

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

Isomerização de n-hexano sobre Pt-Ni/USY
empregando zeólita com alto teor de Al

Autor: Fabrício Ventura Barsi

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

SÃO CARLOS-SP
2005

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

Isomerização de n-hexano sobre Pt-Ni/USY
empregando zeólita com alto teor de Al

Autor: Fabrício Ventura Barsi

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Química da
Universidade Federal de São
Carlos para obtenção do título de
Mestre em Engenharia Química,
área de concentração em Pesquisa
e Desenvolvimento de Processos
Químicos.

Orientador: Prof. Dr. Dilson Cardoso

SÃO CARLOS-SP
2005

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

B282in

Barsi, Fabricio Ventura.

Isomerização de n-hexano sobre Pt-NiHUSY
empregando zeolita com alto teor de Al / Fabricio Ventura
Barsi. -- São Carlos : UFSCar, 2005.

144 p.

Dissertação (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2005.

1. Catalise. 2. Isomerização. 3. Zeolita Y. 4.
Catalisadores bimetálicos. I. Título.

CDD: 660.2995 (20^a)

Agradecimentos

Primeiramente à Deus, pela vida, saúde e pela sorte que me deu por poder nascer, crescer e conviver ao lado de pessoas tão maravilhosas e iluminadas

Aos meus pais, Dino e Maria, pela dedicação e educação que dispensaram a mim durante todos esses anos e pelo constante apoio nesta importante etapa da minha vida.

Aos meus irmãos, Fabiano e Francine, por nossa criação conjunta que tanto me ajudou a moldar o meu caráter atual.

À minha namorada, Karolina, pelos ótimos momentos juntos e paciência nos momentos mais difíceis deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Dilson Cardoso, pela sua confiança, apoio, extrema paciência, orientação e amizade na elaboração desta dissertação.

À todos os meus amigos e colegas do Laboratório de Catálise (LabCat), e aos demais alunos, professores, funcionários e técnicos do DEQ/UFSCar.

Aos colegas de LabCat, Carlos e Leandro, que tiveram como difícil tarefa me ensinar os atalhos do laboratório, agradeço a ambos pela disponibilidade e afinho.

Aos eternos amigos de minha república, a Toca da Porca, aos antigos e atuais moradores, são eles: Fabrício, Joelmir, Yuri, Biguá, Uga, Gui, Rafa, Panda, Zanoello e Lucas, e também aos agregados: Guaxupé, Ísis, Natália, Milena, Nádia, Fabíola, Lílian e Luciana.

Ao CNPq/PRONEX pelo auxílio financeiro.

SUMÁRIO

Breve Currículo do Autor	iv
Publicações Decorrentes do Trabalho.....	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	viii
1- Introdução	1
2- Revisão Bibliográfica.....	5
2.1- Zeólita	5
2.1.1- Classificação das Peneiras Moleculares	6
2.1.2- Propriedades das Zeólitas	7
2.1.3- Zeólita Y	9
2.2- Preparação dos Catalisadores Bifuncionais	13
2.2.1- Troca Iônica.....	14
2.2.2- Troca Iônica Competitiva	16
2.2.3- Processo de Calcinação	18
2.2.4- Processo de Redução dos Íons Metálicos.....	21
2.3- Isomerização de Alcanos Lineares	24
2.3.1- Mecanismo de Isomerização de Alcanos Lineares em Catalisadores Bifuncionais.....	26
2.4- Sistemas de Catalisadores Bifuncionais e Bimetálicos	29
2.4.1- Sistema Pt-Ni suportado na zeólita HUSY.....	31
2.5- Redução a Temperatura Programada (RTP)	48
2.6- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET e EDX).....	56

2.7- Efeitos da Acidez em Zeólitas	61
3- Materiais e Métodos	67
3.1- Preparação dos Catalisadores.....	67
3.1.1- Teores Metálicos	67
3.1.2- Síntese do Complexo de Níquel	68
3.1.3- Troca Iônica da Zeólita Protônica para a Obtenção da NH ₄ USY	68
3.1.4- Troca Iônica dos Complexos Metálicos com a Zeólita NH ₄ USY	70
3.1.5- Processo de Calcinação	71
3.1.6- Processo de Redução	72
3.2- Condições Utilizadas para a Caracterização das Amostras.....	73
3.2.1- Condições para Redução a Temperatura Programada.....	73
3.2.2- Condições para Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	74
3.2.3- Condições para a Avaliação Catalítica.....	75
4- Resultados e Discussões.....	79
4.1- Eficiência de Troca Iônica.....	79
4.2- Caracterização por Redução a Temperatura Programada	82
4.3- Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão.....	89
4.4- Ensaio Catalítico na Isomerização de n-hexano	92
4.4.1- Determinação da Atividade Catalítica.....	92
4.4.2- Determinação da Seletividade dos Catalisadores.....	100
4.4.3- Determinação da Estabilidade dos Catalisadores.....	104
4.4.4- Determinação do Rendimento a Bi-ramificados	106
4.4.5- Influência da razão Si/Al.....	107

5- Conclusões	111
6- Sugestões de Continuidade.....	114
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	115
LISTA DE TABELAS	122
LISTA DE FIGURAS	123
ANEXO	129

Breve Currículo do Autor

Fabrizio Ventura Barsi nasceu na cidade de Santos, Estado de São Paulo, no dia 13 de janeiro de 1977.

Em 1996 ingressou no curso de Engenharia Química da Universidade de São Carlos (UFSCar).

Durante o período em que foi aluno de graduação participou de trabalho de iniciação científica, na área de Engenharia Bioquímica – Fermentação, no período de janeiro de 1998 a julho de 2002, cujo tema desenvolvido foi “Estudo de correlações para Estimativa da Concentração Celular de *Streptomyces clavuligerus* em Meio Contendo Sólidos em Suspensão” apresentado no V Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação Científica e no II Congresso de Pós-Graduação da UFSCar, sob orientação do Prof. Dr. Alberto Colli Badino Jr.

Concluiu o curso de graduação em dezembro de 2003 obtendo o título de Engenheiro Químico.

Em agosto de 2003 ingressou no mestrado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da UFSCar, na área de Catálise Heterogênea sob orientação do Prof. Dr. Dilson Cardoso. Defendendo sua dissertação intitulada “Isomerização de n-hexano sobre Pt-Ni/USY empregando zeólita com alto teor de Al” e obtendo o título preterido em 3 de agosto de 2005.

Publicações Decorrentes do Trabalho

BARSI, F.V.; YOSHIOKA, C.M.N.; CARDOSO, D. Influência do Teor de Al na Isomerização do n-Hexano sobre Pt-Ni/FAU: Proporção Atômica Metálica Constante. 13º Congresso Brasileiro de Catálise, Foz do Iguaçu – PR.

BARSI, F.V.; YOSHIOKA, C.M.N.; CARDOSO, D. Influência da razão Si/Al na Isomerização do n-Hexano sobre catalisadores Pt-Ni/FAU. III Congresso de Pós-Graduação da UFSCar, São Carlos – SP.

RESUMO

As reações de isomerização de alcanos lineares são de grande importância para a indústria de refino devido aos isômeros formados nesta reação possuírem alto índice de octanagem. A maioria dos trabalhos encontrados na literatura envolve o emprego de catalisadores bifuncionais, ou seja, que possuem sítios ácidos e sítios metálicos.

Nesse trabalho foram preparados catalisadores monometálicos (Ni ou Pt) e bimetálicos (Pt-Ni) bifuncionais, utilizando uma zeólita USY (sítios ácidos).

O método de dispersão dos metais na zeólita foi o de troca iônica competitiva, utilizando como materiais precursores os complexos amina $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Foram preparadas quatro séries de catalisadores com teor atômico constante de metais com quantidade total de metal de: 130, 180, 230 e $280 \cdot 10^{-6}$ atg $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$. Os catalisadores foram caracterizados por redução a temperatura programada (RTP) e submetidos à avaliação catalítica na isomerização do n-hexano a 250 °C e 1 atm utilizando uma relação molar $\text{H}_2/\text{C}_6 = 9$.

Nos resultados de RTP, verificou-se uma maior redutibilidade dos cátions Ni^{2+} quando este está na presença da Pt, evidenciado pelo deslocamento do pico de redução para menores temperaturas nos catalisadores monometálicos frente aos bimetálicos.

Na isomerização de n-hexano, observou-se uma maior atividade e seletividade à isômeros nos catalisadores bimetálicos frente aos monometálicos. A estabilidade aumentou enquanto se aumentou o teor de Pt no sólido.

Comparando-se os catalisadores monometálicos de Ni e Pt, observou-se que os catalisadores monometálicos de Pt, apresentam maior atividade e menor desativação.

Avaliando-se a atividade em função do teor de Pt, observou-se que a atividade passou por um máximo com aproximadamente 50% de Pt. Acima deste teor, um acréscimo de Pt diminui a atividade catalítica inicial.

ABSTRACT

The isomerization reactions of linear alkanes are very important to petrochemical industries due to the isomer products in reaction possess high octane number. The majority of the literature articles involves the job of bifunctional catalysts, in the other words, catalysts containing acid sites and metallic sites.

In this work, monometallic (Ni or Pt) and bimetallic (Pt-Ni) bifunctional catalysts were prepared using the USY zeolite (acid sites).

The method utilized to disperse the metals in the zeolite was the competitive ion exchange, using its amin complexes $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ and $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ as precursors.

Three series of catalysts were prepared containing a constant atomic metal: 130, 180, 230 and $280 \cdot 10^{-6}$ atg Me.g_{cat}⁻¹. The catalysts had been characterized by reduction temperature programmed (TPR) and submitted to the catalytic evaluation using the n-hexane isomerization reaction at 250 °C, 1 atm and a ratio $\text{H}_2/\text{C}_6 = 9$.

In the TPR results, a larger reducibility of cations Ni^{2+} was verified when in presence of Pt, evidenced for the displacement of the peak of reduction to lower temperatures in the monometallic catalysts front to the bimetallic.

In the isomerization of n-hexane, the bimetallic catalysts presented a higher activity and selectivity to isomers compared to the monometallic ones, and the stability increased with the content of Pt in the solid.

Comparing the monometallic catalysts of Ni and Pt, it was observed that monometallic catalysts of Pt, presents higher activity and lower deactivation.

Evaluating the activity in function of the content of Pt, it was observed a maximum for lower content of Pt (about 50%). Above of this content, an addition of Pt leads to the reduction of the initial catalytic activity.

CAPÍTULO I

1- Introdução

O interesse em melhorar a eficiência da gasolina nos motores automotivos consolidou-se no meio científico nesses últimos anos, promovendo o desenvolvimento de novos processos e a obtenção de novos catalisadores [1].

A isomerização de alcanos lineares se transformou em uma reação de grande importância para a indústria de refino, devido à interrupção do uso de chumbo tetraetila e a redução no uso de compostos aromáticos na gasolina visando a adequação às especificações futuras, que tem como objetivo uma menor agressão ambiental. A Tabela 1.1 apresenta as especificações e as metas para a gasolina em diversos países [2].

Tabela 1.1. Especificações e Metas para a Gasolina [2].

País	S (ppm)	Aromáticos (%vol)	Benzeno (%vol)	Olefinas (%vol)	Previsão
Argentina	600	45	2,5		2002
	350	42	1		2006
	50	35	1		2008
Brasil	1000	45	1	30	Atual
	400	40		25	2007
	50				2009
Europa	150	42	1	18	2000
	50	35	1	18	2005
	10	35	1	14	2009

Uma das maneiras para aumentar a octanagem da gasolina é através do aumento do teor de alcanos ramificados na gasolina. Esse aumento pode ser obtido através da isomerização de alcanos lineares.

A isomerização de alcanos lineares tem sido muito utilizada na indústria de refino de petróleo, pois fornece produtos intermediários na síntese de compostos oxigenados e ainda transformam as n-parafinas (provenientes dos processos de reforma ou destilação), que apresentam um baixo índice de octanagem, em iso-parafinas, com elevado índice de octanagem [3-5].

Os catalisadores bifuncionais são os mais utilizados na isomerização de alcanos lineares pelas indústrias de refino de petróleo. Esses catalisadores são formados a base de platina (função metálica) suportada em alumina com propriedades ácidas, como a alumina clorada ou fluorada [1].

Tem sido verificado também que a substituição dos suportes amorfos por materiais cristalinos, como as zeólitas, agregam vantagens interessantes aos catalisadores, tais como maior atividade durante a reação e melhor seletividade, devido a maior densidade de sítios ácidos presentes na zeólita e a uma maior resistência ao envenenamento ao enxofre e água [6].

Para a obtenção dos isômeros ramificados, geralmente eram usados catalisadores de Pt suportados em sólidos ácidos [7-12]. Em trabalhos realizados neste laboratório, foram estudados catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportados em zeólita HUSY e 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 [1,6,13-15].

Para identificar as modificações causadas pela inserção de um segundo metal nas propriedades desses sólidos, são usadas técnicas de caracterização que permitem relacionar, direta ou indiretamente, as mudanças dessas propriedades aos desempenhos desses catalisadores. Uma técnica muito utilizada para caracterizar catalisadores contendo metais de transição é a redução a temperatura programada (RTP).

Uma vez que a redutibilidade do cátion na zeólita depende fundamentalmente do seu potencial de redução e de sua interação com a zeólita [16], a partir dos perfis de RTP torna-se possível inferir sobre os diferentes graus de redução dos íons metálicos e suas localizações nas cavidades zeolíticas. Essa informação é muito importante para sabermos se os íons metálicos estão disponíveis para o n-hexano na isomerização.

O teor de alumínio de uma zeólita influencia suas propriedades físico-químicas e catalíticas. Vários artigos têm relatado a relação entre as propriedades ácidas e catalíticas das zeólitas [17,18]. Em geral, observa-se uma influência da força dos sítios ácidos na atividade catalítica [14,15].

Foi observado que em catalisadores Pt-Ni suportados na zeólita Y, íons localizados nas grandes cavidades se reduzem mais facilmente que os localizados nas pequenas cavidades dessa zeólita [1]. Além disso, ocorre uma maior redutibilidade do Ni na presença da Pt, evidenciado pelo deslocamento dos picos de redução do Ni²⁺ para temperaturas menores.

A maior parte dos estudos [1,13-15,19,20,21] com os catalisadores bimetálicos foi realizado a teor mássico constante, o que pode nos levar a falsas conclusões, em função de que, no caso do par Pt-Ni, o peso atômico de ambos metais é muito diferente (195,09 versus 58,71) [6].

Assim sendo, visando dar continuidade a trabalhos prévios realizados no LabCat/DEQ/UFSCar [1,6,19] e também no interesse em se estudar sistemas Pt-Ni suportado em zeólitas, o objetivo deste trabalho foi verificar a influência de uma zeólita de alto teor de Al, com maior quantidade de sítios ácidos, na isomerização de n-hexano comparando catalisadores que contenham um teor atômico constante de metais.

Os catalisadores utilizados foram caracterizados por Análise Química e Redução a Temperatura Programada (RTP). E o catalisador mais ativo foi caracterizado ainda por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Análise EDX.

CAPÍTULO II

2- Revisão Bibliográfica

2.1- Zeólita

A primeira peneira molecular conhecida com estrutura ordenada, a estilbita, foi descrita por Crönsted em 1756, dando lugar a uma nova classe de materiais, as zeólitas [6].

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos constituídos pela combinação tridimensional de tetraedros AlO_4 e SiO_4 ligados entre si pelos átomos de oxigênio. Os átomos de alumínio e silício ocupam o centro do tetraedro enquanto os átomos de oxigênio ocupam os vértices. A combinação desses tetraedros que permite a formação de canais e cavidades na zeólita.

Os átomos de silício apresentam uma valência de 4+ enquanto os átomos de alumínio apresentam valência 3+, essa diferença de valência entre os dois constituintes que permite a existência de um desbalanceamento de cargas na estrutura zeolítica. Esse desbalanceamento de cargas na estrutura torna necessário o uso de cátions de compensação na zeólita [1].

A Figura 2.1 mostra um desenho esquemático de uma rede zeolítica em um plano.

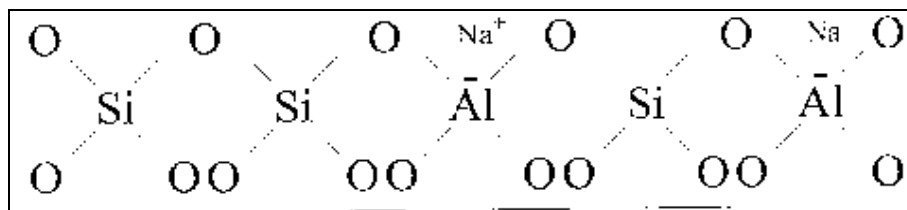
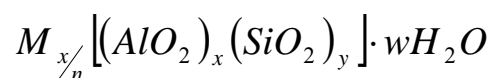


Figura 2.1. Desenho esquemático planar da rede de uma zeólita.

A menor unidade de uma estrutura zeolítica é a cela unitária, a fórmula química por cela unitária pode ser escrita como:



Onde:

M = Cátion de valência n;

x = número de tetraedros de Al por célula unitária;

y = número de tetraedros de Si por célula unitária;

w = número de moléculas de água;

x+y = número total de tetraedros por célula unitária;

2.1.1- Classificação das Peneiras Moleculares

As peneiras moleculares são geralmente classificadas considerando-se a dimensão cristalográfica principal dos poros, a qual é determinada pelo número de átomos de oxigênio que formam os anéis através dos quais se penetra ao espaço

intra-cristalino. Essa classificação é apresentada por Giannetto [22] na forma da Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Classificação das peneiras moleculares quanto ao tamanho dos poros número de átomos de oxigênio [22].

Classificação	Átomos de O que formam o anel	Diâmetro de poro (Å)	Exemplos
Microporo extragrande	18	$d > 12$	MCM-9, MCM-41
Microporo grande	12	$6 < d < 9$	β , γ , Ω , MOR, OFF
Microporo médio	10	$5 < d < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Microporo pequeno	8	$3 < d < 5$	Erionita, A

2.1.2- Propriedades das Zeólitas

As zeólitas possuem uma grande vantagem, pois possuem uma série de propriedades diferentes [1,23,24]. As propriedades das zeólitas são:

- Estrutura microporosa, o que garante uma maior superfície interna do que externa;

- Estrutura de canais e cavidades regulares e uniformes, conferindo as zeólitas a propriedade de seletividade de forma;
- Existência de cátions de compensação e de moléculas de água, os quais permitem as propriedades de troca iônica e desidratação;
- Acidez interna da zeólita;
- Grande estabilidade térmica;

Nas zeólitas a resistência da estrutura zeolítica a tratamentos térmicos e hidrotérmicos a temperaturas elevadas aumenta pelo decréscimo da quantidade de alumínio reticular, ou seja, pelo aumento da razão Si/Al de rede. Com o intuito de remover alumínio da rede sem afetar significativamente a cristalinidade da zeólita, a desaluminização é uma das técnicas de modificação mais utilizadas e estudadas [25].

As propriedades de acidez da zeólita e da estabilidade térmica também apresentam um aumento quando a razão Si/Al de uma zeólita aumenta. São essas propriedades que permitem a utilização de zeólitas em diversos tipos de reações [26]. A Tabela 2.2 mostra algumas dessas aplicações.

Tabela 2.2. Aplicações industriais das zeólitas [26].

Processo	Alimentação	Produtos/Objetivos	Catalisador
Craqueamento Catalítico (FCC)	Destilados	Gasolina e Olefinas Leves	15-40% HFAU + MFI
Seletividade de Forma	Gasolina Leve	↑ Índice de Octanos	Erionite dopada com Ni
Hidrocraqueamento	Gasóleos de vácuo	Gasolina e Destilados Médios	Pd/HFAU
Isomerização	nC ₄	iC ₄	Pt/HMOR
	nC ₄ -nC ₅	iC ₄ -iC ₅	Pt/HMOR

2.1.3- Zeólita Y

A zeólita Y é pertencente à família das faujasitas e possui um sistema de arranjo cristalino tridimensional cúbico. Esta zeólita apresenta um parâmetro de cela unitária que varia entre 24,18 e 25,00 Å quando a mesma se encontra na forma sódica e hidratada, dependendo da razão Si/Al [25].

A cela unitária da zeólita Y é formada por 192 tetraedros (SiO₄ ou AlO₄) e o número de átomos de alumínio por cela unitária está relacionado com a razão Si/Al, essa relação é mostrada na Equação 1.

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

Onde:

N_{Al} : número de átomos de Al por cela unitária;

R: razão Si/Al;

A rede cristalina da estrutura faujasita pode ser descrita como um arranjo espacial combinando dois tipos de poliedros:

- Prismas hexagonais, formados pela união de anéis duplos oriundos de seis tetraedros;
- Octaedro truncado, formado pela combinação de vinte e quatro tetraedros. Essa estrutura é conhecida na zeólita como cavidade β ou sodalita;

A união dos prismas hexagonais com quatro das faces hexagonais da sodalita forma um poliedro dentro do qual se encontra a supercavidade α . A estrutura cristalina da família das faujasitas é mostrada na Figura 2.2.

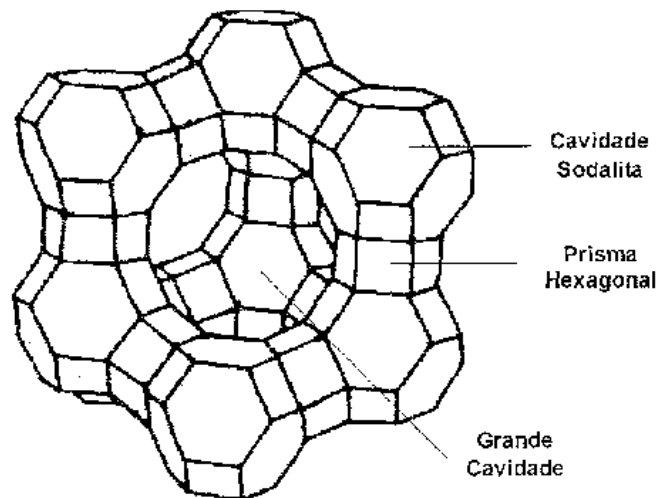


Figura 2.2. Estrutura cristalina da zeólita Y.

