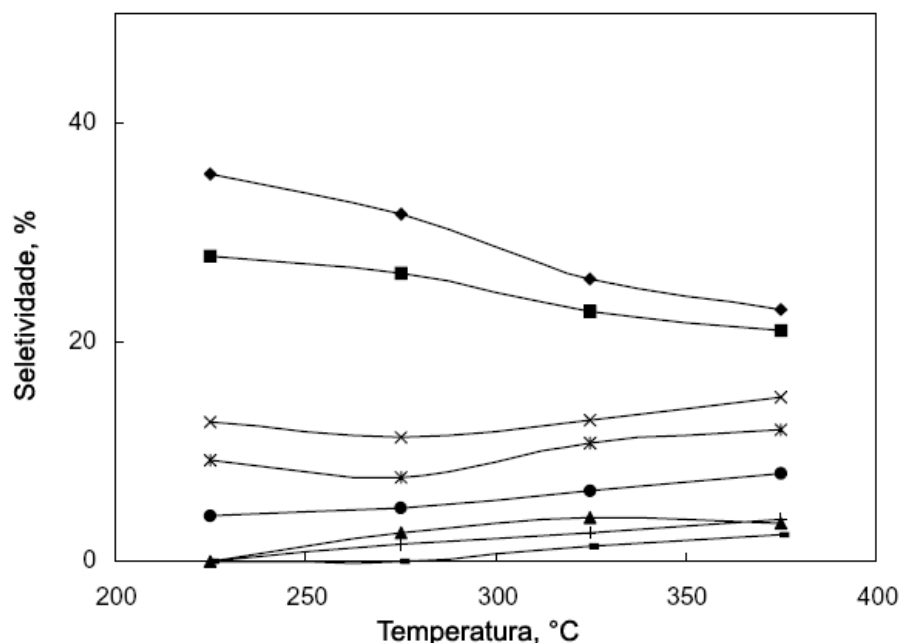


Figura 2.22. Efeitos da temperatura na seletividade aos isômeros do n-heptano para o catalisador A3: (♦) 2 metil hexano, (■) 3 metil hexano, (▲) 3 etil pentano, (×) 2,3 dimetil pentano, (*) 2,4 dimetil pentano, (●) 2,2 dimetil pentano, (+) 3,3 dimetil pentano e (▣) 2,2,3 trimetil butano. [4].

Geralmente, a seletividade aos isômeros mono ramificados 2-metil hexano e 3-metil hexano diminui com o aumento da temperatura, bem como a conversão e a seletividade ao 2-metil hexano é maior. A seletividade aos isômeros bi-ramificados 2,3-dimetil pentano, 2,4-dimetil pentano, 2,2-dimetil pentano, 3,3-dimetil pentano e o tri-ramificado 2,2,3-trimetil butano aumenta com o aumento da temperatura. Entre os isômeros bi-ramificados, a seletividade ao 2,3-dimetil pentano e 2,4-dimetil pentano são maiores quando comparado aos outros isômeros bi-ramificados. O 3,3-dimetil pentano, bem como o mono-ramificado 3-etil pentano não aparece a temperaturas inferiores a 225°C, para os catalisadores formados com as estruturas zeolíticas BEA e MOR.

A formação dos isômeros bi-ramificados aumenta com o aumento da temperatura de reação, assim como a conversão, indicando que os isômeros bi-ramificados são os produtos secundários formados. Esses isômeros são formados a partir dos isômeros mono-ramificados. O isômero tri-ramificado, 2,2,3-trimetil butano, é formado somente a altas temperaturas de reação.

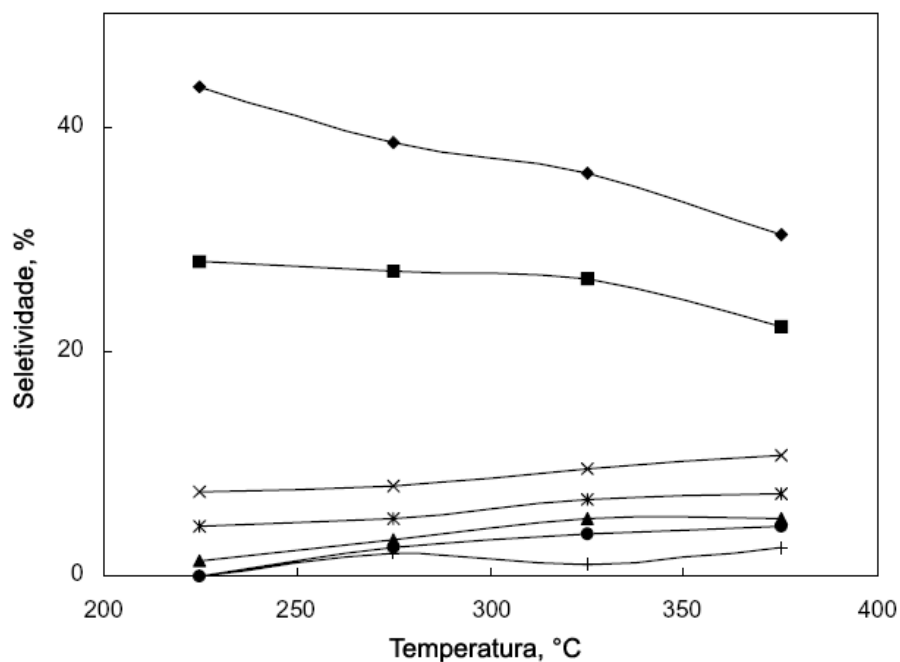


Figura 2.23. Efeitos da temperatura na seletividade aos isômeros do n-heptano para o catalisador B2: (♦) 2-metil hexano, (■) 3-metil hexano, (▲) 3-etil pentano, (×) 2,3-dimetil pentano, (*) 2,4-dimetil pentano, (●) 2,2-dimetil pentano e (+) 3,3-dimetil pentano. [4].

Segundo ESWARAMOORTHY e colaboradores [4], a diminuição da seletividade aos isômeros mono-ramificados e o aumento dos multi-ramificados com o aumento da temperatura, sugere que os multi-ramificados são formados a partir dos mono-ramificados.

A partir de ensaio catalítico, SIMÕES [79] pôde avaliar o desempenho dos catalisadores monometálicos de Ni e de Pt e os catalisadores bimetálicos Ni+Pt suportados na zeólita HUSY. Seus resultados foram baseados na reação de isomerização do n-hexano a temperatura de 250°C, sob pressão atmosférica e alimentação de H₂ e n-C₆H₁₄ a uma razão molar (H₂/n-C₆H₁₄) de 9.

JORDÃO [80] também trabalhou com catalisadores monometálicos de Ni, Pt e catalisadores bimetálicos Ni+Pt suportados na zeólita HUSY de razão Si/Al de rede igual a 11 e que corresponde à zeólita usada por SIMÕES [79], denominada zeólita Y11. JORDÃO [80] também avaliou o comportamento desses catalisadores na reação de isomerização do n-hexano utilizando as mesmas condições usadas por SIMÕES [79]. A partir dos resultados, SIMÕES [79] e JORDÃO [80] puderam determinar a estabilidade, atividade e seletividade dos catalisadores.

JORDÃO e colaboradores [81] verificaram que para obter o mesmo máximo de atividade inicial ($\sim 40 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$), era necessário um teor de metal no sólido 6 vezes maior para os catalisadores contendo somente Ni (3,0%) comparados aos catalisadores contendo somente Pt (0,5%). Em geral, os catalisadores contendo somente Ni foram menos ativos quando comparados aos catalisadores contendo somente Pt, como pode ser visto na Figura 2.24.

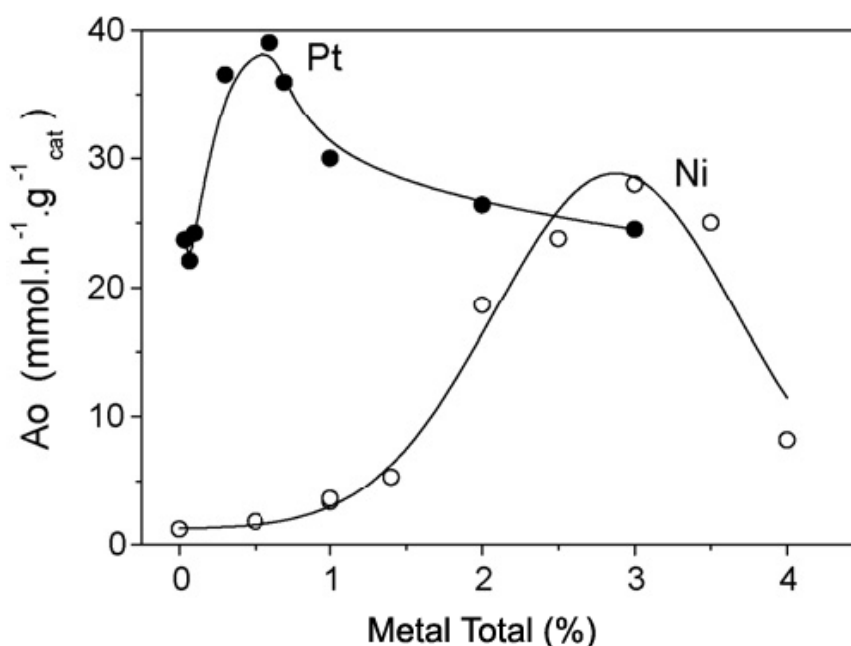


Figura 2.24. Atividade inicial (Ao) em função do teor de metal nos catalisadores Ni/HUSY e Pt/HUSY. [81].

Dos resultados com catalisadores bimetálicos, SIMÕES [79] pôde observar que o catalisador contendo 0,2% de Pt e 0,8% de Ni (teor total de metal 1%) apresentava a maior atividade inicial dentre todos os catalisadores bimetálicos com diferentes composições do teor de Ni e Pt. SIMÕES [79] pôde constatar, também, uma maior atividade desse catalisador frente ao catalisador contendo somente Pt com um teor de metal no sólido de 1,0%. Para explicar a maior atividade do catalisador bimetálico em relação àquele contendo somente Pt a hipótese era de que o Ni estaria aumentando a dispersão das partículas de Pt, ou seja, o Ni seria um suporte para os átomos de Pt. Os resultados obtidos por Simões [79] para a atividade inicial dos catalisadores bimetálicos Pt-Ni/HUSY podem ser visualizados na Figura 2.25.

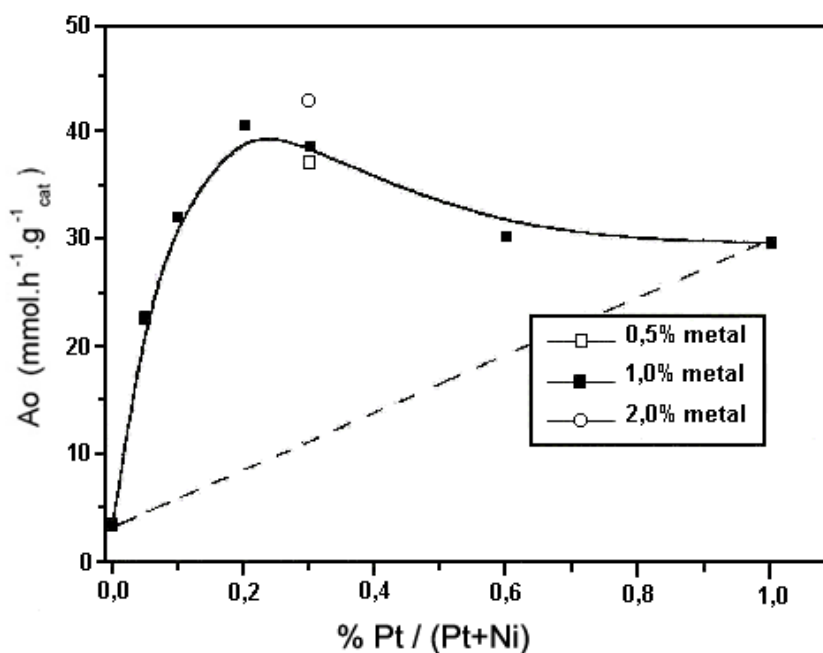


Figura 2.25. Atividade inicial (A_o) em função do teor de Pt nos catalisadores Pt-Ni/HUSY. [79].

Os resultados de atividades iniciais obtidos por JORDÃO [80] para os catalisadores bimetálicos contendo um teor total de metal no sólido de 2 e 3% indicaram o mesmo comportamento que o observado nos catalisadores bimetálicos de teor total no sólido de 1%, em concordância com os resultados de SIMÕES [79]. Para o catalisador contendo somente Ni a atividade inicial era pequena, mas à medida que se aumentava o teor de Pt no catalisador era observado um aumento na atividade inicial. Como pode ser visto na Figura 2.26, o máximo na curva de atividade foi observado para o catalisador que continha cerca de 10% de Pt e 90% de Ni, quando o teor de metal total era de 2%, e 5% de Pt e 95% de Ni, quando o teor total de metal no sólido era de 3%.

Segundo JORDÃO [80], para os catalisadores monometálicos de Ni e de Pt e catalisadores bimetálicos Pt-Ni, teor de metal total 1%, suportados na zeólita Y30 (razão Si/Al 30), as atividades iniciais eram menores quando comparadas às atividades dos catalisadores suportados na Y11 (Si/Al = 11). Isso indicaria que catalisadores HUSY de alta razão Si/Al não são vantajosos para serem utilizados na reação de isomerização do n-hexano.

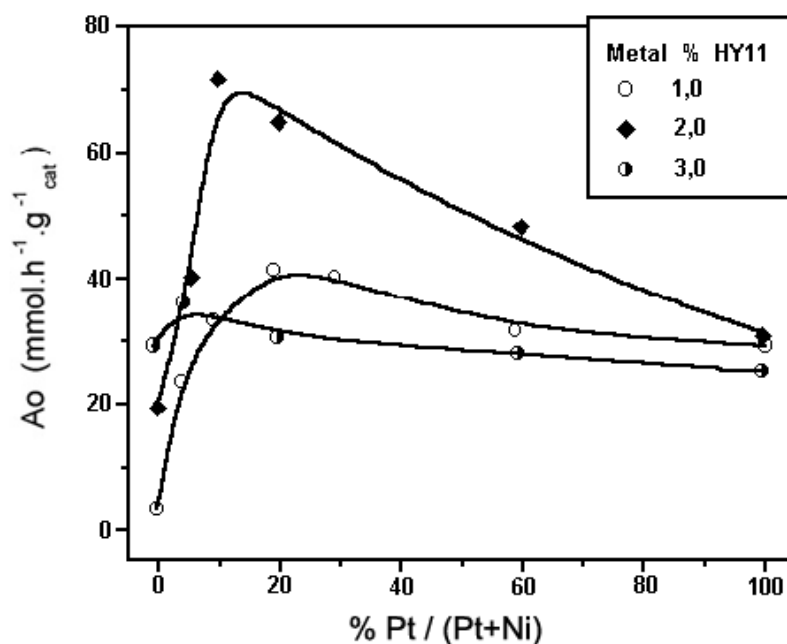


Figura 2.26. Atividade inicial (A_o) em função do teor de Pt nos catalisadores Pt-Ni/HUSY com 1, 2 e 3% de metal total no sólido. [80].

De fato, JORDÃO [80] ainda comprovou que o uso de uma zeólita HY de menor razão Si/Al (valor 5) e com mesmo teor de metais no sólido apresentava catalisadores com atividades bem maiores que catalisadores obtidos a partir da zeólita com razão Si/Al igual a 11.

Algumas explicações do efeito catalítico demonstrado por catalisadores bimetalicos são dadas por GUCZI [82]:

- Dispersão dos metais na matriz;
- Efeito do suporte;
- Supressão da desativação.
- Formação de partículas bimetalicas com efeitos ligantes e efeitos de tamanho de partícula: mudanças no calor de adsorção devidas à formação de uma liga são conhecidas como efeitos ligantes. O efeito de tamanho de partícula é considerado quando partículas entre 10 a 100nm são formadas e uma liga está presente. Na superfície das partículas bimetalicas, um componente deve estar enriquecido, conseqüentemente, cobrindo os sítios ativos do outro metal;

CAPÍTULO III

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Preparação das Amostras

3.1.1. Síntese do Complexo de Níquel

O melhor precursor para se obter boa dispersão dos metais de transição em zeólitas são os amino complexos [15]. Dessa forma, para os dois metais Ni e Pt foram utilizados os complexos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, respectivamente. O complexo de platina utilizado foi o comercial da Aldrich e o de níquel, foi preparado segundo a metodologia sugerida por BRAUER [83]:

Em um erlenmeyer de 125 mL dissolveu-se 16 g de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 20 mL de água deionizada. Adicionou-se, gradualmente, 50 mL de solução concentrada de NH_4OH para que se evitasse a formação do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em solução. Neste momento, a cor da solução mudou para azul. Sob agitação, adicionou-se 25 mL de etanol à mistura reacional. Em seguida a mistura reacional ficou 3 h em um banho de gelo, para que a cristalização do complexo $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ fosse obtida. Após este período, esta mistura foi filtrada e lavada com 200 mL de acetona. O material filtrado foi seco a temperatura ambiente em um dessecador a vácuo por 12 h.

Na Tabela 3.1 estão apresentados os reagentes utilizados para a síntese do complexo de níquel:

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

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

3.1.2. Obtenção da Zeólita USY na Forma Amoniacal

Os catalisadores estudados neste trabalho foram preparados a partir da zeólita Y ultra-estabilizada (USY), fornecida pela Engelhard, com razão Si/Al global de valor 22. JORDÃO [80] caracterizou esta zeólita por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{29}Si e ^{27}Al . Pela integração dos sinais no espectro de RMN de ^{29}Si referentes aos diferentes átomos de Si presentes na estrutura zeolítica (átomos de Si que têm diferente número de átomos de Al presentes na segunda esfera de coordenação), JORDÃO [80] pôde calcular a razão Si/Al de rede para esta zeólita, encontrando o valor 11.

Antes de se realizar a dispersão dos íons Ni^{2+} e Pt^{2+} , fez-se uma modificação da zeólita substituindo os prótons que compensam as cargas da estrutura por íons NH_4^+ , obtendo-se assim a zeólita Y na forma amoniacal (NH_4USY). Tal modificação foi realizada para se aumentar a eficiência do processo de troca iônica com os metais, já que SIMÕES [49] comprovou que uma troca direta da zeólita na forma protônica com solução dos metais resulta em uma diminuição do pH do meio durante o processo de troca iônica. Por conseqüência o processo de incorporação dos metais ao sólido se mostrava pouco eficiente devido ao pH ácido da mistura reacional.

Para isso a zeólita na forma protônica foi submetida à troca iônica com solução 1 mol. L^{-1} de NH_4Cl . Adicionou-se um volume dessa solução ao sólido de forma que se tivesse 14 mL de solução por 1,0 g de zeólita. A suspensão formada foi deixada em agitação, à temperatura ambiente, durante um tempo total de 24h. Após esse tempo, o sólido foi filtrado, lavado com água desionizada até que não se comprovasse a presença de íons Cl^- no filtrado e seco a 110°C por 2h.

Para a comprovação da presença ou não de íons Cl^- no filtrado, obtido durante o processo de lavagem, uma alíquota do mesmo era acidificada com solução HNO_3 , 6 mol. L^{-1} , e adicionavam-se então gotas de solução de AgNO_3 com $0,2 \text{ mol. L}^{-1}$. Caso o filtrado turvasse, isso indicaria a presença de íons Cl^- , o sólido seria lavado com mais água até que a turbidez do filtrado não mais ocorresse.

3.1.3. Troca Iônica dos Complexos Metálicos com a Zeólita NH₄USY

O método utilizado para a dispersão dos metais na zeólita NH₄USY foi a troca iônica competitiva, que consiste em colocar no meio de troca íons NH₄⁺ (já que este é o cátion que está compensando carga na zeólita) juntamente com os cátions dos complexos metálicos.

Foram então preparadas soluções dos complexos [Ni(NH₃)₆]Cl₂ a uma concentração 0,05 mol.L⁻¹ e [Pt(NH₃)₄]Cl₂ a 0,01 mol.L⁻¹, denominadas soluções estoque de Ni e Pt, respectivamente. Na preparação de cada solução estoque foi adicionado NH₄Cl de forma que se tivesse uma razão molar de íons NH₄⁺/Ni²⁺ igual a 20 e uma razão NH₄⁺/Pt²⁺ igual a 10 [80].

3.1.4. Preparação dos Catalisadores Monometálicos de Níquel e Platina

Na preparação dos catalisadores monometálicos (por exemplo, contendo 130 μmol de Ni/g de catalisador) calculava-se o volume de solução estoque necessário para uma dada quantidade de zeólita (geralmente 3g) e o volume de água para que a concentração dos cátions ([Ni(NH₃)₆]²⁺) ficasse 10 vezes menor (0,005 mol. L⁻¹).

A zeólita era então suspensa nesse volume de água e a solução estoque de Ni era adicionada, sob agitação e à temperatura ambiente. Ao final da adição da solução estoque, o sistema era deixado em agitação por um tempo total de 1h para que todo o processo fosse concluído. Após esse período, o sólido era filtrado, lavado com água desionizada e seco a 110°C por 2 h.

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

3.1.5. Preparação dos Catalisadores Bimetálicos Pt-Ni/HUSY

Na preparação dos catalisadores bimetálicos Pt-Ni, as soluções dos complexos dos metais de Pt e Ni, necessárias para um dado teor metálico e uma dada proporção Pt/Ni, foram misturadas e adicionadas à suspensão aquosa da zeólita, tal como especificado no item anterior.

Após a adição das soluções dos complexos, o processo de agitação seguiu-se por 1 h, com o subsequente processo de lavagem do material e secagem a 110°C por 2 h.

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

3.1.6. O Processo de Calcinação dos Catalisadores

Após a etapa de troca iônica, as amostras foram calcinadas com o intuito de decompor os complexos e os cátions NH_4^+ presentes na zeólita amoniacal (NH_4USY), obtendo assim os sítios ácidos de Brønsted e a zeólita na forma protônica (HUSY). Paralelamente a esse processo ocorre a decomposição dos complexos $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, deixando esses cátions na forma Pt^{2+} e Ni^{2+} que permanecem compensando uma pequena parte da carga na estrutura zeolítica.

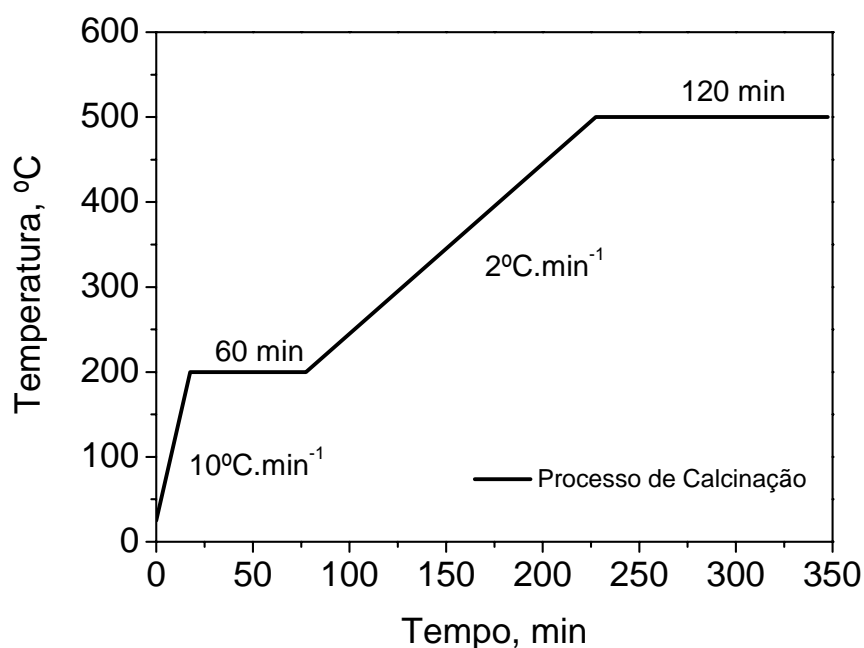


Figura 3.1. Figura esquemática da etapa do processo tradicional de calcinação.

Para efetuar o processo de calcinação dos catalisadores, Figura 3.1, as amostras foram aquecidas desde a temperatura ambiente, a uma velocidade de $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sob vazão de N_2 de $100\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, até a temperatura de 200°C , permanecendo nesta temperatura por 1h. Esta etapa consiste na eliminação de água fisissorvida na zeólita.

Após essa etapa, o gás N_2 foi trocado por Ar Comprimido, mantendo-se a vazão de $100\text{mL} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Então as amostras foram aquecidas a uma velocidade de $2^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ até que atingissem a temperatura de 500°C , permanecendo nesta temperatura por um período de 2h para que o processo de calcinação fosse concluído.

3.1.7. O Processo de Ativação dos Catalisadores

Previamente aos ensaios catalíticos, e com a finalidade de reduzir os íons metálicos, os catalisadores foram submetidos à Ativação Rápida, Figura 3.2. As amostras eram colocadas no reator e aquecidas a várias temperaturas finais de redução (350 , 400 , 450 , 500 e 550°C), a uma velocidade de aquecimento de $30^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sob uma vazão de $100\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de H_2 , permanecendo nessas temperaturas por 1, 10 ou 30min para que o processo de redução dos íons dos metais presentes na zeólita fosse concluído.

Foi realizada, também, a Ativação Tradicional, Figura 3.2. As amostras eram colocadas em um reator de boro silicato e aquecidas até 200°C , a uma velocidade de aquecimento $10^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, sob uma vazão de $32 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ de N_2 , permanecendo nesta temperatura por 60min, para a completa eliminação de água fisissorvida na estrutura zeolítica.

Após essa etapa de remoção da água fisissorvida, as amostras eram aquecidas e o gás N_2 trocado por H_2 para o início do processo de redução. Sob uma vazão de H_2 de $55 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, as amostras eram aquecidas, a uma velocidade de aquecimento de $2^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, da temperatura ambiente até cerca de 500°C , permanecendo nessa temperatura por um período de 6 horas para que o processo de redução dos íons dos metais presentes na zeólita fosse concluído.

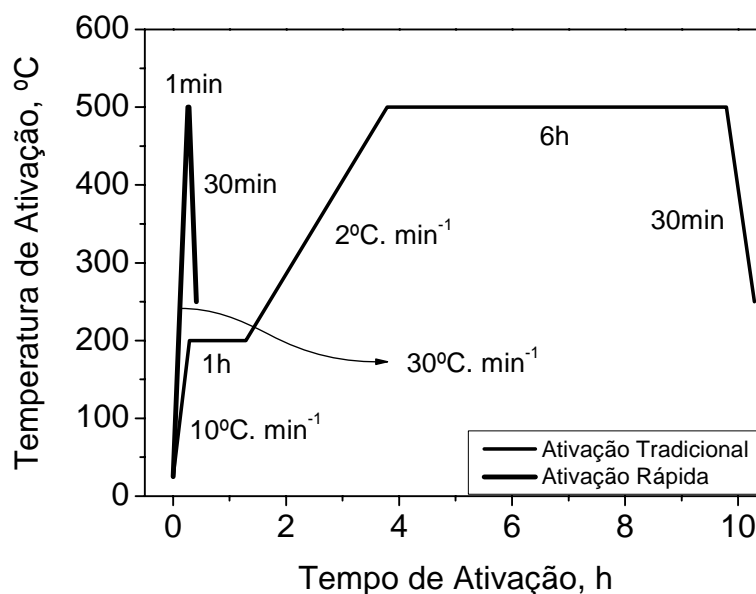


Figura 3.2. Comparação dos métodos de ativação dos catalisadores: Ativação Tradicional x Ativação Rápida.

Terminada a redução, o reator era resfriado até atingir o valor de 250°C para que o teste catalítico tivesse início. Utilizando uma bomba de infusão, n-hexano líquido era injetado através de uma agulha acoplada ao topo do reator, de forma que se vaporizava ao entrar em contato com o reator quente. Ao molhar a parede do reator com o reagente, um tempo de 2 min era esperado até se fazer a injeção do efluente gasoso na coluna cromatográfica. Esse tempo era esperado para que o sistema entrasse em regime permanente.

Terminada a primeira injeção de reagente no cromatógrafo, a alimentação de n-hexano líquido no topo do reator era interrompida em um tempo necessário para a completa análise cromatográfica dos produtos da reação (14 min). Após esse tempo, repetia-se por mais três vezes o procedimento de alimentação de n-hexano no topo do reator e injeção de produtos no cromatógrafo com interrupção de alimentação de n-hexano.

Com esse procedimento era possível fazer, por quatro vezes, análise cromatográfica dos produtos formados nos primeiros 12 min de reação. Dessa forma, o perfil inicial da curva de atividade em função do tempo de reação ficava bem determinado, mesmo no início do uso do catalisador, o que era importante caso os catalisadores apresentassem uma desativação rápida.