A supercavidade α apresenta um diâmetro interno de 12,5 Å e está conectada ao sistema interno de canais por aberturas constituídas de anéis de 12 átomos de oxigênio, que apresentam um diâmetro de 7,8 Å. Além desses canais existentes entre duas supercavidades α , existe um segundo sistema de canais formado pela conexão alternada de sodalitas e supercavidades α , cuja a entrada desses canais são constituídas por anéis de seis átomos de oxigênio e diâmetro equivalente a 2,2 Å. A sodalita apresenta um diâmetro interno de 6,6 Å. Esses canais podem ser visualizados com o auxílio da Figura 2.3.

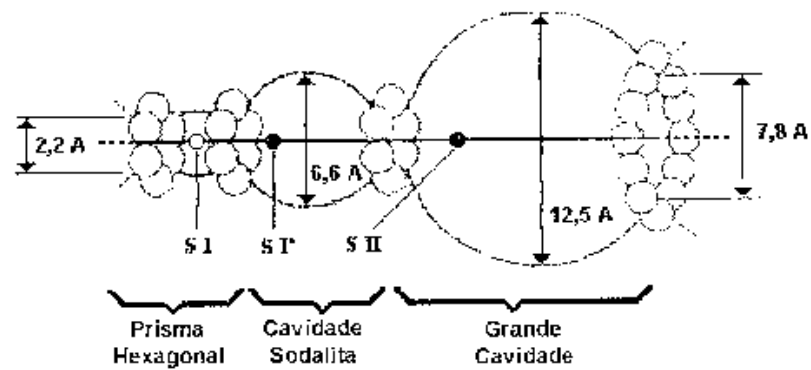


Figura 2.3. Desenho ilustrativo da zeólita Y [27].

A Figura 2.4 mostra as possíveis localizações dos cátions de compensação na zeólita Y.

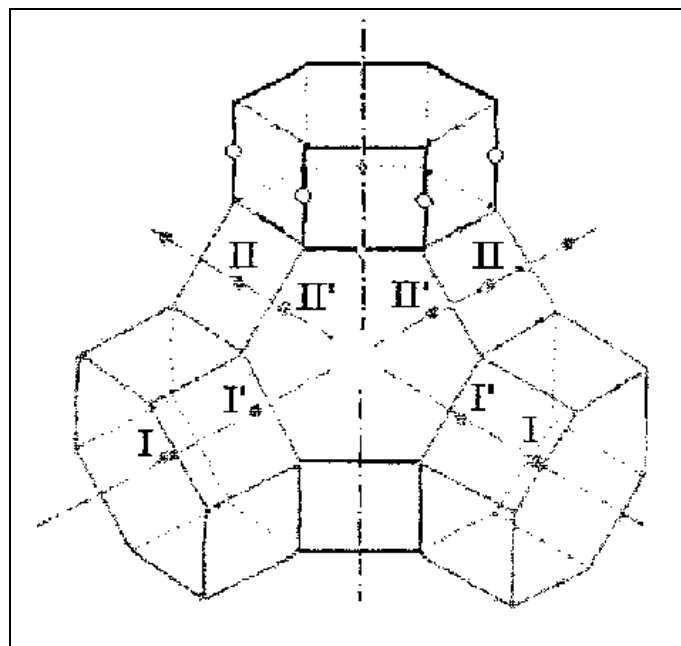


Figura 2.4. Localização dos diferentes sítios catiônicos na estrutura da zeólita Y [22].

A localização dessas possíveis posições na zeólita Y é descrita como:

- Sítios I: centro dos prismas hexagonais;
- Sítios I': dentro das cavidades sodalitas e adjacentes à base dos prismas hexagonais;
- Sítios II: dentro da supercavidade α , no mesmo eixo dos outros;
- Sítios II': dentro das sodalitas, simétricos aos sítios II em relação aos planos hexagonais da sodalita;

A zeólita Y apresenta uma vantagem sobre muitas outras zeólitas que é o fato dela contar com a supercavidade α que é suficientemente grande para permitir o acesso à maioria das moléculas orgânicas comumente utilizadas como reagentes. É esta característica da zeólita Y que justifica o seu grande uso industrial como catalisador em processos de refino. Na zeólita Y a resistência da estrutura zeolítica a tratamentos térmicos e hidrotérmicos a temperaturas elevadas aumenta pelo decréscimo da quantidade de alumínio reticular, ou seja, pelo aumento da razão Si/Al de rede. Com o intuito de remover alumínio da rede sem afetar significativamente a cristalinidade da zeólita, a desaluminização é uma das técnicas de modificação mais utilizadas e estudadas [25].

2.2- Preparação dos Catalisadores Bifuncionais

A preparação dos catalisadores engloba três etapas:

- Processo de dispersão dos cátions metálicos;

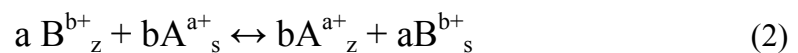
- Processo de calcinação;
- Processo de redução dos íons metálicos;

2.2.1- Troca Iônica

Uma das características mais importantes das zeólitas é a sua capacidade de trocar seus cátions de compensação. Essa troca iônica tem como objetivo obter catalisadores contendo átomos de metais ligados ou localizados na estrutura zeolítica.

Na preparação de catalisadores contendo metais de transição e terras raras a troca iônica é frequentemente utilizada. O efeito das condições de preparação na localização dos precursores iônicos, nas ligações a serem constituídas e no tamanho das partículas metálicas a serem formadas após a redução tem sido amplamente investigados na literatura [28].

O processo de troca iônica pode ser representado pela Equação 2 [1].



Onde:

z: zeólita;

s: solução;

B: cátion vinculado à zeólita;

A: cátion em solução;

a,b: carga dos cátions de troca A e B;

Segundo Sherman [29], existem vários fatores que influenciam o processo de troca iônica:

- Natureza, tamanho e carga do cátion de compensação;
- Temperatura;
- pH;
- Concentração do cátion em solução;
- Quantidade de alumínio presente na estrutura zeolítica;

Para as faujasitas o sucesso da troca iônica pode estar relacionado a características estruturais, devido ao diâmetro de poro grande e acessibilidade tridimensional [6].

Segundo Giannetto [22], essa troca iônica também pode se dar de maneira indireta, com a troca da forma sódica para a forma amoniacal e posterior aumento da temperatura para a decomposição dos íons NH_4^+ originando prótons na zeólita. A presença desses prótons é que confere as propriedades ácidas na

zeólita. A grande vantagem da troca iônica indireta sobre a direta (com ácido) é a manutenção da estrutura zeolítica.

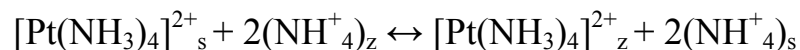
Em catalisadores bifuncionais, o metal é responsável pela função hidrogenante/desidrogenante no catalisador, por essa razão é muito importante uma alta dispersão de metais e homogeneidade em sua distribuição. Visando essa boa dispersão, LePage [30] e Ribeiro e Marcilly [31] desenvolveram a técnica de troca iônica competitiva.

2.2.2- Troca Iônica Competitiva

O método de troca iônica competitiva permite uma distribuição mais homogênea e melhor dispersão dos metais na zeólita quando comparado ao método convencional de troca iônica. Esse método consiste em introduzir na fase líquida um grande excesso de íons de competição (íons NH_4^+ , por exemplo) com os íons de metal desejado.

Para realizar a troca iônica competitiva neste trabalho, foram utilizados amin complexos $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ e $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ para a troca dos íons Pt^{2+} e Ni^{2+} , respectivamente. Os amin complexos são utilizados para prevenir a hidrólise dessas soluções [28].

A reação para este processo, exemplificada para o complexo para o complexo de platina suportado na zeólita Y em sua forma amoniacal (NH_4Y) a temperatura ambiente, está esquematizada como se segue:



Onde:

s: solução;

z: zeólita;

O excesso de íons NH_4^+ de competição, presentes na solução, desloca o equilíbrio da reação para a esquerda, permitindo uma alta concentração de íons metálicos em solução ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_s$) e conseqüentemente, favorecendo sua difusão e migração para dentro do suporte.

O fator de competição a ser empregado (a razão entre a concentração do cátion de competição e do metal) depende de fatores, tais como:

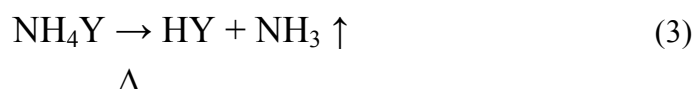
- Natureza da zeólita: tamanho de poro e razão Si/Al;
- Afinidade do cátion do metal a ser disperso pela zeólita;
- Concentração inicial do metal na solução competitiva;
- Quantidade do metal a ser introduzida na zeólita;

Simões e colaboradores [19,20] apresentaram um estudo sobre a eficiência de troca dos metais Ni e Pt com diferentes razões de competição $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$ e $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+}$ para a zeólita NH_4Y , concluindo que a razão mais indicada

é a que apresentava uma maior quantidade de cátions amônios em solução. Com base neste estudo, as trocas iônicas realizadas neste trabalho foram realizadas com as mesmas razões propostas por Simões: $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+} = 20$ e $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+} = 10$. A razão de íons de amônio e íons de platina igual a 10 rendeu uma eficiência de troca acima de 99%.

2.2.3- Processo de Calcinação

O processo de calcinação da zeólita, que já se encontra na sua forma amoniacal (NH_4Y), tem como finalidade remover a água adsorvida nos canais das zeólitas ou destruir ligantes presentes em complexos, tais como os grupos aminícos dos íons do cátion complexo $\text{Pt}(\text{NH}_3)^{2+}_4$, deixando um próton, que irá neutralizar a carga da rede zeolítica, conferindo à mesma um caráter ácido. A Reação 3 representa o que acontece durante o processo de calcinação para a zeólita na sua forma amoniacal.



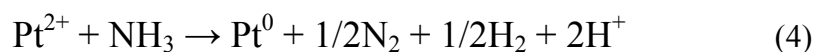
Segundo Van Santen [32], para os sítios ácidos de Brønsted, o próton formado na calcinação está ligado ao oxigênio, que interliga os átomos de Si e Al adjacentes. Essa ligação do próton com o oxigênio aumenta a estabilidade química, pois o oxigênio torna-se tricoordenado. O autor também cita a possibilidade da existência de sítios ácidos de Lewis com a presença do grupo silanol ($-\text{OH}$).

Em duas publicações de 1976, Kerr [33] e Bolton [34] concluíram que a decomposição da zeólita amoniacal ocorre em duas etapas distintas:

- A primeira etapa acontece na faixa de temperatura entre 150 °C e 250 °C, nessa etapa ocorre a dessorção de água fisissorvida na zeólita;
- A segunda etapa acontece na faixa de temperatura entre 300 °C e 400 °C, onde ocorre a liberação da amônia e a formação da zeólita protônica;

Visando evitar a auto-redução dos íons do metal pelos ligantes NH₃, Gallezot [35] concluiu que para a calcinação de precursores aminícos deve-se utilizar uma baixa taxa de aquecimento e um alto fluxo de oxigênio. Com essas medidas evita-se também a posterior migração do metal para as cavidades sodalitas ou prismas hexagonais, pois haveria a formação de complexos instáveis de grande mobilidade [36] ou ainda haveria a formação de grandes partículas metálicas [37,38].

As rotas do processo de auto-redução (Reações 4 e 5) foram apresentadas por Nováková e colaboradores [39] para temperaturas maiores que 200 °C e sob vácuo.



Ozin e colaboradores [40] chegaram a conclusão de que a auto-redução, que pode ocorrer no decorrer do processo de calcinação à vácuo, formaria agregados metálicos com diâmetros de partícula que podem variar de 10 a 40 Å.

A condição ótima de calcinação para o complexo de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ é de 300 °C durante 3 horas de acordo com o trabalho de Reagan [38].

Entretanto, em um trabalho realizado por Mattos e colaboradores [41] utilizando a técnica de EXAFS, os autores mostraram que na temperatura de 360°C ainda não houve uma decomposição completa do complexo $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$.

A decomposição térmica do complexo $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$ ocorre em três etapas: essas etapas ocorrem nas temperaturas de 180, 320 e 360 °C [42].

Entretanto, a calcinação também provoca alguns outros efeitos tais como a migração dos íons dos metais, após perderem seus ligantes, para as pequenas cavidades (sodalitas e prismas hexagonais no caso da 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.

A espécie catiônica utilizada 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 [6].

Embora a atmosfera fora da zeólita seja oxidante durante a calcinação, a decomposição dos ligantes aminícos de íons complexos tais como $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ e $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 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. 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 oxigênio através do leito zeolítico e baixa taxa de aquecimento [6].

Com base no trabalho de Simões [19] e visando a total decomposição dos complexos amin e do cátion amônio presente na zeólita a temperatura de calcinação escolhida foi de 500 °C, utilizando baixa taxa de aquecimento e alto fluxo de ar sintético [1].

2.2.4- Processo de Redução dos Íons Metálicos

O objetivo desse 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 6 [1]:



Onde:

M^{2+} : metal com valência 2+;

M^0 : metal no estado reduzido;

A redutibilidade de íons metálicos em zeólitas depende de uma série de fatores [6]:

- Localização dos íons nas cavidades;
- Acessibilidade dos íons;
- Coordenação dos íons com os ligantes;
- Efeitos de íons coexistentes (bloqueio de sítios ou ancoragem de metais);
- Estrutura zeolítica;
- Concentração de prótons;
- Razão Si/Al ou acidez zeolítica;
- Teor de metal na estrutura;

Alguns 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 [21].

Um segundo fator que explica a dificuldade de redução de íons de metal de transição Fe^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} é a tendência que esses cátions têm, na ausência de água, ocupar preferencialmente as sodalitas e os prismas hexagonais das zeólitas faujasitas de alta razão Si/Al. Nessas pequenas cavidades, os íons M^{2+} ficam coordenados por átomos de oxigênio da estrutura, gerando assim uma situação bastante favorável do ponto de vista energético [21].

Um terceiro fator importante 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 [21].

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-Ni [43], Pd-Co [28] e Pt-Ni [1,6].

2.3- Isomerização de Alcanos Lineares

A isomerização de n-parafinas é o processo no qual alcanos lineares têm suas moléculas transformadas estruturalmente para a formação de isômeros (que são substâncias formadas pelos mesmos átomos, só que rearranjadas geometricamente). A finalidade da isomerização é de se obter substâncias com propriedades químicas e físicas de maior interesse comercial.

O processo de isomerização foi amplamente aplicado na década de 70 nas indústrias de refinamento de petróleo devido à progressiva evolução no suprimento de óleos crus e na demanda de produtos leves [44].

Foi proibida, por razões ambientais, a adição de aditivos (aromáticos e compostos contendo chumbo) na gasolina com o intuito de aumentar a octanagem da mesma. Por essa razão, a isomerização de alcanos lineares é uma rota que tem ganhado importância atualmente em virtude da demanda por combustíveis de maior qualidade e devido ao fato dos isômeros obtidos por meio desta reação terem um alto número de octanas.

Esta importância da isomerização tem se refletido na literatura aberta com um crescente número de publicações. Em um recente levantamento (Figura

2.5), realizado por Bittencourt [2] na base de periódicos “Science Direct Online” pode-se comprovar este crescimento de interesse.

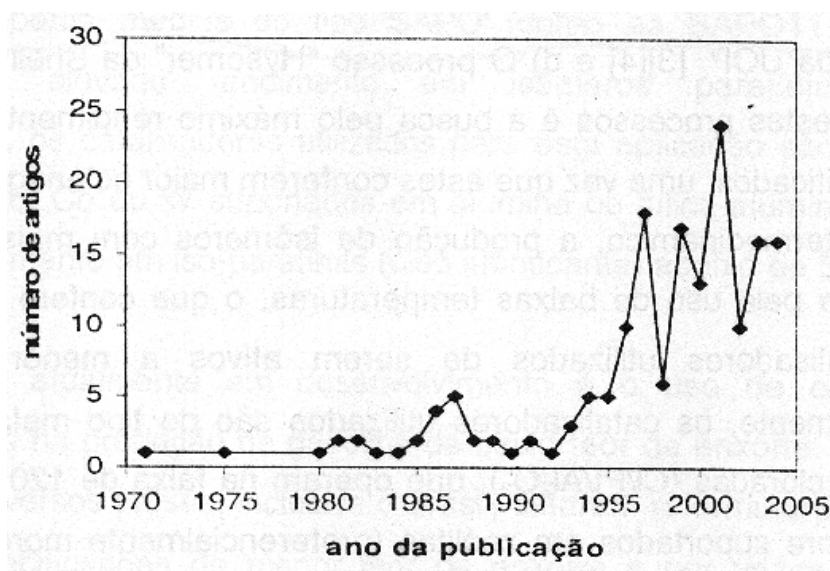


Figura 2.5. Levantamento do número de publicações sobre isomerização de n-parafinas na base de periódicos “Science Direct Online” [2].

O motivo para o aumento da octanagem da gasolina é a de otimizar a eficiência nos motores de combustão. Uma elevação na octanagem da gasolina aumentaria também a sua resistência a detonação que está diretamente relacionado com o número de octanas. Quanto maior essa resistência a detonação, melhor a qualidade da gasolina.

Na Tabela 2.3, são apresentados o n-hexano e os produtos de isomerização e seus respectivos números de octanas.

Tabela 2.3. Produtos da isomerização do n-hexano e seus respectivos números de octanas (RON) [1].

Produto	Abreviações	RON
n-hexano	n-C6	24,8
2-metil-pentano	2 m-C5	74,5
3-metil-pentano	3 m-C5	73,4
2,2-dimetil-butano	2,2 dm-C4	91,8
2,3-dimetil-butano	2,3 dm-C4	102

2.3.1- Mecanismo de Isomerização de Alcanos Lineares em Catalisadores Bifuncionais

A isomerização de alcanos lineares sobre catalisadores bifuncionais apresenta um mecanismo peculiar devido à presença de dois tipos de sítios: ácidos e metálicos. Nesses sítios que irão ocorrer as reações químicas envolvidas [21].

O mecanismo da isomerização de alcanos lineares pode ser esquematizado como na Figura 2.6.

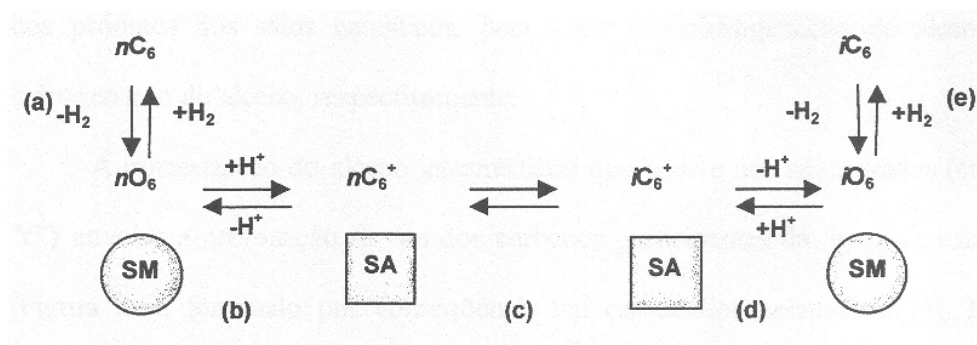


Figura 2.6. Esquema do mecanismo bifuncional [21].

Onde:

nC_6 : n-parafina;

nO_6 : n-olefina;

nC_6^+ : carbocátion;

iC_6^+ : carbocátion isomerizado;

iO_6 : olefina isomerizada;

iC_6 : parafina isomerizada;

SM: sítio metálico;

SA: sítio ácido;

Etapa a: Adsorção e desidrogenação da n-parafina que ocorre nos sítios metálicos, dando origem a uma n-olefina;

Etapa b: Transporte da n-olefina dos sítios metálicos para os sítios ácidos, nesta etapa ocorrerá a formação de um carbocátion com a cadeia da n-parafina inicial;

Etapa c: Isomerização do carbocátion nos sítios ácidos. Nesta pode ocorrer a reação de craqueamento;

Etapa d: Desprotonação do carbocátion isomerizado formando uma olefina isomerizada e transporte dessa olefina do sítio ácido para o sítio metálico;

Etapa e: Hidrogenação da olefina isomerizada formando uma parafina isomerizada e posterior dessorção dessa parafina;

A “força motriz” dessa reação aconteceria na Etapa c com a formação de um carbocátion secundário. Pois este carbocátion secundário sofreria um rearranjo para a sua forma mais estável, o carbocátion terciário. Sendo justamente esse rearranjo que levaria ao aparecimento de uma ramificação na cadeia principal, o que gera a uma parafina ramificada no final do processo. Para exemplificar a Figura 2.7 ilustra o mecanismo de formação do 2-metilpentano através da isomerização de n-hexano.

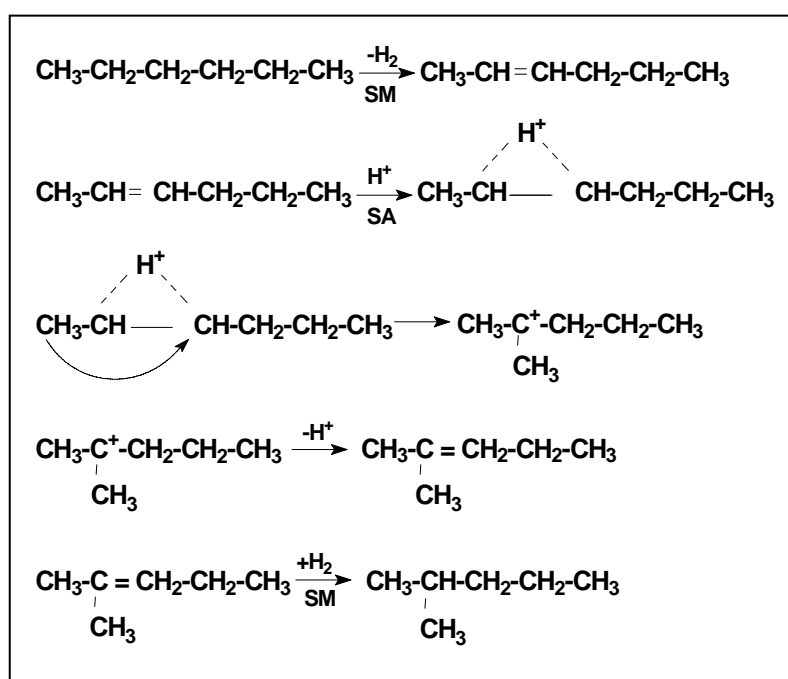


Figura 2.7. Desenho esquemático das etapas da isomerização.

2.4- Sistemas de Catalisadores Bifuncionais e Bimetálicos

Os catalisadores bifuncionais são aqueles que possuem dois tipos de sítios ativos, por exemplo, sítios metálicos e sítios ácidos [1]. Esses tipos de catalisadores são os mais utilizados na isomerização de hidrocarbonetos devido a existência de duas funções distintas: a hidrogenação/desidrogenação (sítios metálicos) e a isomerização (sítios ácidos). Pelo fato do catalisador ser formado por dois metais também podem ser chamados de catalisadores bimetálicos.

Os sistemas bimetálicos podem ser definidos como uma mistura de dois metais na forma de ligas ou na forma de um agregado metálico contendo ambos os metais [45].

O interesse em se estudar catalisadores bimetálicos está nos resultados apresentados para vários sistemas estudados, como Pt-Ir, Ni-Mo, Pt-Co e Pt-Ni. Todos esses sistemas se mostraram mais ativos e mais seletivos em diferentes reações quando comparado aos catalisadores monometálicos, indicando que os catalisadores bimetálicos apresentam propriedades diferentes dos monometálicos [1].

Sinfelt [44] trabalhando com catalisadores Pt-Ir suportados em sílica e com auxílio da difração de raios-X percebeu a presença de partículas agregadas Pt-Ir. Catalisadores bimetálicos Pt-Ir suportados em zeólita HY também foram estudados por Yang e colaboradores [46], e se mostraram altamente seletivos para

hidrocarbonetos de maior octanagem quando se tinha a mesma proporção em massa de Pt-Ir.

Em dois trabalhos publicados no mesmo ano, Guzzi [47,48] apresenta algumas observações sobre o efeito catalítico de catalisadores bimetálicos [1]:

- Formação de partículas bimetálicas com efeitos ligantes e efeitos de tamanho de partículas: 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 100 nm são formadas e uma liga está presente. Na superfície das partículas bimetálicas, um componente deve estar enriquecido, conseqüentemente, cobrindo os sítios ativos do outro metal;
- Dispersão dos metais na matriz;
- Efeito do suporte;
- Supressão da desativação;

Vazquez e colaboradores [49] trabalharam com o sistema bimetálico Ni-Mo/HY na isomerização e craqueamento de n-heptano. Os autores observaram que o teor de níquel exerce uma influência na atividade. A máxima atividade foi obtida pelo catalisador com razão $Ni/Ni+Mo = 0,5$.

2.4.1- Sistema Pt-Ni suportado na zeólita HUSY

O sistema bimetálico utilizado neste trabalho é o Pt-Ni.

Jao e colaboradores [50] estudaram catalisadores Pt e Pt-Ni suportados em mordenita na isomerização de alcanos leves. Combinando os resultados de RTP, DTP e testes catalíticos, concluíram que ocorreu uma interação entre os dois metais.

Arai e colaboradores [51] estudaram catalisadores Pt-Ni suportados em sílica-gel, variando o teor de metal de 1 a 5% na reação de hidrogenação da acetonitrila. Os autores concluíram que catalisadores bimetálicos são mais ativos e seletivos do que os monometálicos de Pt e Ni, não importando o método de preparação utilizado para a obtenção dos catalisadores bimetálicos.

Malyala e colaboradores [52] estudaram catalisadores Pt-Ni suportados na zeólita Y, variando a quantidade de platina no catalisador na reação de hidrogenação de acetofenona. O mesmo comportamento foi encontrado pelos autores, ou seja, os catalisadores bimetálicos apresentaram maior atividade do que os monometálicos, e a atividade aumentava com o aumento do teor de platina. Esse comportamento foi explicado pela grande quantidade de partículas Pt-Ni disponível na superfície e pela formação de partículas de Pt independentes.

Eswaramoorthi e Lingappan [53] estudaram catalisadores Pt-Ni/SAPO-5 e Pt-Ni/SAPO-11 na isomerização de n-hexano e concluíram que a adição de Ni

umenta a conversão do n-hexano, seletividade à isomerização e seletividade a bi-ramificados.

Rynkowski e colaboradores [54] trabalharam com catalisadores Pt-Ni/TiO₂, Pt-Ni/SiO₂ e Pt-Ni/SiO₂-TiO₂ na hidrogenação do tolueno. Os autores chegaram às seguintes conclusões:

- Resultados de RTP sugerem que há formação de partículas bimetálicas Pt-Ni durante a redução;
- Os catalisadores suportados em SiO₂-TiO₂ mostraram uma maior atividade catalítica do que os suportados em SiO₂;
- Catalisadores bimetálicos Pt-Ni contendo 0,5% em massa de Pt são mais ativos do que os catalisadores monometálicos de Pt;

Trabalhos envolvendo o sistema Pt-Ni foram realizados anteriormente nas dependências do Labcat do Departamento da Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. A seguir, discutiremos algumas dessas pesquisas.

O estudo desse tema começou com Simões [19] trabalhando com catalisadores monometálicos de Ni e Pt, e também com bimetálicos, todos suportados em zeólita comercial Y ultra-estabilizada na sua forma protônica (HUSY) de razão Si/Al reticular igual a 11.

Simões [19], citando Corma [4], indica a importância do uso de catalisadores fortemente ácidos, sendo preferidos os catalisadores suportados em zeólita que aqueles suportados em alumina clorada devido a maior resistência das zeólitas a envenenamento por enxofre e água, pelo fato de que a isomerização pode ser limitada pelo equilíbrio termodinâmico.

Simões [19], citando Bolton [34], apresenta a curva com os dados de composição no equilíbrio termodinâmico para diversas temperaturas de reação. Essa curva é apresentada na Figura 2.8 e aponta um favorecimento na formação do 2,3-dimetilbutano, isômero mais interessante, pois apresenta o maior número de octanas.

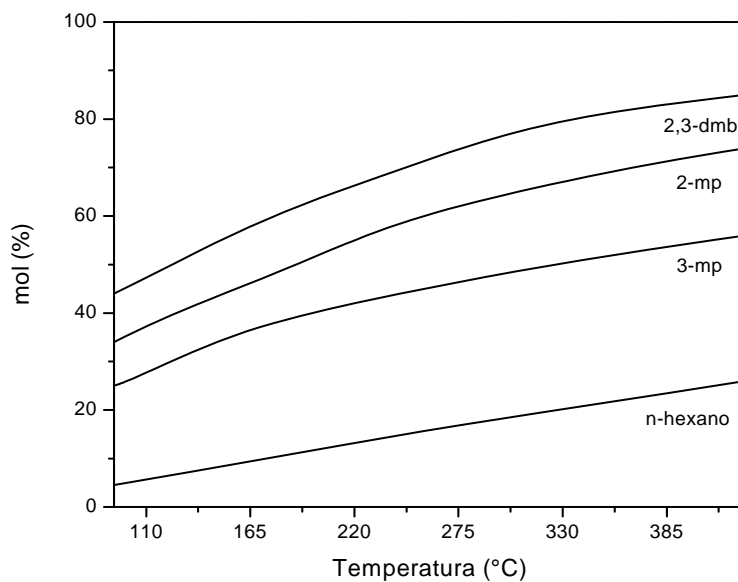


Figura 2.8. Composição de equilíbrio (% cumulativa) do n-hexano [34].

Realizando troca iônica competitiva da zeólita HUSY diretamente com diferentes teores de Ni no sólido, verificou que o pH do filtrado era sempre menor que o pH da solução de competição e, por consequência, a eficiência de troca era baixa. Após vários ensaios, verificou que mesmo a variação da razão de competição ($\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$) não foi suficiente para aumentar a eficiência de troca iônica, pois o pH do filtrado ainda se mantinha muito baixo (de 4,3 a 5,2).

O autor então resolveu submeter a zeólita HUSY a uma troca iônica prévia com uma solução de NH_4Cl , com a finalidade de se obter a forma amoniacal da zeólita estudada (NH_4USY). Já com a zeólita na sua forma amoniacal, realizou trocas iônicas para se obter um precursor contendo 1% em massa de Ni, variando a razão de competição em cada permuta. O valor ótimo obtido para esse razão de competição foi igual a 20, uma vez que nestas condições foi constatado que o pH do meio de troca não decaía durante o processo de troca iônica e que a eficiência de troca se situava acima de 98% para teores de Ni no sólido acima de 1%. Para valores abaixo de 1% de Ni no sólido, a eficiência de troca diminuía devido à diminuição do pH do meio.

Em relação à troca iônica da zeólita amoniacal (NH_4USY) com cátions de Pt^{2+} , foi constatada uma eficiência de troca acima de 99% para qualquer teor de Pt no sólido, ou seja, os cátions de Pt apresentaram uma maior afinidade com a estrutura zeolítica.

Por fim, Simões [19] realizou troca iônica da zeólita NH_4USY com solução contendo íons Pt^{2+} e Ni^{2+} , de forma a obter sólidos com diferentes teores

de Ni e Pt, porém com valores para o teor total de metal no sólido fixos a 1% (teores mássicos). Em geral, o comportamento dos cátions de Ni e Pt foram o mesmo observado quando da preparação dos catalisadores monometálicos. A eficiência de troca iônica para todos os casos pode ser visualizada na Figura 2.9.

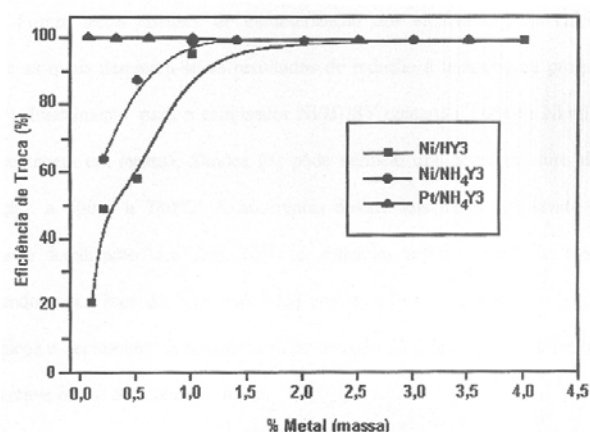
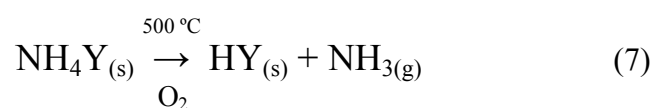


Figura 2.9. Eficiência de troca iônica para vários teores metálicos [19].

Por meio de caracterização por difração de raios X (DRX) e absorção na região do infravermelho, Simões [19] pôde comprovar que não ocorria nenhuma mudança de ordem estrutural na zeólita amoniacal (NH₄USY) submetida aos processos de troca iônica. Os catalisadores então foram calcinados na temperatura de 500 °C em atmosfera oxidante. Esse processo permitiu a conversão da zeólita amoniacal novamente para a sua forma protônica (HUSY) através da Reação 7:



Foram feitas análises de redução a temperatura programada (RTP), inicialmente para o catalisador monometálico de Ni contendo 1 % de Ni no sólido (porcentagem em massa), Simões [19] pôde verificar que ocorriam dois picos de redução: a 600 °C e a 780 °C. Foi atribuído que a ocorrência desses dois picos era devido a uma diferente localização dos íons Ni^{2+} na estrutura zeolítica. Foi observado também um decréscimo da temperatura de redução do pico resultante à medida que se aumentava o teor de metal no sólido.

Para os catalisadores bimetálicos Pt-Ni/HUSY, com teor total de metal de 1%, verificou-se que grande parte da redução ocorria nas grandes cavidades e, em menor escala, nas pequenas cavidades. Além disso, o cátion Pt^{2+} ajudava o processo de redução do cátion Ni^{2+} , de acordo com a hipótese de que a platina gera sítios metálicos capazes de dissociar as moléculas de hidrogênio, facilitando assim a redução dos cátions Ni^{2+} .

A partir de ensaio catalítico, Simões [19] pôde avaliar o desempenho dos catalisadores monometálicos de Ni e de Pt e os catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportados na zeólita HUSY. A reação utilizada foi a de isomerização do n-hexano a temperatura de 250 °C, sob 1 atm e uma razão molar de alimentação ($\text{H}_2/\text{n-C}_6\text{H}_{14}$) igual a 9. O tempo estudado de reação foi de 6 horas.

Nestas condições Simões [19] observou uma desativação rápida, porém não constante, dos catalisadores monometálicos de Ni, sendo essa desativação mais pronunciada quanto maior era o teor de Ni nos catalisadores. Enquanto o catalisador contendo 0,5% de Ni permanecia relativamente estável, aquele

contendo 3% de Ni apresentava uma queda na atividade maior que 80% ao final da reação. Para os catalisadores monometálicos de Pt o autor observou uma atividade relativamente constante para o teor de 1% de Pt no sólido durante todo o tempo de reação. Para os catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportados na zeólita HUSY com teor total de metal de 1%, observou-se uma estabilidade maior dos catalisadores à medida que se aumentava o teor de Pt no sólido.

Simões [19] observou que para obter o mesmo máximo de atividade inicial, era necessário um teor de metal no sólido 6 vezes maior para os catalisadores monometálicos de Ni (3,0%) comparados aos catalisadores monometálicos de Pt (0,6%). Em geral, os catalisadores monometálicos de Ni foram menos ativos quando comparados aos catalisadores monometálicos de Pt, como pode ser visto na Figura 2.10.

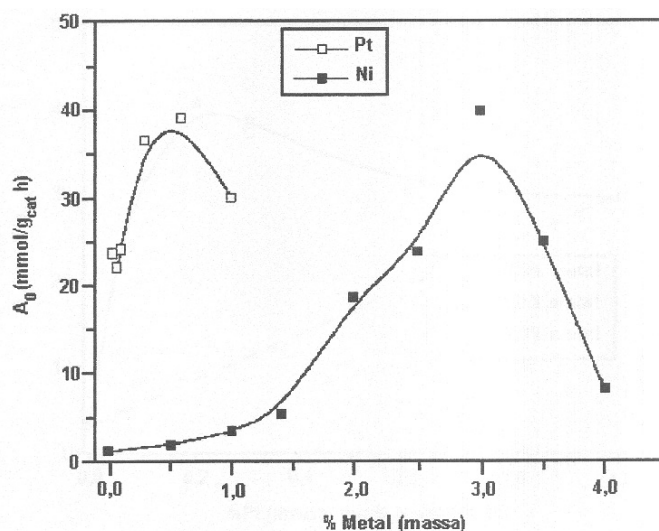


Figura 2.10. Atividade inicial (A_0) em função do teor de metal nos catalisadores monometálicos de Ni/HUSY e Pt/HUSY [19].

A partir dos resultados com catalisadores bimetálicos, Simões [19] observou que o catalisador contendo 0,2% de Pt e 0,8% de Ni (teor total de metal igual a 1%) apresentava a maior atividade inicial dentre todos os catalisadores bimetálicos com diferentes composições do teor de Ni e Pt. O autor pôde constatar também, uma maior atividade desse catalisador comparando com o catalisador monometálico de Pt com um teor de metal no sólido de 1%. Para explicar a maior atividade do catalisador bimetálico frente o monometálico de Pt, haveria a hipótese de que o Ni estaria aumentando a dispersão das partículas de Pt, ou seja, o Ni seria um suporte para os átomos de Pt. Os resultados obtidos para a atividade inicial dos catalisadores monometálicos e bimetálicos podem ser visualizados na Figura 2.11.

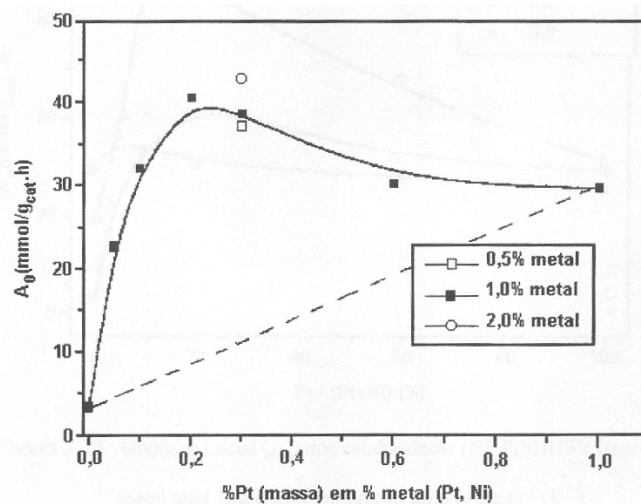


Figura 2.11. Atividade inicial (A_0) em função do teor de Pt nos catalisadores Pt-Ni/HUSY [19].

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

Seguindo a mesma linha de pesquisa, Jordão [1] também trabalhou com catalisadores monometálicos de Ni e Pt e catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportados em duas zeólitas HUSY de diferentes razões Si/Al reticular: a primeira, de razão Si/Al igual a 11 e que corresponde à zeólita utilizada por Simões [19], denominada zeólita Y11, e a segunda de razão Si/Al igual a 30, denominada zeólita Y30. A autora também avaliou o comportamento desses catalisadores na isomerização do n-hexano utilizando as mesmas condições utilizadas por Simões [19].

Para o catalisador monometálico de Ni com teor de 1% da massa do sólido suportado na zeólita Y30, Jordão [1] pôde observar uma desativação rápida e constante durante todo o tempo de reação, quando então a atividade observada

era de aproximadamente 50% da atividade inicial. Para o catalisador monometálico de Pt suportado na zeólita Y30 com teor de metal de 1% da massa do sólido, houve desativação (queda de cerca de 10% da atividade inicial) do catalisador durante apenas a primeira hora de reação, permanecendo a atividade constante até o tempo final de reação. Para os catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportados na zeólita Y11 com um teor total de metal de 2%, a autora observou uma estabilidade maior dos catalisadores à medida que se aumentava o teor de Pt no sólido, resultados semelhantes aos obtidos por Simões [19].

Os resultados de atividades iniciais obtidos por Jordão [1] para os catalisadores bimetálicos com um teor total de metal no sólido de 2 e 3 % apontaram um mesmo comportamento que o observado nos catalisadores bimetálicos de teor total no sólido de 1%, em concordância com os resultados de Simões [19]. Para o catalisador monometálico de Ni a atividade inicial era pequena, mas à medida que se aumentava o teor de Pt no catalisador era observado um aumento também na atividade inicial. Como pode ser visto na Figura 2.12., o máximo na curva de atividade foi observado para o catalisador que continha cerca de 10% de Pt e 90% de Ni, quando o teor de metal total era de 2%, e 5% de Pt e 95% de Ni, quando o teor total de metal no sólido era de 3%.

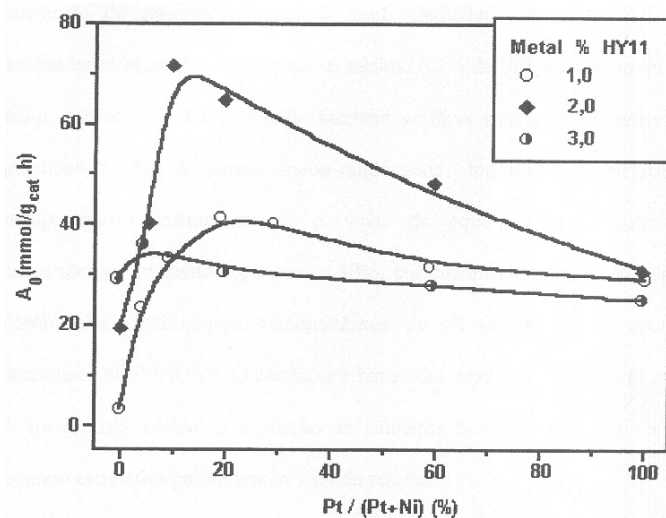


Figura 2.12. Atividade inicial (A_0) dos catalisadores mono e bimetalícos, com teores de metal total de 1, 2 e 3%, em função do teor de Pt [1].

Para os catalisadores monometálicos de Ni e de Pt e catalisadores bimetalícos Pt-Ni com teor de metal total de 1% suportados na zeólita Y30, as atividades iniciais eram menores quando comparadas às atividades dos catalisadores suportados na zeólita Y11, indicando que os catalisadores HUSY com alta razão Si/Al não são vantajosos para serem utilizados na isomerização do n-hexano. De fato, Jordão [1] ainda comprovou que o uso de uma zeólita HY de menor razão Si/Al (valor 5) e com mesmo teor de metais no sólido levava a catalisadores com atividades bem maiores que catalisadores obtidos a partir da zeólita com razão Si/Al igual a 11.

Jordão [1] obteve resultados para seletividade à formação de isômeros, observando características semelhantes entre os catalisadores baseados na Y11, contendo teor de metal total de 2 e 3%. O catalisador monometálico de Ni foi o menos seletivo (aproximadamente 70%) à formação de isômeros, dando outros produtos provenientes das reações paralelas de hidrogenólise e craqueamento.

Além disso, foi de grande relevância observar que os catalisadores bimetálicos contendo 20% de Pt e 80% de Ni, dentre o teor total de metal no sólido, apresentaram-se mais seletivos à formação de isômeros (seletividade maior que 95%) do que os catalisadores monometálicos de Pt.

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

Posteriormente, na mesma linha de pesquisa, Yoshioka [6] também estudou catalisadores monometálicos de Ni e Pt e bimetálicos Pt-Ni suportados em zeólitas HUSY de razão Si/Al igual a 11 testados na isomerização de n-hexano. Os trabalhos anteriores com catalisadores bimetálicos foram realizados a teor mássico constante, o que pode dificultar as conclusões, em função de que, no caso do par Pt-Ni, a massa molar dos metais é muito diferente entre si (195,09 da Pt versus 58,71 do Ni). A grande diferença no trabalho do autor é o uso de catalisadores que continham um teor atômico constante de metais.

Yoshioka [6] preparou três séries de catalisadores: a primeira com a quantidade total de átomos de $30 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me}/\text{g}_{\text{cat}}$, a segunda com $130 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me}/\text{g}_{\text{cat}}$ e a terceira com $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me}/\text{g}_{\text{cat}}$. Em todos os catalisadores os resultados obtidos pelo autor foram similares aos obtidos em trabalhos anteriores.

A Figura 2.13 apresenta o comportamento da atividade inicial dos catalisadores bimetálicos (Pt-Ni/HUSY) estudados na isomerização de n-hexano.