Após a análise dos produtos de reação nos 12 min iniciais de reação, a alimentação de n-hexano não mais era interrompida, deixando-se que durante a análise dos produtos no cromatógrafo e limpeza da coluna cromatográfica ocorresse simultaneamente à reação de isomerização do n-hexano até que um tempo total de aproximadamente 6 horas, em média, fosse atingido.

3.2. Condições para Caracterização das Amostras

3.2.1. A Redução a Temperatura Programada

O método de redução à temperatura programada tem como fundamento a medida do consumo de hidrogênio (ou do agente redutor) associada com a redução das espécies oxidadas presentes na amostra, quando esta é submetida a um regime de aquecimento em condições de temperatura programada.

Em sua variante mais convencional a técnica utiliza uma mistura gasosa de hidrogênio como agente redutor, diluído em um gás inerte, o que permite a medida do consumo de H₂ mediante um detector de condutividade térmica. Evidentemente, outros gases ou suas misturas, tais como CO, hidrocarbonetos ou amônia podem, em casos específicos, ser utilizados como agentes redutores na aplicação da redução à temperatura programada [84].

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

As análises de RTP-H₂ foram realizadas em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705, com detector de condutividade térmica, instalado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar).

Antes da análise de RTP, uma massa de 100 mg de amostra era colocada em um reator tubular de quartzo em forma de “U” (Figura 3.3).

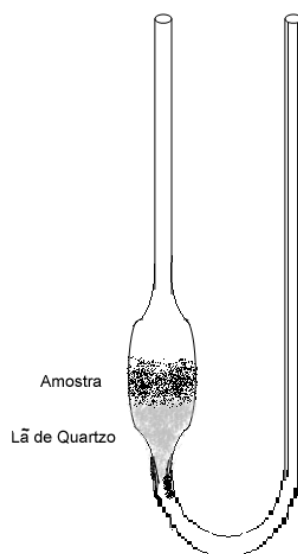


Figura 3.3. Esquema do reator de quartzo empregado para os ensaios de RTP-H₂.

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

Antes do início do RTP, a amostra ativada era submetida a um pré-tratamento a 200°C, por 1 h, sob fluxo de N₂, vazão de 30 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹. Este pré-tratamento tem como finalidade a remoção de água adsorvida nos canais da zeólita. Após esse tratamento, o forno foi resfriado até a temperatura ambiente, e o fluxo substituído por uma mistura gasosa contendo o agente redutor. A vazão da mistura H₂-N₂ era então ajustada e quando se estabilizava o detector de condutividade térmica, iniciava-se a análise.

A vazão da mistura gasosa, contendo 5,1 % (v/v) de H₂ em N₂, era regulada em 30 mL.min⁻¹ através de um controlador de fluxo. Esta mistura, após passar pelo detector de condutividade térmica (DCT), passa através do reator que se encontra introduzido no forno. A taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ é controlada por um programador de temperatura, com início na temperatura ambiente até 1000°C. Na saída do reator há uma armadilha fria (*trap*) que retém a água produzida durante a redução, evitando assim, a sua passagem pelo detector. Este “*trap*” se encontra imerso em uma mistura de álcool e nitrogênio líquido.

No instante em que a temperatura alcança o valor necessário para o início da redução de alguma das espécies presentes na amostra, haverá um

consumo de H₂ que será medido pelo detector em forma de um sinal elétrico e registrado em um registrador, conjuntamente com o valor pontual de temperatura, obtendo-se um registro de consumo de H₂ *versus* temperatura. Cada máximo obtido neste registro estará associado a um processo de redução diferente e caracterizado por uma temperatura de máximo consumo de H₂. A área sob o pico será proporcional à quantidade total de H₂ consumida na redução da espécie em questão.

3.2.1.1. A Redução a Temperatura Programada após a Ativação Rápida

Antes do início do RTP, a amostra foi submetida ao processo de Ativação Rápida. A amostra foi aquecida da temperatura ambiente até a temperatura final de 500°C, por exemplo, por 1 min sob fluxo de H₂, vazão de 100 mL.min⁻¹ e taxa de aquecimento de 30°C.min⁻¹.

Este pré-tratamento tem como finalidade a simulação das condições de redução dos cátions Pt²⁺ e Ni²⁺ nas mesmas condições a serem empregadas nos testes catalíticos e calcular a porcentagem de metal que não foi reduzido na amostra. Após esse tratamento, o forno foi resfriado até a temperatura ambiente, e o fluxo substituído por uma mistura gasosa contendo o agente redutor. A vazão da mistura 5,1 % (v/v) de H₂ em N₂ era então ajustada para 30mL.min⁻¹ e quando se estabilizava o detector de condutividade térmica, iniciava-se a análise nas mesmas condições do item anterior.

3.2.2. A Microscopia Eletrônica de Transmissão

A morfologia das partículas obtidas pode ser estudada através desta técnica. As amostras foram preparadas pela dispersão de uma pequena quantidade de material, 100mg de amostra, em n-heptano, seguindo-se de tratamento com ultrassom por 10 minutos e pingando-se uma pequena gota sobre uma rede de cobre própria para análise de MET.

Na etapa de preparação, as amostras foram reduzidas a diversas temperaturas finais de redução e colocadas em um tubo para micro-centrífuga

contendo n-heptano. Esse procedimento foi realizado para evitar a re-oxidação do metal.

As análises foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS, Campinas-SP) no microscópio eletrônico de transmissão JEM 3010, operando a 300 kV com um filamento de LaB₆. O microscópio é de alta resolução, permitindo inclinação da amostra de 20° em relação ao feixe e resolução de 0,17nm. O equipamento também é provido de um Espectrômetro de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), System Noran Voyager, composto de um detector de Si (Li) com uma janela de berílio de 30 mm² e energia de resolução de 143eV. As micro-análises foram obtidas utilizando uma sonda de 10 ou 5nm, um tempo de contagem de 100 segundos e um “tempo morto” menor que 25%.

Foi utilizado o catalisador 50Pt50Ni/HUSY com 130 μmol M/g_{cat} preparado através da Ativação Tradicional como se segue abaixo:

- Temperatura de redução: 500°C
Taxa de aquecimento: 2°C.min⁻¹
Tempo de permanência: 360min
Vazão de hidrogênio: 55mL. min⁻¹

Foi preparado, também, através da Ativação Rápida para o mesmo catalisador bimetalico contendo 130 μmol M/g_{cat}, nas seguintes condições abaixo:

- Temperatura de redução: 350, 450 e 500°C
Taxa de aquecimento: 30°C.min⁻¹
Tempo de permanência: 30min
Vazão de hidrogênio: 100mL. min⁻¹

Também foram feitas análises de EDS pontuais para verificar a composição química de algumas amostras.

3.2.3. A Quimissorção de Hidrogênio

A quimissorção é um método analítico empregado para determinar a área metálica acessível aos reagentes, a dispersão do metal no suporte e o tamanho médio de partículas metálicas. O método consiste em expor o catalisador a um gás que irá adsorver fortemente sobre a superfície metálica. A medida do gás adsorvido pode ser realizada por métodos estáticos, tais como volumetria e gravimétrica e, métodos dinâmicos baseados na condutividade térmica, tais como sistemas de fluxo contínuo e de pulso. Os gases mais usados para adsorção são geralmente o H₂, O₂ e CO.

As isotermas de adsorção química são obtidas através de duas técnicas:

1. Volume estático

A técnica de volume estático é conveniente para a obtenção de medidas de elevada resolução das isotermas de adsorção química a partir de pressões muito baixas até a pressão atmosférica e ocorrendo em temperaturas desde a ambiente até 1000°C.

Os equipamentos comerciais desta técnica são quase que exclusivamente automatizados. Para a determinação de isotermas de alta resolução são requeridos muitos passos precisos na busca do ponto de equilíbrio, e, além disso, muitos passos de pressão, os quais sem automação levam-se a um grande consumo de tempo e a uma maior pré-disposição a erros.

As isotermas de quimissorção obtidas pela técnica de volume estático descrevem a variação da quantidade de gás adsorvido em função da pressão absoluta, enquanto a temperatura é mantida constante.

2. Método dinâmico

A técnica de pulso de gás, método dinâmico, opera na temperatura ambiente. Depois que a amostra foi limpa, pequenas injeções de quantidades cuidadosamente conhecidas de gás são administrados em pulsos até a amostra ser saturada, daí o nome quimissorção de pulso.

Um detector de condutividade térmica (DCT) monitora a quantidade de gás que não foi quimissorvido pelo sítio ativo na superfície do sólido. Essa quantidade é subtraída da quantidade em cada injeção. Estes valores são somados para se determinar a capacidade de quimissorção do sólido. As injeções devem ser feitas através do uso de uma seringa ou por um sistema automatizado de válvulas o qual injeta o gás em quantidades exatas até o ponto de saturação.

Visto que a saturação é somente um ponto a ser medido, o número de injeções será pequeno e não deve haver mudanças na pressão da análise. Desse modo, a técnica de fluxo de gás é freqüentemente realizada manualmente.

Os experimentos de adsorção volumétrica foram realizados a 25°C em uma unidade convencional de vácuo e equipada com um medidor de pressão MKS Baratron.

Antes do início da análise de Quimissorção de Hidrogênio, pelo método dinâmico, 0,1g foi submetido ao processo de Ativação Rápida, para simular as condições de redução dos cátions Pt^{2+} e N^{2+} nas mesmas condições a serem empregadas nos testes catalíticos.

Para a quimissorção, após a redução do catalisador, este foi esfriado até a temperatura ambiente sob vácuo de 5×10^{-5} torr e realizada a primeira isoterma no intervalo de 0-100 torr de H_2 . A seguir a amostra foi submetida à vácuo por 2 horas e realizada a segunda isoterma no intervalo de 0-100 torr de H_2 . A quantidade de hidrogênio quimissorvido foi calculada subtraindo-se a 2ª isoterma (fisissorção) da 1ª isoterma (quimissorção + fisissorção).

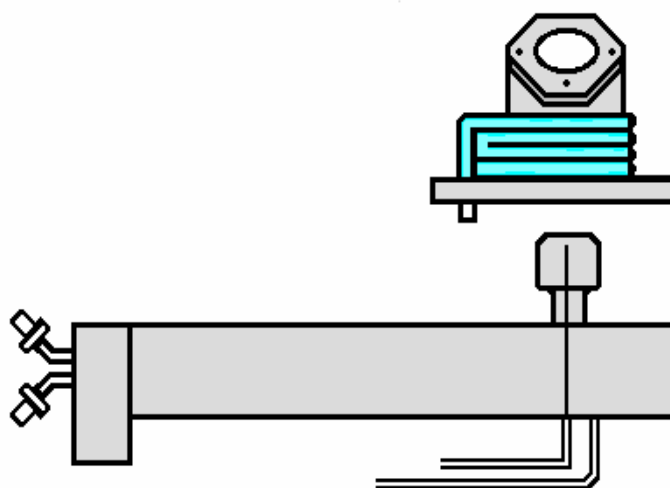
Estas medidas foram realizadas no INCAPE, localizado em Santa Fé, Argentina.

3.2.4. Medidas de Adsorção de CO sobre os Catalisadores Metálicos

Os ensaios de adsorção do CO sobre os catalisadores mono e bimetálicos de platina e níquel reduzidos a 500°C foram realizados utilizando uma célula DRIFT HTHV da Spectra Tech, como mostrado na Figura 3.4, instalada no espectrofotômetro Nicolet 4700 FT-IR.

Os catalisadores metálicos foram submetidos ao processo de ativação rápida sob fluxo da mistura 5,1 % (v/v) de H₂ em N₂, com taxa de aquecimento de aproximadamente 30°C. min⁻¹ e tempo de permanência de 30min na temperatura de 500°C. Em seguida os catalisadores foram resfriados até a temperatura de 25°C.

Após a estabilização da temperatura da célula DRIFT, coletou-se o espectro de referência e a seguir realizou-se o estudo de adsorção do CO sobre os catalisadores, através de pulsos de CO, com diferentes pressões parciais em fluxo de N₂. Após cada pulso aguardou-se um intervalo de tempo de 5min e realizou-se a aquisição dos espectros de infravermelho e a seguir repetiu-se a operação, até a estabilização da intensidade das bandas do CO adsorvido.



HTHV – Spectra Tech

Figura 3.4. Esquema da célula DRIFT HTHV da Spectra-Tech.

Os ensaios de dessorção do CO adsorvido sobre os catalisadores foram realizados com o aumento da temperatura, em intervalos de 50°C. Os espectros DRIFTS (Espectroscopia de refletância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier) foram coletados a temperatura ambiente após cada período de aumento de temperatura da célula DRIFTS e um intervalo de tempo de 5min para a estabilização da temperatura.

Os espectros DRIFTS foram obtidos usando o espectrofotômetro Nicolet 4700 FT-IR nas seguintes condições:

- Resolução de 4 cm^{-1} ;
- 64 varreduras;
- Separador de feixes de KBr;
- Detector MCT-B. (TELURETO DE MERCÚRIO E CÁDMIO)

3.3. Condições para Avaliação Catalítica

A atividade, estabilidade e seletividade dos catalisadores monometálicos Pt/HUSY, Ni/HUSY e dos catalisadores bimetálicos Pt-Ni/HUSY, foram avaliadas durante 6 horas de reação, na isomerização do n-hexano à temperatura de 250°C e pressão de 1atm. Hidrogênio e n-hexano eram alimentados no reator a 55 mL.h^{-1} (gás) e 2 mL.h^{-1} (líquido), respectivamente, dando uma razão molar de alimentação de 9:1 hidrogênio : n-hexano. A quantidade de amostra utilizada em cada ensaio catalítico era de 100 mg.

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

1) Condições Utilizadas no Cromatógrafo

- Temperatura do Injetor: 200°C
- Temperatura do Detector: 210°C
- Temperatura da Coluna: 45°C
- Pressão da Coluna Cromatográfica: 14 psi
- Gás de Arraste: Hélio
- Vazão de Split: 30 mL.min^{-1}

2) *Vazão dos Gases de Alimentação do FID*

- Hidrogênio: 30 mL.min⁻¹
- Hélio: 30 mL.min⁻¹
- Ar comprimido: 300 mL.min⁻¹

3) *Especificações da Coluna Cromatográfica (CB-1)*

- Fase ativa: dimetilpolissiloxano
- Comprimento: 50 m
- Diâmetro interno: 0,25 mm
- Espessura da coluna: 0,6 µm

Na Figura 3.5 está representado um esquema da linha utilizada para a realização dos ensaios catalíticos.

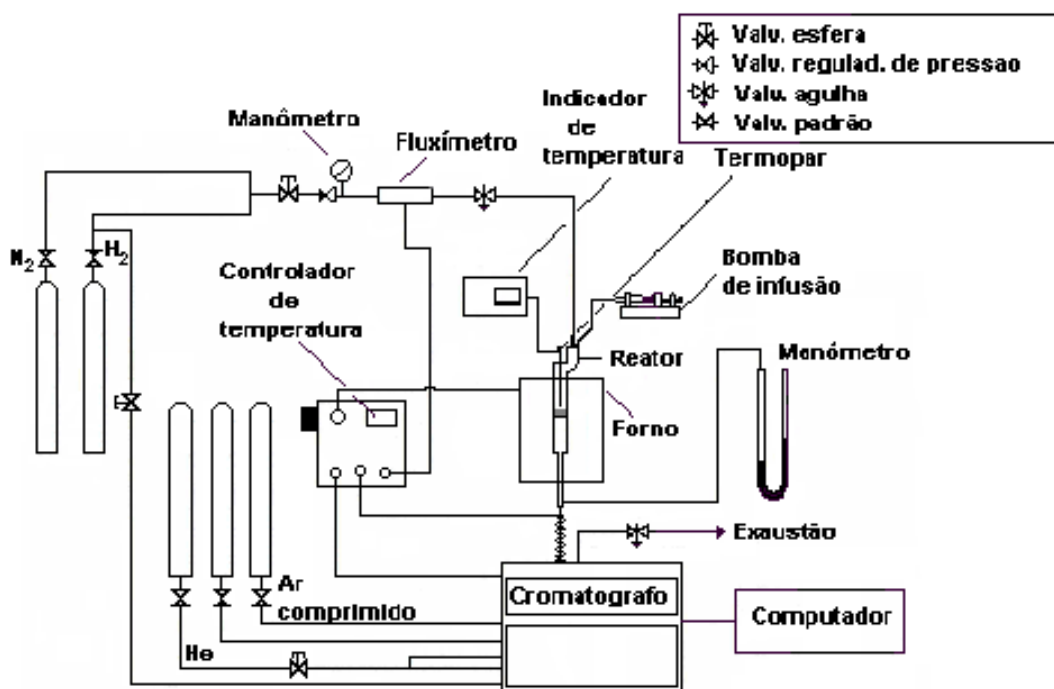


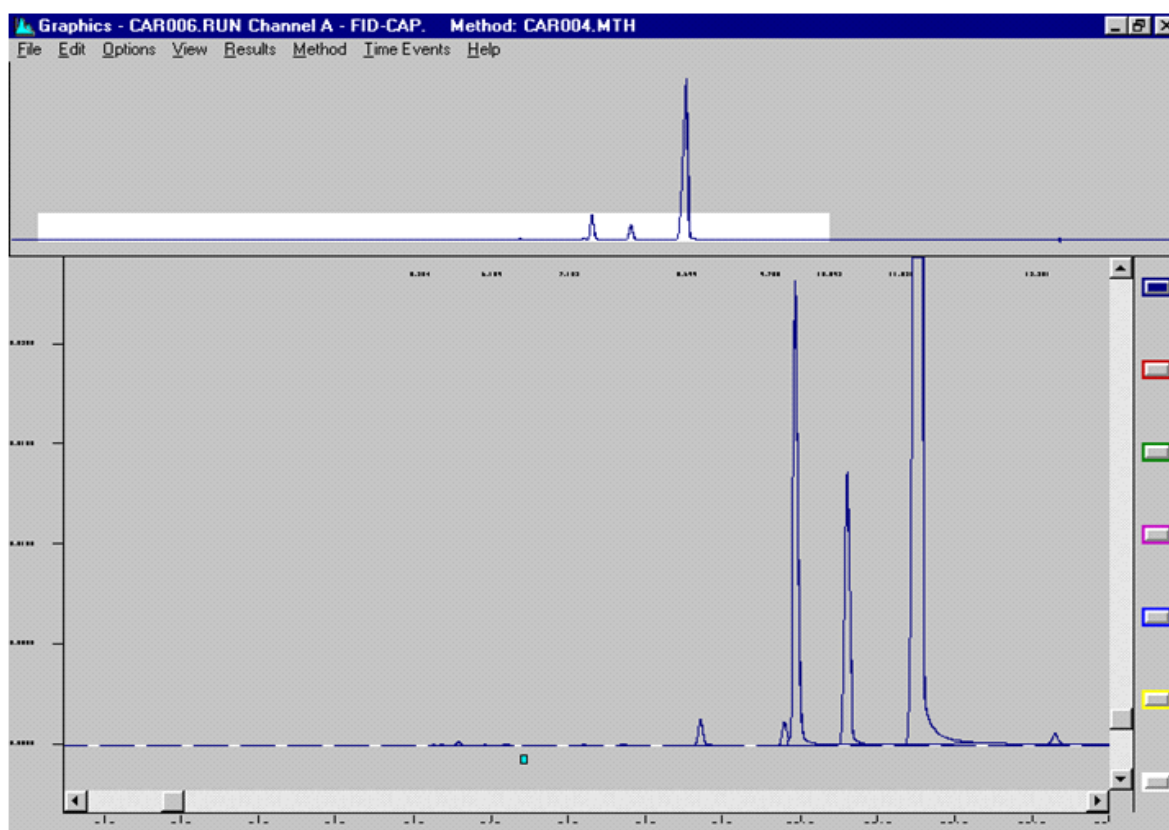
Figura 3.5. Figura ilustrativa do sistema catalítico utilizado na isomerização do n-hexano.

A Tabela 3.2 apresenta os produtos de reação da isomerização do n-hexano e os respectivos tempos de retenção de acordo com as condições empregadas na coluna cromatográfica e os picos obtidos foram identificados baseados nos tempos de retenção dos produtos da isomerização.

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

Componente	Tempo de retenção (min)
Metano	4,0
Propano	5,8
2 metil propano	6,1
n-Butano	6,4
2 metil butano	7,5
n-Pentano	8,0
2,2 dimetilbutano	9,1
2,3 dimetilbutano	10,3
2 metilpentano	10,5
3 metilpentano	11,1
n-Hexano	12,2
Ciclohexano	13,5

A Figura 3.6 mostra um cromatograma típico dos produtos formados na isomerização do n-hexano utilizando o catalisador 50Pt50Ni com 230 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ ativado através do método de ativação rápida.



Channel A = FID-CAP. - Results

Title : Iso. n-hex 250oC, 450oC, 30oC/min e 30min.
 Run File : G:\ANO2007\270607\MODULE16\CAR006.RUN
 Method File : C:\STAR\MINORU.MTH
 Sample ID : 50Pt230 450 30

Injection Date: 27-JUN-7 12:15 PM Calculation Date: 27-JUN-7 12:35 PM

Operator : Carlos Detector Type: ADCB (1 Volt)
 Workstation: Bus Address : 16
 Instrument : Varian Star #1 Sample Rate : 10.00 Hz
 Channel : A = FID-CAP. Run Time : 20.002 min

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

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

Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)	Sep. Code	Width 1/2 (sec)	Status Codes
1		0.4760	8.699	0.000	4687	BB	3.3	
2		0.4638	9.785	0.000	4566	BV	3.8	
3		9.6673	9.926	0.000	95189	VV	3.7	
4	2 metilpenta	6.1389	10.592	0.192	60447	VB	4.0	
5		82.9567	11.535	0.000	816833	BB	5.2	
6		0.2974	13.281	0.000	2929	BB	4.9	
Totals:		100.0001		0.192	984651			

Total Unidentified Counts : 924204 counts

Detected Peaks: 13 Rejected Peaks: 7 Identified Peaks: 1

Multiplier: 1 Divisor: 1

Baseline Offset: -9 microVolts

Noise (used): 5 microVolts - monitored before this run

Manual injection

Figura 3.6. Figura ilustrativa do cromatograma obtido na isomerização do n-hexano.

CAPÍTULO IV

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Preparação das Amostras

4.1.1. Escolha dos Teores Metálicos

A maior parte dos estudos anteriores com os catalisadores bimetálicos foi realizada a teor mássico constante [49, 80], o que pode levar a algumas interpretações diferentes, se o teor molar for mantido constante, em função de que, no caso do sistema Pt-Ni, a massa atômica de ambos os metais é muito diferente (195,09 versus 58,71).

Para verificar a influência da Pt na redução e nas propriedades de catalisadores formados também por Ni, no entanto, que contenham um teor molar constante de metais, utilizou-se como ponto de referência os catalisadores com 130 e 230 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$, obtido por YOSHIOKA e colaboradores [9] e cujos teores molares e mássicos são apresentados Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Teores molares e mássicos dos catalisadores mono e bimetalicos de Pt e Ni com 130, 230 e 280 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$.

<i>Catalisador</i>	<i>$\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$</i>	<i>% m/m</i>
<i>100Ni</i>	130	0,76
<i>20Pt80Ni</i>	26 - 104	0,51 – 0,61
<i>50Pt50Ni</i>	65 - 65	1,26 - 0,38
<i>70Pt30Ni</i>	91 - 39	1,78 – 0,23
<i>100Pt</i>	130	2,54
<i>100Ni</i>	230	1,35
<i>20Pt80Ni</i>	46 – 184	0,9 – 1,08
<i>50Pt50Ni</i>	115 – 115	2,24 – 0,68
<i>70Pt30Ni</i>	161 – 69	3,14 – 0,41
<i>100Pt</i>	230	4,49
<i>100Ni</i>	280	1,64
<i>20Pt80Ni</i>	56 – 224	1,09 – 1,32
<i>50Pt50Ni</i>	140 – 140	2,73 - 0,82
<i>70Pt30Ni</i>	196 – 84	3,82 – 0,49
<i>100Pt</i>	280	5,46

4.1.2. Eficiência de Troca Iônica

Após a troca iônica dos íons NH_4^+ pelos íons $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ e/ou $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ na zeólita NH_4USY , foi feita a análise química dos metais Ni e/ou Pt presentes no filtrado para determinar a eficiência da troca. Verificou-se que a eficiência de troca iônica para os íons platina em estudos anteriores [49] é de aproximadamente 100%.

No caso do segundo cátion (Ni^{2+} ou Co^{2+}) trabalhos realizados anteriormente, neste laboratório por SIMÕES [49], JORDÃO [80] e MELO [66], a troca iônica era realizado com 70h de agitação.

Visando fazer um estudo mais detalhado do grau de troca iônica com o decorrer do tempo, a Figura 4.1 mostra o grau de eficiência de troca iônica para obter uma amostra monometálica de níquel com teor de metal de $230 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ em função do tempo de troca.

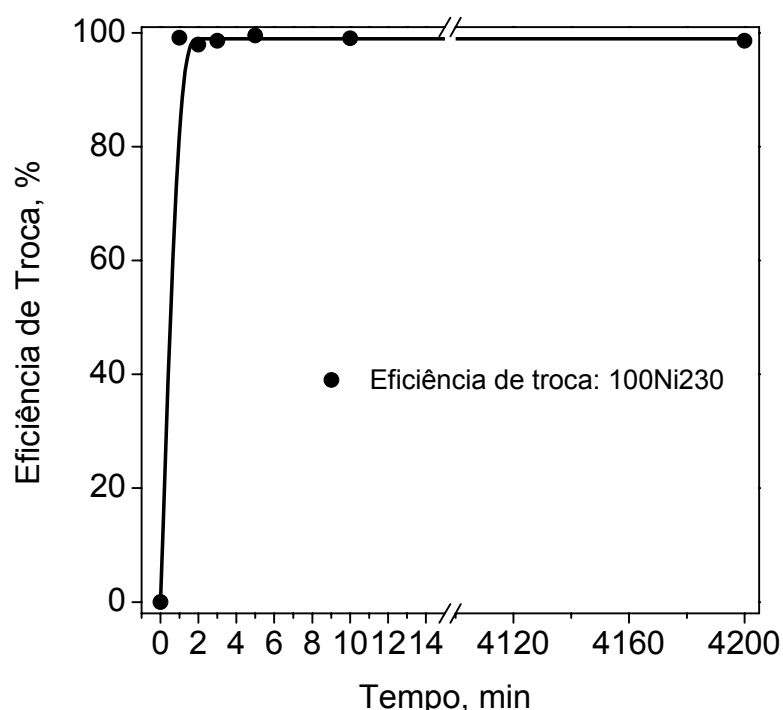


Figura 4.1. Eficiência de troca da amostra monometálica 100Ni/HUSY com $230 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ em função do tempo de troca iônica.

Como podemos observar para a amostra contendo somente níquel, Figura 4.1, já a partir de 1 minuto a eficiência de troca iônica foi de aproximadamente 99,0%. Pode-se observar que, a partir desse momento, a eficiência de troca praticamente não varia com tempo de troca iônica. Para confirmar os resultados obtidos pela análise química do filtrado, realizou-se a análise do sólido. Para essa análise foi feita a digestão do catalisador com 1h de troca iônica e obtendo-se 96,0% de troca, ou seja, 96,0% dos cátions de Ni estão contidos no sólido, indicando que a grande maioria desses cátions está compensando carga da rede zeolítica. Por esse motivo, utilizou-se para as demais amostras o tempo de 1h de troca, como margem de segurança.

4.2. Avaliação Catalítica: Isomerização do n-hexano

4.2.1. Determinação da Atividade Catalítica e da seletividade dos Catalisadores

4.2.1.1. Atividade Catalítica em Função do Tempo de Reação

Para o estudo de atividade catalítica na isomerização do n-hexano, escolheu-se o catalisador 50Pt50Ni com teor de 130 μmol de M/g_{cat}, pois em estudos realizados anteriormente por YOSHIOKA e colaboradores [9], verificou-se que a partir da proporção metálica 50Pt50Ni a atividade catalítica não aumenta com o aumento do proporção de platina no sólido.