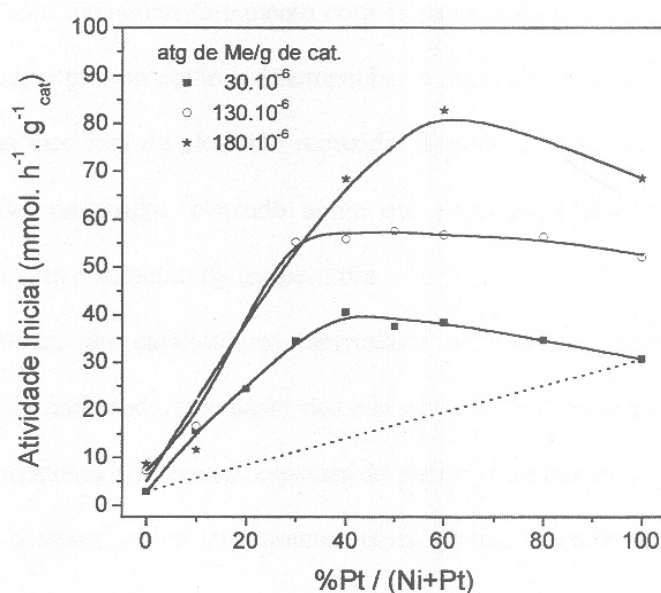


Figura 2.13. Atividade inicial (A_0) dos catalisadores mono e bimetálicos, com teores de metal total de 30, 130 e $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, em função do teor de Pt [6].

A Figura 2.13 mostra que nos catalisadores com baixa proporção de platina, a atividade aumenta quase que linearmente ao se aumentar o teor desse metal no sólido, comportamento observado em todos os teores metálicos totais. Segundo o autor esse comportamento se deve, à maior atividade da platina, comparada ao níquel, para a isomerização do n-hexano. No entanto, se a atividade

fosse resultado simplesmente da soma das propriedades do níquel e da platina, ela deveria percorrer a linha pontilhada como é mostrado na mesma.

Yoshioka [6] destaca um comportamento interessante que ocorre quando cerca de 40% ou mais de átomos de Ni são substituídos por átomos de Pt: a atividade desses catalisadores passa por um máximo e começa a decrescer lentamente. Esse resultado já tinha sido observado anteriormente por Simões [19] e Jordão [1], e 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 Ni/HUSY ou Pt/HUSY. Então, os catalisadores bimetálicos apresentam uma maior dispersão para a função metálica, tendo assim uma maior atividade na isomerização do n-hexano. Além disso, o autor diz que os sistemas bimetálicos poderiam apresentar também propriedades químicas diferentes dos sistemas monometálicos. O autor também cita que Jordão [1] com o auxílio de caracterização de microscopia eletrônica de transmissão (MET), levantou a hipótese de que as partículas de platina estariam recobrando as de níquel como uma “casca de ovo” ou havendo a formação de uma solução sólida dos metais. Estas hipóteses mostrariam que há uma interação entre as duas espécies metálicas e a zeólita. Dessa forma, poderia se pensar que os átomos de platina, ao estarem se acomodando na estrutura do níquel, teriam uma maior energia superficial, os tornando mais ativos nos sistemas bimetálicos.

Com relação a seletividade a isomerização e conversão, Yoshioka [6] obteve resultados similares ao de Jordão [1], ou seja, os catalisadores contendo maior teor de níquel dentro da quantidade de metal total são os menos seletivos à formação dos isômeros do n-hexano e são os que promovem uma menor conversão do reagente. À medida que se aumenta o teor de platina dentro da quantidade de metal total, maior se torna a conversão do reagente e mais a seletividade a isomerização aumenta. Esse resultado é atribuído a um fraco poder hidrogenante do Ni.

A Figura 2.14 mostra a seletividade aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e teores de platina obtidos por Yoshioka [6].

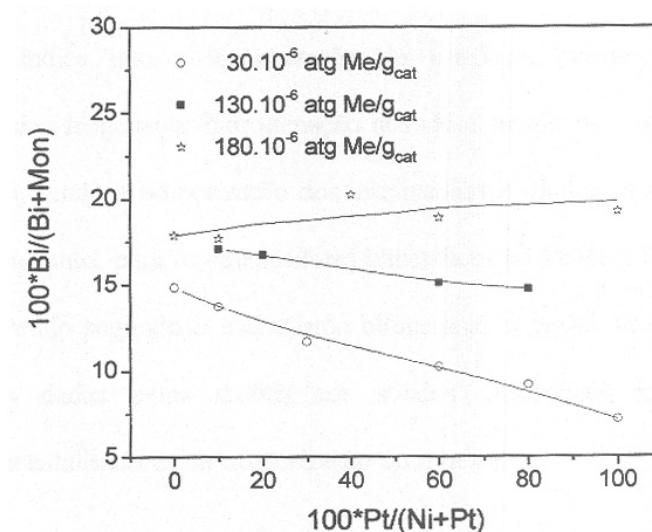


Figura 2.14. Seletividade aos produtos bi-ramificados em função da quantidade de cátions totais e do teor de Pt [6].

O autor observou que os catalisadores monometálicos de Ni são mais seletivos aos isômeros bi-ramificados do que os catalisadores monometálicos de Pt e a seletividade aos isômeros de interesse diminui linearmente, ao adicionar

platina para os catalisadores com $30 \cdot 10^{-6}$ atg de Me/g_{cat} . E que essa influência da platina diminuía ao se aumentar o teor total de metal no catalisador. Para o catalisador com $180 \cdot 10^{-6}$ atg de Me/g_{cat} , o catalisador monometálico de platina é mais seletivo aos isômeros bi-ramificados quando comparado com o catalisador monometálico de níquel e a seletividade aos isômeros de interesse aumenta linearmente com o aumento do teor de platina. Outra observação do autor é a de que a seletividade aos isômeros bi-ramificados é acentuada quando se aumenta o teor metálico de 30 para $180 \cdot 10^{-6}$ atg de Me/g_{cat} , obtendo-se, ao mesmo tempo, catalisadores com maior atividade inicial e seletividade.

A Figura 2.15 mostra os resultados de estabilidade obtidos por Yoshioka [6].

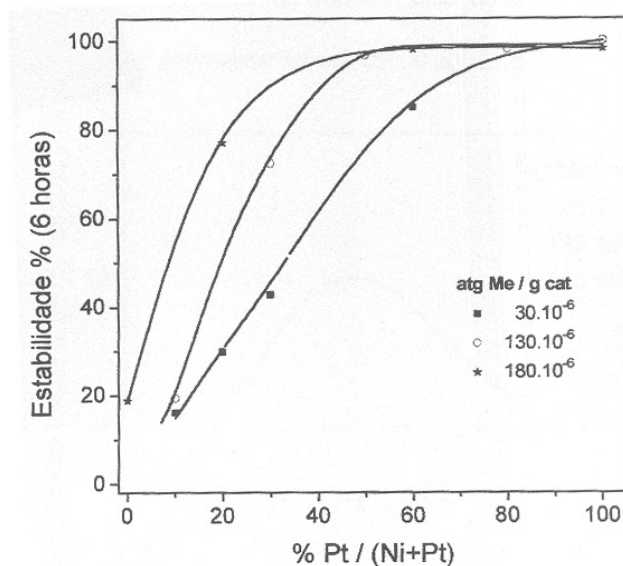


Figura 2.15. Estabilidade dos catalisadores monometálicos e bimetálicos em função da quantidade de cátions totais do teor de Pt [6].

O autor constatou que os catalisadores monometálicos de Ni tendem a desativar completamente, e que a estabilidade, definida como a capacidade de não sofrer desativação, aumenta com o aumento do teor de Pt. Foi observado também que a estabilidade aumenta com o teor total de metal, neste caso, uma boa estabilidade ($E \approx 100\%$) quando o teor de Pt está em torno de 50%.

Na Figura 2.16 são apresentados os resultados de rendimento aos isômeros bi-ramificados em função do teor de platina presente no sólido com catalisadores monometálicos e bimetálicos, a tempo zero de reação, obtidos por Yoshioka [6].

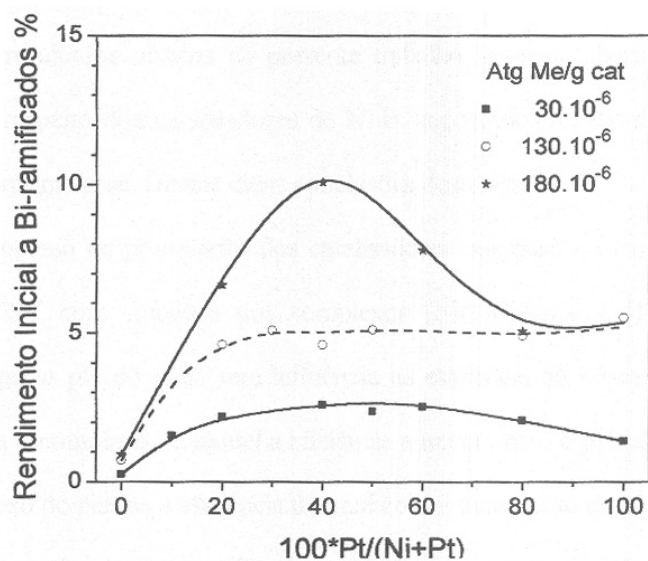


Figura 2.16. Rendimento a bi-ramificados dos catalisadores mono e bimetálicos em função da quantidade de cátions totais do teor de Pt [6].

O autor observou que o rendimento a bi-ramificados depende da carga total de metal e do teor de platina, sendo maior quando contêm ambos os metais

com proporções similares. E que o catalisador com $180 \cdot 10^{-6}$ atg de Me/g_{cat} possuía maior rendimento e que isso se devia a grande quantidade de sítios metálicos disponíveis na zeólita HUSY, de forma que os sítios ácidos passariam a ser os limitantes na atividade, estabilidade e rendimento. Sendo assim, era de se esperar esse aumento no rendimento dos catalisadores, quando se aumenta o teor de metal no sólido.

2.5- Redução a Temperatura Programada (RTP)

A técnica de Redução a Temperatura Programada (RTP) é utilizada para se obter informações sobre os mecanismos de redução das espécies oxidadas e também para o estudo da distribuição das espécies presentes na amostra, bem como para a localização dessas espécies no caso de catalisadores metálicos suportados em zeólitas [1].

A Redução a Temperatura Programada (RTP) apresenta como fundamento a medida do consumo de um agente redutor (por exemplo, hidrogênio). Essa medida é realizada durante um período de aquecimento em condições de temperatura programada em que se reduz uma determinada quantidade de amostra e com o auxílio de um detector de condutividade térmica, pode-se detectar a temperatura de redução das espécies. Maiores detalhes sobre a análise de RTP são apresentados na seção 4.1.

Segundo Tzou e colaboradores [55], são encontrados por RTP picos de redução a 120 °C e 200 °C, em catalisadores Pt/HNaY calcinados,

respectivamente, nas temperaturas de 360 °C e 550 °C. Foi concluído que na temperatura de 360 °C os íons Pt^{2+} se encontravam na grande cavidade da zeólita Y, onde podem ser facilmente reduzidos. Já na amostra calcinada na temperatura maior, aproximadamente 70% dos íons Pt^{2+} migraram para as cavidades sodalitas, dificultando assim a redução desses íons.

Suzuki e colaboradores [56] estudaram catalisadores contendo níquel suportado na zeólita Y, e concluíram através de dados de RTP obtidos que a redutibilidade do níquel varia de acordo com a posição que ele ocupa na estrutura zeolítica. O Ni se reduz mais facilmente na grande cavidade, a seguir na sodalita e por último no prisma hexagonal. No caso das amostras utilizadas, os picos de redução de Ni foram obtidos nas temperaturas de 600 °C e 780 °C, que corresponderiam aos cátions de Ni presentes na sodalita e no prisma hexagonal, respectivamente.

Simões [19] fazendo um estudo de RTP sobre a zeólita Y com razão Si/Al igual a 11, observou que para catalisadores monometálicos de Pt com teor de Pt igual a 1% (em peso) foram obtidos dois picos de redução: 280 e 410 °C, e para catalisadores monometálicos de Ni com vários teores de Ni (em peso) a temperatura de redução do Ni^{2+} diminuía com o aumento do teor desse metal, que variou de 790 °C (1%Ni) a 650 °C (3,5%Ni).

Jordão [1] também observou a formação de dois picos de redução para os catalisadores monometálicos de Pt e que houve uma diminuição das temperaturas de redução correspondentes aos cátions Pt^{2+} que se encontram localizados na

cavidade sodalita com o aumento do teor de Pt, indicando que os mesmos podem estar ocupando posições em sítios que possuam menor interação com a rede zeolítica nessa cavidade, ocasionando assim uma diminuição nas temperaturas de redução deste cátion. A autora atribuiu o pico correspondente à menor temperatura à redução dos íons Pt^{2+} localizados na grande cavidade, e o segundo pico à redução dos íons localizados na cavidade sodalita. A Tabela 2.4 mostra a notação adotada para a localização dos íons Pt^{2+} .

Tabela 2.4. Notação para a localização dos íons Pt^{2+} [1].

Metal	Localização	Notação	Temperatura
Pt	Supercavidade α	A	< 300
	Cavidade Sodalita (β)	B	Entre 300 – 500
	Prisma Hexagonal (γ)	C	> 500

Jordão [1] aumentou o teor de Pt para 2 e 3% (em peso) sob as mesmas condições realizadas no trabalho de Simões [19], e obteve os perfis de RTP, que são mostrados na Figura 2.17.

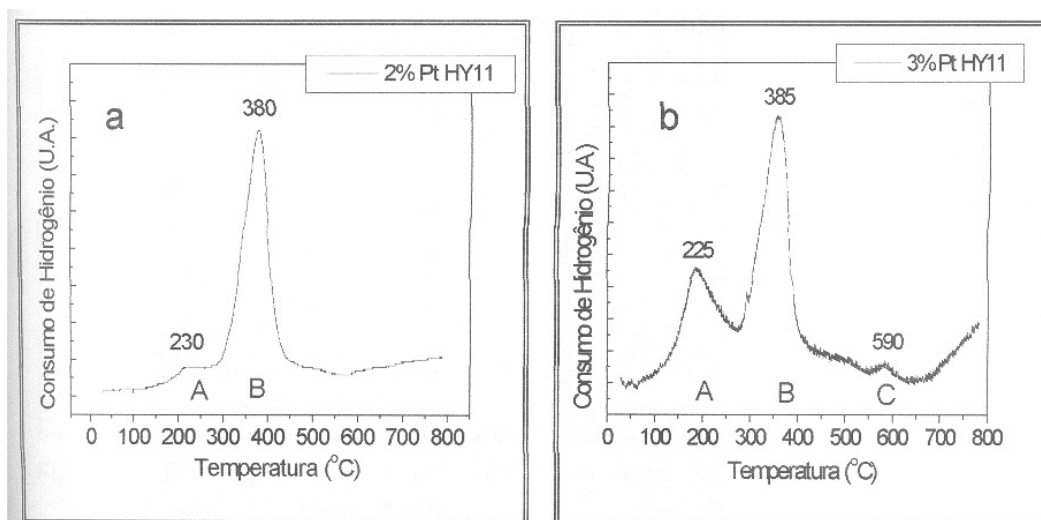


Figura 2.17. Perfis de RTP de catalisadores monometálicos de Pt, para teores de platina de 2% (a) e 3% (b) em peso [1].

A autora observou com o auxílio dos perfis de RTP obtidos que novamente existe uma diminuição da temperatura de redução com o aumento do teor de Pt. Observa-se também na Figura 2.17b o aparecimento de outro pico de redução a uma temperatura maior, que foi atribuído à redução de Pt^{2+} localizados nos prismas hexagonais.

Jordão [1] realizou testes de RTP com a amostra 2%Pt HY11, utilizando uma massa de 80 mg, com duas taxas de aquecimento: 10 e 30 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. A autora observou que mesmo triplicando a taxa de aquecimento não houve modificação do perfil de RTP e nem das temperaturas de redução. Este é um indicativo de que durante o processo de RTP, a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$, não está ocorrendo migração dos cátions do metal para dentro da zeólita.

Jordão [1] também observou a formação de um pico de redução bem definido para os catalisadores monometálicos de Ni e que há uma diminuição das temperaturas de redução correspondentes aos cátions Ni^{2+} que se encontram localizados na cavidade sodalita com o aumento do teor de Ni. Esse comportamento pode ser observado na Figura 2.18.

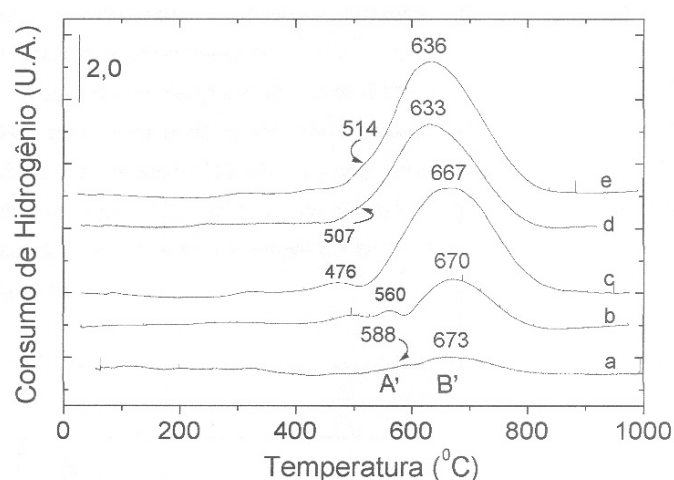


Figura 2.18. Perfis de RTP de catalisadores monometálicos de Ni/Y com razão Si/Al = 30, para teores de níquel de 1% Ni (a), 2% Ni (b), 3% Ni (c), 3,5% Ni (d) e 4% Ni (e) em peso [1].

A Tabela 2.5 mostra a notação adotada para a localização dos íons Ni^{2+} .

Tabela 2.5. Notação para a localização dos íons Ni^{2+} [1].

Metal	Localização	Notação	Temperatura
Ni	Supercavidade α	A'	< 600
	Cavidade Sodalita (β)	B'	Entre 600 – 700
	Prisma Hexagonal (γ)	C'	> 700

A Figura 2.19 apresenta perfis de RTP obtidos para os catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportadas na zeólita HY30:

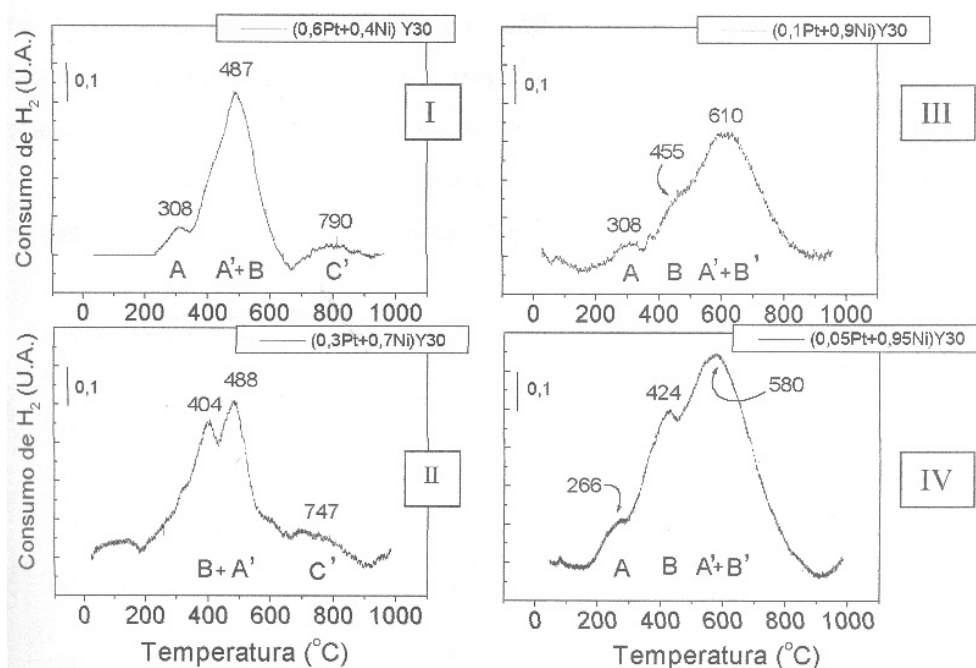


Figura 2.19. Perfis RTP de catalisadores bimetálicos Pt-Ni/Y com razão Si/Al=30, para as proporções de: Pt-Ni de 0,6Pt+0,4Ni (I), 0,3Pt+0,7Ni (II), 0,1Pt+0,9Ni (III) e 0,05Pt+0,95Ni (IV) [1].

Nos catalisadores bimetálicos Pt-Ni, Jordão [1] observou que para a amostra com maior teor de Pt na mistura (Figura 2.19I), existe a formação de três picos, sendo que o pico na temperatura de 790 °C não havia aparecido nos perfis de RTP nas amostras monometálicas. A autora atribuiu, para essa amostra, os dois primeiros picos à redução da Pt nas cavidades α (supercavidade) e β (cavidade sodalita), e o pico a alta temperatura à redução do Ni nos prismas hexagonais. A autora observou claramente que com pequenas quantidades de platina no catalisador contendo níquel, a redução deste metal menos redutível é facilitada,

pois grande parte está se reduzindo a temperaturas inferiores a 610 °C (Figuras 2.19I e 2.19II) e esse comportamento se estendeu, à maioria dos casos estudados por ela.

Posteriormente, Yoshioka [6] também com catalisadores monometálicos de Ni e Pt e catalisadores bimetálicos Pt-Ni realizando caracterização por RTP, os resultados encontrados foram similares aos encontrados por Simões [19] e Jordão [1]. Os resultados obtidos de perfis de RTP para os catalisadores monometálicos estudados são observados na Figura 2.20 e 2.21.

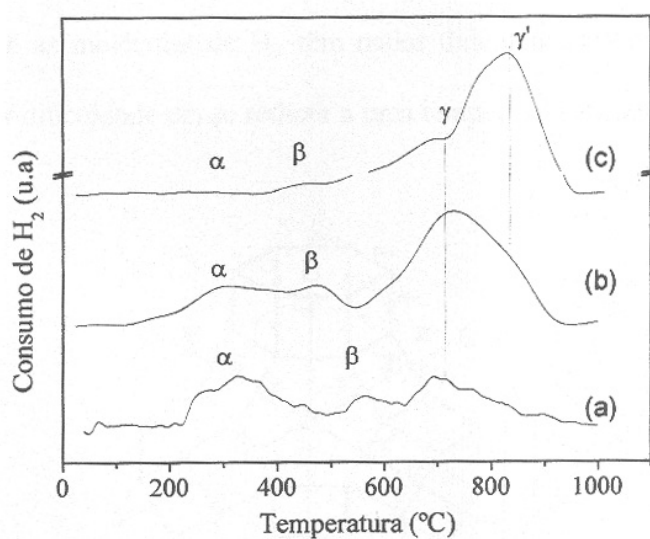


Figura 2.20. Perfis RTP de catalisadores monometálicos Ni/HUSY com razão Si/Al = 11, para teores molares de níquel no sólido de: a) 30; b) 130; c) 180.10⁻⁶ atg de Me.g⁻¹ cat; [6].

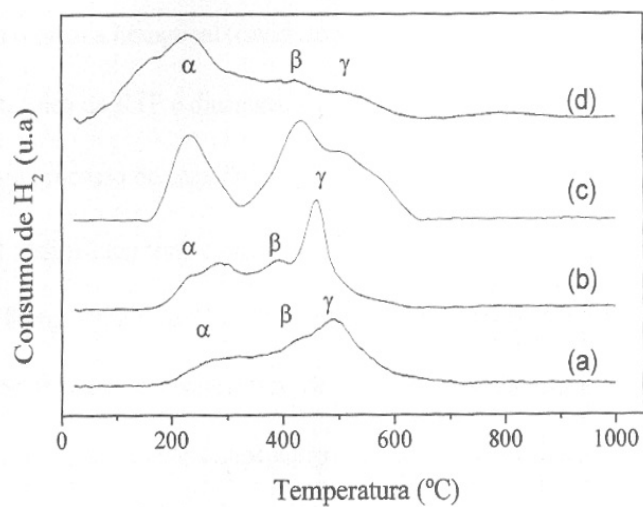


Figura 2.21. Perfis de RTP de catalisadores monometálicos de Pt/HUSY com razão Si/Al = 11, para teores molares de platina no sólido de: a) 41; b) 51; c) 130; d) $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$; [6].

Os resultados obtidos de perfis de RTP para os catalisadores bimetálicos Pt-Ni estudados com $130 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ e $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ são observados, respectivamente, nas Figuras 2.22 e 2.23.

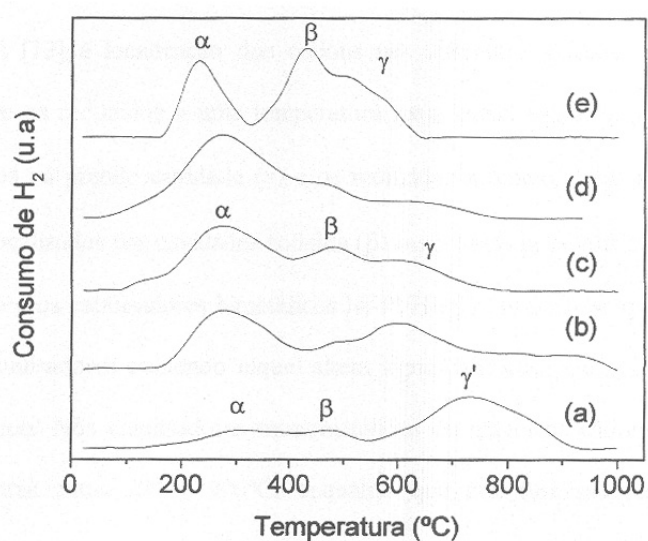


Figura 2.22. Perfis de RTP de catalisadores mono e bimetálicos Pt-Ni/HUSY com razão Si/Al = 11, com teor total de metal no sólido de $130 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$,

contendo diferentes proporções Pt-Ni: a) 0Pt 100Ni; b) 20Pt 80Ni; c) 40Pt 60Ni; d) 60Pt 40Ni; e) 100Pt 0Ni; [6].

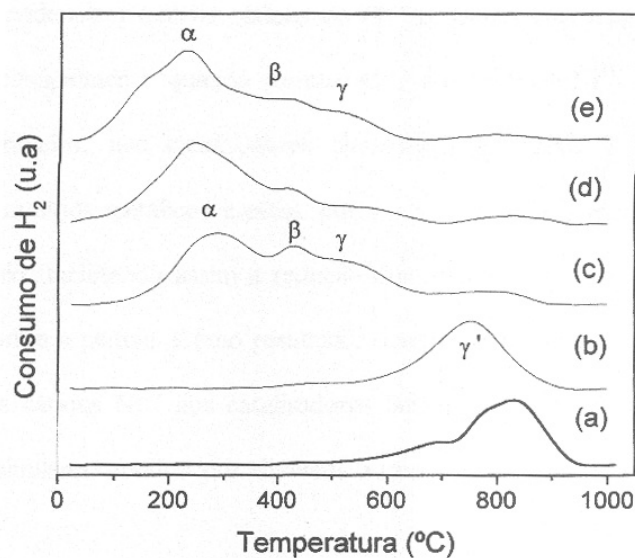


Figura 2.23. Perfis de RTP de catalisadores mono e bimetálicos Pt-Ni/HUSY com razão Si/Al = 11, com teor total de metal no sólido de $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$, contendo diferentes proporções Pt-Ni: a) 0Pt 100Ni; b) 10Pt 90Ni; c) 40Pt 60Ni; d) 60Pt 40Ni; e) 100Pt 0Ni; [6].

2.6- Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET e EDX)

A técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) é utilizada para se obter informações sobre o interior de um determinado material além de permitir a identificação de uma micro-estrutura utilizando a técnica de difração de Raios X ou a imagem obtida em alta resolução.

O microscópio eletrônico de transmissão é composto por um sistema de iluminação e um sistema de formação e projeção da imagem. Esse microscópio consegue atingir um alto poder de resolução com valores na faixa de 0,2 nm. O

seu princípio de funcionamento está relacionado com o fato dos elétrons atravessarem a amostra [1].

Outra vantagem da análise de MET é a utilização da técnica de microanálise (EDX) que permite a identificação química de pequenas partículas visualizadas pelo microscópio através de emissões de raios X característicos específicos para cada elemento.

A técnica de MET é muito importante para catalisadores para a obtenção de informação sobre dispersão, distribuição de tamanho de partícula e interação entre dois metais.

Jordão [1] utilizou a técnica de MET em alta resolução e de microanálise EDX para a caracterização de catalisadores monometálicos (Pt e Ni) e catalisadores bimetálicos (Pt-Ni) suportados na zeólita HY11.

Para os catalisadores monometálicos, Jordão [1] realizou micrografias, da amostra contendo 2% de Pt na qual se observou partículas em torno de 20 Å e da amostra 2% de Ni na qual observou partículas em torno de 100 Å. Através de uma análise de EDX dessas regiões a autora confirmou a presença de Pt e Ni na composição dos catalisadores. As Figuras 2.24 e 2.25 mostram essas micrografias.

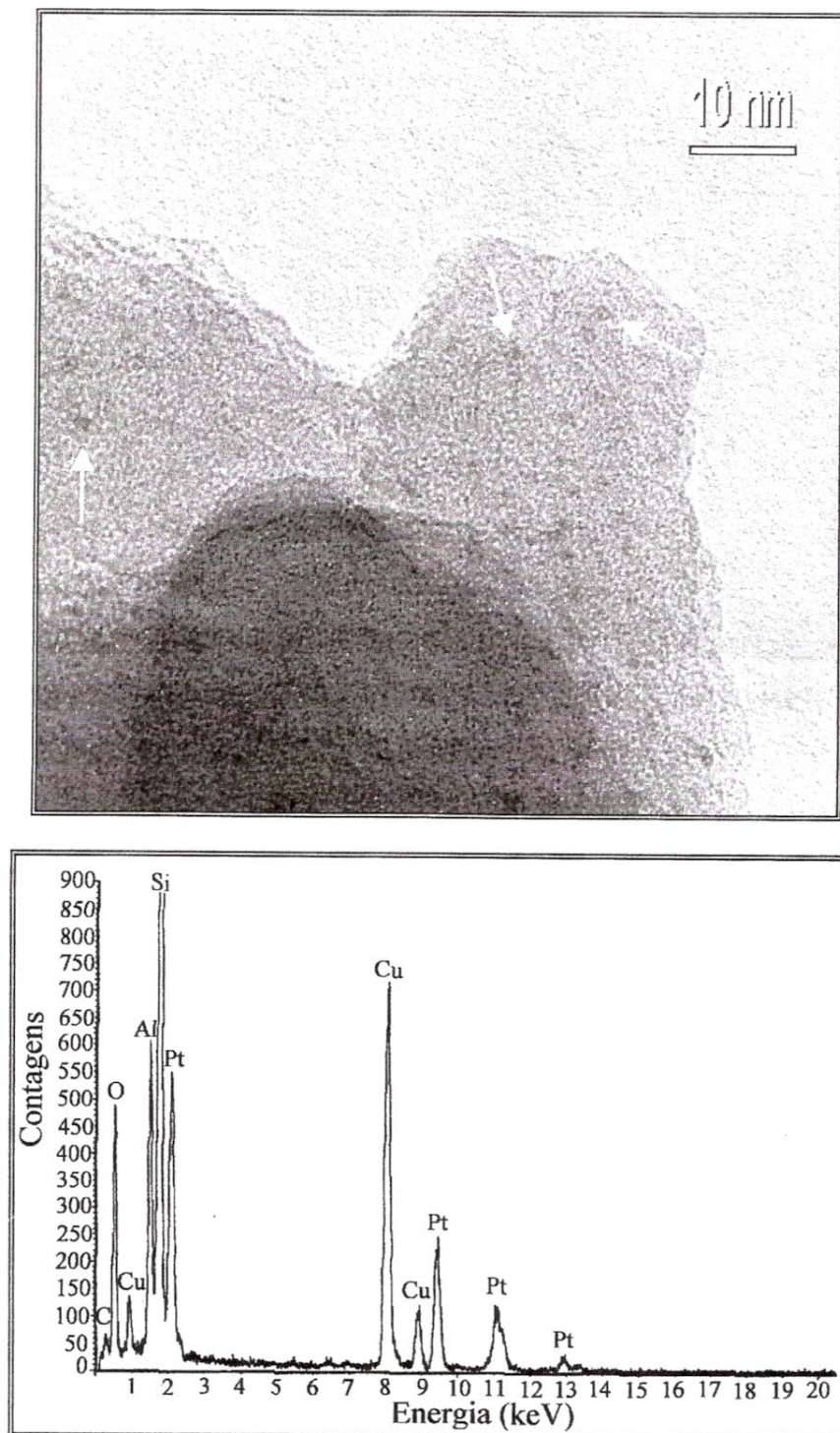


Figura 2.24. Micrografia e análise por EDX da amostra 2% Pt HY11 [1].

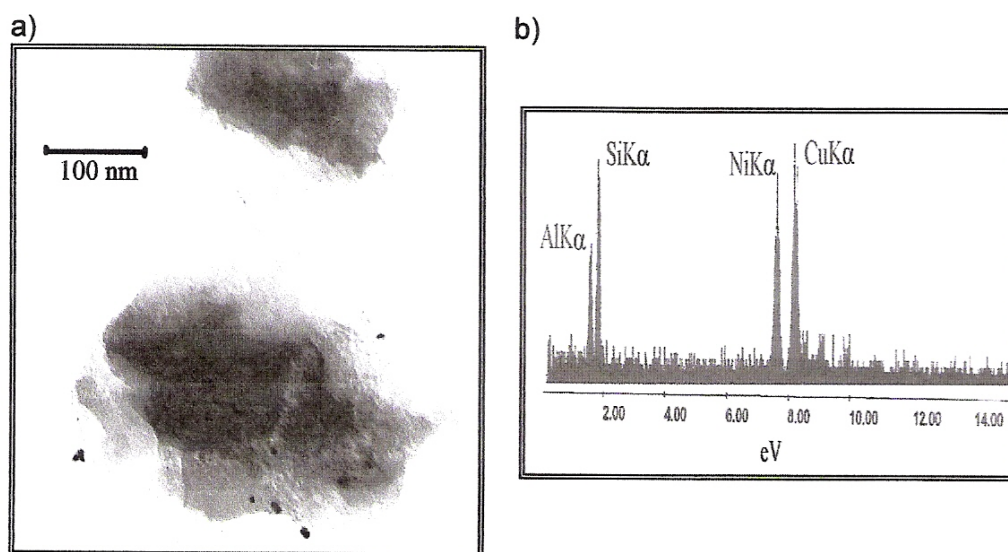


Figura 2.25. Micrografia e análise por EDX da amostra 2% Ni HY11 [1].

Para os catalisadores bimetálicos, Jordão [1] realizou micrografia da amostra contendo 1,8Pt+1,2Ni. A autora observou uma maior quantidade de partículas quando comparado à amostra contendo somente Ni, indicando que na amostra monometálica de Ni, apenas parte dos cátions Ni²⁺ deve estar reduzida, e que na presença da platina sua redução é facilitada. Nessa micrografia, a autora observou partículas com diâmetros variando entre 18-109 Å, como mostrado na Figura 2.26.

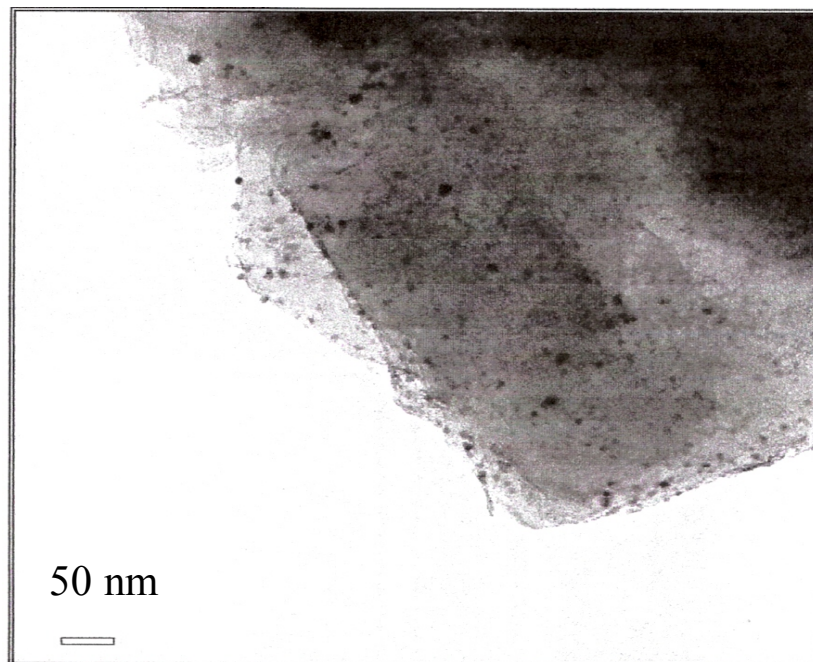


Figura 2.26. Micrografia da amostra (1,8Pt+1,2Ni) HY11 [1].

Através da análise pontual de EDX de várias partículas a autora observou que as partículas de menor tamanho (39 Å) são formadas pela mistura dos dois metais e que as partículas de maior tamanho (92 Å) são formadas apenas por um metal. Essa micrografia e microanálise EDX são mostradas na Figura 2.27.

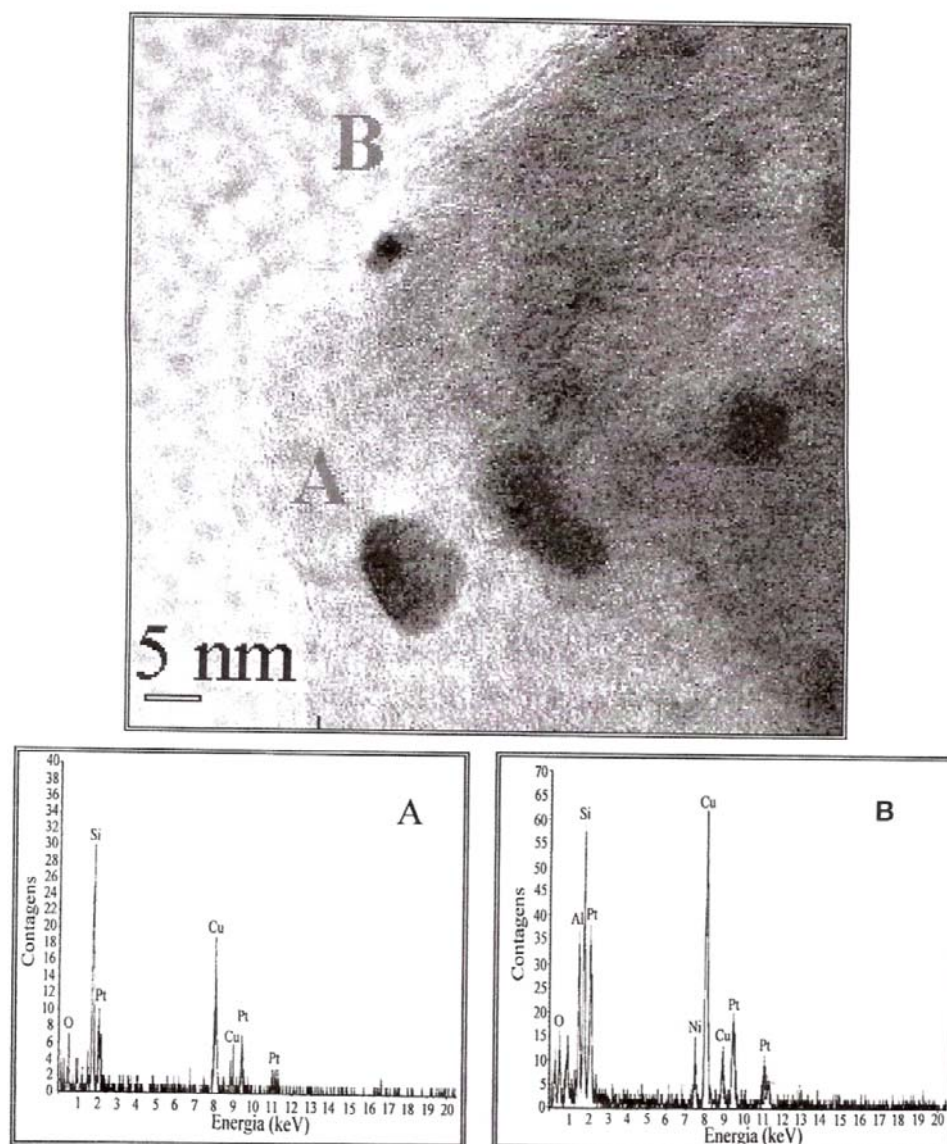


Figura 2.27. Micrografia da amostra (1,8Pt+1,2Ni) HY11 e análise por EDX das partículas A e B [1].

2.7- Efeitos da Acidez em Zeólitas

Hidalgo e colaboradores [57] estudaram medidas de acidez de várias zeólitas através da caracterização por dessorção de amônia a temperatura

programada (DTP). O espectro de DTP pode dar informações da quantidade de sítios ácidos e também da distribuição desses sítios.

Os autores concluíram nesse trabalho que as zeólitas estudadas, são relacionadas da seguinte forma comparando a força ácida, $\text{HMor} > \text{HZSM-5} > \text{HY}$.

Zhang e Smirniotis [58] estudaram o efeito da estrutura e da acidez zeolítica na seletividade de produtos para a isomerização e craqueamento do n-octano sobre vários tipos de zeólitas: ZSM-5, β , mordenita USY e zeólita L, contendo várias razões Si/Al e contendo 0,5 % p/p de Pt.

As caracterizações desses catalisadores foram feitos por DTP de amônia acoplado a FT-IR. Sendo a força ácida comparada com base na temperatura média de dessorção de acordo com a seguinte fórmula empírica (Equação 8):

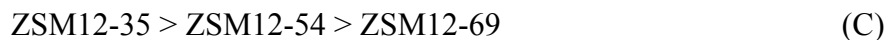
$$T_B = \frac{T_3 \times A_3 + T_4 \times A_4 + T_5 \times A_5}{A_3 + A_4 + A_5} \quad (8)$$

onde A_i e T_i são área e temperatura máxima de cada pico.

Usando esse critério a classificação dos catalisadores possuindo a mesma estrutura de acordo com a “força ácida” foi a seguinte:

$$\text{USY-2,6} > \text{USY-28} > \text{USY5,8} \quad (\text{A})$$

$$\beta\text{-132} > \beta\text{-85} > \beta\text{-15} \quad (\text{B})$$



Nesses códigos o número indica a razão Si/Al global, incluindo o alumínio extra-estrutural, o que a nosso ver é um erro pois o Al extra-estrutural não dá origem aos sítios ácidos de Brønsted.

Por esses motivos (fórmula empírica e razão Si/Al global), os resultados desses autores são bastante questionáveis, ao encontrar que a “força ácida” diminui ao aumentar o teor de Al (caso da β , resultado B) ou não tem relação com esse teor (caso da Y, resultado A).

A Figura 2.28 apresenta um gráfico de seletividade a isômeros versus a conversão de n-octano obtidos pelos autores.

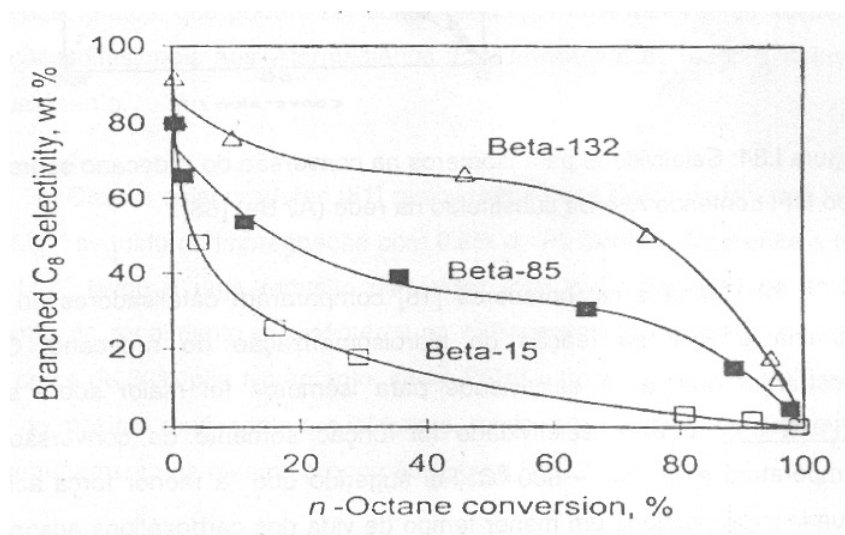


Figura 2.28. Seletividade a isômeros em função da conversão de n-octano para a zeólita β com diferente razão Si/Al [58].

Os autores propõem que o aumento da força ácida da zeólita acarreta no aumento da seletividade e no grau de ramificação dos isômeros.

Höchtl e colaboradores [59] estudaram as peneiras moleculares SAPO (5 e 11) e CoAPO (5 e 11) e suas atividades na isomerização do n-heptano. Nas condições de pressão total de 3 bar, pressão do n-heptano de 25 mbar, velocidade espacial entre 2 e 20 h⁻¹. A caracterização das amostras foi feita por dessorção a temperatura programada (DTP) de amônia e piridina e pelo espectro de infravermelho com transformada de Fourier da região OH com e sem adsorção de benzeno.