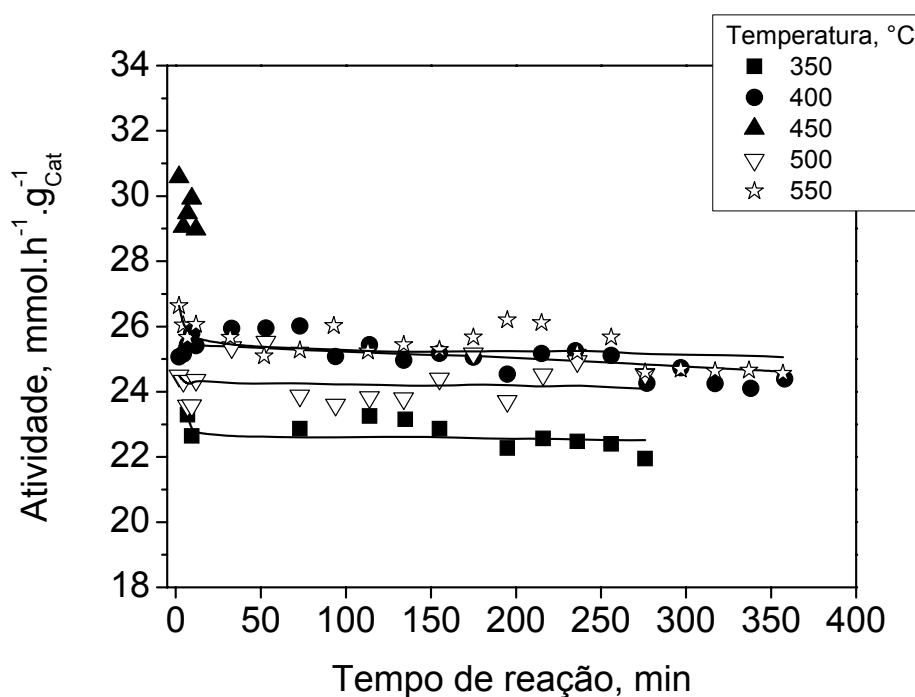


Figura 4.2. Atividade dos catalisadores bimetálicos 50Pt50Ni contendo 130 μmol M/g_{cat} e 1min de tempo de permanência na temperatura de redução.

As Figuras 4.2, 4.3 e 4.4 mostram a atividade catalítica total na isomerização do n-hexano em função do tempo e do tempo de permanência na temperatura final de redução para o catalisador bimetálico 50Pt50Ni suportado na zeólita HUSY, com teor 130 μmol de M/g_{cat}.

Pela Figura 4.2 observa-se que o catalisador bimetálico 50Pt50Ni,

reduzido a 350°C, apresenta uma baixa atividade na isomerização do n-hexano. Esse fato, pode ser explicado, considerando-se dois fatores.

Como veremos adiante, nos resultados de caracterização dos catalisadores por RTP, os íons Ni^{2+} possuem maior dificuldade para se reduzir que os da platina. Dessa forma, nas condições em que a redução prévia à avaliação catalítica é feita, sítios ou partículas metálicas de Ni podem não estar sendo reduzidos completamente, justificando assim, o baixo desempenho catalítico desse catalisador.

Um segundo ponto a ser considerado, que explicaria também a baixa atividade do catalisador bimetálico 50Pt50Ni reduzido a 350°C, refere-se ao fato de que poucas e grandes partículas metálicas foram encontradas neste catalisador quando analisado pela microscopia eletrônica de transmissão. (vide item 4.3.3)

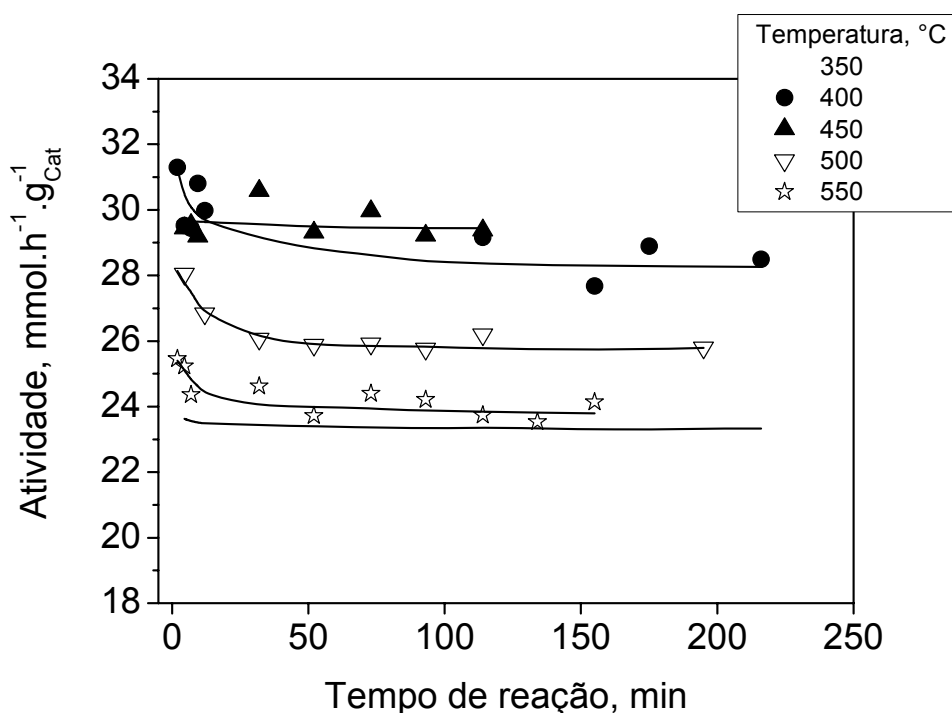


Figura 4.3. Atividade dos catalisadores bimetálicos 50Pt50Ni $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ e 10 min de tempo de permanência na temperatura de redução.

Outro aspecto importante a ser analisado nos resultados de atividade catalítica refere-se à estabilidade dos catalisadores em relação ao tempo de reação. Comparando-se as curvas de atividade dos catalisadores bimetálicos mostradas na

Figura 4.2, observa-se que a maioria dos catalisadores apresenta boa estabilidade nas diferentes temperaturas finais de redução, devido à presença da platina no sólido, pois ela possui alto poder hidrogenante o que diminui a deposição de coque [71].

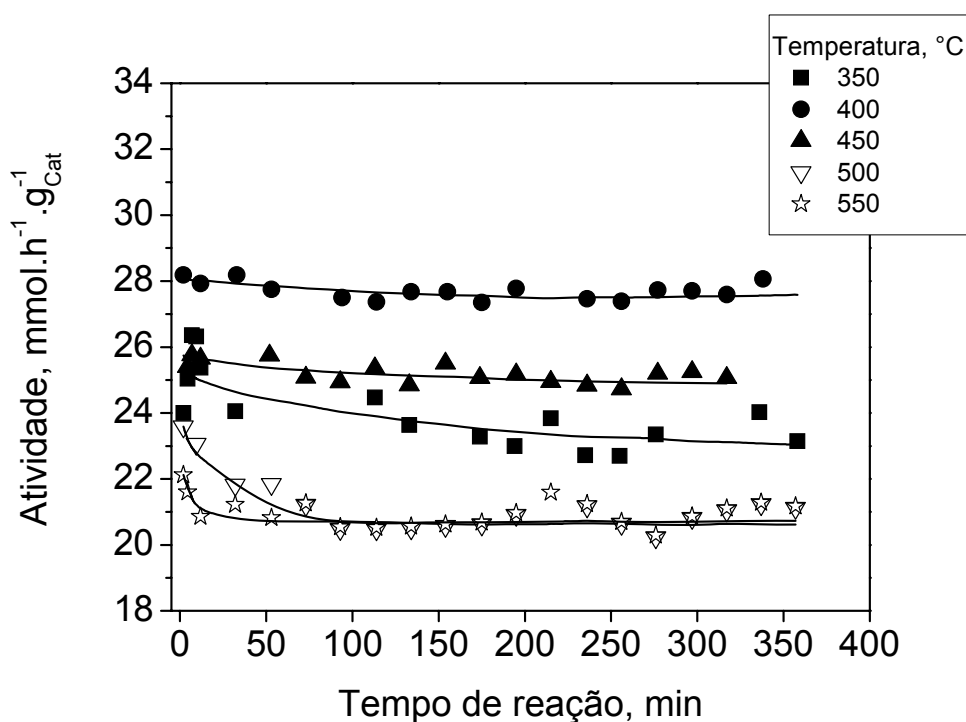


Figura 4.4. Atividade dos catalisadores bimetálicos 50Pt50Ni $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ e 30 min de tempo de permanência na temperatura de redução.

Resultados semelhantes foram obtidos para os catalisadores bimetálicos 50Pt50Ni/HUSY com o mesmo teor molar de metal total, $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$, mas agora com 10 e 30 min de patamar na temperatura final de redução. Nas Figuras 4.3 e 4.4 ocorre o aumento na atividade e na estabilidade dos catalisadores à medida que se aumenta a temperatura final de redução.

4.2.1.2. Atividade Catalítica Inicial

Na Figura 4.5 são apresentados os resultados da atividade catalítica inicial do catalisador bimetálico 50Ni50Pt/HUSY a tempo zero de uso obtidos por

extrapolação das curvas de atividade (como as das Figuras 4.2, 4.3 e 4.4), conforme equação apresentada em anexo. Esta figura mostra uma comparação da “Ativação Rápida” (taxa de aquecimento de $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) com a “Ativação Tradicional” (taxa de aquecimento de $2^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$).

Os ensaios foram realizados com o teor total de metal de $130\ \mu\text{mol M}/\text{g}_{\text{cat}}$ e, testados em várias temperaturas de redução e com tempo de permanência na temperatura de redução de 1, 10 e 30min. Na ativação tradicional foram realizados dois ensaios catalíticos nas temperaturas de 450 e 500°C para comprovar a melhor eficácia da ativação rápida em relação à tradicional. Ambos os catalisadores foram testados na reação de isomerização do *n*-hexano.

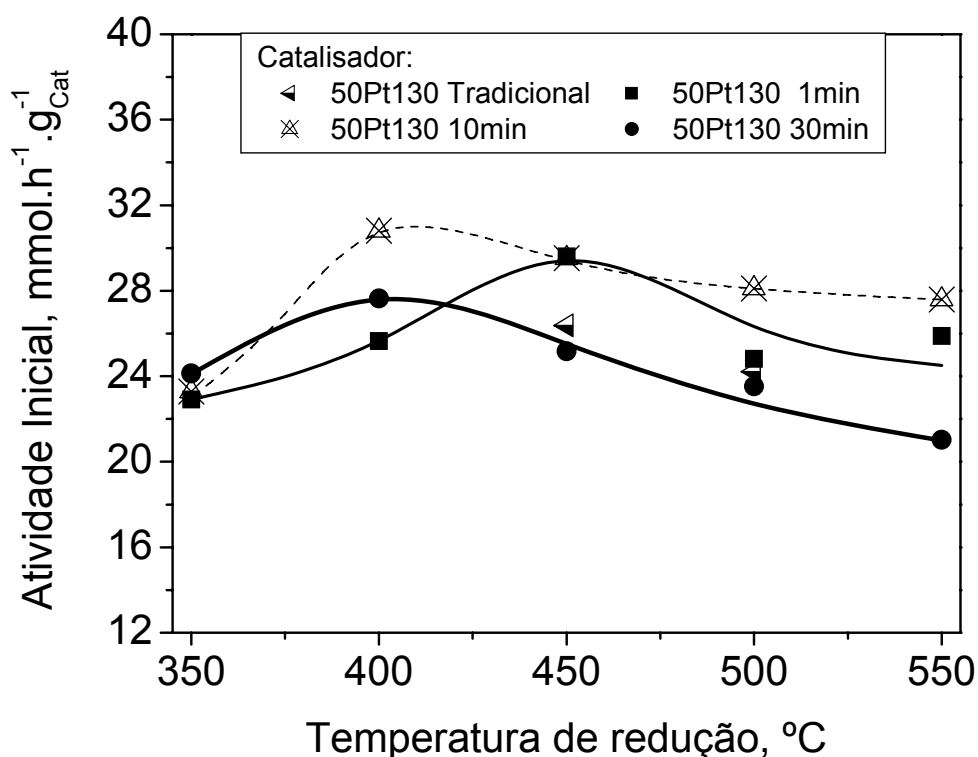


Figura 4.5. Atividade inicial do catalisador bimetálico 50Pt50Ni/HUSY na isomerização do *n*-hexano, em função da temperatura de redução.

É possível verificar que a ativação rápida produziu um catalisador ligeiramente mais ativo que o catalisador reduzido pelo modo tradicional na temperatura de 500°C , demonstrando assim que a ativação rápida é o melhor método de ativação dos catalisadores, pois além disso diminui muito o tempo de sua preparação (Figura 3.2).

Observa-se entre as curvas onde foi utilizado o método de ativação rápida para 1, 10 e 30min que há um máximo na atividade catalítica com os preparados entre as temperaturas de 400°C (para 10 e 30min) e 450°C (1min), sendo que a atividade catalítica decresce após esta temperatura em todos os casos.

Algumas hipóteses podem ser levantadas para justificar as mudanças das propriedades dos catalisadores bimetálicos com o aumento da temperatura final de redução e que conseqüentemente explicariam a maior atividade dos catalisadores reduzidos a 400°C (10 e 30min) e 450°C (1min).

Observou-se na caracterização dos catalisadores por RTP, apresentada no item 4.3.1, que os íons Ni^{2+} apresentam certa dificuldade de redução. Além disso, verificou-se que nos catalisadores bimetálicos, os íons Ni^{2+} têm a sua redução facilitada pela presença da platina, o que foi evidenciado pelos deslocamentos dos picos de redução para temperaturas menores. Dessa forma, a platina se reduz primeiro e passa então a facilitar a redução dos íons Ni^{2+} .

Resultados de distribuição de tamanhos das partículas, obtidos por MET (vide item 4.2.4) mostraram para todos os casos que existem duas populações bem definidas de tamanho de partículas (1-4 nm) e partículas com diâmetros superiores à 50nm, sendo que a freqüência da população de partículas menores é maior para a amostra reduzida na faixa de temperatura de 450°C. Sendo assim, o máximo das curvas de atividade catalítica pode estar relacionado com a maior população de partículas bem dispersas.

Comparando-se os resultados obtidos entre os dois métodos de ativação, Rápida e Tradicional, observa-se nesta mesma Figura 4.5 que das duas amostras analisadas pelo processo tradicional as atividades catalíticas dessas amostras são similares à atividade das amostras reduzidas com patamar de 30 min e inferior às amostras reduzidas nos patamares de 1 e 10min.

Este resultado nos leva a sugerir que a alta taxa de aquecimento utilizada na ativação desses catalisadores, $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, estaria impedindo que os cátions Pt^{2+} e Ni^{2+} migrassem para as pequenas cavidades da zeólita e, juntamente com o baixo tempo de permanência na temperatura final de redução, estaria evitando também o processo de sinterização das partículas metálicas.

Assim como observado em trabalho realizado anteriormente [80] e de acordo com resultados obtidos por microscopia eletrônica de transmissão, acredita-

se que, durante o processo de redução, a formação da platina metálica é influenciada pela presença do níquel, resultando na diminuição do tamanho médio de partículas. Ou seja, catalisadores bimetálicos 50Pt50Ni reduzidos a: 400°C, 10min; 400°C, 30min e 450 °C, 1 min de tempo de permanência na temperatura final de redução possuem partículas metálicas com diâmetro menor, quando comparados aos catalisadores reduzidos a temperatura de 350 e 600 °C.

Então, os catalisadores bimetálicos reduzidos a 400 e 450°C no procedimento rápido, têm um conjunto de partículas com diâmetros menores, quando comparado com as demais temperaturas, apresentando assim uma maior atividade na isomerização do n-hexano.

4.2.1.3. Seletividade dos Catalisadores Bimetálicos aos Produtos Bi-Ramificados

Na Figura 4.6 são apresentados os resultados de seletividade aos isômeros bi-ramificados com catalisadores bimetálicos 50Pt50Ni/HUSY e 130 μ mol M/g_{cat} em função da temperatura final de redução. Os ensaios foram realizados em três tempos de permanência na temperatura final de redução de 1, 10 e 30 min. O estudo da distribuição desses produtos é importante devido os isômeros bi-ramificados possuírem números de octanas mais alto (RON = 92 ou 102) quando comparados com os mono-ramificados (RON ~ 74).

Como vemos na Figura 4.6, os catalisadores bimetálicos reduzidos nas diversas temperaturas de redução não apresentaram um resultado representativo aos isômeros bi-ramificados ao se variar a temperatura final de redução e o tempo de permanência. A baixa seletividade provavelmente está ligada às baixas conversões utilizadas nos testes catalíticos, aproximadamente 20%, e poderia ser aumentada, por exemplo, aumento-se a quantidade de catalisador presente no reator.

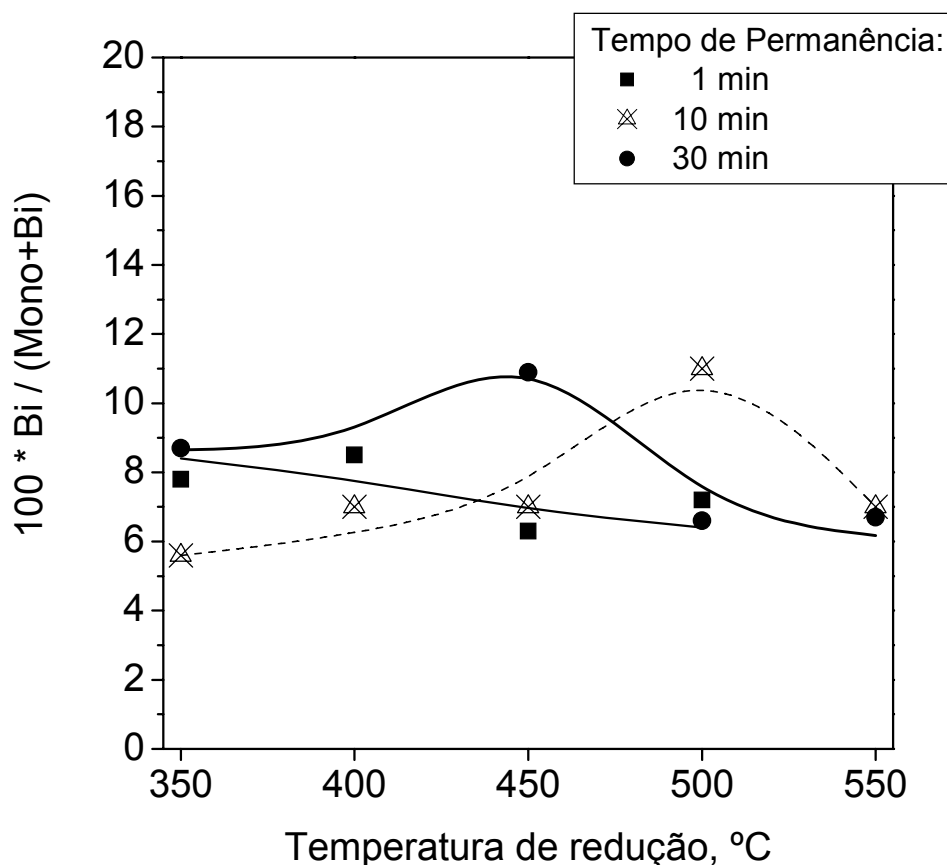


Figura 4.6. Seletividade aos isômeros bi-ramificados em função da temperatura final de redução.

4.2.1.4. Estabilidade dos Catalisadores Bimetálicos ao Longo da Reação

A Figura 4.7 mostra a estabilidade, equação A-11, dos catalisadores bimetálicos com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$, definida como sendo o decréscimo da atividade, após 6 h de reação, em relação à atividade inicial. Como se pode observar, os catalisadores apresentam boa estabilidade, novamente devido a presença da platina.

A estabilidade é de aproximadamente 100% nas temperaturas de 400 e 450°C, onde obteve-se a maior atividade dos catalisadores bimetálicos em função da temperatura final de redução.

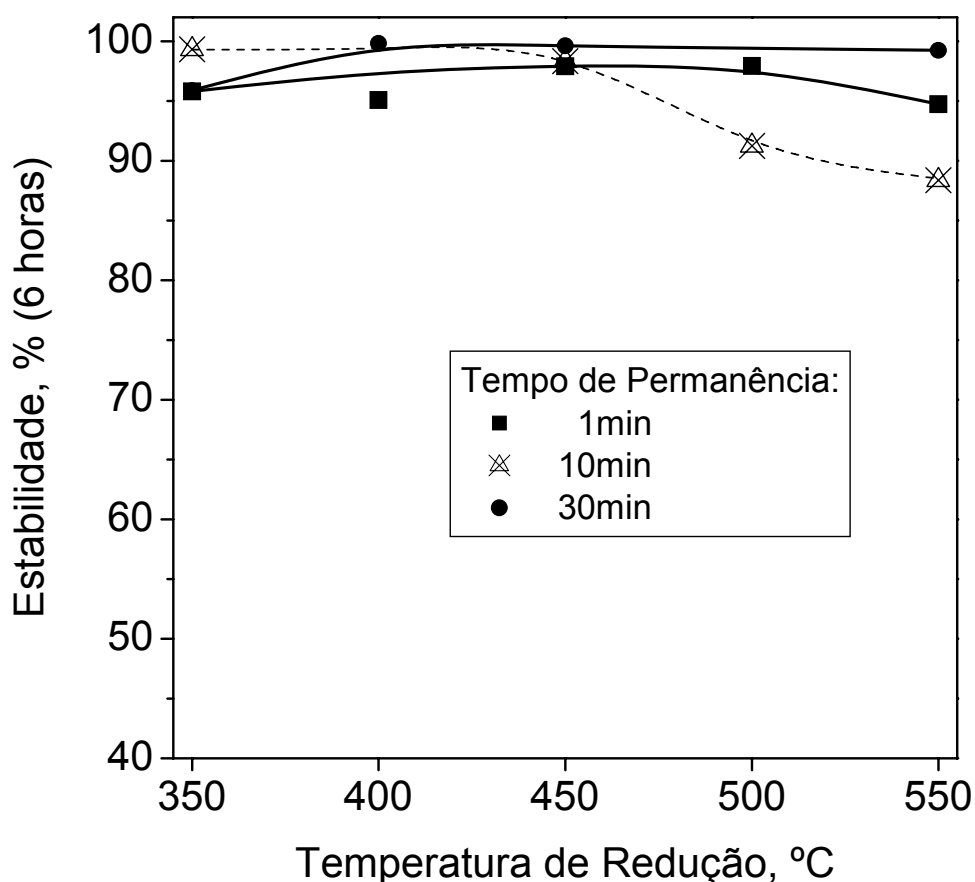


Figura 4.7. Estabilidade dos catalisadores bimetálicos em função da temperatura final de redução e o tempo de permanência.

4.2.2. Influência do Teor de Platina

Na Figura 4.8 são apresentados os resultados da atividade inicial dos catalisadores Pt-Ni/HUSY a tempo zero de uso do catalisador e diferentes porcentagens de platina. Os ensaios foram realizados com três teores totais de metal 130, 230 e 280 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$. A atividade inicial foi analisada em função do teor de platina em relação a quantidade de metal total presente no sólido. Nos ensaios catalíticos, para verificar a influência do teor de platina no sistema bimetálico.

Sendo assim, utilizou-se a ativação rápida nas seguintes condições de ativação:

- Tipo de ativação: Ativação Rápida;
- Taxa de Aquecimento: $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;
- Temperatura de Ativação: 450°C ;
- Tempo de Permanência: 30min.

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

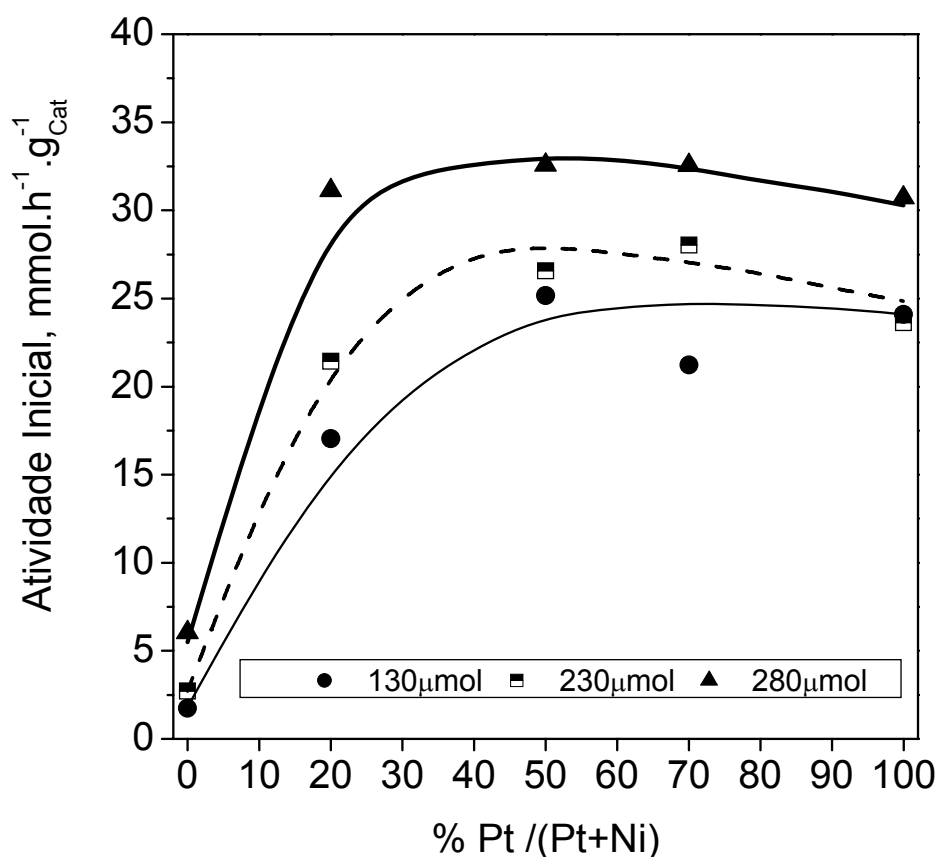


Figura 4.8. Atividade inicial dos catalisadores mono e bimetálico suportado na zeólita HUSY na isomerização do *n*-hexano.

Os catalisadores com maior teor metálico são mais ativos e, para explicar esse aumento, trabalhos anteriores [49, 66, 80] sugerem que há uma

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

A Figura 4.8 mostra também que, nos catalisadores com baixa proporção de platina, a atividade aumenta ao se aumentar o teor desse metal no sólido. Esse comportamento foi observado em todos os teores metálicos totais (130, 230 e 280 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$, respectivamente) e também por outros autores [49, 66, 80], e se deve à maior atividade da platina, comparada ao níquel, para a isomerização do n-hexano. No entanto, a atividade catalítica não é simplesmente o resultado da soma das propriedades do níquel e da platina.

Como já foi dito anteriormente nos resultados de caracterização dos catalisadores por RTP, os cátions Ni^{2+} possuem maior dificuldade para se reduzir que a platina. Dessa forma, nas condições em que a redução prévia à avaliação catalítica é feita, nem todos cátions Ni^{2+} são reduzidos a Ni^0 . Portanto, sítios ou partículas metálicas de níquel não estão sendo formados em quantidade suficiente, dificultando assim, um bom desempenho desse catalisador.

Outro fator importante é a alta taxa de aquecimento utilizada na ativação desses catalisadores, $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, que estaria impedindo que os cátions Pt^{2+} e Ni^{2+} migrassem para as pequenas cavidades da zeólita e, juntamente com o baixo tempo de permanência na temperatura final de redução, estaria evitando também o processo de aglomeração e sinterização das partículas metálicas. A maior taxa de aquecimento e o menor tempo de permanência na temperatura final de redução estaria favorecendo a maior concentração desses sítios metálicos na superfície dos catalisadores.

Segundo MELO [66], a presença de duas espécies metálicas nos poros da estrutura zeolítica leva à obtenção de sólidos que têm um melhor desempenho catalítico do que um catalisador composto somente por um metal, mesmo sendo esse metal um metal nobre, tal como a platina.

Esses resultados são interessantes pois comprovam que os catalisadores bimetálicos possuem propriedades melhores que os catalisadores monometálicos. Além disso, indicam que os catalisadores bimetálicos têm um grande potencial de aproveitamento na indústria, pois são os que possuem um

menor custo por empregarem uma menor quantidade de metal nobre e têm uma performance catalítica tão boa ou até mesmo melhor do que o catalisador monometálico de platina.

Segundo SACHTLER e ZHANG [47], sob condições nas quais apenas uma das espécies presentes na mesma zeólita é reduzida, ocorrem interações químicas entre as partículas do elemento reduzido e os íons do elemento não reduzido. Uma vez que os íons interagem fortemente com as paredes da cavidade zeolítica, essas espécies iônicas passam então a desempenhar o papel de “âncoras” químicas para as partículas metálicas do elemento reduzido, diminuindo a sua mobilidade dentro das cavidades da zeólita, evitando assim que essas partículas metálicas sofram sinterização com o aumento da temperatura.

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

Um comportamento interessante ocorre quando cerca de 50% dos átomos são de níquel e outros 50% são de platina, a atividade desses catalisadores passa por um máximo e tem uma leve queda. A explicação para a existência do máximo, e decréscimo na atividade, está relacionada com dispersão dos metais na zeólita.

Assim como foi observado em trabalho realizado anteriormente [80] e de acordo com resultados obtidos neste trabalho por microscopia eletrônica de transmissão, acredita-se que, durante o processo de redução, a formação da platina metálica é influenciada pela presença do níquel, resultando na diminuição do tamanho médio de partículas. Ou seja, catalisadores bimetálicos Pt-Ni/HUSY possuem partículas metálicas com diâmetro menor, quando comparados aos monometálicos, seja Pt/HUSY ou Ni/HUSY. Então, os catalisadores bimetálicos têm uma maior dispersão da função metálica, apresentando assim uma maior atividade na isomerização do n-hexano.