Os autores observaram que a distribuição de produtos sobre Pd/SAPO-11 e Pd/CoAPO-11 é similar, que isômeros bi-ramificados foram formados sobre Pd/SAPO-5 Pd/CoAPO-5, o que foi associado ao maior diâmetro dos poros dessas peneiras e também concluíram que Pd/CoAPO-5 apresenta uma maior seletividade para bi-ramificados do que Pd/SAPO-5, o que foi relacionado a sua maior força ácida.

Em outro trabalho, Höchtl e colaboradores [60] trabalharam na isomerização de n-heptano sobre catalisadores Pd/SAPO, visando estudar a influência da concentração de sítios metálicos e ácidos na atividade e seletividade. Os autores prepararam uma série de catalisadores de paládio impregnado na zeólita SAPO-11 (com diferentes concentrações de sítios ácidos, mas com a mesma força ácida) e na zeólita SAPO-5 com uma força ácida menor.

Na Figura 2.29, os autores mostram a atividade e seletividade como função da concentração de sítios ácidos de Brönsted em Pd/SAPO-11 do n-heptano e 2,3-dimetilpentano. Tanto a atividade como a seletividade à isomerização cresce com o crescimento do número de sítios ácidos.

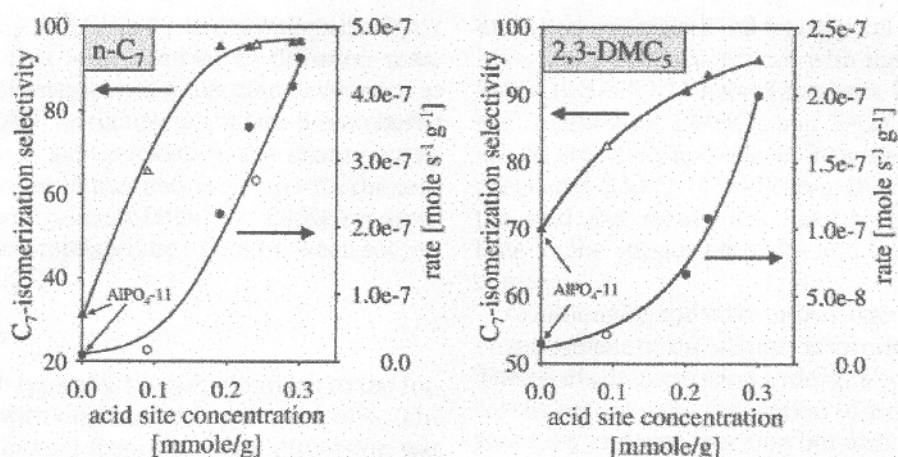


Figura 2.29. Atividade e seletividade de catalisadores de Pd impregnados em SAPO-11, na reação de n-heptano, em função da concentração de sítios ácidos de Brönsted [60].

Os autores concluíram que a atividade na conversão do n-heptano cresce até que uma razão de Pd/sítio ácido 0,02-0,03 seja alcançada. Um crescimento da concentração de sítios ácidos resulta em um aumento da atividade e da seletividade à isomerização, mostrando que as conversões sobre as diferentes amostras Pd/SAPO-11 devem essencialmente ser governadas pela acidez.

Höchtel e colaboradores [61] trabalharam novamente com catalisadores Pd/SAPO, concluindo neste trabalho que:

- Os catalisadores de Pd suportados em SAPO-11 são altamente seletivos para a isomerização de alcanos. A atividade dos catalisadores depende fortemente da acidez das peneiras moleculares;
- A força ácida do grupo SiAl–OH não muda com a concentração de sítios ácidos;
- Catalisadores híbridos SAPO-11–Pd/SiO₂ apresentam quase a mesma atividade e seletividade que os materiais SAPO-11 impregnados;

Após a revisão bibliográfica apresentamos agora um detalhamento da preparação e manuseio dos catalisadores na seção Materiais e Métodos.

CAPÍTULO III

3- Materiais e Métodos

3.1- Preparação dos Catalisadores

3.1.1- Teores Metálicos

Com o intuito de verificar a influência da Pt na redução e nas propriedades de catalisadores bimetálicos suportados em zeólita HY, preparou-se quatro séries de catalisadores com cargas de metal total diferentes: 130, 180, 230 e $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

Para efeito comparativo a escolha das cargas de metal total usadas neste trabalho foi feita com base no trabalho de Yoshioka [6], que na escolha dos teores metálicos tomou como ponto de partida a máxima atividade obtida por Jordão [1] do catalisador monometálico de Pt (0,6 %m). A Tabela 3.1 apresenta os catalisadores monometálicos preparados neste trabalho.

Tabela 3.1. Teores metálicos e mássicos dos catalisadores monometálicos preparados.

Átomo	Atg Me/gcat	% massa
Pt	130	2,5
	180	3,5
	230	4,5
	280	5,5
Ni	130	0,8
	180	1,1
	230	1,4
	280	1,6

3.1.2- Síntese do Complexo de Níquel

A partir da literatura, concluiu-se que os sais contendo grupos complexos amina são os melhores precursores para se obter uma melhor dispersão de metais de transição na zeólita [62]. Por esse motivo, foram utilizados como fonte de Ni e Pt, 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 fabricado pela Aldrich, e o complexo de níquel, foi preparado segundo a metodologia sugerida por Brauer [63]. A metodologia de preparação foi a mesma descrita por Jordão [1].

3.1.3- Troca Iônica da Zeólita Protônica para a Obtenção da NH_4USY

Neste trabalho a zeólita de partida utilizada foi a zeólita Y ultraestabilizada, fornecida pelo CENPES/Petrobras, com razão Si/Al de rede igual a 4,56.

Como essa zeólita encontrava-se na forma protônica (HUSY), fez-se necessário antes de se realizar a dispersão dos íons Ni^{2+} e Pt^{2+} sobre ela, uma modificação da zeólita para a sua forma amoniacal (NH_4USY). O objetivo dessa modificação é aumentar a eficiência do processo de troca iônica com os metais, uma vez que Simões [19] comprovou que uma troca direta com a zeólita protônica liberaria íons H^+ em solução o que acarretaria na diminuição do pH do meio durante o processo de troca iônica, esse aumento da acidez do meio de troca diminuiria a eficiência do processo de dispersão de metais (Ni^{2+} e Pt^{2+}) na zeólita.

Nessa etapa a zeólita protônica foi submetida à troca iônica com uma solução de 1 mol.L^{-1} de NH_4Cl . Adicionou-se certo volume dessa solução à zeólita tal que se tivesse 14 mL de solução para cada grama de zeólita. Em seguida agitou-se essa suspensão por 70 horas, após esse tempo total de agitação o sólido foi filtrado, lavado com água desionizada e seco em estufa a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ em 2 horas.

O processo de lavagem do sólido com água desionizada durante a filtração foi realizado com cuidado, para garantir a total remoção dos íons Cl^- da zeólita. Para comprovar essa remoção, retirou-se uma alíquota do filtrado, que era acidificada com 2 gotas de uma solução 6 mol.L^{-1} de HNO_3 , e então gotejou-se uma solução de AgNO_3 . Caso o filtrado se tornasse turvo, isso indicaria a presença de íons Cl^- , a zeólita seria lavada novamente até que a turbidez do filtrado não mais ocorresse. Em geral foram necessários cerca de 2 litros de água desionizada para atingir esta condição (levando essa lavagem cerca de 2 horas).

3.1.4- 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, detalhado teoricamente no item 2.2.2. Foram usadas na troca iônica competitiva as razões molares sugeridas no procedimento desenvolvido por Simões [19], $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+} = 20$ e $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+} = 10$.

Inicialmente, foram preparadas soluções estoques de níquel e platina, $0,05\text{mol.L}^{-1}$ e $0,01\text{mol.L}^{-1}$, com valores de pH em torno de 8,5 e 5,5, respectivamente.

Na preparação dos catalisadores monometálicos, calculava-se o volume de solução estoque necessário para uma dada quantidade de zeólita (geralmente 3 gramas) e o volume água para que a concentração dos cátions fosse de $0,005\text{mol.L}^{-1}$. A zeólita era então suspensa e agitada nesse volume de água e a solução estoque do metal era adicionada, gota a gota, a uma velocidade de $0,2\text{mL.min}^{-1}$ e temperatura ambiente. Ao final da adição da solução estoque, a suspensão era agitada por 70 horas. Posteriormente, a suspensão era filtrada e a zeólita era lavada com água desionizada e seca em estufa a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas.

Na preparação dos catalisadores bimetálicos Pt-Ni, as soluções dos complexos metálicos foram misturadas na proporção necessária para a formação de cada teor metálico. Essa mistura das soluções estoques eram então adicionada, a uma velocidade de $0,2\text{mL.min}^{-1}$ e temperatura ambiente. Ao final da adição dessa mistura, a suspensão era agitada por 70 horas (Resultados recentes neste

laboratório mostram que bastam alguns minutos para a troca iônica alcançar o equilíbrio, o que resultaria em uma agitação de apenas 1 hora [64]). Posteriormente, a suspensão era filtrada e posteriormente a zeólita era lavada com água desionizada e seca em estufa a 110 °C por 2 horas.

3.1.5- Processo de Calcinação

O próximo passo da preparação dos catalisadores é o processo de calcinação, que visa decompor os complexos e os cátions NH_4^+ presentes na zeólita amoniacal (NH_4USY). Esse processo acarreta na formação de sítios ácidos de Brønsted e na transformação da zeólita da sua forma amoniacal para a sua forma protônica (HUSY).

O processo de calcinação é realizado em duas etapas:

- Na Etapa I, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente, a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, sob fluxo de nitrogênio de $100\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, até a temperatura de $200\text{ }^\circ\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Essa etapa consiste na eliminação da água fisissorvida nos canais das zeólitas.
- Na Etapa II, o gás nitrogênio foi trocado por ar comprimido, mantendo-se a fluxo de ar em $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, então as amostras foram aquecidas de $200\text{ }^\circ\text{C}$ até $500\text{ }^\circ\text{C}$, a uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, permanecendo nesta temperatura por 2 horas para que o processo de calcinação fosse concluído.

O desenho esquemático do processo de calcinação é representado na Figura 3.1.

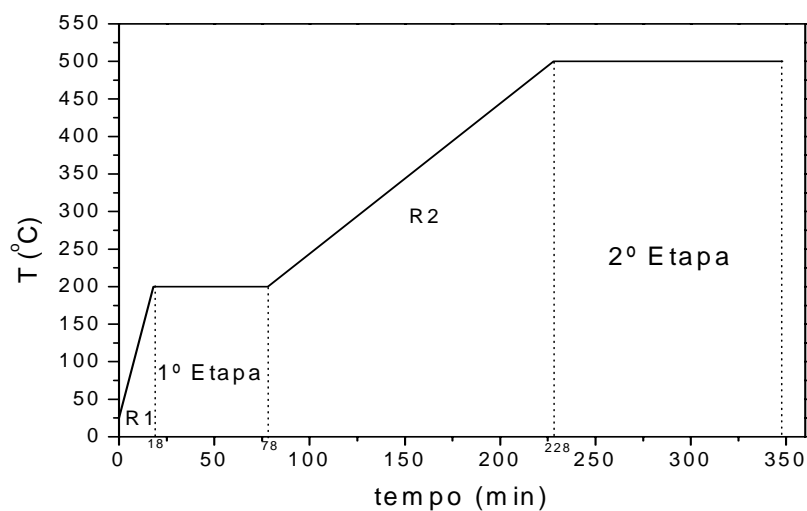


Figura 3.1. Desenho Esquemático da Calcinação.

3.1.6- Processo de Redução

O processo de redução foi realizado “in situ” no reator utilizado para o ensaio catalítico. Colocou-se a amostra previamente calcinada no reator, onde foi realizado o processo de secagem da amostra em uma atmosfera de nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 1 hora. Imediatamente após a secagem iniciou-se a redução em atmosfera de hidrogênio (99,997%), a uma taxa de aquecimento de $2\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até $500\text{ }^{\circ}\text{C}$, permanecendo nesta temperatura por 6 horas.

3.2- Condições Utilizadas para a Caracterização das Amostras

3.2.1- Condições para Redução a Temperatura Programada

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

Para as análises de RTP, foram utilizadas 150 mg de amostra que foram colocadas em um reator tubular de quartzo em forma de U (Figura 3.2), com o leito de sustentação previamente preparado.

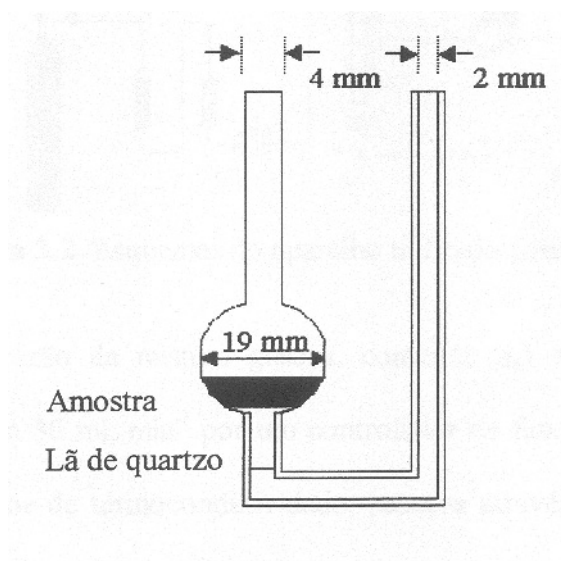


Figura 3.2. Esquema do reator de quartzo empregado para os ensaios de RTP-H₂ [6].

Esse reator de quartzo foi então acoplado na instalação utilizada nas medidas de RTP.

Anteriormente ao processo de redução essa amostra passou por um pré-tratamento sob fluxo de nitrogênio de $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, aquecendo-se a amostra até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, por 1 hora. A finalidade desse pré-tratamento é a de remover toda a água adsorvida nos canais da zeólita.

Após o pré-tratamento, esperava-se o forno resfriar até a temperatura ambiente e o gás nitrogênio puro era trocado por uma mistura gasosa contendo 5,1% (v/v) de nitrogênio em hidrogênio e só então se estabilizava o detector de condutividade térmica. Quando a amostra entrava em equilíbrio se alcançava a estabilidade no detector e iniciava-se a análise.

Para a análise, o fluxo da mistura gasosa era regulado em $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, iniciando-se o aquecimento da amostra, da temperatura ambiente até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e mantendo-se nessa temperatura por 1 minuto. Os resultados de consumo de hidrogênio durante o aquecimento eram coletados no computador instantaneamente.

3.2.2- Condições para Microscopia Eletrônica de Transmissão

Foi realizado o método de MET somente para o catalisador contendo 50%Pt-50%Ni com carga metálica de $230\cdot 10^{-6} \text{ atg de Me}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. A análise foi gentilmente realizada na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RJ) no Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL, modelo 2010.

Na etapa de preparação da amostra, o catalisador foi previamente reduzido e repassado para um frasco de Eppendorf em atmosfera redutora

contendo n-heptano. Esse procedimento foi realizado visando evitar a oxidação do catalisador durante o transporte do mesmo.

3.2.3- Condições para a Avaliação Catalítica

A avaliação catalítica das amostras foi realizada com o intuito de determinar a atividade, seletividade, estabilidade e rendimento dos catalisadores monometálicos (Ni/HUSY e Pt/HUSY) e bimetálicos (Pt-Ni/HUSY).

Esses ensaios catalíticos foram realizados na isomerização de n-hexano em reator de vidro borossilicato de leito fixo por um período de reação de 6 horas, a temperatura de 250 °C e 1 atm. A alimentação de hidrogênio e n-hexano (fase líquida) no reator foram de 55 mL.min e 2 mL.h⁻¹, respectivamente, mantendo assim uma razão molar de alimentação de 9:1 (hidrogênio:n-hexano). A quantidade de amostra utilizada em cada ensaio foi de 100 mg.

As amostras foram reduzidas “*in situ*” antes do início dos ensaios catalíticos. Para isso, as amostras passaram por um pré-tratamento que consistia em aquecê-las no próprio reator da temperatura ambiente até 200 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, por 1 hora, sob fluxo de nitrogênio de 35 mL.min⁻¹, com o objetivo de eliminar toda a água físsisorvida nos canais da zeólita. Após essa etapa, o gás nitrogênio era substituído por hidrogênio com fluxo de 55 mL.min⁻¹ e as amostras eram aquecidas de 200 °C até 500 °C, com uma taxa de aquecimento de 2 °C.min⁻¹, permanecendo em 500 °C por 6 horas para que os íons metálicos fossem parcialmente reduzidos.

Somente após esse processo de redução é que se iniciaria a reação. A reação foi realizada na temperatura de 250 °C. Com o auxílio de uma bomba de infusão, n-hexano na fase líquida era injetado por meio de uma agulha acoplada ao topo do reator; após a primeira gota de reagente pingar no interior do reator, esperava-se 2 min para se fazer uma amostragem do efluente gasoso, para análise cromatográfica. Esse tempo de espera era necessário para que o sistema entrasse em regime permanente.

Após a injeção do efluente gasoso no cromatógrafo, a alimentação do n-hexano era interrompida por um tempo de 20 minutos para a completa análise cromatográfica dos produtos da reação. Repetia-se esse procedimento por mais 3 vezes, o que tornou possível fazer 4 análises cromatográficas nos primeiros 12 minutos de reação, o que gerava um perfil inicial da curva de atividade em função do tempo para melhor acompanhar a desativação nos minutos iniciais da reação.

Após os primeiros 12 minutos de reação, a alimentação de n-hexano não era mais interrompida, permitindo-se que a reação ocorresse simultaneamente às análises dos produtos da mesma, esse procedimento foi realizado até que se completasse 6 horas de reação.

Um esquema da linha utilizada na realização dos ensaios catalíticos é mostrado na Figura 3.3.

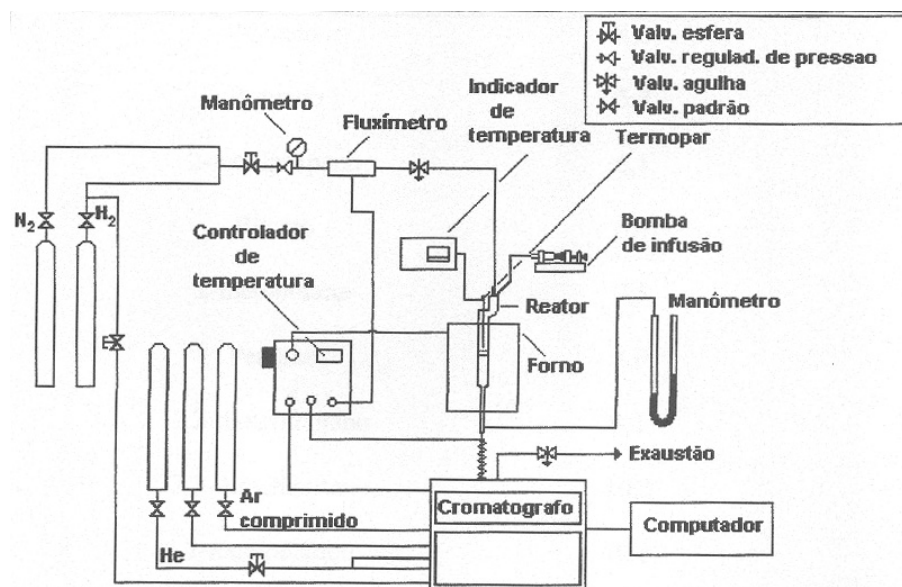


Figura 3.3. Desenho esquemático do sistema catalítico usado na isomerização de n-hexano [6].

Os produtos resultantes da reação foram analisados em um cromatógrafo para avaliação de efluentes gasosos do tipo VARIAN modelo STAR 3400 com detector de ionização de chama (FID). As condições utilizadas no cromatógrafo e as especificações das colunas cromatográficas são apresentadas a seguir:

Condições utilizadas no cromatógrafo

Temperatura do Injetor:	200 °C
Temperatura do Detector (FID):	210 °C
Temperatura da Coluna:	45 °C
Pressão da Coluna:	14 psi

Gás de Arraste:	Hélio
Vazão de Split:	30 mL.min ⁻¹
<u>Vazões dos gases de alimentação do FID</u>	
Hidrogênio:	30 mL.min ⁻¹
Hélio:	30 mL.min ⁻¹
Gás Comprimido:	300 mL.min ⁻¹

Especificações da coluna cromatográfica (CPSil CB5)

Fase Ativa:	Dimetilpolisiloxano
Comprimento:	50 m
Diâmetro Interno:	0,25 mm
Espessura da Coluna:	0,6 µm

Os picos obtidos pela análise cromatográfica foram identificados com base no tempo de retenção de cada produto de isomerização do n-hexano, através dos valores das áreas de cada pico.

CAPÍTULO IV

4- Resultados e Discussões

4.1- Eficiência de Troca Iônica

Após a troca iônica da zeólita amoniaca (NH_4USY) pelos complexos metálicos, foi realizada a análise química do filtrado para quantificar a quantidade de Pt e/ou Ni e assim determinar a eficiência das trocas iônicas.

Os valores para eficiência de troca iônica foram obtidos com base no teor inicial dos metais presentes no filtrado, como está apresentado nas Tabelas 4.1 a 4.5.

Tabela 4.1. Eficiência de troca para os catalisadores monometálicos de Pt/ NH_4USY .

Catalisadores	$130 \cdot 10^{-6} \text{ atg de Pt.g}_{\text{cat}}^{-1}$	$180 \cdot 10^{-6} \text{ atg de Pt.g}_{\text{cat}}^{-1}$	$230 \cdot 10^{-6} \text{ atg de Pt.g}_{\text{cat}}^{-1}$
C_{Ni}^0 (ppm) ¹	974	972	978
C_{Ni}^f (ppm) ²	4,59	8,03	13,38
Eficiência de Troca (%)	99,5	99,2	98,6
pH do filtrado	4,8	5,0	6,8

¹ Concentração inicial de Pt na solução

² Concentração de Pt no filtrado

Tabela 4.2. Eficiência de troca para os catalisadores monometálicos de Ni/NH₄USY.