4.3. Caracterização dos Catalisadores Metálicos

4.3.1. Redução a Temperatura Programada

A Figura 4.9 apresenta os perfis de redução a temperatura programada (RTP) dos catalisadores monometálicos de Pt/HUSY e Ni/HUSY após serem calcinados a 500°C. Nela vemos picos de consumo de H₂, indicados por α , β e γ , os quais são atribuídos à redução dos cátions Pt²⁺ e Ni²⁺ em diferentes cavidades da zeólita [85]: na grande cavidade (α), na cavidade sodalita (β) ou no prisma hexagonal (γ).

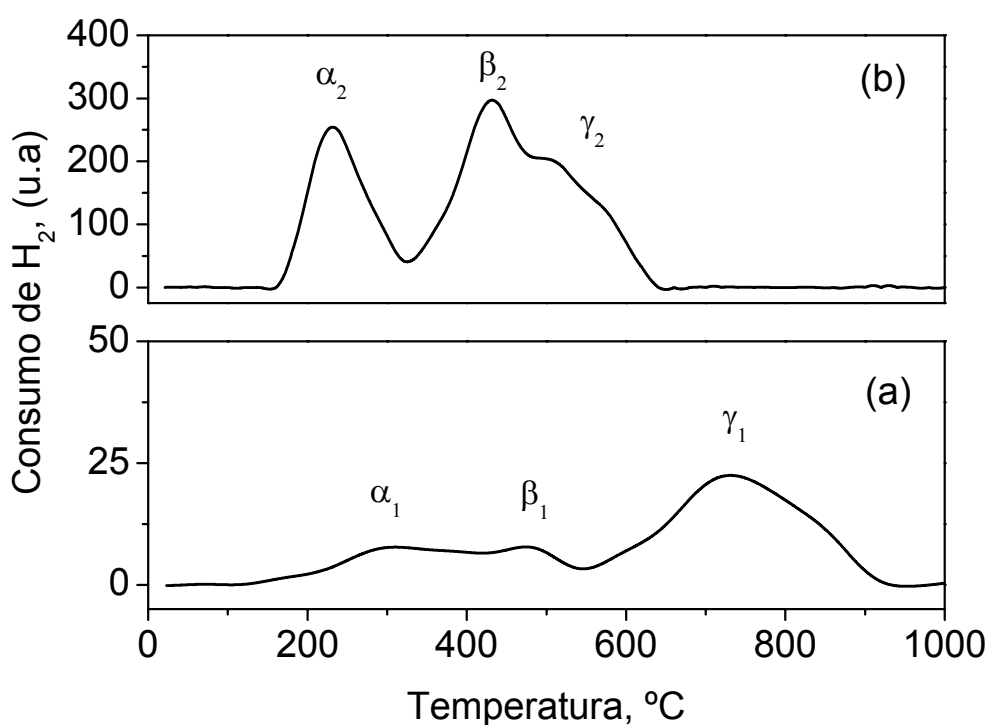


Figura 4.9. Perfis de RTP para os catalisadores monometálicos (a) 100Ni/HUSY e (b) 100Pt/HUSY com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ nas seguintes condições de 10°C.min⁻¹, 1000°C e 1min [9].

A posição dos picos está sendo influenciada tanto pela diferença entre redutibilidade dos cátions como pela força de interação entre o cátion metálico e a estrutura zeolítica. Além disso, segundo SIMÕES [49], a tendência é dos cátions metálicos de Ni²⁺ substituírem inicialmente os sítios mais fortes, sendo que, grande parte deste níquel é reduzida a alta temperatura, devido a sua grande mobilidade e

conseqüente migração para as pequenas cavidades (β e γ), onde eles são mais estáveis.

No caso da platina que está alojada no prisma hexagonal γ_2 , aparentemente há uma duplicação dos picos de redução, os quais poderiam ser justificados por se localizarem nas posições I e I' (Figura 4.10). Os íons presentes nas pequenas cavidades têm uma interação maior com a estrutura zeolítica e estão em uma posição em que as moléculas de H_2 têm maior dificuldade de acesso. Portanto, apresenta maior dificuldade em se reduzir.

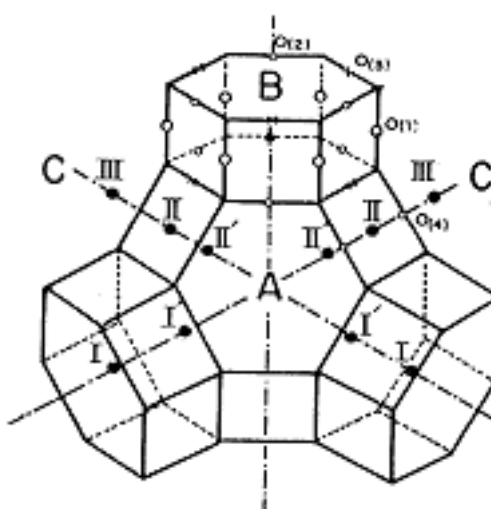


Figura 4.10. Posição dos sítios catiônicos [38].

No caso do catalisador monometálico de platina, TZOU e colaboradores [85] atribuíram ao pico correspondente à menor temperatura à redução dos íons Pt^{2+} localizados na grande cavidade (α), o segundo pico à redução dos íons localizados na cavidade sodalita (β) e o terceiro pico à redução da platina nos prismas hexagonais (γ).

Comparando-se a temperatura do pico α dos catalisadores monometálicos de platina e níquel, da Figura 4.9, observa-se um decréscimo na temperatura de redução, quando comparada com a amostra que contém níquel. Este comportamento foi observado por diversos autores [9, 49, 80], e pode ser explicado pela maior facilidade de redução da Pt^{2+} . Além disso, nota-se que no caso da Pt^{2+} o pico mais intenso é o que contém esse cátion na cavidade β , enquanto que no caso do Ni^{2+} o pico mais intenso é o da cavidade γ .

Um dos motivos que levam a este comportamento é que a Pt^{2+} , por ser um cátion maior que o Ni^{2+} , tem uma mobilidade térmica menor, quando submetida à etapa de ativação (calcinação e redução). Outro motivo é decorrente da própria facilidade de redução do cátion Pt^{2+} , que impede que este difunda para a cavidade γ , enquanto a redução do Ni^{2+} , ao contrário, ocorre a temperaturas bem maiores, o que permite que ele migre para o prisma hexagonal (cavidade γ).

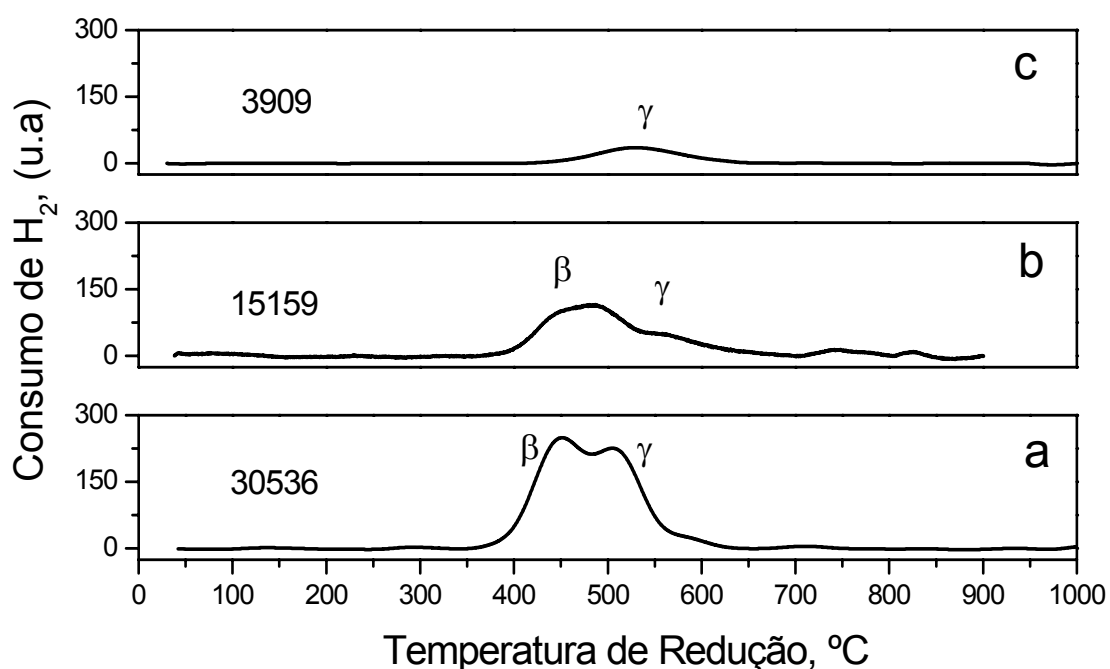


Figura 4.11. Perfis de RTP para os catalisadores bimetálicos de 50Pt50Ni com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ e diferentes temperaturas finais de redução. (a) 400°C ; (b) 450°C e (c) 500°C .

A Figura 4.11 apresenta o perfil de redução a temperatura programada (RTP) do catalisador bimetálico 50Pt50Ni/HUSY com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$, após ser calcinado a 500°C e aplicado o método de Ativação Rápida nas diversas temperaturas finais de redução.

Na Figura 4.11 os catalisadores foram ativados com taxa de aquecimento de $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e 1 min de permanência. As temperaturas de ativação são:

- a) Temperatura de redução: 400°C
- b) Temperatura de redução: 450°C

c) Temperatura de redução: 500°C

No RTP realizado após a ativação rápida, Figura 4.11, pode-se verificar que o consumo de hidrogênio diminui ($A = 30536 > 15159 > 3909$ u.a) com o aumento da temperatura final de redução, indicando que a quantidade de cátions de platina e níquel não reduzidos, diminui com o aumento da temperatura.

Um fato a se destacar é que os íons presentes nas pequenas cavidades estão em uma posição em que as moléculas de H_2 têm maior dificuldade de acesso, portanto, apresentam maior dificuldade em se reduzir a uma temperatura menor.

Para os catalisadores bimetálicos Pt-Ni/HUSY, Figura 4.12, observa-se que a adição de Pt aos catalisadores contendo níquel altera significativamente o perfil de redução desse cátion. Nos catalisadores monometálicos de níquel os cátions se reduzem temperaturas entre 700 e 900°C (Figura 4.9), enquanto que nos catalisadores bimetálicos ocorrem deslocamentos dos picos de redução para as temperaturas mais baixas.

Na Figura 4.12, os perfis de RTP para os catalisadores monometálicos de platina apresentam picos de redução a temperaturas bem menores quando comparado aos perfis de RTP para o catalisador monometálico de níquel. Esses resultados evidenciam que os cátions de Pt^{2+} possuem uma maior facilidade de redução, principalmente quando comparados aos cátions Ni^{2+} . Como eles se reduzem primeiro, nos catalisadores bimetálicos Pt-Ni/HUSY os cátions de platina geram sítios metálicos e estes, por sua vez, passam a dissociar moléculas de hidrogênio, facilitando assim a redução dos íons Ni^{2+} presentes no sólido em que se encontra a platina. Como resultado, ocorre um deslocamento dos picos de redução dos cátions Ni^{2+} nos catalisadores bimetálicos, estando de acordo com resultados similares obtidos por diversos autores para sistemas bimetálicos [87-89].

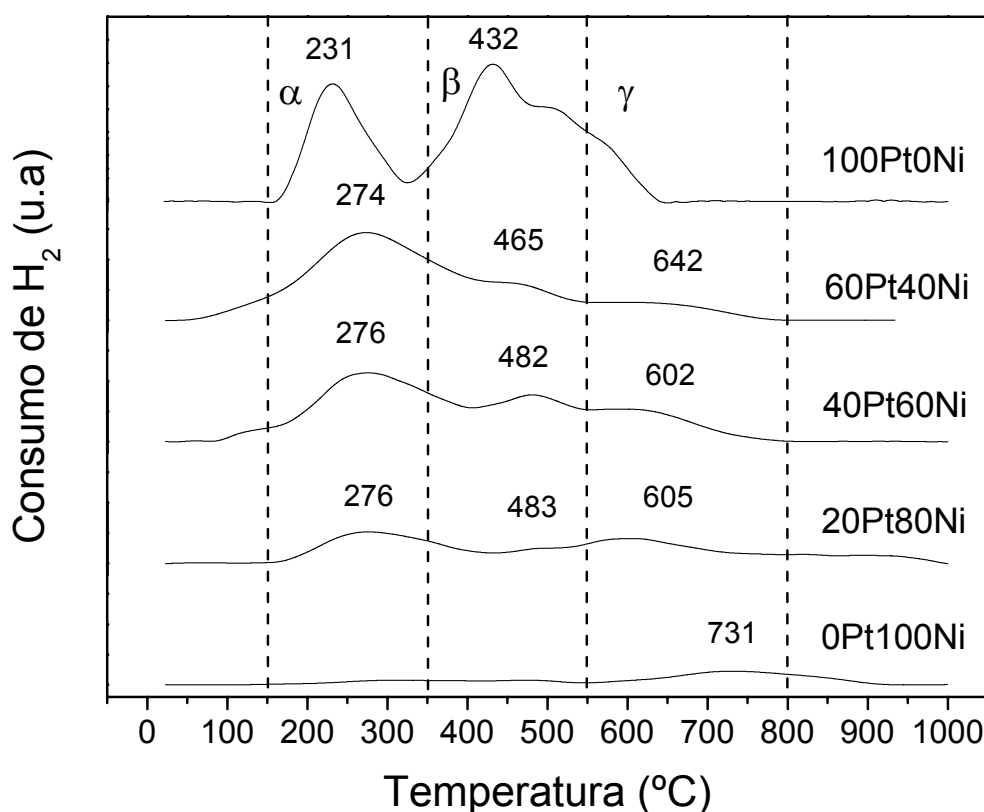


Figura 4.12. Perfis de RTP para os catalisadores metálicos em função do aumento do teor de platina para catalisadores com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ [9].

O metal que é mais facilmente reduzido age como sítio de dissociação do H_2 e de nucleação para a formação do segundo cátion. Para o sistema bimetálico Pt-Cu suportado na zeólita Y, observou-se o mesmo efeito, ou seja, na presença de Pt, o Cu pode ser reduzido temperaturas mais baixas [90].

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

Como já visto, os cátions Pt^{2+} que se reduzem primeiro promovem a redução dos cátions Ni^{2+} . Por outro lado, os íons do metal de menor facilidade de

redução interagem fortemente com as partículas do metal já reduzido e previnem a sinterização dessas partículas a altas temperaturas.

Então, com o aumento do teor molar de níquel, verifica-se que a força de interação desses cátions com a estrutura é enfraquecida, como é mostrado pela queda da temperatura de redução no caso dos picos α e β .

4.3.2. A Quimissorção de Hidrogênio

Uma análise sobre a quantidade de hidrogênio quimissorvido irreversivelmente, nos referentes catalisadores preparados, foi realizada a partir do volume de hidrogênio adsorvido irreversivelmente.

Para os experimentos de quimissorção de hidrogênio foram empregadas as seguintes condições de ativação rápida para os catalisadores com os teores de metal total de 130 e 230 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$:

- Temperatura de redução: 350, 400, 450, 500 e 550°C
- Taxa de aquecimento: 30°C.min⁻¹
- Tempo de permanência: 30min
- Vazão de hidrogênio: 100mL. min⁻¹

Os resultados obtidos na Figura 4.13, para os catalisadores monometálicos 100Pt0Ni e 0Pt100Ni/HUSY com 230 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$, mostram a quantidade de hidrogênio quimissorvido em função da temperatura final de redução de cada catalisador, pelo processo de redução rápida.

Na Figura 4.13, para mesma série de catalisadores monometálicos 0Pt100Ni/HUSY, o volume de hidrogênio quimissorvido é praticamente constante como o aumento da temperatura final de redução. Essa pequena quantidade de hidrogênio quimissorvido indica que o Ni²⁺ praticamente não foi reduzido e se deve provavelmente a baixa temperatura utilizada na realização do experimento.

Para a série de catalisadores monometálicos de platina, 100Pt0Ni/HUSY, não se verificou uma mudança significativa na quantidade de hidrogênio quimissorvido com o aumento da temperatura final de redução. Quando

comparado com os catalisadores monometálicos de níquel, a quantidade de hidrogênio quimissorvido é maior, e isso pode ser explicado devido à platina ser reduzida mais facilmente que o níquel nas mesmas condições o que é evidenciado através dos resultados de redução a temperatura programada obtidas nas análises anteriores.

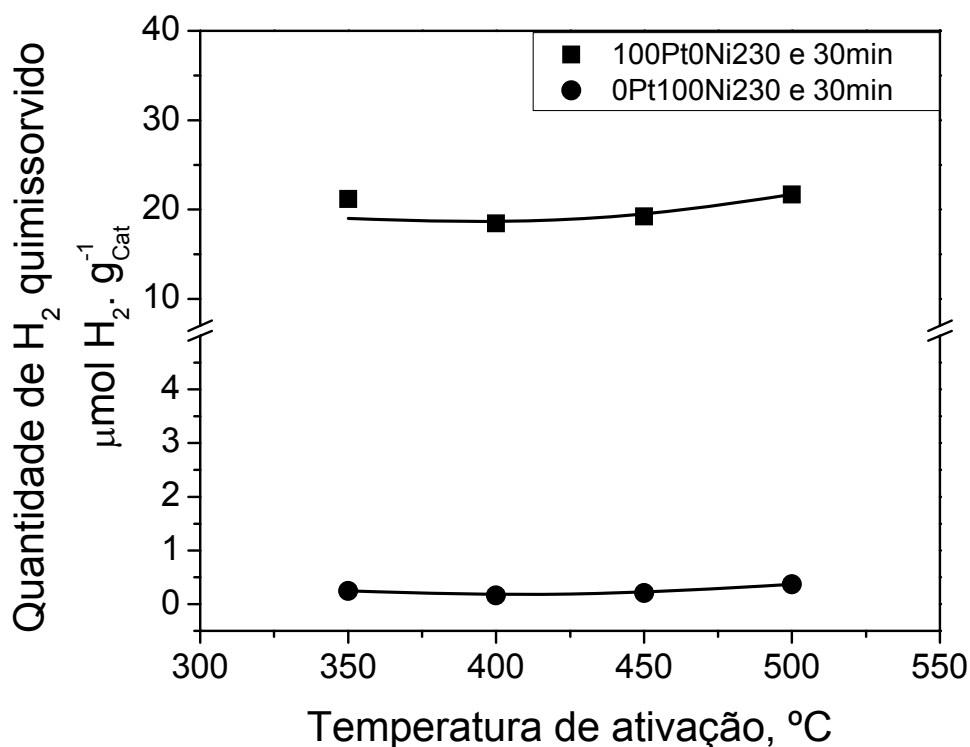


Figura 4.13. Quantidade de hidrogênio quimissorvido em função da temperatura final de redução para os catalisadores monometálicos 100Pt0Ni e 0Pt100Ni/HUSY com 230 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$.

Os resultados da Figura 4.14, utilizando os catalisadores bimetálicos 50Pt50Ni/HUSY com 130 e 230 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$, mostram a quantidade de hidrogênio quimissorvido em função da temperatura final de redução de cada catalisador.

Para a mesma série de catalisadores, o volume de hidrogênio quimissorvido passa por um máximo e depois diminui com o aumento da temperatura final de redução. Esses máximos foram obtidos a 450 e 400°C para as séries de catalisadores com 130 e 230 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$, respectivamente, o que corresponde à máxima atividade desses catalisadores conforme mostrado nas Figuras 4.2 a 4.4.

Podemos verificar ainda na Figura 4.14 que ao aumentarmos a carga metálica do catalisador de 130 para 230 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$, a quantidade de hidrogênio quimissorvido aumenta. Esse aumento é devido à maior quantidade de sítios metálicos expostos na superfície do sólido.

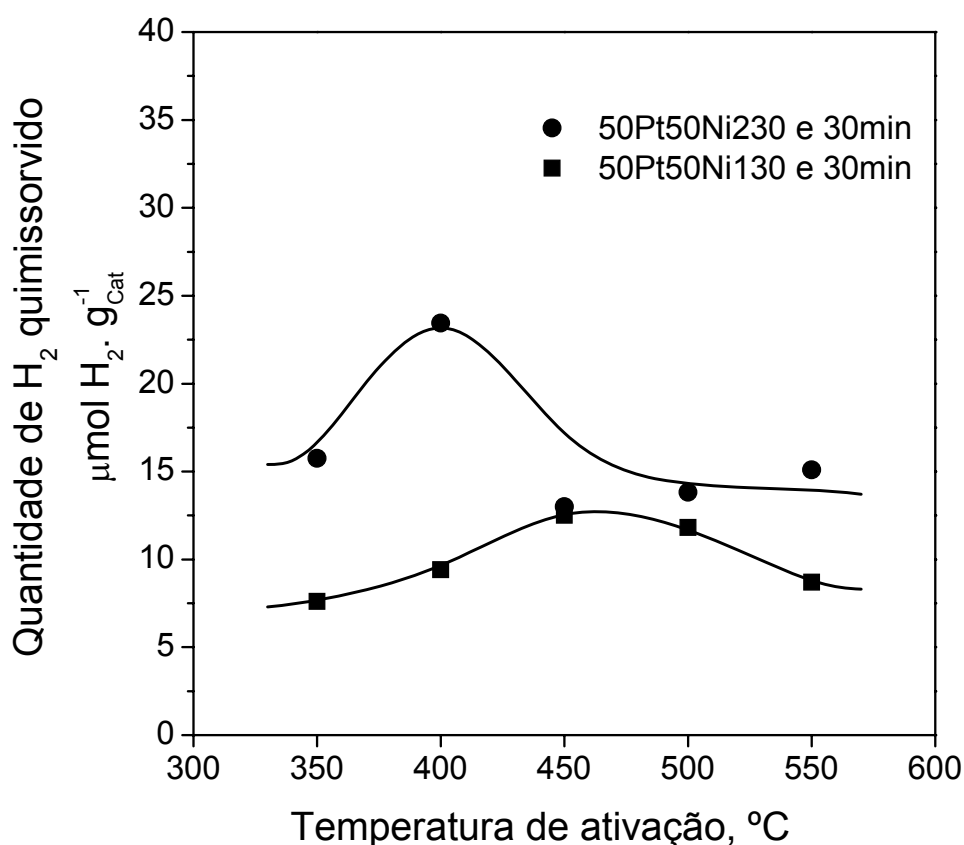


Figura 4.14. Comparação da quimissorção de H₂ sobre catalisadores bimetalícos 50Pt50Ni/HUSY com 130 e 230 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ em função temperatura final de redução.

Para temperaturas inferiores a 450°C, nos catalisadores com teor de metal total de 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$, o baixo consumo de hidrogênio se deve a baixa quantidade de cátions reduzidos na amostra. De acordo com os resultados obtidos de redução a temperatura programada para os catalisadores mono e bimetalícos de platina e níquel são necessárias temperaturas superiores a 150°C para que o processo de redução dos cátions se inicie (Figura 4.12).

Para temperaturas inferiores a 450°C a quantidade de cátions não reduzidos é maior quando comparada com aqueles catalisadores reduzidos a temperaturas superiores a 450°C, devido a temperatura para a redução desses cátions serem superiores a 450°C.

Outro fator a se destacar na Figura 4.14 é que para temperaturas superiores a 450°C, a quimissorção de hidrogênio diminui com o aumento da temperatura final de redução, devido ao aumento do tamanho das partículas metálicas verificadas por microscopia eletrônica de transmissão, conseqüência da sinterização dessas partículas.

Para o cálculo da dispersão metálica dos catalisadores foi feita a hipótese de que todos os cátions de metal de transição, tanto da platina como do níquel, contidos no catalisador foram reduzidos durante o processo de ativação rápida. Isso significa que, a capacidade de quimissorção de hidrogênio do catalisador contendo 130 e 230 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ é de 65 e 115 $\mu\text{mol H}_2/\text{g}_{\text{cat}}$, respectivamente.

A partir da hipótese mencionada acima, dividindo-se os dados da figura 4.14 pelos valores acima citados, obtém-se os resultados de dispersão metálica dos catalisadores contendo 130 e 230 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ em função da temperatura final de redução e tempo de permanência de 30 min, que são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Dispersão dos catalisadores bimetálicos 50Pt50Ni com 130 e 230 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ em função da temperatura final de redução.

Catalisador	Temperatura de Redução (°C)	Dispersão (%)
50Pt50Ni130	350	11,7
50Pt50Ni130	400	14,5
50Pt50Ni130	450	19,3
50Pt50Ni130	500	18,2
50Pt50Ni130	550	13,4
50Pt50Ni230	350	13,7
50Pt50Ni230	400	20,4
50Pt50Ni230	450	11,3
50Pt50Ni230	500	12,0
50Pt50Ni230	550	13,1

A maior dispersão dos metais no catalisador bimetálico preparado a 450°C é devido à baixa temperatura de redução dos cátions platina quando comparado com os cátions de níquel. Devido esses cátions estarem se reduzindo à temperatura mais baixa, o processo de sinterização não é favorecido.

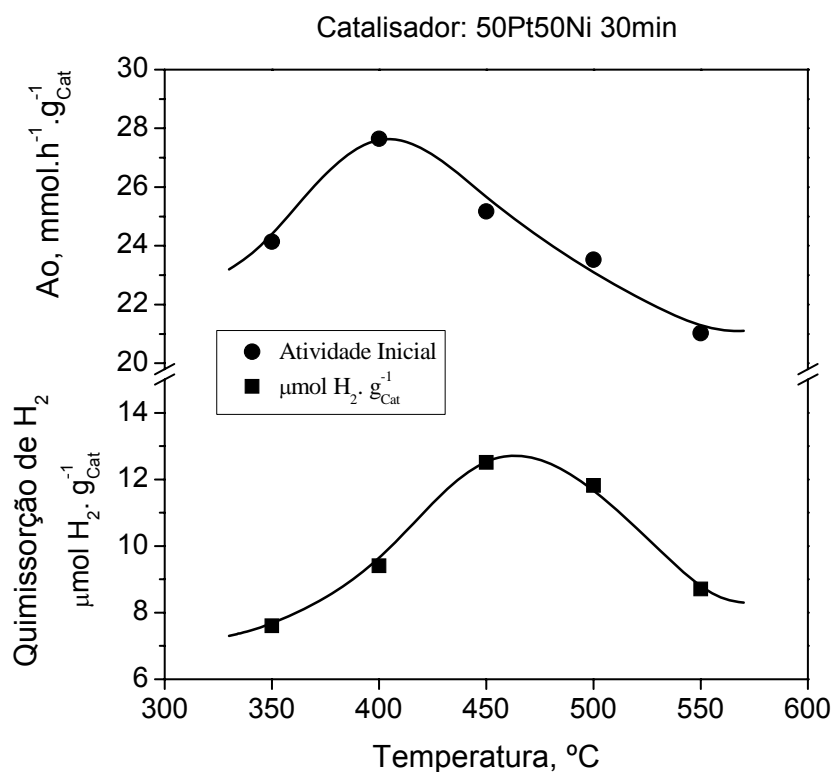


Figura 4.15. Comparação da atividade catalítica dos catalisadores bimetálicos 50Pt50Ni/HUSY utilizando a ativação rápida com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ com a quimissorção de H_2 em função da temperatura final de redução.

Ao compararmos a quantidade de hidrogênio quimissorvido com a atividade catalítica inicial na isomerização do n-hexano, Figura 4.15, para a mesma série de catalisadores com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$, observa-se que, tanto a quantidade de hidrogênio quimissorvido quanto a atividade catalítica passam por um máximo com o aumento da temperatura final de redução.

O máximo observado de hidrogênio quimissorvido e de atividade catalítica provavelmente estão relacionados com o grau de dispersão das partículas metálicas. Nesse caso, para a série de catalisadores 50Pt50Ni/HUSY com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$, os máximos de hidrogênio quimissorvido e atividade catalítica não coincidem

exatamente com a mesma temperatura de redução, sendo a quimissorção máxima obtida a 450°C e a atividade catalítica máxima a 400°C.

Ao fazermos a comparação, na Figura 4.15, da quimissorção de hidrogênio com a atividade catalítica inicial precisamos levar em consideração que a quimissorção de hidrogênio depende apenas dos sítios metálicos contidos no sólido enquanto que a atividade catalítica depende dos sítios metálicos e dos sítios ácidos presentes no catalisador. Sendo assim, podemos verificar que os sítios ácidos têm um papel importante na atividade catalítica desses catalisadores.

4.3.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão

A caracterização dos catalisadores por microscopia eletrônica de transmissão traz informações importantes quanto ao diâmetro médio das partículas e a sinterização das partículas metálicas.

Esta técnica foi aplicada em amostras do catalisador 50Pt50Ni/HUSY com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ preparadas através da ativação tradicional e da ativação rápida com temperaturas finais redução de 350, 450 e 500°C e com tempo de permanência de 1 e 30min. Em algumas micrografias foram realizadas análises de EDS pontuais para verificar a composição das partículas presentes no sólido.