Catalisadores	130.10 ⁻⁶ atg de Ni.g _{cat} ⁻¹	180.10 ⁻⁶ atg de Ni.g _{cat} ⁻¹	230.10 ⁻⁶ atg de Ni.g _{cat} ⁻¹
C _{Ni} ⁰ (ppm) ¹	293	293	293
C _{Ni} ^f (ppm) ²	9,7	1,0	2,9
Eficiência de Troca (%)	96,7	99,6	99,0
pH do filtrado	6,6	7,7	8,0

¹ Concentração inicial de Ni na solução

² Concentração de Ni no filtrado

Tabela 4.3. Eficiência de troca para os catalisadores bimetálicos Pt-Ni/NH₄USY com carga de metal total de 130.10⁻⁶ atg de Me.g_{cat}⁻¹

% molar Pt+Ni*		30+70	40+60	50+50
C ⁰ (ppm) ¹	Pt	295,0	384,6	487,2
	Ni	205,4	176	146,7
C ^f (ppm) ²	Pt	1,58	4,44	2,58
	Ni	1,7	4,4	8,2
Eficiência de Troca (%)	Pt	99,5	98,9	99,5
	Ni	99,2	97,5	94,4
pH do filtrado		7,2	7,0	7,0

* Indicam a porcentagem esperado de cada metal no catalisador bimetálico

¹ Concentração inicial de Ni na solução

² Concentração de Ni no filtrado

Tabela 4.4. Eficiência de troca para os catalisadores bimetálicos Pt-Ni/NH₄USY com carga de metal total de $180 \cdot 10^{-6}$ atg de Me.g_{cat}⁻¹

% molar Pt+Ni*		30+70	40+60	50+50
C ⁰ (ppm) ¹	Pt	295,0	384,6	487,2
	Ni	205,4	176	146,7
C ^f (ppm) ²	Pt	4,31	2,66	3,98
	Ni	3,1	2,3	4,9
Eficiência de Troca (%)	Pt	98,5	99,3	99,2
	Ni	98,5	98,7	96,7
pH do filtrado		6,9	6,9	6,8

* Indicam a porcentagem esperado de cada metal no catalisador bimetálico

¹ Concentração inicial de Ni na solução

² Concentração de Ni no filtrado

Tabela 4.5. Eficiência de troca para os catalisadores bimetálicos Pt-Ni/NH₄USY com carga de metal total de $230 \cdot 10^{-6}$ atg de Me.g_{cat}⁻¹

% molar Pt+Ni*		30+70	40+60	50+50
C ⁰ (ppm) ¹	Pt	295,0	384,6	487,2
	Ni	205,4	176	146,7
C ^f (ppm) ²	Pt	4,74	6,04	8,83
	Ni	6,5	5,0	7,1
Eficiência de Troca (%)	Pt	98,4	98,5	98,2
	Ni	96,8	97,2	95,1
pH do filtrado		7,5	7,4	6,9

* Indicam a porcentagem esperado de cada metal no catalisador bimetálico

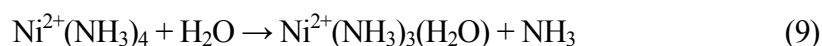
¹ Concentração inicial de Ni na solução

² Concentração de Ni no filtrado

Para todas as amostras foram medidos os valores de pH após as 70 horas de troca iônica conforme procedimento de Simões [19], posteriormente verificou-se que o equilíbrio é atingido em 1 hora [64]. Para as amostras monometálicas de Pt e Ni, os valores de pH final das soluções variaram de forma crescente de 4,8 a 6,8 (Tabela 4.1) e de 6,6 a 8,0 (Tabela 4.2), respectivamente, a medida em que se aumenta a carga metálica. Nas amostras bimetálicas, o pH variou de 6,8 a 7,5.

Para as amostras monometálicas de Pt (Tabela 4.1) a eficiência de troca iônica foi maior de que 98%.

Para as amostras monometálicas de Ni (Tabela 4.2) a eficiência de troca iônica foi maior de que 96%. Pode-se notar também que para os catalisadores monometálicos de Ni ocorre um aumento da eficiência de troca iônica com o aumento do teor de Ni. Esse comportamento já havia sido observado por Simões [19], Jordão [1], Melo [21] e Yoshioka [6], que afirmam que esse aumento de eficiência é influenciado pelo aumento do pH do meio reacional devido à hidrólise do cátion, tetraamin-níquel, que libera amônia que posteriormente também sofreria hidrólise. O que acarretaria uma maior quantidade de íons OH⁻ em solução. As reações de hidrólise do cátion tetraamin-níquel e da amônia são apresentadas nas Equações 9 e 10, respectivamente.



4.2- Caracterização por Redução a Temperatura Programada

Os resultados da caracterização de redução a temperatura programada (RTP) para todos os catalisadores estudados são apresentados a seguir.

A Figura 4.1 apresenta uma comparação entre os perfis de redução a temperatura programada (RTP) dos catalisadores monometálicos de níquel (Ni/HUSY) com quatro teores de metal no sólido (130, 180, 230 e 280.10⁻⁶ atg de Me.g_{cat}⁻¹).

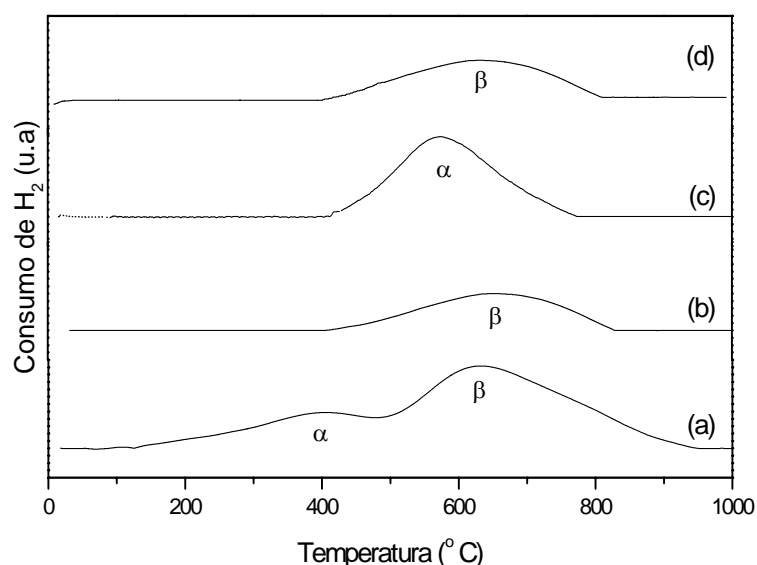


Figura 4.1. Perfis de RTP de catalisadores monometálicos de Ni/HUSY, com teores molares de Ni no sólido de 130 (a), 180 (b), 230 (c) e $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ (d).

Baseado neste gráfico podemos notar a presença de mais de um pico de redução (H_2 consumido) no catalisador com carga de metal total de $130 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ (a). Segundo Suzuki [56], esses diferentes picos de redução são atribuídos à redução dos cátions Ni^{2+} em diferentes cavidades da zeólita (Tabela 2.5): na grande cavidade (α) e na cavidade sodalita (β). Para as outras cargas metálicas utilizadas (b,c e d) temos somente a redução de cátions Ni^{2+} localizados na cavidade sodalita (β). Em nenhum teor de metal total se nota a presença de íons Ni^{2+} localizados no prisma hexagonal (γ). Os cátions Ni^{2+} estão se reduzindo na faixa de temperatura entre 380 °C e 700 °C.

Segundo Simões [19], existe uma tendência dos cátions de Ni^{2+} substituírem inicialmente os sítios mais fortes, sendo que, grande parte destes

cátions Ni^{2+} é reduzida a altas temperaturas, devido a sua grande mobilidade e conseqüente migração para as pequenas cavidades da zeólita (β e γ), onde a redução é dificultada.

Da mesma forma que nos catalisadores monometálicos de Ni, a Figura 4.2 apresenta uma comparação entre os perfis de redução a temperatura programada (RTP) dos catalisadores monometálicos de platina (Pt/HUSY) com diferentes cargas de metal no sólido ($130, 180, 230$ e $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$).

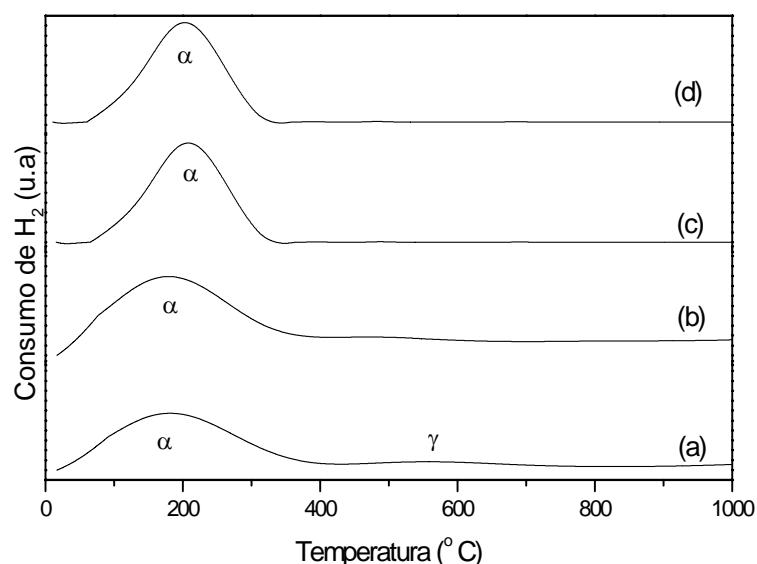


Figura 4.2. Perfis de RTP de catalisadores monometálicos de Pt/HUSY, com teores molares de Pt no sólido de 130 (a), 180 (b), 230 (c) e $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}$ cat (d).

Os picos observados neste gráfico representam a temperatura de redução dos cátions Pt^{2+} e também podem ser relacionados, segundo Tzou [55], com a possível localização desses cátions nas cavidades da zeólita (Tabela 2.4).

Pode-se notar através da Figura 4.2, que os cátions de platina se encontram quase que exclusivamente na grande cavidade α , efeito que é acentuado quando se aumenta o teor molar de metal no sólido. Para os menores teores molares de metal ainda podemos encontrar alguns cátions Pt^{2+} que migraram para o prisma hexagonal (γ). A temperatura de redução dos íons Pt^{2+} localizados na grande cavidade α não variou significativamente com variação da quantidade de metal total presente no catalisador monometálico de platina. A grande maioria dos cátions Pt^{2+} estão se reduzindo na faixa de temperatura entre 180 °C e 220 °C

Comparando-se, os perfis de RTP dos catalisadores monometálicos de Ni (Figura 4.1) e Pt (Figura 4.2), observa-se que a platina apresenta uma maior facilidade de redução, comportamento já observado por diversos autores [1,6,19,21]. Essa maior facilidade de redução é constatada por um decréscimo na temperatura de redução nos catalisadores monometálicos de platina (Pt/HUSY).

Também se pode notar que no caso do cátion Pt^{2+} o pico mais intenso é o que representa os cátions de platina localizados na grande cavidade α , enquanto que no caso dos cátions Ni^{2+} o pico mais intenso é o que corresponde aos cátions de níquel localizados na cavidade β . Um dos motivos para este comportamento é o tamanho do cátion Pt^{2+} , pelo fato de ser um cátion maior que o Ni^{2+} , apresenta uma mobilidade térmica menor, durante as etapas de calcinação e redução e por isso não migra com facilidade para a cavidade sodalita e prisma hexagonal estando em sua grande maioria localizado na grande cavidade. Outro motivo é que

uma vez que o cátion Pt^{2+} se reduz mais facilmente que o cátion Ni^{2+} , a migração dos cátions Pt^{2+} para o prisma hexagonal (γ) se torna mais difícil.

As Figuras 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam os perfis de RTP para os catalisadores bimetálicos Pt-Ni/HUSY com teor de metal total de 130, 180, 230 e $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, respectivamente.

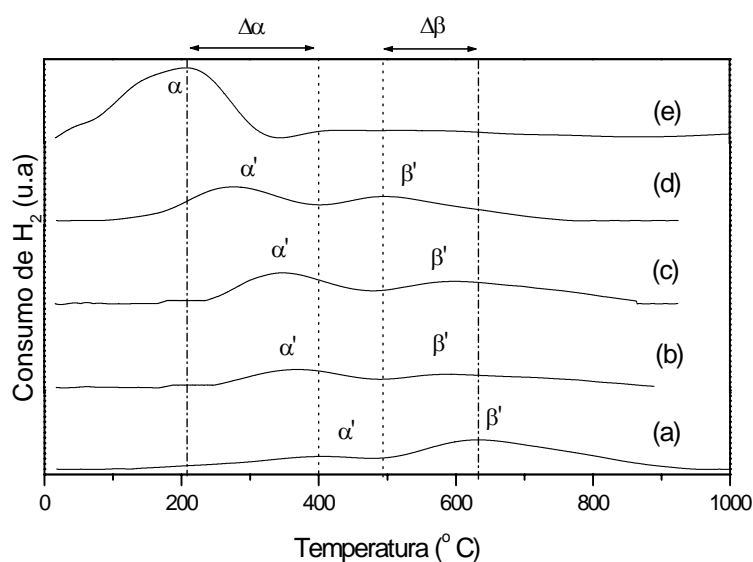


Figura 4.3. Perfis de RTP de catalisadores mono e bimetálicos Pt-Ni/HUSY, com teor total de metal no sólido de $130 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, com diferentes proporções Pt-Ni: a) 0Pt 100Ni; b) 30Pt 70Ni; c) 40Pt 60Ni; d) 50Pt 50Ni; e) 100Pt 0Ni;

Pode-se notar na Figura 4.3 os diferentes picos obtidos durante a RTP, onde o pico α , encontrado no catalisador monometálico de platina (e), seria referente aos cátions Pt^{2+} que predominantemente se encontrariam na grande cavidade da zeólita, a maior parte desses cátions se reduzem por volta de 200 °C.

Comparando-se com o perfil de redução do catalisador monometálico de Ni podemos notar mais claramente a influência da proporção de platina nos catalisadores bimetálicos, a platina ajudaria no processo de redução do níquel, isso acontece devido ao fato de que a platina reduzindo primeiro criaria sítios metálicos que dissociariam moléculas de hidrogênio em hidrogênio atômico, que conseguiriam reduzir os cátions Ni^{2+} , diminuindo assim a temperatura de redução desses cátions. Podemos perceber esse deslocamento dos picos β' , do catalisador monometálico de Ni, para temperaturas menores e a presença do cátion Ni^{2+} localizados na grande cavidade da zeólita (α') reduzindo-se em temperaturas mais baixas conforme aumentamos a proporção de platina no sólido.

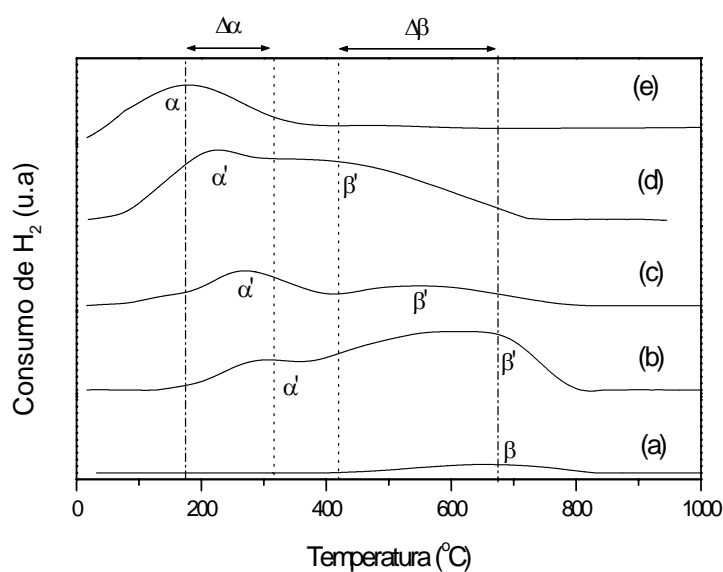


Figura 4.4. Perfis de RTP de catalisadores mono e bimetálicos Pt-Ni/HUSY, com teor total de metal no sólido de $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$, com diferentes proporções Pt-Ni: a) 0Pt 100Ni; b) 30Pt 70Ni; c) 40Pt 60Ni; d) 80Pt 20Ni; e) 100Pt 0Ni;

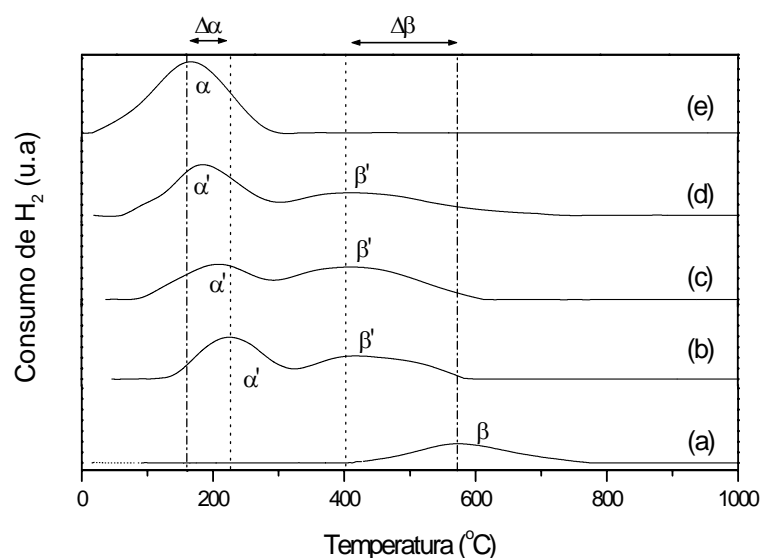


Figura 4.5. Perfis de RTP de catalisadores mono e bimetálicos Pt-Ni/HUSY, com teor total de metal no sólido de $230 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$, com diferentes proporções Pt-Ni: a) 0Pt 100Ni; b) 30Pt 70Ni; c) 40Pt 60Ni; d) 50Pt 50Ni; e) 100Pt 0Ni;

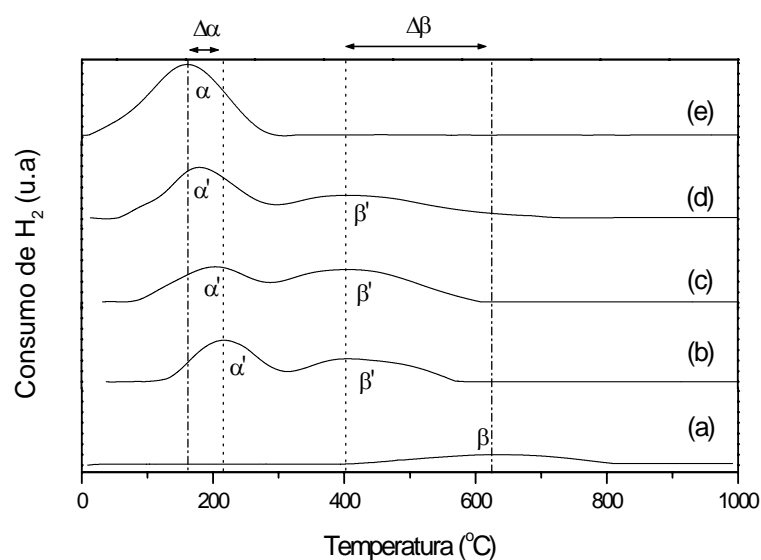


Figura 4.6. Perfis de RTP de catalisadores mono e bimetálicos Pt-Ni/HUSY, com teor total de metal no sólido de $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$, com diferentes proporções Pt-Ni: a) 0Pt 100Ni; b) 30Pt 70Ni; c) 40Pt 60Ni; d) 50Pt 50Ni; e) 100Pt 0Ni;

O mesmo comportamento notado na Figura 4.3, também pode ser observado para as Figuras 4.4, 4.5 e 4.6.

Comparando os teores extremos de carga metálica 4.3 e 4.6 observa-se que a influência dos cátions Pt^{2+} na redução dos cátions Ni^{2+} é mais pronunciada à medida que aumenta a carga. O motivo deve ser a proximidade dos íons e partículas metálicas que aumenta com a carga.

4.3- Caracterização por Microscopia Eletrônica de Transmissão

Foi possível realizar a caracterização pelo método de MET de alta resolução para somente uma amostra de catalisador, assim sendo a mostra escolhida foi a do catalisador mais ativo, ou seja, 50Pt50Ni com carga metálica de $230 \cdot 10^{-6} \text{ atg de Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$.

Obteve-se uma imagem de MET utilizando alta-resolução e também foi realizada análise de EDX na amostra.

As micrografias são apresentadas nas Figuras 4.7, 4.8 e 4.9.

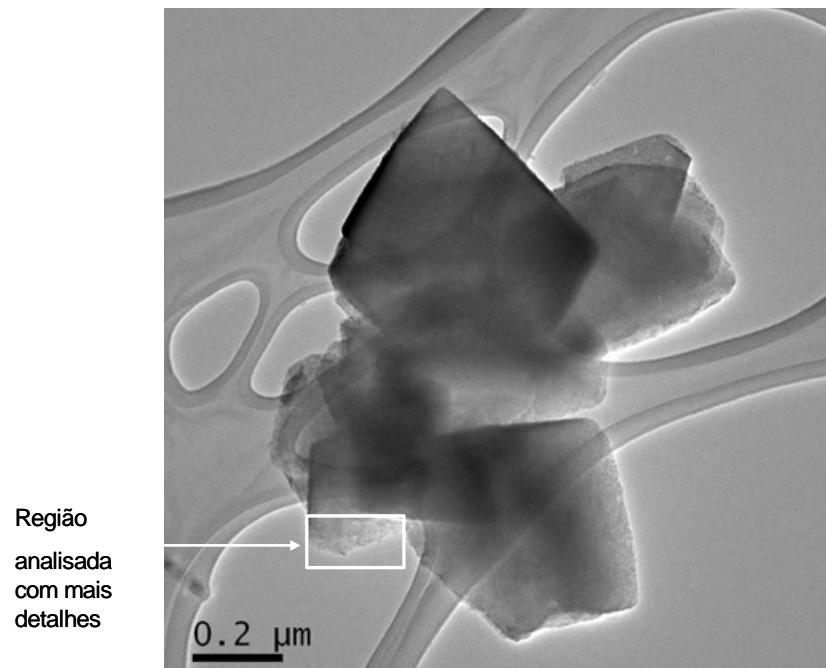


Figura 4.7. Micrografia da amostra 50Pt 50Ni com teor total de metal no sólido de $230 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$.