4.3.3.1. Catalisadores Bimetálicos com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$

a) Catalisador Bimetálico Obtido Através da Ativação Tradicional

Nas Figuras 4.16 a 4.20 são apresentadas diversas micrografias em campo claro do catalisador 50Pt50Ni/HUSY com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ preparado em diferentes condições.

Nessas micrografias podemos verificar duas regiões diferentes em uma matriz. A primeira região é constituída de uma camada fina de silício e alumínio que, cuja sua composição química permite afirmar que é a estrutura zeolítica e a segunda região, onde encontramos pequenas partículas de platina ou, neste caso platina-níquel.

Pelas micrografias apresentadas a seguir podemos verificar que as partículas metálicas variam de diversos tamanhos, desde 1,2 a 71nm de diâmetro.

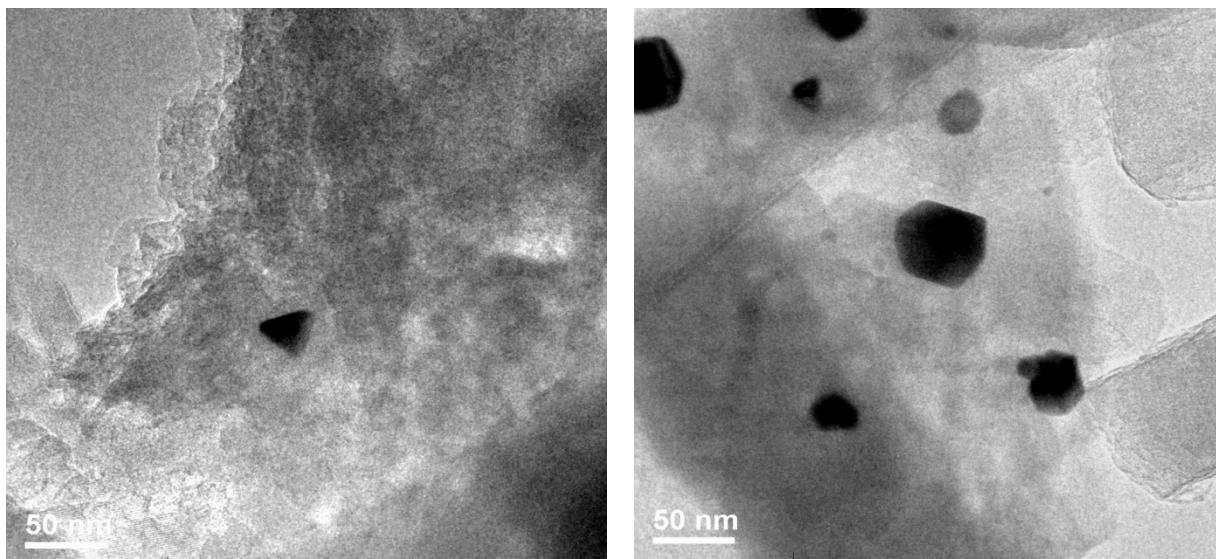


Figura 4.16. Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação tradicional.

Na Figura 4.16 são apresentadas as micrografias de MET com menor magnificação das partículas do catalisador ativado através da ativação tradicional. Pode-se verificar que a maioria das partículas presentes no sólido apresenta superfícies planas. Por se tratar de um sistema bimetálico, a dúvida que se apresenta é a composição química dessas partículas metálicas.

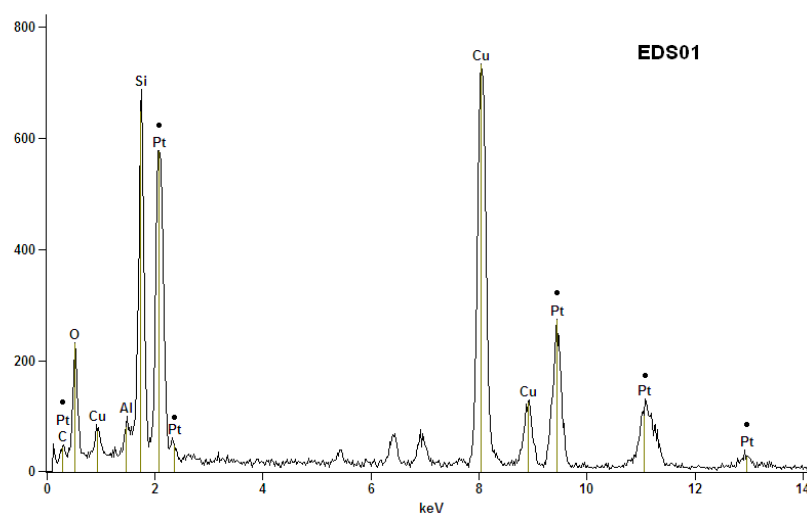
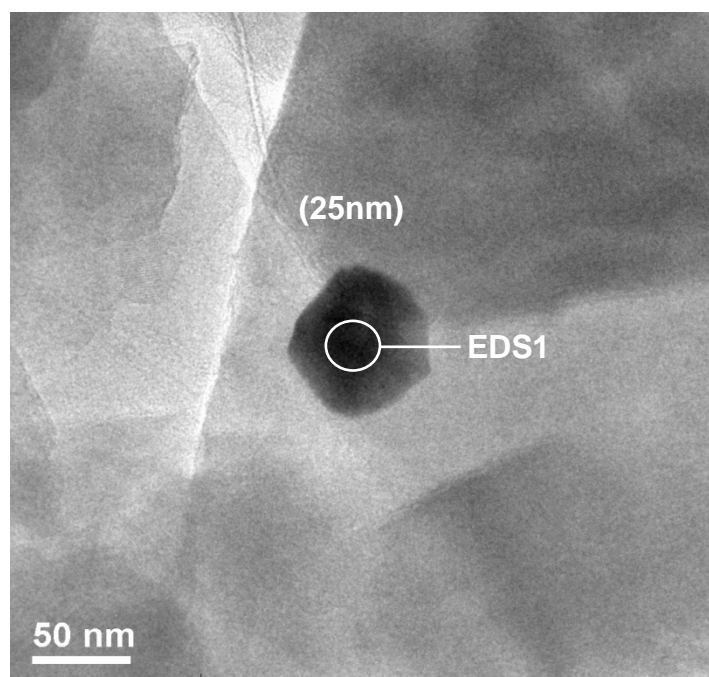


Figura 4.17. Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação tradicional e seu respectivo EDS.

Em uma análise mais cuidadosa, percorrendo o porta-amostra durante a análise, foram realizadas análises de EDS pontuais em algumas partículas metálicas a fim de verificar a composição das mesmas. As análises de EDS mostradas nas Figuras 4.17 e 4.18 indicam que nessas partículas foram encontradas somente átomos de platina no catalisador (indicada com um círculo). Os demais sinais dessa análise são provenientes do porta-amostra (Cu) ou à zeólita (Si, Al).

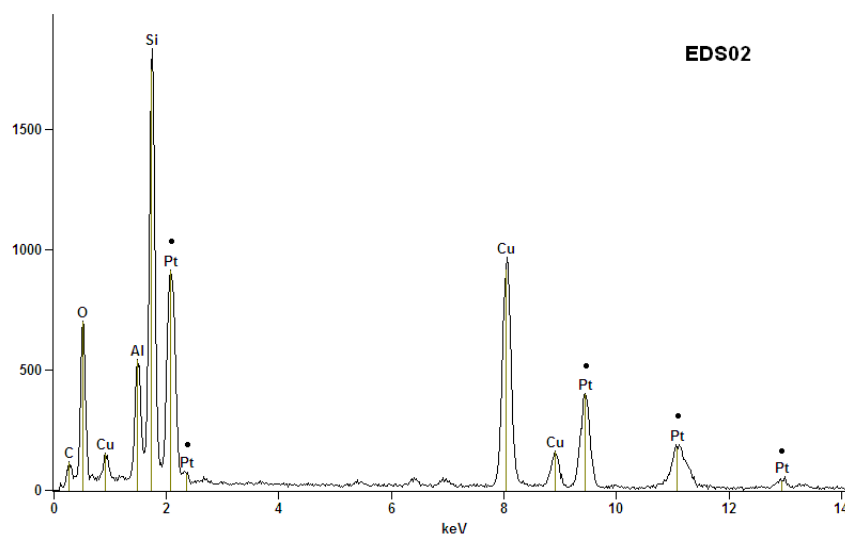
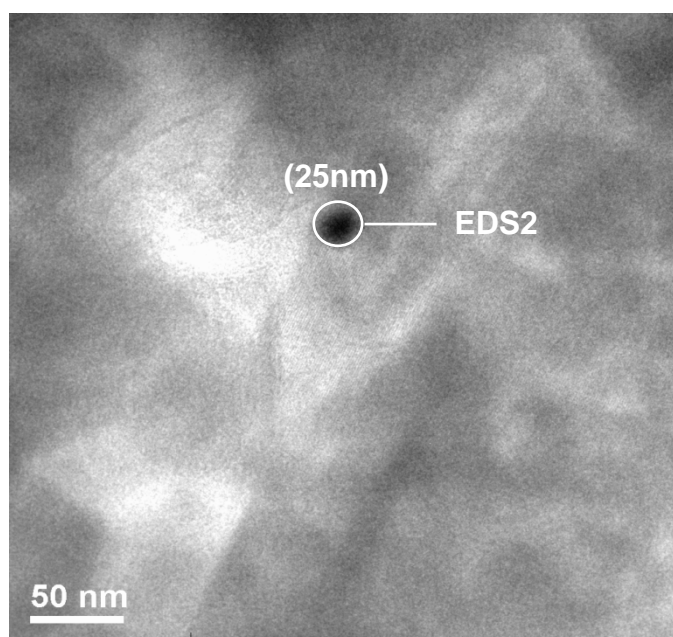


Figura 4.18. Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação tradicional e seu respectivo EDS em outra região.

Fazendo a microscopia com maior magnificação, Figuras 4.19 e 4.20, foram identificadas partículas com diâmetros menores ($<10\text{nm}$) e uniformemente distribuídas, mostrando que grande parte dessas partículas metálicas de platina e com diâmetro menor é provavelmente responsável pela desidrogenação/hidrogenação do n-hexano.

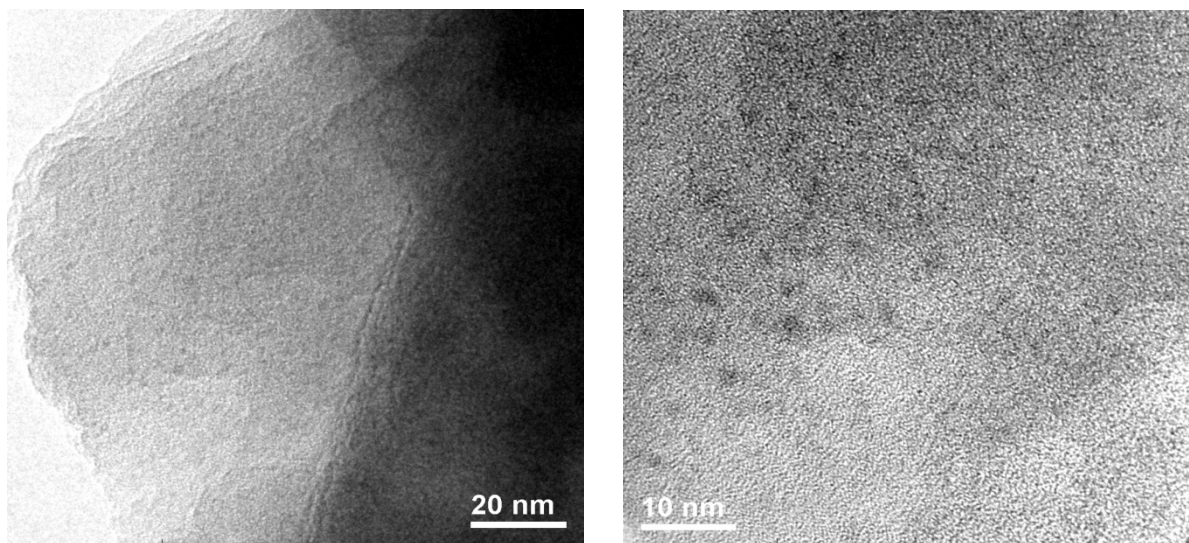


Figura 4.19. Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação tradicional e com magnificação de 150.000 e 300.000X.

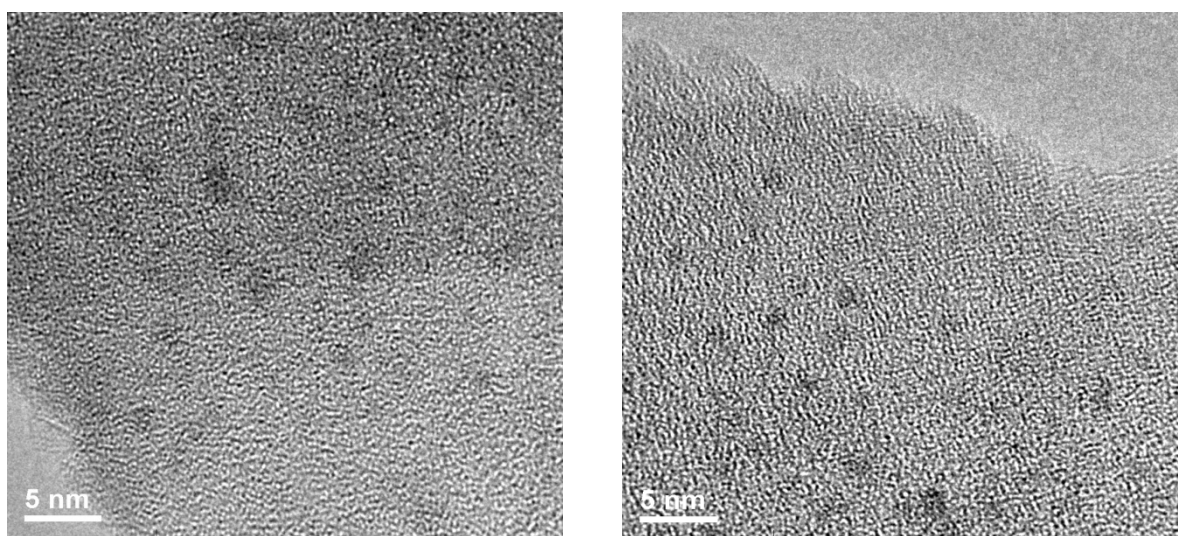


Figura 4.20. Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação tradicional e magnificação de 500.000X.

b) Catalisador Bimetálico Obtido Através da Ativação Rápida até 350°C.

Foi utilizado o catalisador 50Pt50Ni com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação rápida. Como já visto a ativação rápida consiste em submeter os cátions de níquel e platina do catalisador a uma atmosfera redutora de H_2 e aquecidos a uma taxa de $30^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ a uma dada temperatura, permanecendo nela por 30 min. Neste item veremos a redução a 350°C .

Foram feitas, também, análises de EDS pontuais para verificar a composição química do catalisador.

As Figuras 4.21 a 4.24 apresentam as imagens de diferentes regiões da amostra do catalisador 50Pt50Ni reduzido a 350°C . Pelas micrografias apresentadas a seguir podemos verificar que as partículas metálicas variam de diversos tamanhos, desde 1,0 a 20nm de diâmetro.

Nas análises de EDS realizadas, Figura 4.21 e 4.23, não foi verificada novamente a presença de níquel metálico no sistema bimetálico, sendo de platina todas as partículas metálicas encontradas. A temperatura de 350°C não é suficiente para que ocorra a redução dos cátions de níquel.

Fazendo uma ampliação maior, Figuras 4.24, verificou-se uma quantidade reduzida de partículas com diâmetros menores ($\sim 1,5$ nm).

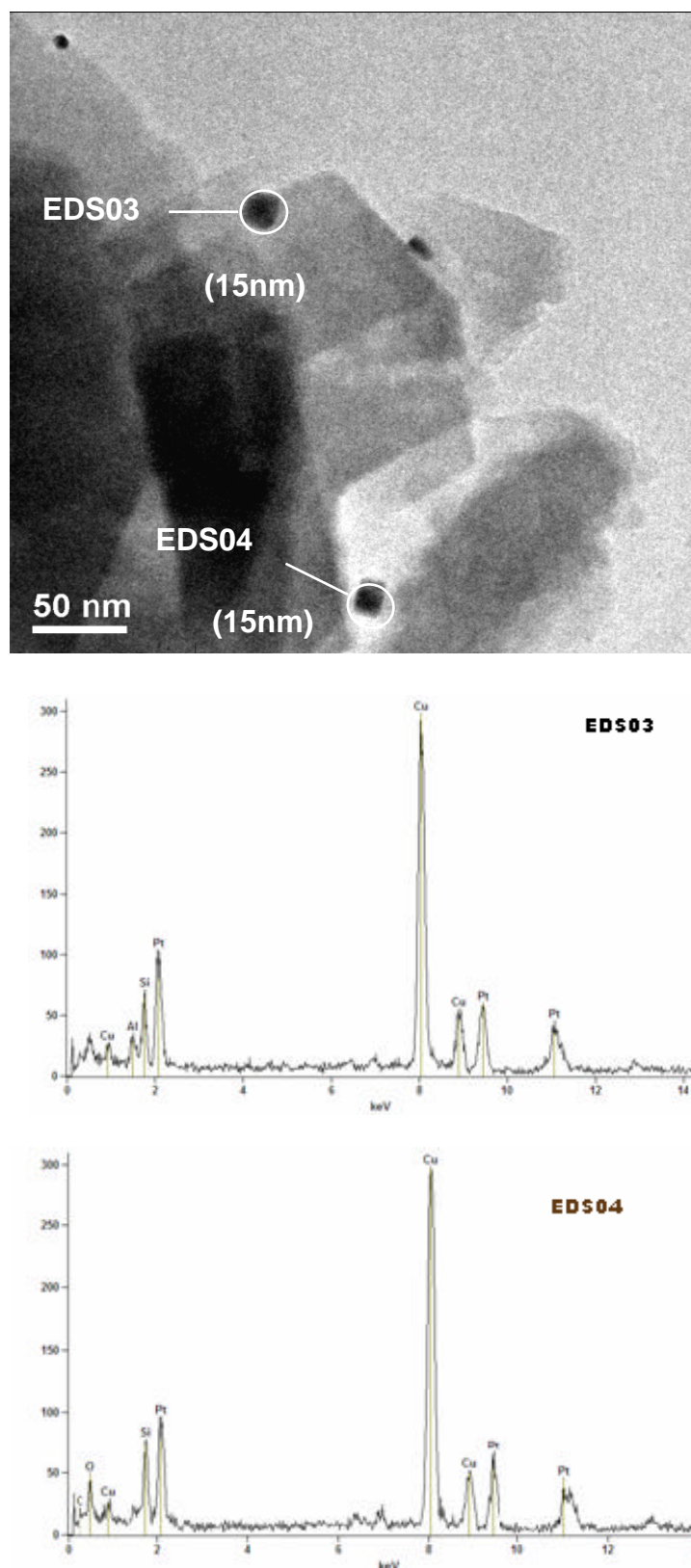


Figura 4.21. Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação rápida a 350°C e magnificação de 50.000X e seus respectivos EDS.

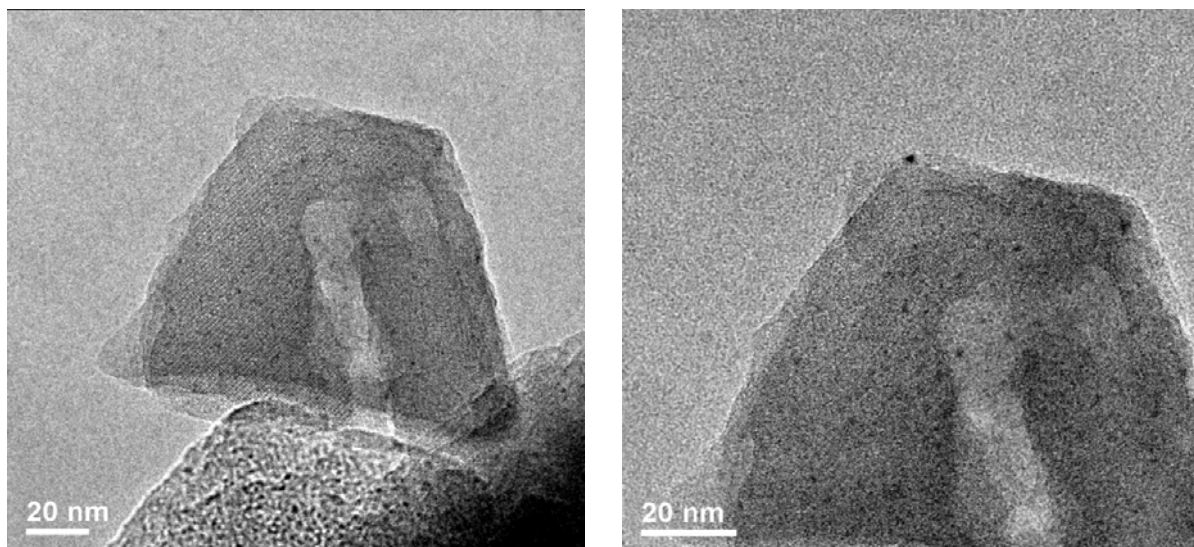


Figura 4.22. Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação rápida a 350°C e magnificação de 100 e 150.000X, respectivamente.

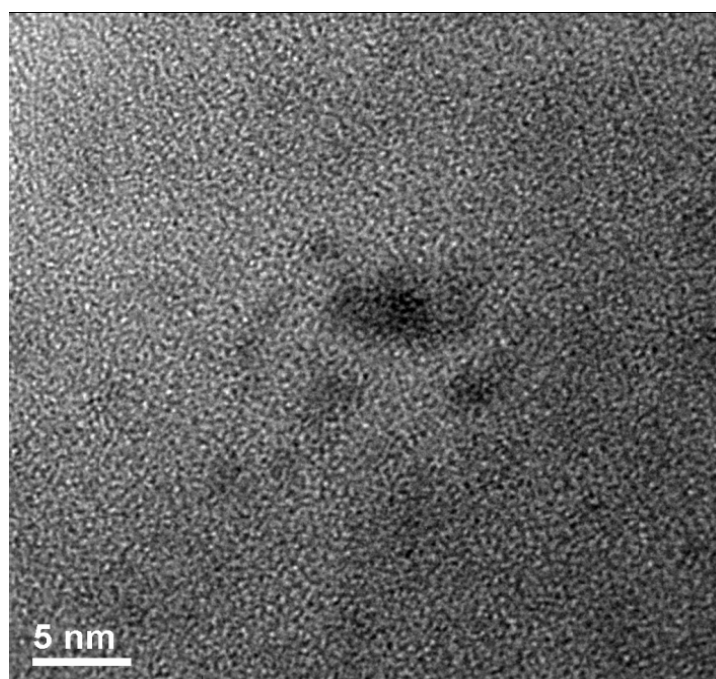


Figura 4.23. Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação rápida a 350°C e magnificação de 500.000X.

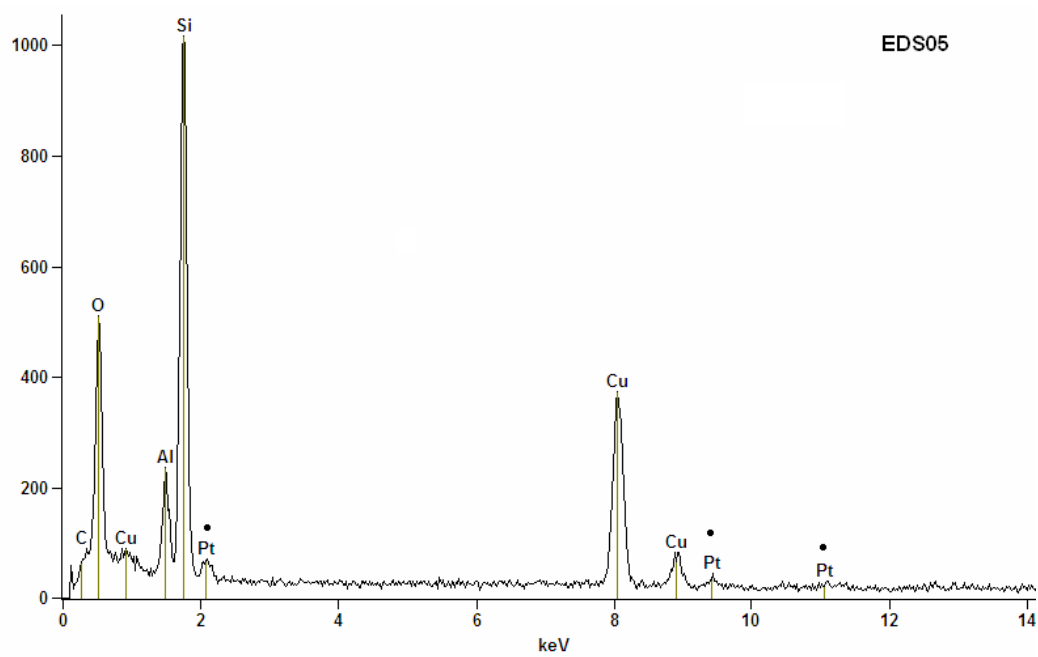
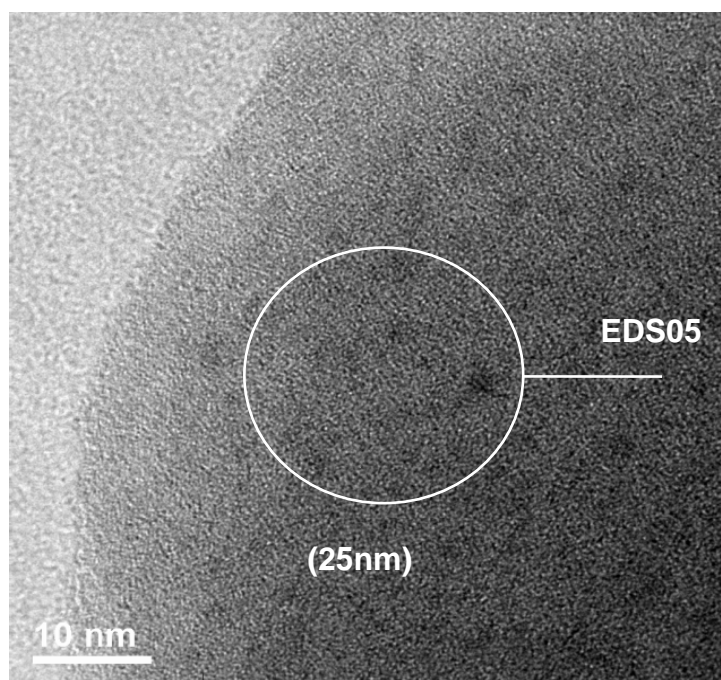


Figura 4.24. Micrografia do catalisador bimetalico 50Pt50Ni com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação rápida a 350°C e magnificação de 300.000X.

c) Catalisador Bimetálico Obtido Através da Ativação Rápida até 450°C.

Neste item veremos o catalisador 50Pt50Ni com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ e ativado pelo método de ativação rápida até 450°C, permanecendo nessa temperatura por 30 min.

Foram feitas, também, análises de EDS pontuais para verificar a composição química do catalisador.

As Figuras 4.25 e 4.28 apresentam as imagens de diferentes regiões da amostra do catalisador 50Pt50Ni reduzido a 450°C. Observou-se, em sua maioria, grande quantidade de partículas de platina menor.

Pelas micrografias apresentadas a seguir podemos verificar que as partículas metálicas variam de diversos tamanhos, desde 1,0 a 10nm de diâmetro.

Pode-se observar na Figura 4.25, um conjunto de partículas pequenas nesse catalisador, sendo que, não foi encontrado níquel. Fazendo uma análise mais detalhada da micrografia da Figura 4.26 com uma abertura de feixe de 25nm, EDS 08 e 09, verificam-se um pequeno pico de níquel nessa região. Esse pico evidencia a presença de pequenas partículas de níquel e provavelmente grande parte dessas espécies está dentro das cavidades zeolíticas. Para o EDS10 não foi verificado a presença de níquel.

Varrendo a amostra em diversas regiões do porta amostra e com magnificações maiores, não foi possível verificar a presença do níquel em maior quantidade nesse catalisador. A presença da platina foi verificada em todo os EDS realizados nesse catalisador.

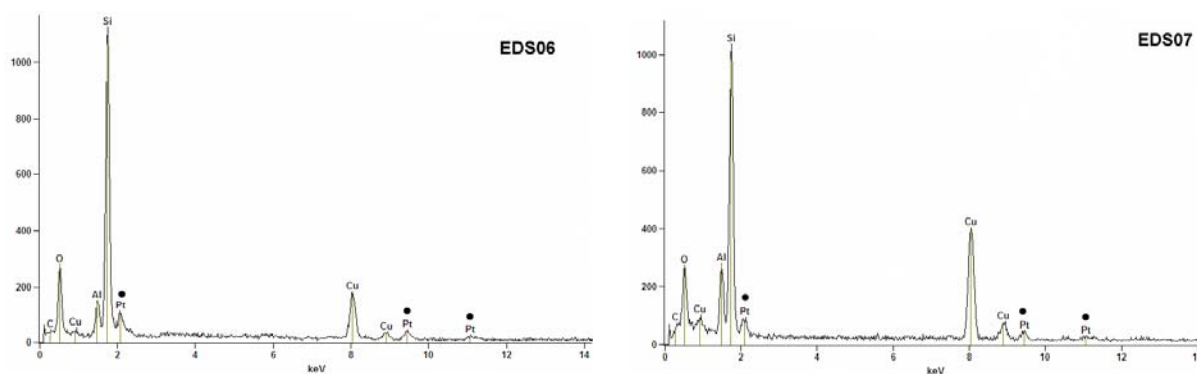
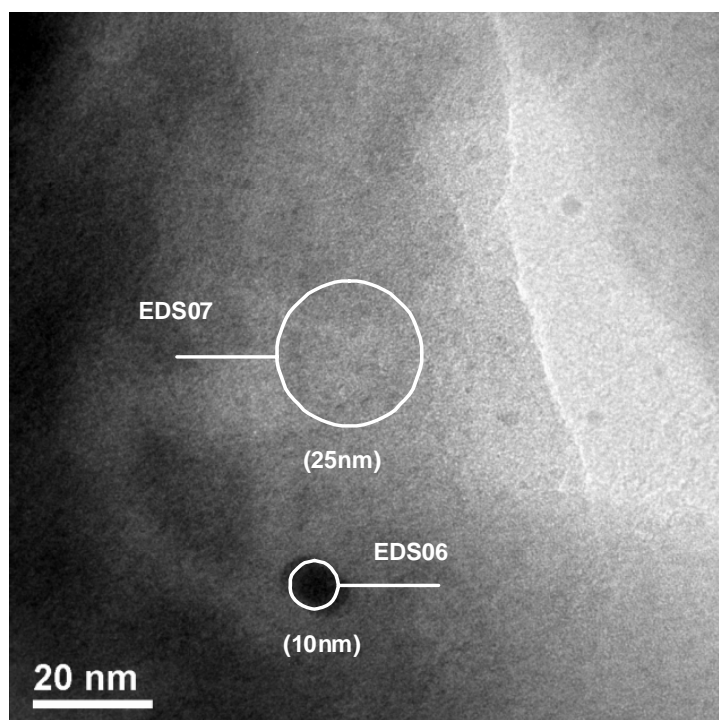


Figura 4.25. Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação rápida a 450°C e magnificação de 150.000X e seus respectivos EDS.

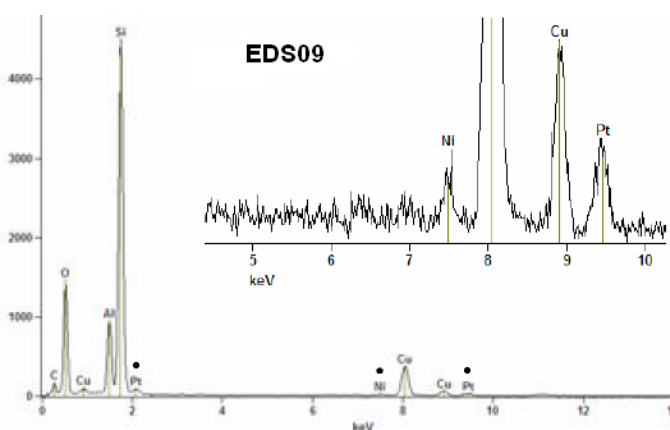
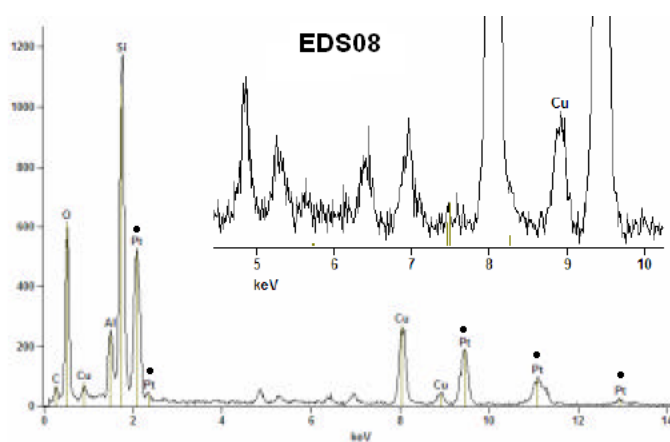
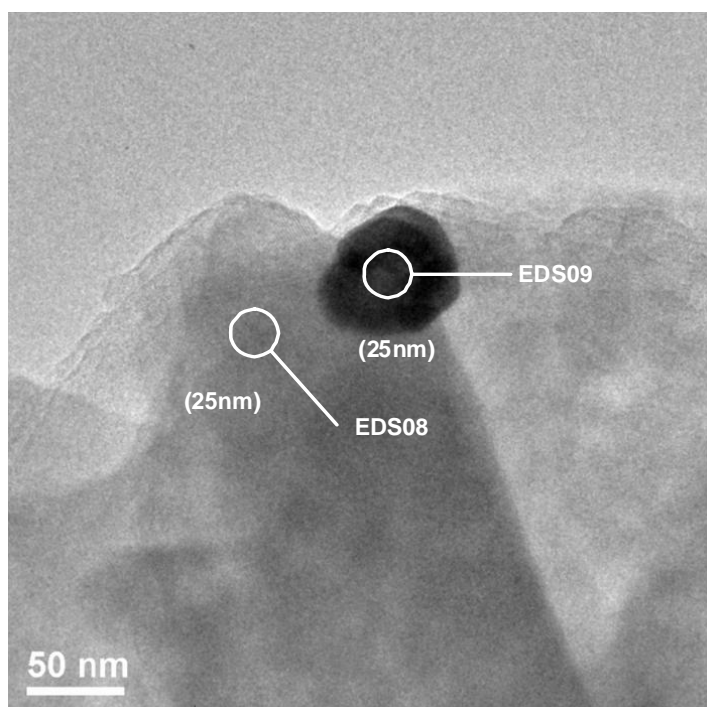


Figura 4.26. Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação rápida a 450°C e magnificação de 50.000X e seus respectivos EDS.

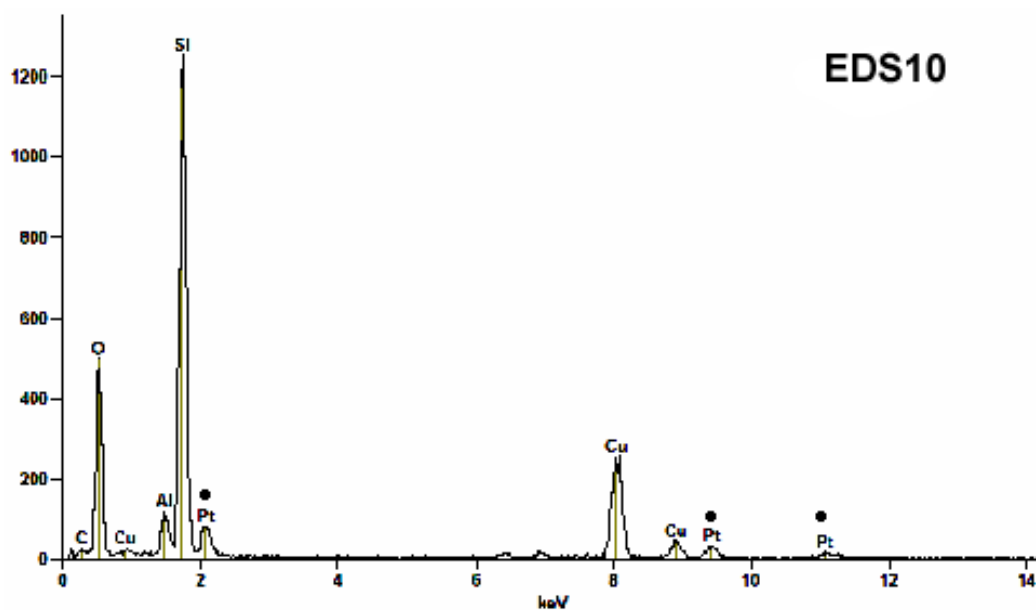
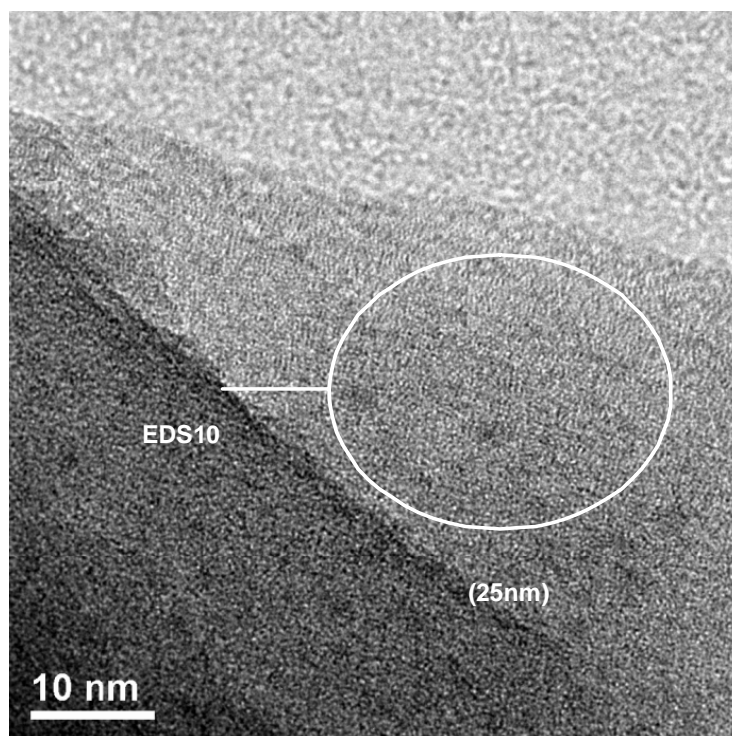


Figura 4.27. Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação rápida a 450°C e magnificação de 300.000X e seu respectivo EDS.

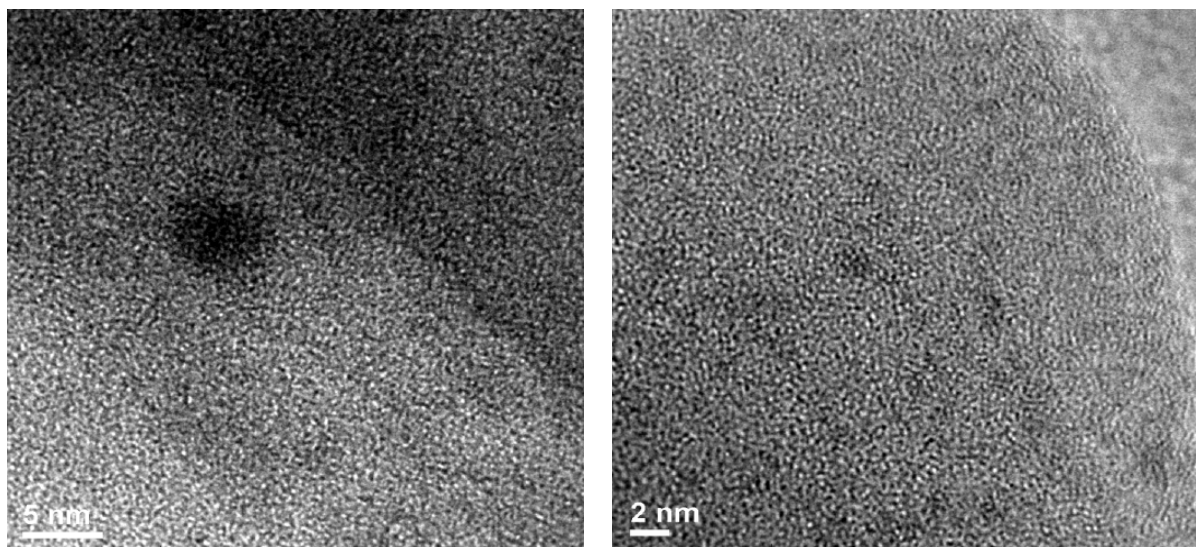


Figura 4.28. Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação rápida a 450°C e magnificação de 500.000 e 600.000X.

d) Catalisador Bimetálico Obtido Através da Ativação Rápida até 500°C .

O catalisador 50Pt50Ni com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ foi ativado pelo método de ativação rápida até 500°C , permanecendo nessa temperatura por 30 min.

Nas Figuras 4.29 a 4.32 são apresentadas as micrografias de diversas regiões do catalisador 50Pt50Ni e reduzidos a 500°C . Podemos verificar em determinadas regiões da amostra partículas grandes e pequenas com diâmetros aproximados de 50 e 2nm, respectivamente.

É possível encontrar diversas regiões com partículas metálicas pequenas e bem distribuídas. Com o aumento da temperatura de reação a probabilidade de aparecerem partículas metálicas de níquel aumenta.

A Figura 4.32 apresenta partículas de platina muito pequenas e que podem ser verificados através do EDS11 e 12. Nessa figura em especial, Figura 4.32, ocorreu o aparecimento do sinal referente a uma partícula de níquel. Supõe-se então que com o aumento da temperatura de redução e em concordância com os resultados de redução a temperatura programada, em temperaturas próximas a 500°C a platina estaria facilitando a redução dos cátions de níquel.

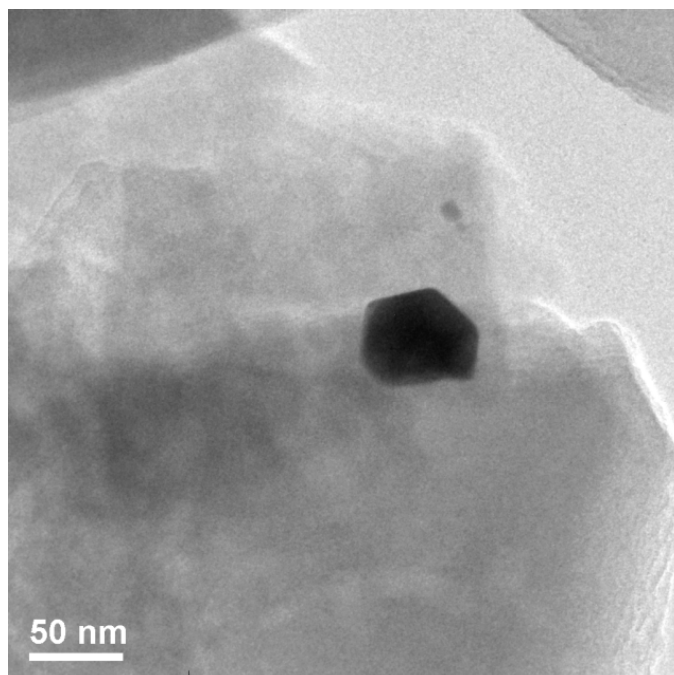


Figura 4.29. Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação rápida a 500°C e magnificação de 50.000X.

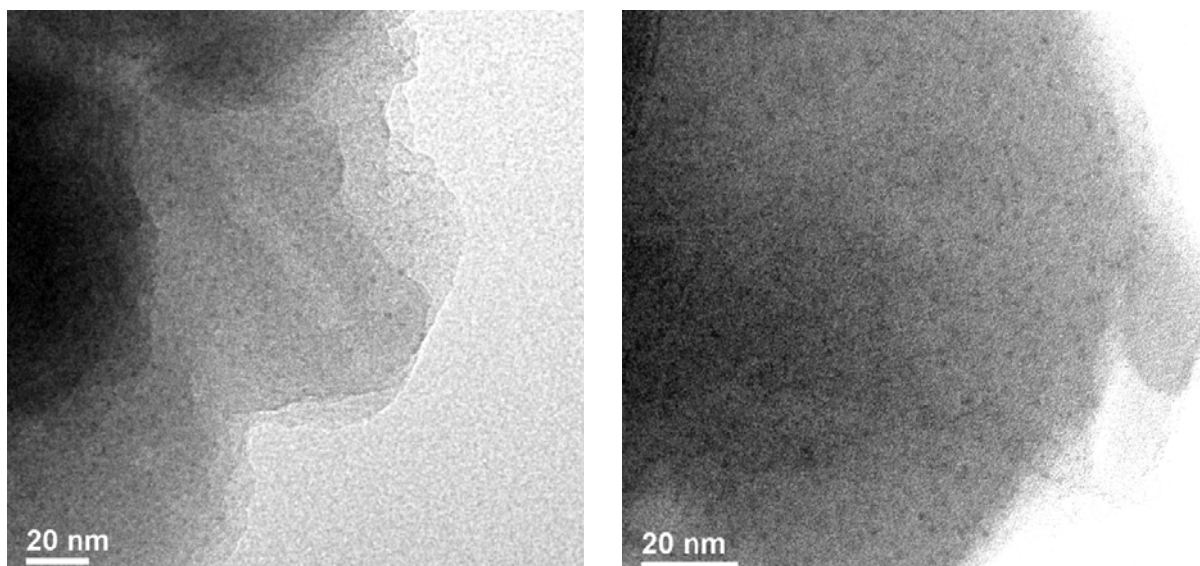


Figura 4.30. Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni/HUSY com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação rápida a 500°C e magnificação de 100.000 e 150.000X.

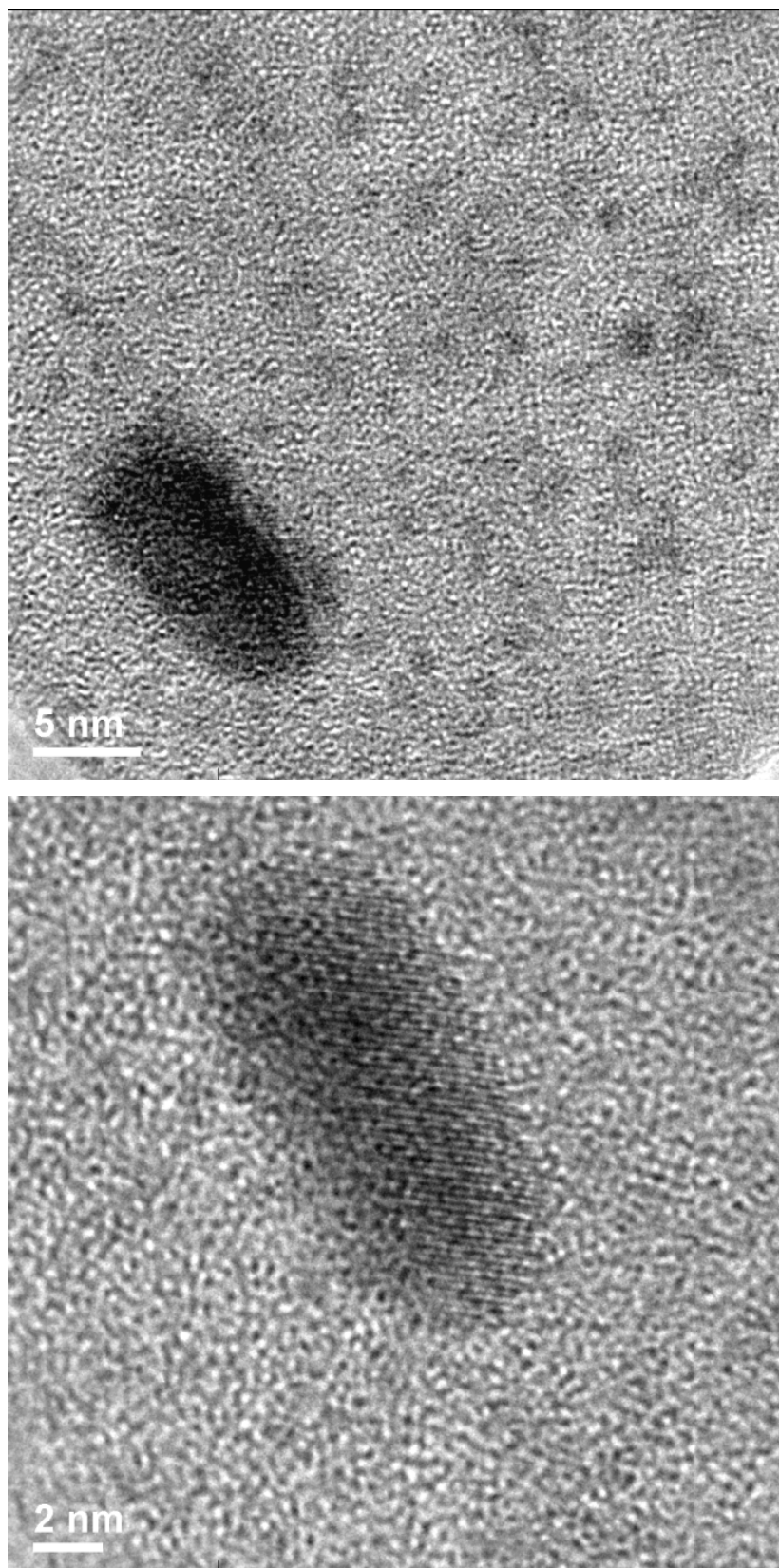


Figura 4.31. Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação rápida a 500°C e magnificação de 500.000 e 800.000X.

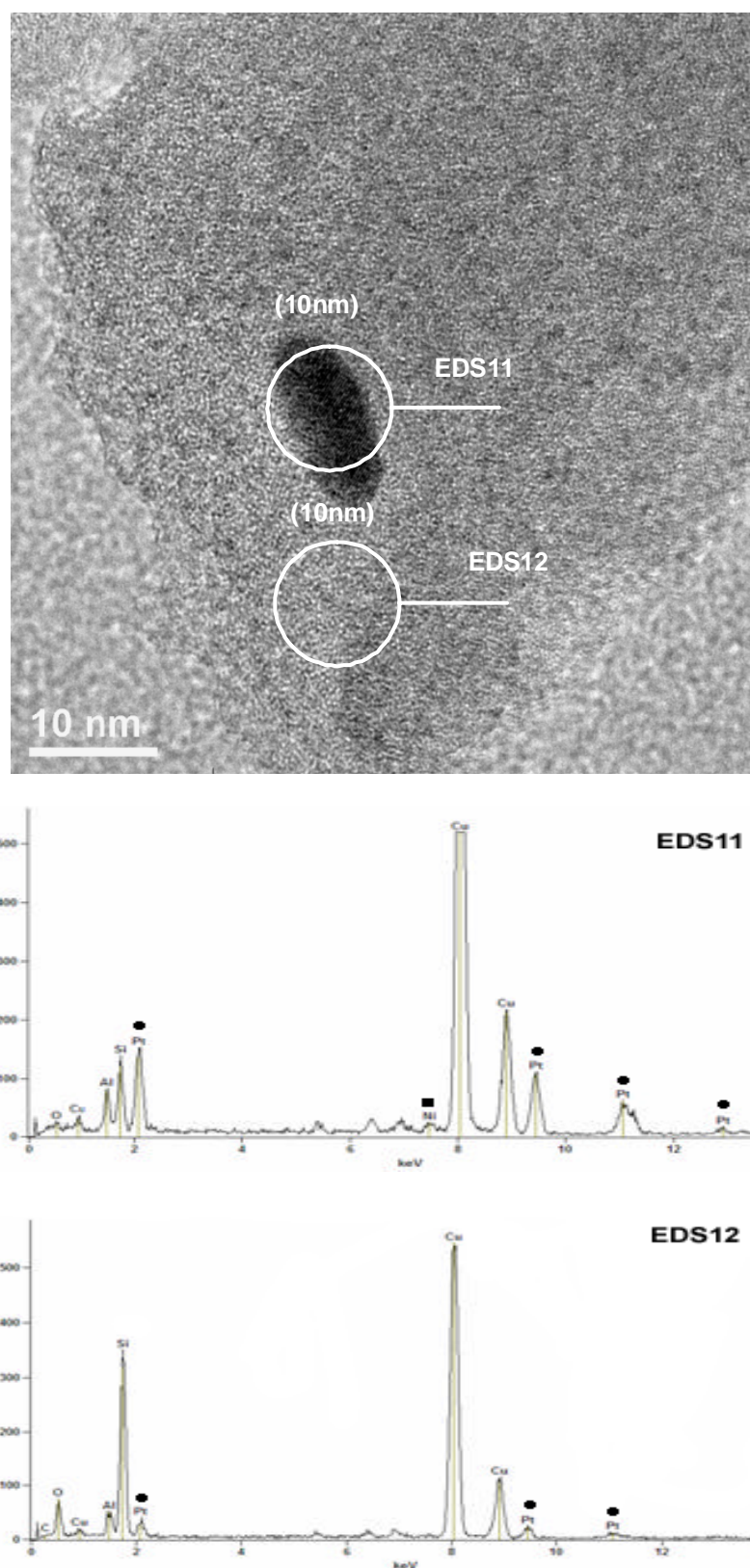


Figura 4.32. Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni com $130 \mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação rápida a 500°C e magnificação de 300.000X e seus respectivos EDS.

Na Tabela 4.2 é apresentado o diâmetro médio das partículas metálicas dos catalisadores ativados utilizando a ativação tradicional e rápida para o catalisador 50Pt50Ni com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$. Para o cálculo do diâmetro médio de partículas utilizou-se, aproximadamente, 50 partículas metálicas.

Tabela 4.3. Tamanho médio de partículas obtido por MET para o catalisador 50Pt50Ni em diferentes temperaturas de ativação.

Temperatura (°C)	Diâmetro Mín. (nm)	Diâmetro Máx. (nm)	Diâmetro Médio (nm)
350	1,0	20,4	6,9
450	0,5	17,2	2,6
500	0,8	63,5	3,3
500 Trad.	1,2	71,0	15,9

Para os catalisadores bimetálicos onde foi aplicada a ativação rápida, é possível observar que o diâmetro médio de partículas passa por um mínimo (450°C) com o aumento da temperatura de ativação.

Para o catalisador ativado a 450°C, é possível observar uma faixa mais estreita (Δd) no diâmetro de partícula e em sua maioria são formadas por partículas de platina. A temperatura de 450°C de ativação e 30 min de patamar de redução foram as condições ideais para que se obtivesse o menor diâmetro médio de partícula pois, nessas condições consegue-se evitar a sinterização das mesmas.

Quando comparamos o catalisador ativado a 450°C com os demais que foram ativados a 350 e 500°C, verifica-se que a temperatura de 350°C não foi suficiente para que ocorresse a completa redução dos cátions de platina e níquel, como foi verificada pela redução a temperatura programada. Devido à baixa temperatura, a maioria dos cátions encontrados foi de platina o que favorece dessa maneira o aparecimento de partículas com diâmetros maiores.

Na verdade, o catalisador bimetálico ativado a 350°C estaria comportando-se como um catalisador monometálico de platina pois, a platina seria o sítio metálico predominante.

Comparando agora com o catalisador que foi ativado a 500°C, verificou-se que o diâmetro médio de partículas aumentou e esse aumento se deve a temperatura mais alta de ativação. Ao aumentarmos a temperatura para 500°C, as partículas metálicas expostas tendem a se aglomerar, favorecendo assim o processo de sinterização. O catalisador ativado a 450°C foi o que apresentou o melhor resultado, apresentando melhor dispersão metálica e com diâmetros de partículas na faixa de 0,5 a 17,2 nm.

4.3.4. Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier

A Espectroscopia de Reflectância Difusa na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (DRIFTS) foi utilizada com a adsorção de CO como molécula sonda para a investigação das propriedades estruturais, eletrônicas e morfologia das partículas metálicas na superfície dos catalisadores.

Essa técnica foi aplicada aos seguintes catalisadores monometálicos e bimetalicos com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$: 0Pt100Ni, 20Pt80Ni, 50Pt50Ni, 70Pt30Ni e 100Pt0Ni.

Os estudos de adsorção de CO, sobre os catalisadores ativados através da ativação rápida, foram realizados em função do teor de platina e nas seguintes condições de ativação:

- Temperatura de redução: 500°C
- Taxa de aquecimento: 30°C.min⁻¹
- Tempo de permanência: 30min
- Vazão de H₂/N₂: 100mL. min⁻¹
- P_{CO}: 10 Torr

Para todos os catalisadores foi realizado o estudo de dessorção de CO adsorvido em função do aumento de temperatura, a fim de verificar a estabilidade térmica das espécies de CO adsorvidos nos sítios metálicos.

Nas Figuras 4.33 e 4.34 são apresentados os espectros de adsorção de CO dos catalisadores mono e bimetálicos, sendo analisados conjuntamente os pulsos 2 e 4. O tempo de contato do pulso 2 e 4 foram de 1 e 5s, respectivamente.

A Figura 4.33 apresenta os espectros de adsorção de CO com pulso de 1s de tempo de contato com a superfície dos catalisadores metálicos. Nos espectros observa-se o aparecimento de uma banda principal em 2086cm^{-1} e três ombros em 2110 , 2128 e 2148cm^{-1} .

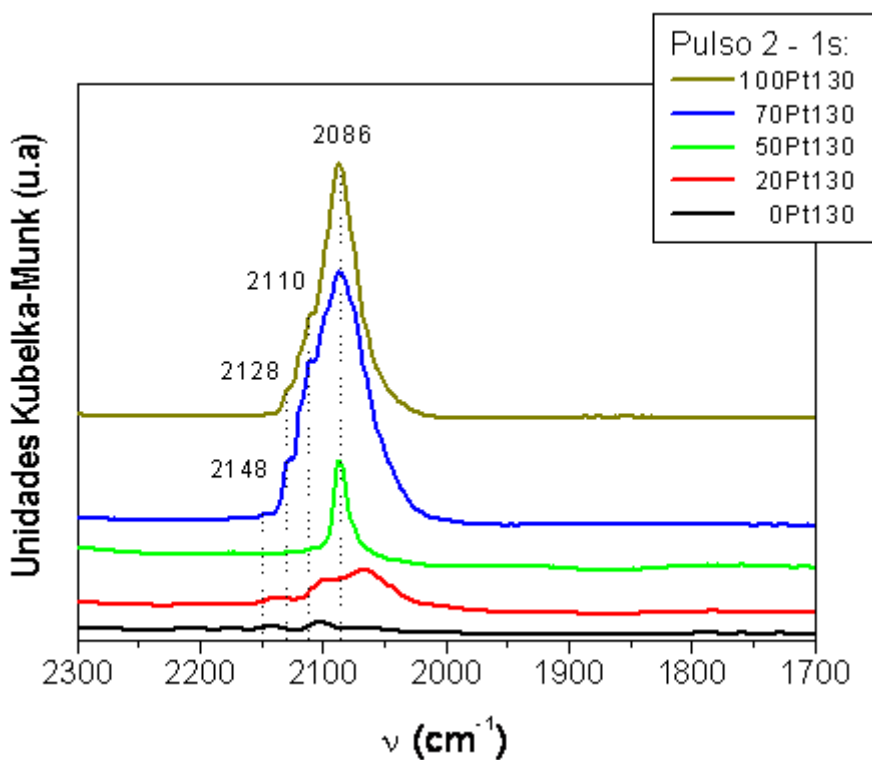


Figura 4.33. Comparação dos espectros do CO adsorvido a 25°C sobre os catalisadores mono e bimetálicos. Pulso 2 com 1s de tempo de contato.

Para o catalisador monometálico de Pt e bimetálicos de Pt-Ni verificou-se uma banda mais intensa em 2086cm^{-1} . Segundo KUSTOV e colaboradores [86] essa banda pode ser atribuída ao CO ligado linearmente à platina metálica e a sua intensidade varia com o aumento do teor de platina nos catalisadores.

Nos catalisadores metálicos que contém platina foram verificados diversos ombros em 2210 , 2128 e 2148cm^{-1} . O aparecimento dessas bandas (>

2100 cm^{-1}), segundo KUSTOV e colaboradores [86], foi atribuído a ausência de complexos lineares, possivelmente o CO monoatômico ou a pequenas partículas de platina. O não aparecimento da banda em 1800 cm^{-1} evidencia a predominância de partículas pequenas (<10nm) na superfície dos catalisadores.

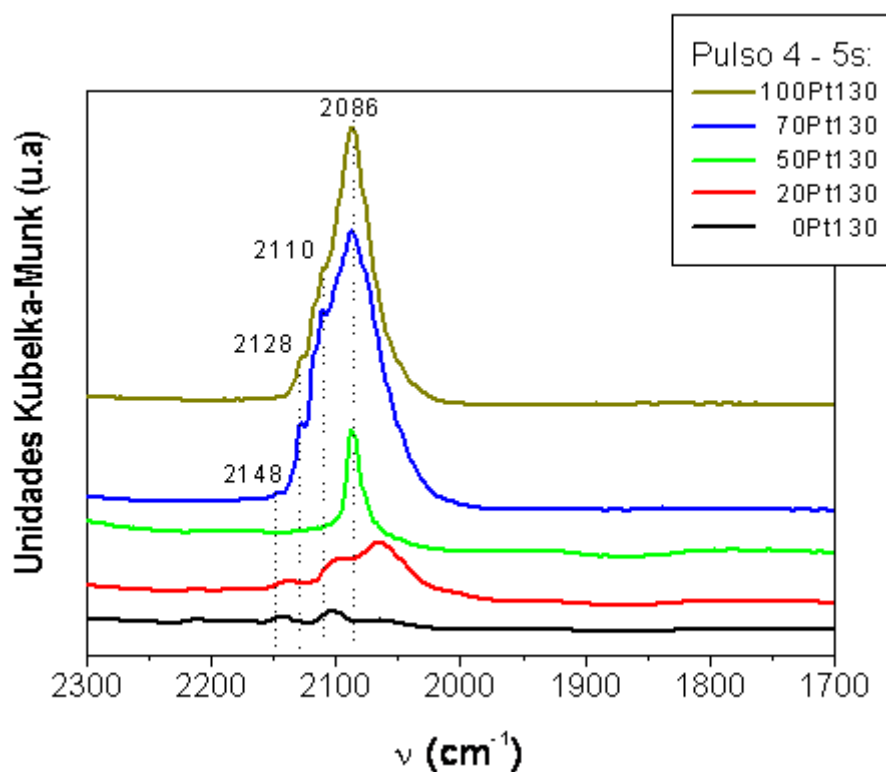


Figura 4.34. Comparação dos espectros do CO adsorvido a 25°C sobre os catalisadores mono e bimetalicos. Pulso 4 com 5s de tempo de contato.

Para o catalisador monometálico contendo somente níquel a intensidade das bandas é bem menor quando comparada com os catalisadores que contém platina. A baixa intensidade dessas bandas de CO adsorvido sobre o níquel, provavelmente deve-se a pequena concentração de cátions na superfície e ao baixo tempo de redução dos cátions, 30 min. Segundo KUSTOV e colaboradores [86], as bandas em frequências superiores a 2100 cm^{-1} são características do CO adsorvido sobre o níquel oxidado, como já era de se esperar, pois nos resultados de redução à temperatura programada realizado após a ativação rápida verificou-se que nem todos cátions estão reduzidos.

Os espectros da dessorção do CO em diferentes temperaturas, 100 e 200°C, dos catalisadores mono e bimetálicos são apresentados nas Figuras 4.35 e 4.36, respectivamente.

Nos espectros com temperatura de dessorção do CO de 100°C, Figura 4.35, observa-se duas bandas de dessorção em 2132 e 2081 cm^{-1} . Ao aumentarmos a temperatura para 200°C, Figura 4.36, ocorre a diminuição nas intensidades das bandas, acompanhado do desaparecimento da banda em 2132 cm^{-1} e o deslocamento da em 2085 cm^{-1} para região de menor frequência 2075 cm^{-1} .

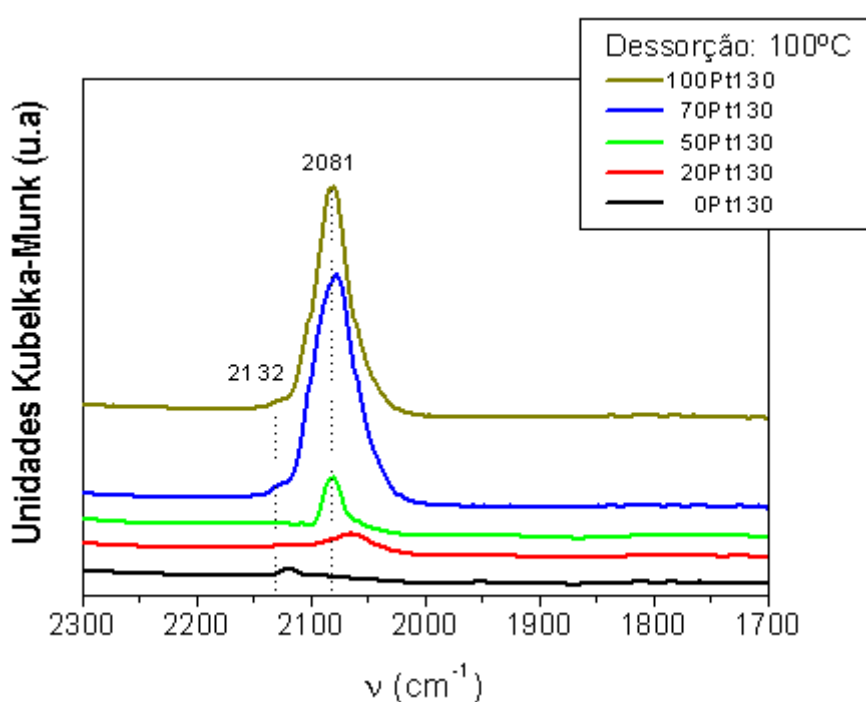


Figura 4.35. Comparação dos espectros do CO adsorvido a 25°C sobre os catalisadores mono e bimetálicos. Pulso 4 com 5 s de tempo de contato.

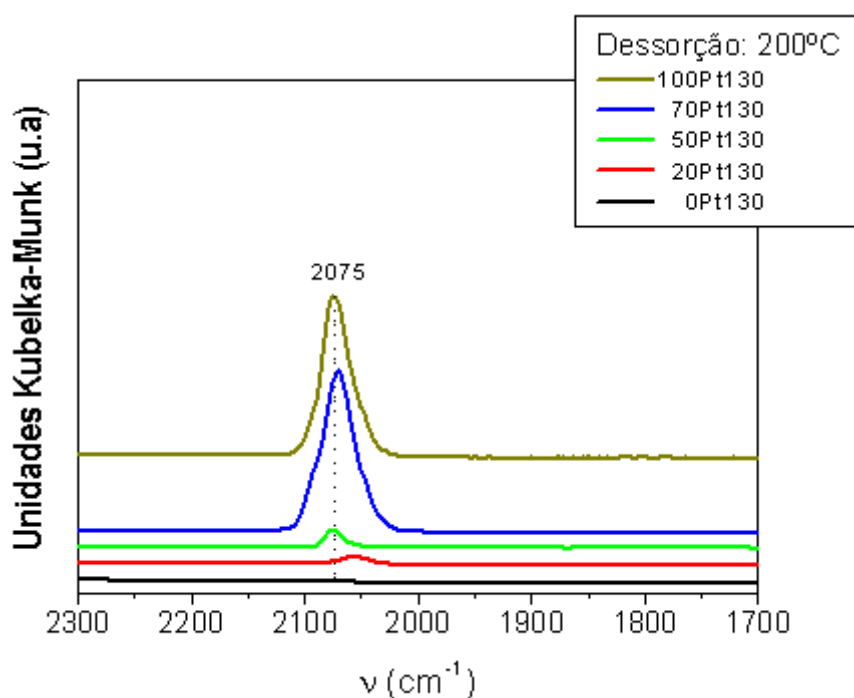


Figura 4.36. Comparação dos espectros do CO adsorvido a 25°C sobre os catalisadores mono e bimetalicos. Pulso 4 com 5s de tempo de contato.

Podemos verificar que para temperaturas baixas de dessorção o CO, a partir de 100°C, os sítios de adsorção da platina são mais fortes que os sítios do níquel, pois o CO adsorvido nos sítios de níquel são facilmente desorvidos a partir da temperatura ambiente.

CAPÍTULO V

6. CONCLUSÕES

Pelos resultados obtidos no presente trabalho, pôde-se chegar a algumas conclusões a respeito dos catalisadores de Pt-Ni suportados na estrutura FAU (zeólita Y) ativados a diferentes temperaturas de redução e com diferentes teores molares. Dentre essas conclusões destacam-se:

No processo de preparação dos catalisadores por meio de troca iônica da zeólita NH₄USY com a solução do complexo [Ni(NH₃)₆]Cl₂ com 230 μmol M/g_{cat} verificou-se que a eficiência do processo de troca dos íons é de aproximadamente 100%. Para o complexo de níquel, a máxima eficiência de troca iônica é atingida nos primeiros minutos de troca e permanece constante até 70h.

A caracterização por Redução a Temperatura Programada (RTP) dos catalisadores bimetálicos 50Pt50Ni realizados após o processo de ativação rápida, permitiu verificar a presença de picos distintos de cátions não reduzidos durante a ativação, os quais puderam ser atribuídos à redução de cátions localizados em diferentes cavidades da zeólita Y.

Nos catalisadores caracterizados por RTP, após serem ativados utilizando a ativação rápida até as temperaturas de 400, 450 e 500°C, mostrou que o consumo de hidrogênio diminui com o aumento da temperatura final de redução, indicando que nem todos os cátions de platina e níquel foram reduzidos e que sua quantidade diminui com a temperatura.

Na grande cavidade (α) não foi encontrado picos de redução, indicando que os cátions presentes na grande cavidade foram reduzidos durante o processo de ativação. Os picos de redução situados nas temperaturas, entre 400 e 450°C, foram atribuídos à redução dos cátions localizados na cavidade sodalita (β) da zeólita Y. Os picos de redução situados em temperaturas maiores, entre 500 e 600°C, foram atribuídos à redução dos cátions nos primas hexagonais (γ), onde os íons aí localizados apresentam maior dificuldade de redução por estarem estabilizados pela maior densidade de átomos de oxigênio e o acesso de H₂ é mais difícil.

Resultados de RTP mostraram que a redução de catalisadores contendo níquel foi facilitada pela presença de platina, ocasionando a diminuição da temperatura de redução dos cátions de Ni^{2+} . Como eles se reduzem primeiro, nos catalisadores bimetálicos Pt-Ni os cátions de platina geram sítios metálicos e estes, por sua vez, passam a dissociar moléculas de hidrogênio, facilitando assim a redução dos íons Ni^{2+} presentes no sólido em que se encontra a platina. Como resultado, ocorre um deslocamento dos picos de redução dos cátions Ni^{2+} nos catalisadores bimetálicos, a temperaturas mais baixas.

Nos catalisadores monometálicos (0Pt100Ni e 100Pt0Ni com $230\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$) caracterizados por quimissorção de hidrogênio mostraram para mesma série de catalisadores 0Pt100Ni e 100Pt0Ni, o volume de hidrogênio quimissorvido é praticamente constante como o aumento da temperatura final de redução. No caso da série de catalisadores monometálicos de níquel, a pequena quantidade de hidrogênio quimissorvido indica que o Ni^{2+} praticamente não foi reduzido e se deve provavelmente à baixa temperatura utilizada na realização do experimento. Já na série de catalisadores monometálicos de platina, quando comparado com os catalisadores de níquel, a quantidade de hidrogênio quimissorvido é maior, e isso pode ser explicado devido à platina ser reduzida mais facilmente que o níquel nas mesmas condições o que é evidenciado através dos resultados de RTP.

Nos catalisadores bimetálicos (50Pt50Ni com 130 e $230\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$) caracterizados por quimissorção de hidrogênio o volume de hidrogênio quimissorvido passa por um máximo e depois diminui com o aumento da temperatura final de redução. Esses máximos foram obtidos a 450 e 400°C para as séries de catalisadores com 130 e 230 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$, respectivamente. Ao aumentarmos a carga metálica do catalisador de 130 para 230 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$, a quantidade de hidrogênio quimissorvido aumenta. Esse aumento é devido à maior quantidade de sítios metálicos expostos.

Para temperaturas de redução inferiores a 450 e 400°C, nos catalisadores com teor de metal total de 130 e $230\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$, o baixo consumo de hidrogênio se deve a baixa quantidade de cátions reduzidos na amostra. Por outro lado, para os catalisadores reduzidos a temperaturas superiores a 450 e 400°C a quimissorção de hidrogênio diminui devido ao aumento do tamanho das partículas metálicas, em decorrência da elevada temperatura final de redução.

Nas micrografias de microscopia eletrônica de transmissão (MET) dos catalisadores bimetálicos 50Pt50Ni com $130\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ foi possível verificar que a maioria das partículas metálicas, analisadas por EDS, foram de platina. Supõe-se então, que os poucos cátions reduzidos de níquel estejam nas cavidades da estrutura zeolítica.

Nos catalisadores bimetálicos onde foi aplicada a ativação rápida foi possível verificar que o diâmetro médio de partículas passa por um mínimo em 450°C . Nessa temperatura de ativação, o processo de sinterização das partículas metálicas é minimizado. Quando o catalisador foi submetido a ativação tradicional verificou-se que o diâmetro médio dessas partículas foi maior quando comparado ao método tradicional. Esse aumento no diâmetro médio das partículas foi devido a elevada temperatura de redução (500°C) e o elevado tempo deixado nessa temperatura (6h).

Resultados de espectroscopia de reflectância difusa na região do infravermelho com transformada de Fourier, dos catalisadores metálicos, mostraram um pico principal em 2086cm^{-1} relativo ao CO adsorvido linearmente a platina. Na região entre 2110 e 2148cm^{-1} verificou-se três ombros de CO adsorvidos nos sítios de platina, o que pôde ser atribuído ao menor tamanho das partículas para estes catalisadores metálicos.

Os resultados obtidos na avaliação catalítica, para a isomerização do n-hexano, mostraram que o catalisador bimetálico 50Pt50Ni submetido ao processo de ativação rápida a 400°C e 10min foi que apresentou maior atividade catalítica nessa reação. Ao compararmos os dois processos de ativação, rápido e tradicional, o processo de ativação rápida foi a que apresentou melhor resultado, sendo mais ativo que o processo tradicional na temperatura de 500°C . Além disso, o processo de ativação rápida é, aproximadamente, 15 vezes mais rápido que o tradicional.

A estabilidade do catalisador bimetálico 50Pt50Ni em 6h de reação apresentam boa estabilidade na isomerização do n-hexano e foi de aproximadamente 100%.

Ao incorporarmos pequenas quantidades de platina ao catalisador contendo somente níquel, gerando os catalisadores bimetálicos, e submetê-los ao processo de ativação rápida, a atividade catalítica inicial atinge o máximo quando o teor de Pt é maior ou igual a 50%. O catalisador contendo 50Pt50Ni com

280 μ mol M/g_{cat} foi o que apresentou maior atividade catalítica inicial na isomerização do n-hexano.

A análise dos resultados, permite concluir que o processo de ativação rápida é mais vantajoso que o processo de tradicional, pois se evita a migração dos cátions para as pequenas cavidades da estrutura zeolítica, minimiza o processo de sinterização das partículas metálicas e necessita de um tempo muito menor de ativação.

A inserção de um segundo metal, níquel, nos catalisadores bifuncionais de platina leva à obtenção de sólidos com diferentes propriedades daqueles que contêm apenas platina. Dessa forma, torna-se possível obter catalisadores bimetálicos que são mais ativos que catalisadores contendo apenas um metal, mesmo que este metal seja nobre.

CAPÍTULO VI

7. Sugestões para Trabalhos Futuros

Para dar continuidade ao presente trabalho, sugerem-se as seguintes propostas:

- ✓ Aumentar a carga metálica total para $330\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ com o intuito de verificar qual a quantidade ótima de metal que pode ser trocado com os prótons da rede da zeólita Y;
- ✓ Preparar, através de troca iônica competitiva, a seguinte série de catalisadores com $330\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$: 0Pt100Ni, 20Pt80Ni, 50Pt50Ni, 80Pt20Ni e 100Pt0Ni;
- ✓ Ativar os catalisadores através dos processos de “Calcinação Rápida” e “Ativação Rápida”;

Obs: A calcinação rápida consiste em submeter os pré-catalisadores a elevadas taxas de aquecimento e por um período de tempo mais curto que os realizados tradicionalmente.

- ✓ Submeter os catalisadores ao processo de calcinação rápida e posteriormente caracterizá-los por redução a temperatura programada (RTP). A partir dos resultados obtidos, comparar com a literatura os perfis de RTP para verificar a influência do processo de calcinação rápida;
- ✓ Submeter a série de catalisadores, mencionados anteriormente, ao processo de ativação rápida e em seguida caracterizá-los por RTP. Tem-se como objetivo fazer um estudo mais detalhado dos perfis de RTP e verificar a quantidade de cátions que não foram reduzidos após o processo de ativação;
- ✓ Similar ao estudo anterior, caracterizá-los com a técnica de quimissorção de hidrogênio. Essa técnica será importante para verificar a dispersão

metálica e a influência do níquel, além de dar uma idéia global do catalisador metálico;

- ✓ Caracterizar os catalisadores metálicos por microscopia eletrônica de transmissão (MET) com objetivo de verificar como estas partículas metálicas estão dispersas na estrutura zeolítica. Juntamente com a microscopia, realizar análises de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para verificar a composição química das partículas metálicas;
- ✓ Caracterizar os catalisadores com a técnica de espectroscopia na região do infravermelho com adsorção de CO, pois apresentou indícios de formação de partículas metálicas com diâmetros pequenos;
- ✓ Realizar análise de XPS para verificar o estado de oxidação da platina e do níquel presente no sólido;
- ✓ Comparar os catalisadores submetidos ao processo de ativação rápida com a tradicional na temperatura de 400°C e 10min de tempo de permanência. E, testá-los na isomerização do n-heptano, a fim de obter dados a respeito do comportamento na isomerização de hidrocarbonetos com maior tamanho da cadeia principal, pois se aproximaria da molécula mais representativa da gasolina.

ANEXOS**A) Valores da Solução Estoque e de Troca Iônica dos Sais de Platina e Níquel.****SOLUÇÃO ESTOQUE**

	NH ₄ Cl	Ni(NH ₃) ₆ Cl ₂	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	Ni	Pt
PesoMol	53,49	231,8	334,12	58,69	195,09

1 - Platina					
V _{Pt} (ml)	C _{Pt} (M)	NH ₄ / Pt	M _{Pt(NH₃)₄Cl₂} (g)	M _{NH₄Cl} (g)	C _{NH₄} (M)
50	0,010	10	0,1671	0,2675	0,10

2 - Níquel					
V _{Ni} (ml)	C _{Ni} (M)	NH ₄ /Ni	M _{Ni(NH₃)₆Cl₂} (g)	M _{NH₄Cl} (g)	C _{NH₄} (M)
100	0,050	20	1,1590	5,3490	1,00

3 - Amônio		
V _{NH₄Cl} (ml)	C _{NH₄Cl} (M)	M _{NH₄Cl} (g)
100	1,00	5,3490

TROCA IÔNICA Pt, Ni/HUSY

	Ni(NH ₃) ₆ Cl ₂	Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂	NH ₄ Cl	Ni	Pt
Peso Mol	231,8	334,12	53,49	58,69	195,09

1 - Parâmetros Finais (Variável Independente)				Fixo
M _{NH₄USY} (g)	n° átom. g M / g NH ₄ USY	%Ni/(Ni+Pt)	C _{Me,f} (M)	
2	130,0E-6	50,00	0,005	

2 - Cálculo do Volume das Soluções Concentradas (estoque)					
Átom. g Ni	M _{Ni}	Átom. g Pt	M _{Pt}	V _{Ni} (ml)	V _{Pt} (ml)
0,0001	0,0076	0,0001	0,025	2,60	13,00

3 - Cálculo da Água Restante		
V _{final} (ml)	V _{Pt} + V _{Ni} (ml)	V _{água} (ml)
52,0	15,6	36,4

B) Cálculo da Atividade dos Catalisadores e Seletividade a Produtos de Isomerização a Partir dos Dados da Análise Cromatográfica

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

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

onde,

f_i = fração molar do produto i

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

M_i = massa molecular do produto i;

RMR_i = Resposta Molar Relativa do componente i.

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

Tabela A-1. Resposta térmica relativa dos produtos de isomerização do n-hexano relativa ao benzeno

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

Com os dados da fração molar de cada produto, calculava-se a conversão global (% X_G) utilizando a equação:

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

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

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

onde,

Q = vazão molar de alimentação do n-hexano (mol.h⁻¹)

m_{cat} = massa de catalisador (g)

A atividade catalítica inicial a tempo zero de uso (A₀) do catalisador foi calculada através da extrapolação da exponencial decrescente da atividade em função do tempo de reação através da equação abaixo:

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

onde:

$$A_0 = y_0 + A_1 + A_2 \quad (A-5)$$

C) Cálculo da Seletividade a Produtos de Isomerização a Partir dos Dados da Análise Cromatográfica

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

$$S_i = \frac{f_i}{\% X_G} \quad (\text{A-6})$$

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

$$S_{iso} = \frac{\sum f_{isômeros}}{\% X_G} * 100 \quad (\text{A-7})$$

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

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

$$2 - mC_5 / 3 - mC_5 = \frac{f_{2-mC_5}}{f_{3-mC_5}} \quad (\text{A-8})$$

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

$$2,2 - dmC_4 / 2,3 - dmC_4 = \frac{f_{2,2-dmC_4}}{f_{2,3-dmC_4}} \quad (\text{A-9})$$

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

$$Bi / Bi + Mono = \frac{f_{2,2-dmC_4} + f_{2,3-dmC_4}}{f_{2-mC_5} + f_{3-mC_5} + f_{2,2-dmC_4} + f_{2,3-dmC_4}} \quad (\text{A-10})$$

D) Cálculo da Estabilidade

A estabilidade (E) é dado por:

$$R = \frac{A_{360}}{A_0} \quad (\text{A-11})$$

onde,

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

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

Referências Bibliográficas

- [1] ARRIBAS, M. A.; MÁRQUEZ, F.; MARTÍNEZ, A. Activity, Selectivity, and Sulfur Resistance of Pt/WO_x-ZrO₂ and Pt/Beta Catalysts for the Simultaneous Hydroisomerization of n-Heptane and Hydrogenation of Benzene. *Journal of Catalysis*, 190, 309-319, 2000.
- [2] SERRA, J. M.; CHICA, A.; CORMA, A. Development of a low temperature light paraffin isomerization catalysts with improved resistance to water and sulphur by combinatorial methods. *Applied Catalysis A*, 239, 35-42, 2003.
- [3] BENADDA, A.; KATRIB, A.; BARAMA, A. Hydroisomerization of n-heptane and dehydration of 2-propanol on MoO₂(Hx) ac. catalysts. *Applied Catalysis A.*, 251, 93-105, 2003.
- [4] ESWARAMOORTHY, I.; BHAVANI, A. G.; LINGAPPAN, N. Activity, selectivity and stability of Ni-Pt loaded zeolite-β and mordenite catalysts for hydroisomerization of n-heptane. *Applied Catalysis A*, 253, 2, 469-486, 2003.
- [5] TRAVERS, C.; ESSAYEM, N.; DELAGE, M.; QUELEN, S.; Heteropolyanions based catalysts for paraffins isomerization. *Catalysis Today*, 65, 355-361, 2001.
- [6] ROLDÁN, R.; ROMERO, F. J.; JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C.; MARINAS, J. M.; GÓMEZ, J. P. Influence of acidity and pore geometry on the product distribution in the hydroisomerization of light paraffins on zeólitas. *Applied Catalysis A*, 288, 104-115, 2005.
- [7] CALERO, S.; SCHENK, M.; DUBBELDAM, D.; MAESEN, T. L. M.; SMIT, B. *Journal of Catalysis*, 228, 121-129, 2004.
- [8] GOPAL, S.; SMIRNIOTIS, P. G. Factors affecting isomer yield for n-heptane hydroisomerization over as-synthesized and dealuminated zeolite catalysts loaded with platinum *Journal of Catalysis*, 225, 278-287, 2004.

- [9] YOSHIOKA, C. M. N.; GARETTO, T.; CARDOSO, D. n-Hexane isomerization on Ni-Pt catalysts/supported on HUSY zeolite: The influence from a metal content. *Catalysis Today*, 107, 693-698, 2005.
- [10] JORDÃO, M. H.; CARDOSO, D. Characterization of Ni, Pt zeolite catalysts by TEM and EDX. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 135, 357, 2001.
- [11] BRECK, D. W. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and use*. John Wiley & Sons, New York, p.10, 1974.
- [12] COLELLA, C.; GUALTIERI, A. F. Cronstedt's zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 105, 213–221, 2007.
- [13] MCBAIN, J. W.; *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*. Rutledge and Sons Ed., Londres, 1932.
- [14] RONALD, E.; KLEINSCHMIT, P.; Zeolites em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Elvers, B.; Haukins, S. (Ed); Vol. A28; 5th Ed. Ver.; VHC Publishers, Weinheim, 475-504, 1996.
- [15] GIANNETTO, G. P.; *Zeólitas: Características, Propriedades y Aplicaciones industriales*, editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1989.
- [16] MEIER, W. M.; OSLOM, D. H.; *Atlas of Zeolite Structure Types*, 3° Ed., Butterworth-Heinemann Ed., Londres, 1992.
- [17] BARRER, R. M.; *Chemical Nomenclature and Formulation of Compositions of Synthetic and Natural Zeolites*; *Pure Appl. Chem.*; 51 (5), 1091-1100, 1979.
- [18] MEIER, W. M.; OSLOM, D. H.; BAERLOCHER, C.; *Atlas of Zeolite Structure Types*, 4th Revised Edition; Elsevier: London, 1996.
- [19] DUNCAN, W.; *The Measurement and Modelling of the Intracrystalline Diffusion of Cyclohexane in ZSM-5 Using Zero Length Column Chromatography*, Thesis of Doctor of Philosophy, University of Cape Town, 2001.
- [20] IUPAC manual of symbols and terminology, *Pure Appl. Chem.*, 31, 578, 1978.

- [21] MONTEIRO, J. L. F.; Introdução a Peneiras Moleculares, 2o Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, São Carlos, São Paulo, Brasil, 1-18, 1995.
- [22] FUJIKATA, Y.; MASUDA, T.; IKEDA, H.; HASHIMOTO, K.; Measurement of the Diffusivities Within MFI- and Y-Type Zeolite Catalysts in Adsorption and Desorption Processes Microporous and Mesoporous Materials, 21, 679-686, 1998.
- [23] MASUDA, T.; FUKADA, K.; FUJIKATA, Y.; IKEDA, H.; HASHIMOTO, K.; Measurement and Prediction of the Diffusivity of Y-Type Zeolite Chem. Eng. Sci., 51 10, 1879-1888, 1996.
- [24] <http://www.iza-structure.org/databases/>
- [25] WU AN-HSIANG; DRAKE CHARLES A; MELTON RALPH J; Bartlesville, Phillips Petroleum Company. USPatent Number: 5707918, United States.
- [26] TROMP, M.; BOKHOVEN, J. A.; OOSTENBRINK, M. T. G.; BITTER, J. H.; JONG, K. P.; KONINGSBERGER, D. C. Influence of the Generation of Mesopores on the Hydroisomerization Activity and Selectivity of n-Hexane over Pt/Mordenite. Journal of Catalysis 190, 209–214, 2000.
- [27] RIBEIRO, F.R., Use of Platinum HY Zeolite and Platinum H Mordenite in the Hydroisomerization of n-Hexane, In: Zeolites: Science and Technology, p. 545-569, 1984.
- [28] ARRIBAS, M. A.; CONCEPCION, P.; MARTINEZ, A. The Role of Metal Sites During The Coupled Hydrogenation and Ring Opening Of Tetralin On Bifunctional Pt(Ir)/USY Catalysts. Applied Catalysis A: General, 267, 111-119, 2004.
- [29] ADEEVA, V.; SACHTLER, W. M. H. Mechanism of butane isomerization over industrial isomerization catalysts Applied Catalysis A: General 163, 237-243, 1997.

- [30] ALLAIN, J. F.; MAGNOUX, P.; SCHULZ, PH.; GUISET, M.; Hydroisomerization of n-hexane over platinum mazzite and platinum mordenite catalysts Kinetics and mechanism. *Applied Catalysis A: General* 152, 221-235, 1997.
- [31] BÁRCIA, P. S.; SILVA, J. A. C.; RODRIGUES, A. E. Adsorption equilibrium and kinetics of branched hexane isomers in pellets of BETA zeolite. *Microporous and Mesoporous Materials* 79, 145–163, 2005.
- [32] NEIVA, J., *Conheça o petróleo* 6. ed. Rio de Janeiro: Expressão e Cultura, 1993.
- [33] SMITH, M. J.; KEMENY, G.; WALDER, F., *A Study of Blended Gasolines Using FT-Raman and FT-IR Spectroscopy* Spectroscopy Research Center – Nicolet Instrument Corporation AN-9142.
- [34] ANTUNES, A. M. S. et al, Monitoramento da qualidade dos combustíveis automotivos do Estado do Rio de Janeiro In: VI Semana de Química da PETROBRAS, Rio de Janeiro, 2000.
- [35] MARQUES, C. A. X.; TEIXEIRA, L. S. G.; PONTES, L. A. M.; SOBRINHO, E. V.; GUIMARÃES, P. R. B.; PADILHA, J. F.; VIANNA, R. F. Avaliação Da Adição De Aditivos Do Tipo “Booster” De Octanagem No Poder Antidetonaante Da Gasolina Automotiva Brasileira. 2º Congresso Brasileiro De P&D Em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, 2003.
- [36] SHERMAN, J.D. Zeolites: Science and Technology. NATO ASI Series, Serie E: Applied Sciences, v. 80, p. 587-623, 1984.
- [37] SUZUKI, M., TSUTSUMI, K., TAKAHASHI, H., SAITO, Y. TPR Study on Hydrolysis Character of Co²⁺ Ions in Y Zeolite. *Zeolites*, v. 8, p. 381-86, 1988.
- [38] GIANNETTO, G.P. Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, Caracas, Ed. Innovación Tecnológica, 170 p., 1989.

- [39] KIEFN, H.; FUESS, H.; HUNGER, M. Cation Location and Migration in Lanthanum-exchanged Zeolite NaY studied by X-Ray Powder Diffraction and MAS NMR spectroscopy. *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 91(12), 1813-1824, 1995.
- [40] WATSON, J. N.; ITON, L. E.; KEIR, R. I.; THOMAS, J. C.; DOWLING, T. L.; WHITE, J. W.; TPA-Silicalite Crystallization from homogeneous solution: kinetics and mechanism of nucleation and growth; *J. Phys. Chem. B*; 101 (48), 10094-10104, 1997.
- [41] LePAGE, J.L. *Catalyse de Contact : Conception, Préparation et Mise en Ouvre des Catalyseurs Industriels*, p. 141-331, 1976.
- [42] RIBEIRO, F.; MARCILLY, CH. *Revue de l'Institut Français du Pétrole*. v. XXXIV (3), p.405-428, 1979.
- [43] ARENDS, I. W. C. E.; SHELDON, R. A.; WALLAU, M.; SCHUCHARDT, U.; *ANGEW. Chem. Int. Ed. Engl.*, 36, 1144, 1997.
- [44] NAGY, J. B.; BODART, P.; HANNUS, I.; KIRICSI, I.; *Synthesis, characterization and use of zeolitic microporous materials*, DecaGen Ltd Hungary, 1998.
- [45] ZAKHAROV, A. N.; *Reactivity of metallocomplexes adsorbed on zeólitas. Synthesis of phthalocyanine complex of nickel from Ni(CO)₄ and its catalytic activity in liquid-phase hydrobenation of cyclohexene; Kinet. Catal.* 32 (6), 1230-1236, 1991.
- [46] MARTINS, L.; BOLDO, R. T.; CARDOSO, D. Ion exchange and catalytic properties of methylammonium FAU zeólita. *Microporous and Mesoporous Materials*. 98, (1-3), 166-173, 2007.
- [47] SACHTLER, W. M. H.; ZHANG, Z. Zeolite-Supported Transition Metal Catalysts. *Advances in Catalysis*, 39, 129 – 220, 1993.
- [48] SIMÕES, V.; MONTES, A. R.; CARDOSO, R.; CARDOSO D. *Preparação e Propriedades do Catalisador Ni/HY e Ni-Pt/HY para a Isomerização do n-*

- Hexano. In: 9° Congresso Brasileiro de Catálise, Águas de Lindóia, 1997. Trabalhos Técnicos do 9° Congresso Brasileiro de Catálise, v.2, p. 85-92, 1997.
- [49] SIMÕES, V. Preparação e Propriedades do Catalisador Ni-Pt/HY para a Isomerização do n-hexano, São Carlos, 137p., Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, 1999.
- [50] SACHTLER, W. M. H. Zeolite – Supported Metal Catalysts by Design. *Catalysis Today*, 15, 419-429, 1992.
- [51] VAN SANTEN, R.A.; KRAMER, G.J.; JACOBS, W.P.J.H., Elementary Reaction Steps In Heterogeneous Catalysis. Series C: Mathematical and Physical Sciences, 398, 113-131, 1993.
- [52] BOLTON, A. P.; LANELAWA, M. A. Thermochemical reactions of ammonium-exchanged Y zeolite and its derivatives. *Journal of Catalysis*, 18 (2), 154-163, 1970
- [53] GALLEZOT, P. The State and Catalytic Properties of Platinum and Palladium in Faujasite-type Zeolites *Catalysis Reviews Science and Engineering*, 20, 1, 1979
- [54] COUGHLAN, B.; KEANE, M. A. Reduction of Ni²⁺ cations in Y zeolites : II. Effect of the environment. 136, 1, 170-181, 1992.
- [55] REAGAN, W.J.; CHESTER, A.W.; KERR, G.T. Studies of the thermal decomposition and catalytic properties of some platinum and palladium ammine zeólitas. 69, 1, 89-100, 1981.
- [56] EXNER, D.; JAEGER, N.I.; KLEINE, A.; SCHULZ-EKLOFF, G. J. Reduction–agglomeration model for metal dispersion in platinum-exchanged NaX zeólita. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1, 84, 4097 - 4104, 1988.
- [57] NOVÁKOVÁ, J.; KUBELKOVÁ, L.; BRABEC, L.; BASTL, Z.; JAEGER, N. I.; SCHULZ-EKLOFF, G. Pt⁰ in alkali faujasites. 1. Preparation by thermal decomposition of [Pt(NH₃)₄]²⁺ in vacuum. *Zeolites*. 16, (2-3), 173-183, 1996.

- [58] OZIN, G. A.; BAKER, M. D.; HELWIG, K.; GODBER, J. Direct probe Fourier transform far-infrared study of cations in $[\text{NH}_4]\text{Na-Y}$ and $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Na-Y}$ zeolites and their in situ deamination reactions. *Journal of Physical Chemistry*, 89, (10), 1846–1849, 1985.
- [59] VAN DEN BROEK, A. C. M.; VAN GRONDELLE, J.; VAN SANTEN, R. A. Preparation of Highly Dispersed Platinum Particles in HZSM-5 Zeolite: A Study of the Pretreatment Process of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. *Journal of Catalysis*. 167, 2, 417-424, 1997.
- [60] WENDLANDT, W.W.M.; SMITH, J.P., *The Properties of Transition Metal Ammine Complexes*, Ed. Elsevier Publishing Company, p. 144-161, 1967.
- [61] BORGES, P.; PINTO, R. R.; LEMOS, M. A. N. D. A.; LEMOS, F.; VÉDRINE, J. C.; DEROUANE, E. G.; RIBEIRO, F. R. Activity–acidity relationship for alkane cracking over zeolites: n-hexane cracking over HZSM-5. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 229, 127–135, 2005.
- [62] KUZNETSOV, P. N. Study of n-octane hydrocracking and hydroisomerization over Pt/HY zeolites using the reactors of different configurations. *Journal of Catalysis* 218, 12–23, 2003.
- [63] CHICA, A.; CORMA, A.; MIGUEL, P. J. Isomerization of C5–C7 n-alkanes on unidirectional large pore zeolites: activity, selectivity and adsorption features. *Catalysis Today* 65, 101–110, 2001.
- [64] LUCAS, A.; SÁNCHEZ, P.; DORADO, F.; RAMOS, M. J.; VALVERDE, J. L. Effect of the metal loading in the hydroisomerization of n-octane over beta agglomerated zeolite based catalysts. *Applied Catalysis A: General* 294, 215–225, 2005.
- [65] REDDY, T. I.; VARMA, R. S. Rare-earth (RE) exchanged NaY zeolite promoted knoevenagel condensation. *Tetrahedron Letters*. 38, 10, 1721-1724, 1997.
- [66] MELO, D. C. Isomerização de n-Hexano sobre Catalisadores Co-Pt Suportados em Zeólita HUSY. São Carlos, 141 p. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de São Carlos, 2002.

- [67] FEELEY, J. S.; SACHTLER, W. M. H. Palladium-enhanced reducibility of nickel in NaY Zeolites. *10, 8*, 738-745, 1990.
- [68] GUCZI, L.; SÁRKÁNY, A. Bimetallic Catalysts: Structure and Reactivity, *Special Periodical Reports*, v. II, 318, 1994.
- [69] SINFELT, J.H.; G. H. Via. Dispersion and structure of platinum-iridium catalysts. *Journal of Catalysis*, 56, 1-11, 1979.
- [70] YANG, O. B.; WOO, SEONG IHL.; KIM, Y. G. Comparison of platinum-iridium next term bimetallic catalysts supported on γ -alumina and HY-previous term zeolite next term in n-hexane reforming reaction. *Applied Catalysis A: General*. 115, 2, 229-241, 1994.
- [71] ABOUL-GHEIT, A. K.; ABOUL-FOTOUH, S. M.; ABOUL-GHEIT, N. A. K. Effect of combining palladium, iridium or rhenium with platinum supported on H-ZSM-5 zeolite on their cyclohexene hydroconversion activities. *Applied Catalysis A: General*, 292, 144–153, 2005.
- [72] FRAISSARD, J.; GERDA, V.; PATRYLAK, K. I.; VOLOSHYNA, Y. G. Isomerization of hexane on PtAu nanoparticles supported on zeólitas. *Catalysis Today*, 122, 338–340, 2007.
- [73] RIAHI, G.; GUILLEMOT, D.; POLISSET-THFOIN, M.; KHODADADI, A. A.; FRAISSARD, J. Preparation, characterization and catalytic activity of gold-based nanoparticles on HY zeólitas. *Catalysis Today*, 72 (1-2), 115-121, 2002.
- [74] GUCZI, L.; BAZIN, D. Structure and selectivity of metal catalysts: revisiting bimetallic zeolite systems. *Applied Catalysis A: General*, 188 (1-2), 163-174, 1999.
- [75] ARAI, M.; EBINA, T.; SHIRAI, M. Synergistic effects of supported Pt–Ni bimetallic catalysts in atmospheric gas-phase hydrogenation of acetonitrile. *Applied Surface Science* 148, 155–163, 1999.

- [76] MALYALA, R. V.; RODE, C. V.; ARAI, M.; HEGDE, S. G.; CHAUDHARI, R.V. Activity, selectivity and stability of Ni and bimetallic Ni–Pt supported on zeolite Y catalysts for hydrogenation of acetophenone and its substituted derivatives. *Applied Catalysis A: General*, 193, 71–86, 2000.
- [77] MARTINS, A.; SILVA, J. M.; RIBEIRO, F. R.; RIBEIRO, M. F. Hydroisomerization of n-hexane over Pt–Ni/HBEA using catalysts prepared by different methods. *Catalysis Letters* 109, 1–2, 2006.
- [78] POPE, T. D.; KRIZ, J. F.; STANCIULESCU, M.; MONNIER, J. A study of catalyst formulations for isomerization of C7 hydrocarbons. *Applied Catalysis A: General*, 233, 45–62, 2002.
- [79] SIMÕES, V. Preparação e Propriedades do Catalisador Ni-Pt/HY para a Isomerização do n-hexano, São Carlos, 137p., Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, 1999.
- [80] JORDÃO, M. H. Catalisadores Bimetálicos e Bifuncionais para Isomerização do n-Hexano: Ni-Pt suportados na zeólita HY. São Carlos, 237 p., Tese (Doutorado) – Universidade Federal de São Carlos, 2001.
- [81] JORDÃO, M. H.; SIMÕES, V.; CARDOSO, D. Zeolite supported Pt-Ni catalysts in n-hexane isomerization. *Applied Catalysis A: General*, 319, 1–6, 2007.
- [82] GUCZI, L. Mechanism of reactions on multimetallic catalysts. *Journal of Molecular Catalysis*, 25, Issues 1-3, 13-29, 1984.
- [83] BRAUER, G. HANDBOOK OF PREPARATIVE INORGANIC CHEMISTRY, V. 02, P.1545, 1965.
- [84] CORDERO, R. L. Caracterización de Catalizadores por TPR, TPO y TPS. In: Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, 2, São Carlos, 2001. Anais ... São Carlos, Depto. de Produção Gráfica – UFSCar, p. 307-323, 2001
- [85] TZOU, M. S., JIANG, H. J., SACHTLER, W. M. H. Chemical Anchoring of Platinum in Zeolites. *Applied Catalysis*, 20 (1-2), 231-238, 1986.

- [86] KUSTOV, L.M.; SACHTLER, W.M.H. *Journal of Molecular Catalysis*. 71, 233, 1992.
- [87] FÚNEZ, A.; DE LUCAS, A.; SÁNCHEZ, P.; RAMOS, M. J.; VALVERDE, J. L. Hydroisomerization in liquid phase of a refinery naphtha stream over Pt–Ni/H-beta zeolite catalysts. *Chemical Engineering Journal*, IN PRESS, 2007.
- [88] PAWELEC, B.; DAMYANOVA, S.; ARISHTIROVA, K.; FIERRO, J. L. G.; PETROV, L. Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO₂. *Applied Catalysis A: General*, 323, 188–201, 2007.
- [89] RYNKOWSKI, J.; RAJSKI, D.; SZYSZKA, I.; GRZECHOWIAK, J. R. Effect of platinum on the hydrogenation activity of nickel catalysts. *Catalysis Today*, 90, 159–166, 2004.
- [90] JORDÃO, M. H., KOBAYASHI, F. K., CARDOSO, D. Catalisadores Bimetálicos Pt-Ni e Pt-Cu/HUSY na Isomerização do n-Hexano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATÁLISE, 11º, Bento Gonçalves. Anais. RS, IBP, SBCat, v. 2, p. 753-57, 2001.

Lista de Tabelas

Tabela 2.1	Classificação das estruturas zeolíticas.....	9
Tabela 2.2	Número de octanas de alguns compostos parafínicos e aromáticos.....	16
Tabela 2.3	Hidrogenação da acetofenona usando catalisadores metálicos de Ni ou Pt/HY e Ni-Pt/HY.....	34
Tabela 2.4	Seletividade aos isômeros do n-hexano a 250°C e conversões entre 25-30% e 4-5% para os catalisadores de Ni.....	37
Tabela 2.5	Descrição dos catalisadores para a isomerização do n-heptano.....	38
Tabela 2.6	Caracterização dos catalisadores metálicos por DTP-NH ₃ e MET...	39
Tabela 3.1	Reagentes utilizados para a síntese do Ni(NH ₃) ₆ Cl ₂	47
Tabela 3.2	Tempos de retenção dos produtos de craqueamento e isomerização do n-hexano.....	62
Tabela 4.1	Teores molares e mássicos dos catalisadores mono e bimetálicos de Pt e Ni com 130, 230 e 280 μmol M/g _{cat}	65
Tabela 4.2	Tamanho médio de partículas obtido por MET para o catalisador 50Pt50Ni em diferentes temperaturas de ativação.....	105

Lista de Figuras

Figura 2.1	Figura esquemática planar da rede de uma estrutura zeolítica.....	5
Figura 2.2	Distribuição de diâmetro de poros de sólidos porosos.....	8
Figura 2.3	Tamanho médio de poro de algumas zeólitas e diâmetro cinético de várias moléculas.....	8
Figura 2.4	Estrutura cristalina da zeólita Y e seus respectivos diâmetros externos e internos de poros.....	11
Figura 2.5	Mecanismo de formação do 2 metil pentano a partir do n-hexano.	12
Figura 2.6	Isômeros do n-hexano e seus respectivos RON (Research Octane Number).....	13
Figura 2.7	Funcionamento do motor a combustão interna.....	14
Figura 2.8	Exemplo do número de octanas do 2,2 dimetil butano.....	15
Figura 2.9	Estrutura da zeólita Y com projeção ao longo do plano [111].....	20
Figura 2.10	Hidrogenação do ciclohexeno a ciclohexano utilizando catalisadores de Pt, Pd e Pt-Pd/H-ZSM-5.....	29
Figura 2.11	Hidrogenação do ciclohexeno a ciclohexano utilizando catalisadores de Pt, Ir e Pt-Ir/H-ZSM-5.....	30
Figura 2.12	Hidrogenação do ciclohexeno a ciclohexano utilizando catalisadores de Pt, Re e Pt-Re/H-ZSM-5.....	30
Figura 2.13	Conversão do n-hexano em função da temperatura de reação.....	31
Figura 2.14	Seletividade a isomerização do n-hexano em função da temperatura de reação.....	32
Figura 2.15	Conversão total em função do tempo de contato a hidrogenação da acetonitrila utilizando catalisadores de mono e bimetálicos suportados em sílica e reduzidos a 400°C.....	33
Figura 2.16	Conversão em função da velocidade espacial para a hidroisomerização do n-hexano a 250°C.....	35

Lista de Figuras

Figura 2.17	Conversão em função da velocidade espacial para hidroisomerização do n-hexano a 250°C.....	36
Figura 2.18	Rendimento aos produtos de isomerização e craqueamento do n-heptano para os catalisadores mono e bimetálicos de Pt com Ni ou Zn a 250°C e 2h de reação.....	37
Figura 2.19	Micrografia dos catalisadores: (a) A3, (b) A4, (c) B2 e (d) B3.....	40
Figura 2.20	Efeitos da temperatura na conversão do n-heptano para os catalisadores (♦) A1, (■) A2, (▲) A3, (×) A4 e (●) A6.....	40
Figura 2.21	Efeitos da temperatura na conversão do n-heptano para os catalisadores (♦) B1, (■) B2, (▲) B3, (×) B4 e (●) B6.....	41
Figura 2.22	Efeitos da temperatura na seletividade aos isômeros do n-heptano para o catalisador A3: (♦) 2 metil hexano, (■) 3 metil hexano, (▲) 3 etil pentano, (×) 2,3 dimetil pentano, (*)2,4 dimetil pentano, (●)2,2 dimetil pentano, (+) 3,3 dimetil pentano e (■) 2,2,3 trimetil butano.....	42
Figura 2.23	Efeitos da temperatura na seletividade aos isômeros do n-heptano para o catalisador B2: (♦) 2-metilhexano, (■) 3-metilhexano, (▲) 3-etilpentano, (×) 2,3-dimetilpentano, (*) 2,4-dimetilpentano, (●) 2,2-dimetilpentano e (+) 3,3-dimetilpentano.....	43
Figura 2.24	Atividade inicial (A ₀) em função do teor de metal nos catalisadores Ni/HUSY e Pt/HUSY.....	44
Figura 2.25	Atividade inicial (A ₀) em função do teor de Pt nos catalisadores Pt-Ni/HUSY.....	45
Figura 2.26	Atividade inicial (A ₀) em função do teor de Pt nos catalisadores Pt-Ni/HUSY com 1, 2 e 3% de metal total no sólido.....	46
Figura 3.1	Figura esquemática da etapa do processo tradicional de calcinação.....	50

Lista de Figuras

Figura 3.2	Comparação dos métodos de ativação dos catalisadores: Ativação Tradicional x Ativação Rápida.....	52
Figura 3.3	Esquema do reator de quartzo empregado para os ensaios de RTP-H ₂	54
Figura 3.4	Esquema da célula DRIFTS HTHV da Spectra-Tech.....	59
Figura 3.5	Figura ilustrativa do sistema catalítico utilizado na isomerização do <i>n</i> -hexano.....	61
Figura 3.6	Figura ilustrativa do cromatograma obtido na isomerização do <i>n</i> -hexano.....	63
Figura 4.1	Eficiência de troca da amostra monometálica 100Ni/HUSY com 230 μmol M/g _{cat} em função do tempo de troca iônica.....	66
Figura 4.2	Atividade dos catalisadores bimetálicos 50Pt50Ni contendo 130 μmol M/g _{cat} e 1min de tempo de permanência na temperatura de redução.....	67
Figura 4.3	Atividade dos catalisadores bimetálicos 50Pt50Ni 130 μmol M/g _{cat} e 10min de tempo de permanência na temperatura de redução.....	68
Figura 4.4	Atividade dos catalisadores bimetálicos 50Pt50Ni 130 μmol M/g _{cat} e 30min de tempo de permanência na temperatura de redução.....	69
Figura 4.5	Atividade inicial do catalisador bimetálico 50Pt50Ni/HUSY na isomerização do <i>n</i> -hexano, em função da temperatura de redução.....	70
Figura 4.6	Seletividade aos isômeros bi-ramificados em função da temperatura final de redução.....	73
Figura 4.7	Estabilidade dos catalisadores bimetálicos em função da temperatura final de redução e o tempo de permanência.....	74
Figura 4.8	Atividade inicial dos catalisadores mono e bimetálico suportado na zeólita HUSY na isomerização do <i>n</i> -hexano.....	75

Lista de Figuras

Figura 4.9	Perfis de RTP para os catalisadores monometálicos (a) 100Ni/HUSY e (b) 100Pt/HUSY com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ nas seguintes condições de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 1000°C e 1 min.....	78
Figura 4.10	Posição dos sítios catiônicos.....	79
Figura 4.11	Perfis de RTP para os catalisadores bimetalicos de 50Pt50Ni com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ e diferentes temperaturas finais de redução. (a) 400°C ; (b) 450°C e (c) 500°C	80
Figura 4.12	Perfis de RTP para os catalisadores metálicos em função do aumento do teor de platina para catalisadores com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$	82
Figura 4.13	Quantidade de hidrogênio quimissorvido em função da temperatura final de redução para os catalisadores monometálicos 100Pt0Ni e 0Pt100Ni/HUSY com 230 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$	84
Figura 4.14	Comparação da quimissorção de H_2 sobre catalisadores bimetalicos 50Pt50Ni/HUSY com 130 e 230 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ em função temperatura final de redução.....	85
Figura 4.15	Comparação da Atividade Catalítica dos catalisadores bimetalicos 50Pt50Ni/HUSY utilizando a ativação rápida com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ com a Quimissorção de H_2 em função da temperatura final de redução.....	87
Figura 4.16	Micrografia do catalisador bimetalicos 50Pt50Ni com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação tradicional.....	89
Figura 4.17	Micrografia do catalisador bimetalicos 50Pt50Ni com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação tradicional e seu respectivo EDS.....	90
Figura 4.18	Micrografia do catalisador bimetalicos 50Pt50Ni com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação tradicional e seu respectivo EDS em outra região.....	91
Figura 4.19	Micrografia do catalisador bimetalico 50Pt50Ni com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação tradicional e com magnificação de	

Lista de Figuras

	150.000 e 300.000X.....	92
Figura 4.20	Micrografia do catalisador bimetálico 50Pt50Ni com 130 μmol M/g _{cat} utilizando a ativação tradicional e magnificação de 500.000X.....	92
Figura 4.21	Micrografia do catalisador bimetálicos 50Pt50Ni com 130 μmol M/g _{cat} utilizando a ativação rápida a 350°C e magnificação de 50.000X e seus respectivos EDS.....	94
Figura 4.22	Micrografia do catalisador bimetálicos 50Pt50Ni com 130 μmol M/g _{cat} utilizando a ativação rápida a 350°C e magnificação de 100 e 150.000X, respectivamente.....	95
Figura 4.23	Micrografia do catalisador bimetálicos 50Pt50Ni com 130 μmol M/g _{cat} utilizando a ativação rápida a 350°C e magnificação de 500.000X.....	95
Figura 4.24	Micrografia do catalisador bimetálicos 50Pt50Ni com 130 μmol M/g _{cat} utilizando a ativação rápida a 350°C e magnificação de 300.000X.....	96
Figura 4.25	Micrografia do catalisador bimetálicos 50Pt50Ni com 130 μmol M/g _{cat} utilizando a ativação rápida a 450°C e magnificação de 150.000X e seus respectivos EDS.....	98
Figura 4.26	Micrografia do catalisador bimetálicos 50Pt50Ni com 130 μmol M/g _{cat} utilizando a ativação rápida a 450°C e magnificação de 50.000X e seus respectivos EDS.....	99
Figura 4.27	Micrografia do catalisador bimetálicos 50Pt50Ni com 130 μmol M/g _{cat} utilizando a ativação rápida a 450°C e magnificação de 300.000X e seu respectivo EDS.....	100
Figura 4.28	Micrografia do catalisador bimetálicos 50Pt50Ni com 130 μmol M/g _{cat} utilizando a ativação rápida a 450°C e magnificação de 500.000 e 600.000X.....	101
Figura 4.29	Micrografia do catalisador bimetálicos 50Pt50Ni com 130 μmol M/g _{cat} utilizando a ativação rápida a 500°C e magnificação de	

Lista de Figuras

	50.000X.....	102
Figura 4.30	Micrografia do catalisador bimetálicos 50Pt50Ni/HUSY com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação rápida a 500°C e magnificação de 100.000 e 150.000X.....	102
Figura 4.31	Micrografia do catalisador bimetálicos 50Pt50Ni com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação rápida a 500°C e magnificação de 500.000 e 800.000X.....	103
Figura 4.32	Micrografia do catalisador bimetálicos 50Pt50Ni com 130 $\mu\text{mol M/g}_{\text{cat}}$ utilizando a ativação rápida a 500°C e magnificação de 300.000X e seus respectivos EDS.....	104
Figura 4.33	Comparação dos espectros do CO adsorvido a 25°C sobre os catalisadores mono e bimetálicos. Pulso 2 com 1s de tempo de contato.....	107
Figura 4.34	Comparação dos espectros do CO adsorvido a 25°C sobre os catalisadores mono e bimetálicos. Pulso 4 com 5s de tempo de contato.....	108
Figura 4.35	Comparação dos espectros do CO adsorvido a 25°C sobre os catalisadores mono e bimetálicos. Pulso 4 com 5s de tempo de contato.....	109
Figura 4.36	Comparação dos espectros do CO adsorvido a 25°C sobre os catalisadores mono e bimetálicos. Pulso 4 com 5s de tempo de contato.....	110