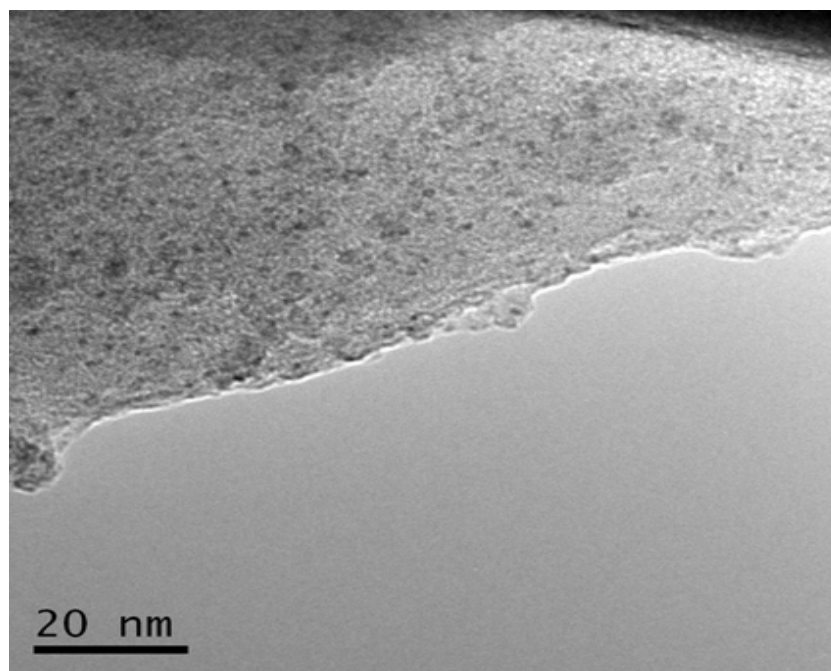


Figura 4.8. Micrografia da amostra 50Pt 50Ni com teor total de metal no sólido de $230 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$.

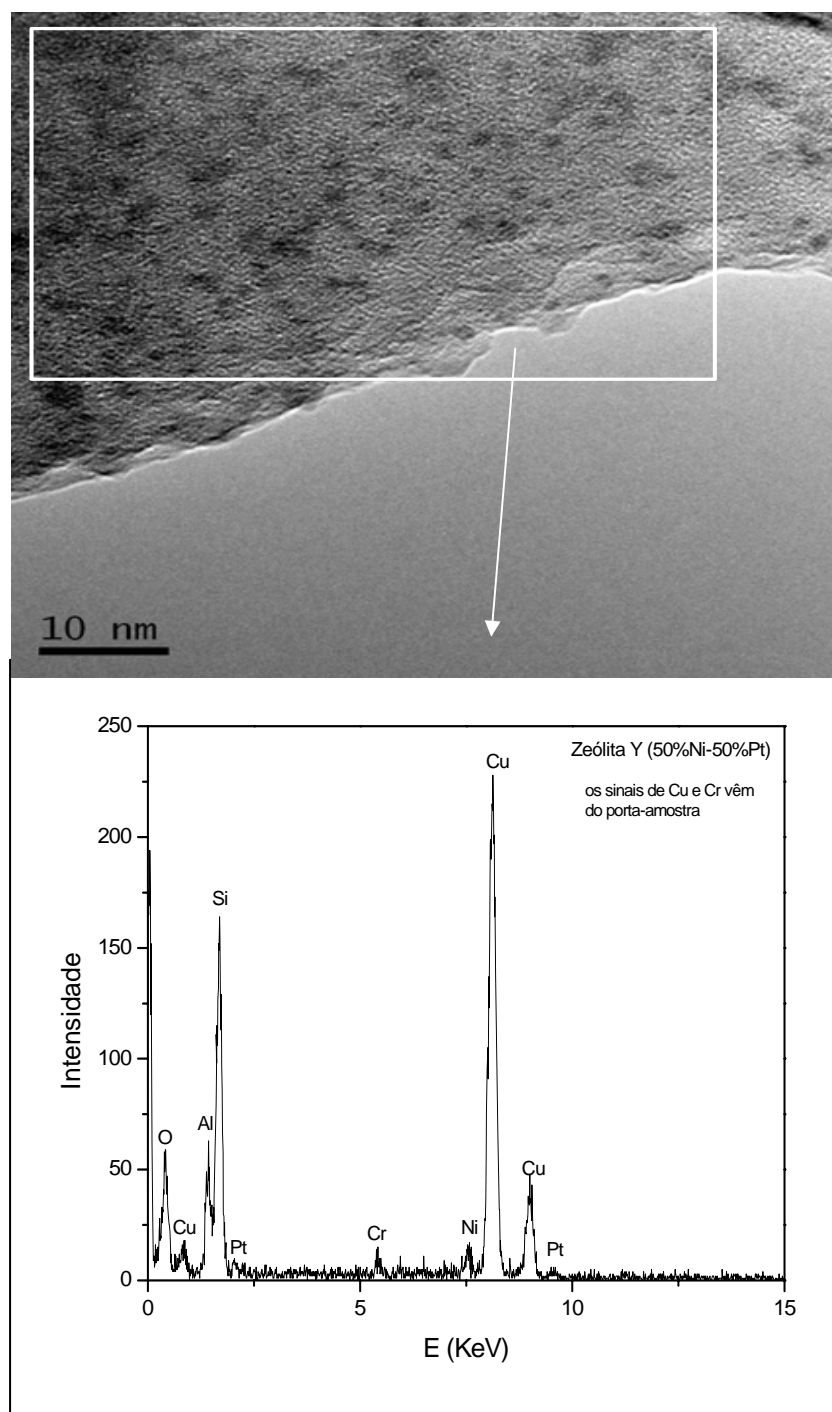


Figura 4.9. Micrografia e análise por EDX da amostra 50Pt 50Ni com teor total de metal no sólido de $230 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$.

Percebe-se através das micrografias que as partículas encontradas apresentam um diâmetro na faixa de 20 Å e que visualmente as partículas de metal estão bem dispersas e distribuídas na superfície. Com o auxílio da análise de EDX realizada na região escolhida, percebe-se também que as partículas metálicas apresentam os dois metais, a platina e o níquel. O alto teor de cobre e cromo na análise se deve ao fato da região analisada estar muito próxima do porta-amostra.

4.4- Ensaios Catalíticos na Isomerização de n-hexano

4.4.1- Determinação da Atividade Catalítica

As Figuras 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13 apresentam as atividades dos catalisadores bimetálicos suportados na zeólita HUSY durante 6 horas de isomerização do n-hexano, com teores de metal total de 130, 180, 230 e 280.10⁻⁶ atg de Me.g_{cat}⁻¹, respectivamente.

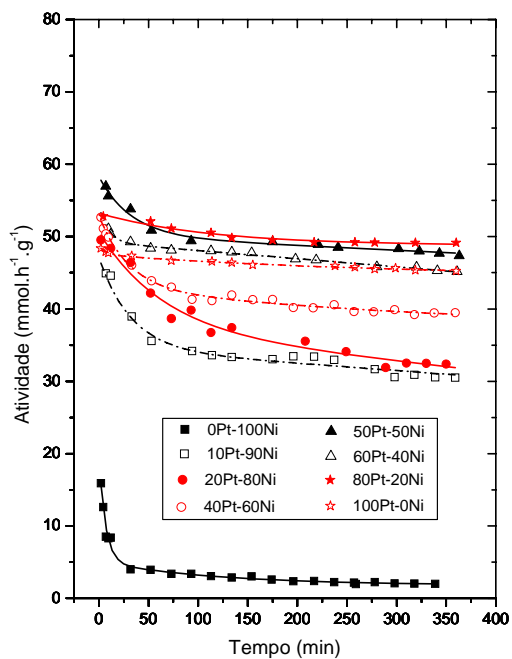


Figura 4.10. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos com teor total de metal no sólido de $130 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ total durante 6 horas de reação.

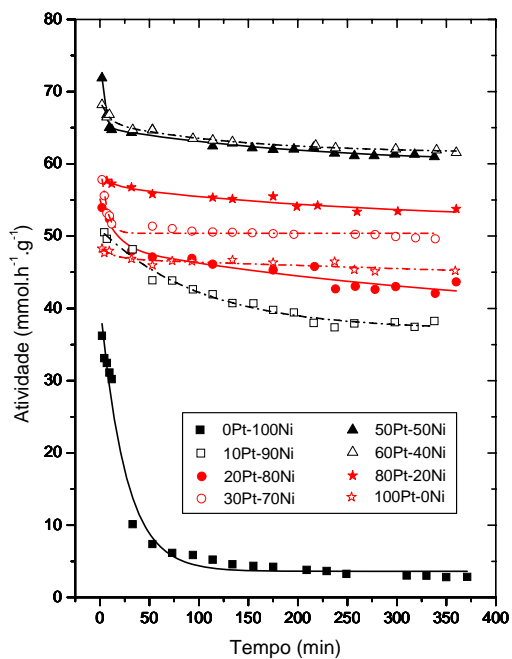


Figura 4.11. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos com teor total de metal no sólido de $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ total durante 6 horas de reação.

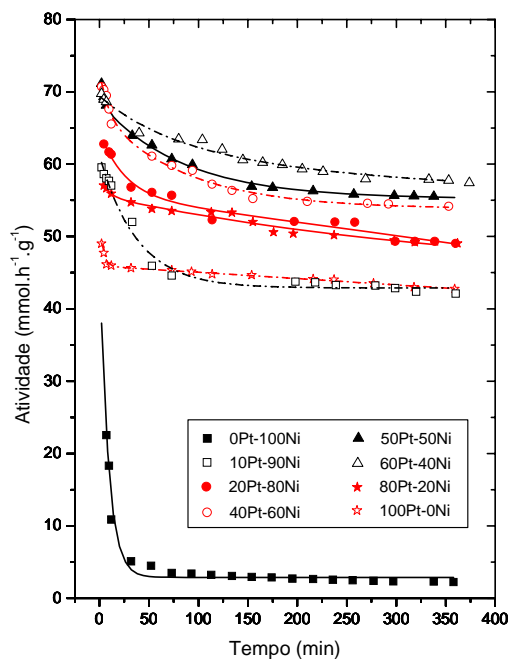


Figura 4.12. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos com teor total de metal no sólido de $230 \cdot 10^{-6} \text{ atg de Me}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ total durante 6 horas de reação.

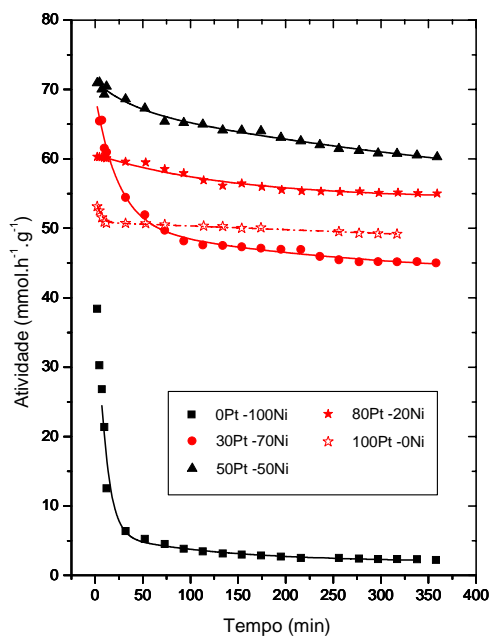


Figura 4.13. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos com teor total de metal no sólido de $280 \cdot 10^{-6} \text{ atg de Me}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ total durante 6 horas de reação.

Pode-se observar com o auxílio dos gráficos (Figura 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13) que o catalisador monometálico de níquel (0Pt-100Ni) apresenta uma baixa atividade na isomerização do n-hexano.

Esse comportamento do catalisador monometálico de níquel pode ser explicado pela maior dificuldade que os cátions Ni^{2+} têm para se reduzirem, ou seja, sítios ou partículas metálicas de níquel podem não estar sendo formados em uma quantidade suficiente para a reação.

Outra possível explicação para essa baixa atividade do catalisador monometálico de Ni, se daria pelo fato de que as partículas metálicas de níquel não possuem grande capacidade desidrogenante e hidrogenante [6], e como a reação estudada é composta por uma etapa desidrogenante, haveria uma limitação na atividade dos catalisadores monometálicos de Ni na isomerização do n-hexano.

Observa-se também através dos gráficos apresentados (Figura 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13) o comportamento da estabilidade dos catalisadores em relação ao tempo de reação. Nota-se que há um aumento da estabilidade do catalisador de acordo com o aumento do teor de platina no mesmo. A baixa estabilidade dos catalisadores com maior teor de níquel pode ser explicada pela tendência que o Ni apresenta em polimerizar e formar coque. Esse comportamento também foi encontrado em trabalhos anteriores [1,6].

Na Figura 4.14 são apresentados os resultados da atividade inicial dos catalisadores Pt-Ni/HUSY com teores de metal total de 130, 180, 230 e $280 \cdot 10^{-6}$

atg de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$. Esses valores de atividade inicial são obtidos por extrapolação das curvas de atividade (Figura 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13) a tempo zero de uso do catalisador utilizando para isso a função de decaimento exponencial de 2º ordem com o auxílio do software Origin 7.0.. A atividade inicial é apresentada em função à fração de platina em relação à quantidade de metal total presente no sólido.

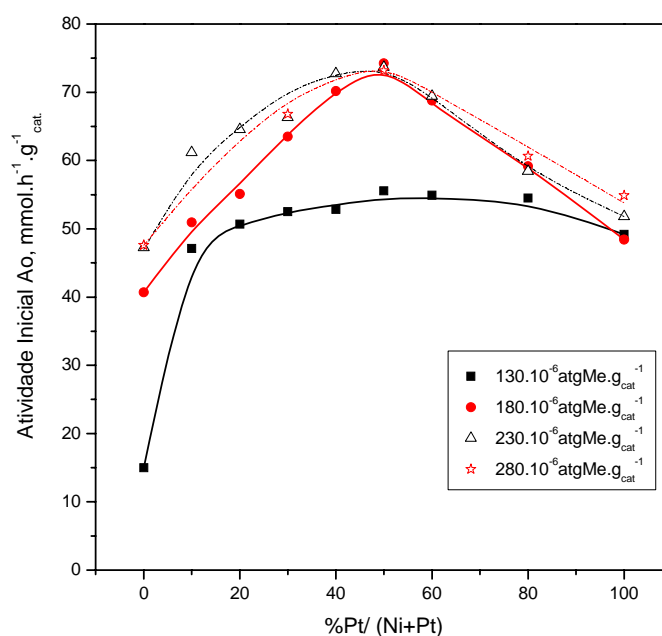


Figura 4.14. Atividade inicial dos catalisadores bimetálicos Pt-Ni/HUSY na isomerização de n-hexano.

Como era de se esperar, os catalisadores com teor metálico total de 180.10^{-6} atg de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ são mais ativos do que os catalisadores com teor de metal total igual a 130.10^{-6} atg de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$. Jordão [14] sugere que esse aumento de atividade com o teor de metal se deve ao fato de que há uma grande quantidade de

sítios ácidos disponíveis na zeólita HUSY, de forma que os sítios metálicos passam a ser os sítios limitantes na atividade dos catalisadores. Portanto, com o aumento do teor de metal total (maior quantidade de sítios metálicos) é de se esperar um aumento na atividade dos catalisadores. Entretanto, o catalisador com carga de metal total igual a 230 atg de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ não é significativamente mais ativo que o catalisador de carga de metal total igual a $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$. Esse comportamento pode indicar que o catalisador com carga de metal total igual a 230 atg de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ apresenta uma quantidade de sítios metálicos excessivos, ou seja, existe um excesso de metal total no sólido (excesso de sítios metálicos) e o número de sítios ácidos continua o mesmo (mesmo suporte, a zeólita HUSY). Portanto, a etapa da isomerização do n-hexano realizada nos sítios ácidos se torna a etapa limitante do processo e, se aumentássemos a acidez dos catalisadores de alguma forma, a atividade tenderia a crescer com o aumento do teor total de metal. Esse comportamento pode ser comprovado comparando a atividade do catalisador com carga de metal total de 280 atg de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ com o de 230 atg de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, onde já não existe diferença entre suas atividades.

Também podemos perceber um comportamento interessante dos catalisadores bimetálicos em relação aos catalisadores monometálicos, como já observado anteriormente (Figura 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13): os catalisadores monometálicos de níquel apresentam uma baixa atividade na isomerização do n-hexano e essa atividade tende a aumentar com o aumento do teor de platina em relação ao teor de metal total no sólido, portanto, era de se esperar que os

catalisadores monometálicos de platina fossem os mais ativos. Mas não é isso que se observa realmente: observa-se que a atividade sofre um aumento quase que linear até chegar a um teor máximo de platina no catalisador, em torno de 50%. A partir desse momento nota-se uma queda na atividade quando continua se acrescentando platina no catalisador. Esse comportamento é observado em todos os teores metálicos totais estudados ($130, 180, 230$ e $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$), mas é mais acentuado nos catalisadores com maior teor metálico. Esse comportamento foi observado em trabalhos anteriores [1,6,21], e segundo Melo [21], a presença de duas espécies metálicas suportados em zeólita leva à obtenção de sólidos com melhor desempenho catalítico do que um catalisador monometálico, mesmo esse metal sendo um metal nobre, comprovando que os catalisadores bimetálicos possuem propriedades diferentes dos catalisadores monometálicos. Esses resultados indicam que os catalisadores bimetálicos apresentam um grande potencial de aproveitamento industrial devido ao fato de ser mais barato que o catalisador composto só de metal nobre e mais ativo.

Podem ser formuladas algumas hipóteses para explicar essa maior atividade dos catalisadores bimetálicos frente aos catalisadores monometálicos.

Uma dessas hipóteses refere-se ao fato que nos catalisadores bimetálicos os cátions de Pt^{2+} facilitaram a redução dos cátions de Ni^{2+} , o que pôde ser percebido através da caracterização por redução a temperatura programada (RTP).

A existência de um máximo de atividade e de um declínio da mesma quando se aumenta o teor de platina acima de 50%, pode ser relacionada com a

dispersão dos metais na zeólita. Assim como foi observado em trabalhos anteriores [1,6,19], acredita-se que durante o processo de redução, a formação da platina metálica é influenciada pela presença do níquel, resultando numa diminuição do tamanho médio de partículas.

Por esse motivo, os catalisadores bimetálicos Pt-Ni/HUSY possuem partículas menores do que os catalisadores monometálicos Ni/HUSY e Pt/HUSY e possuem uma maior dispersão para a função metálica, o que explicaria a sua maior atividade na isomerização do n-hexano.

Jordão [1] através de medidas de microscopia eletrônica de transmissão (MET) para o sistema Pt-Ni/HUSY, chegou à conclusão de que os sistemas bimetálicos apresentariam propriedades diferentes dos sistemas monometálicos. A autora obteve um valor para a distância interplanar de uma partícula metálica, utilizando-se MET de alta resolução, correspondente ao plano cristalográfico da estrutura cúbica do níquel. Entretanto, ao fazer uma análise de EDX dessa partícula, a autora constatou a presença de ambos os metais níquel e platina, supondo que partículas de platina estariam recobrando as de níquel como uma “casca de ovo” ou formando uma solução sólida entre os metais.

Resultados encontrados por Jordão [1] utilizando várias técnicas de caracterização, indicam que uma interação entre as partículas de platina e níquel é estabelecida, ocasionando mudanças nas propriedades físicas e químicas dos catalisadores. Os resultados de MET sugerem que está havendo a formação de partículas metálicas (Pt-Ni) na qual a estrutura do níquel é preservada. Dessa

forma, pode-se pensar que os átomos de platina, ao estarem se acomodando na estrutura do níquel, terão uma maior energia superficial, o que poderia torná-los mais ativos nos sistemas bimetálicos (Pt-Ni).

4.4.2- Determinação da Seletividade dos Catalisadores

As Figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18 apresentam os resultados de seletividade à formação de isômeros do n-hexano (2-metilpentano, 3-metilpentano, 2,2-dimetilbutano e 2,3-dimetilbutano) em função da conversão. Há que se levar em consideração que estas curvas foram obtidas usando diversos catalisadores mono e bimetálicos, com teor de metal total de $130, 180, 230$ e $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, respectivamente.

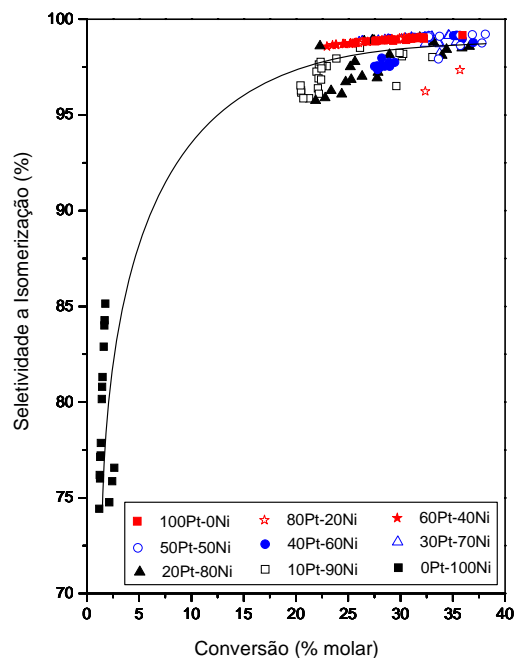


Figura 4.15. Seletividade à isomerização do n-hexano em função da conversão para os catalisadores mono e bimetálicos com teor total de metal no sólido de $130 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

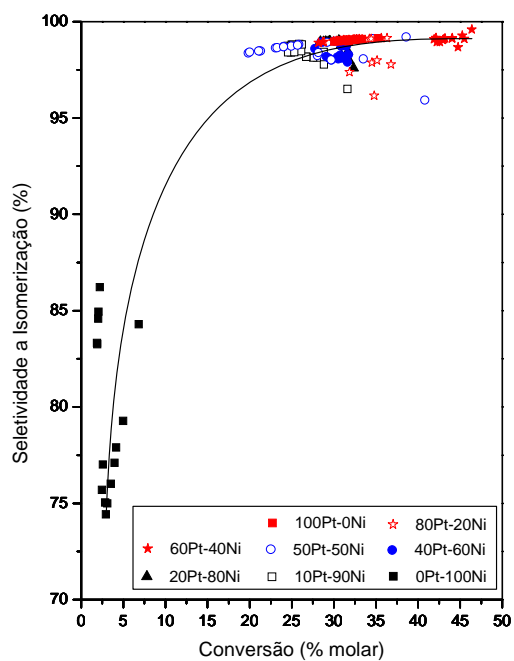


Figura 4.16. Seletividade à isomerização do n-hexano em função da conversão para os catalisadores mono e bimetalicos com teor total de metal no sólido de $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$.

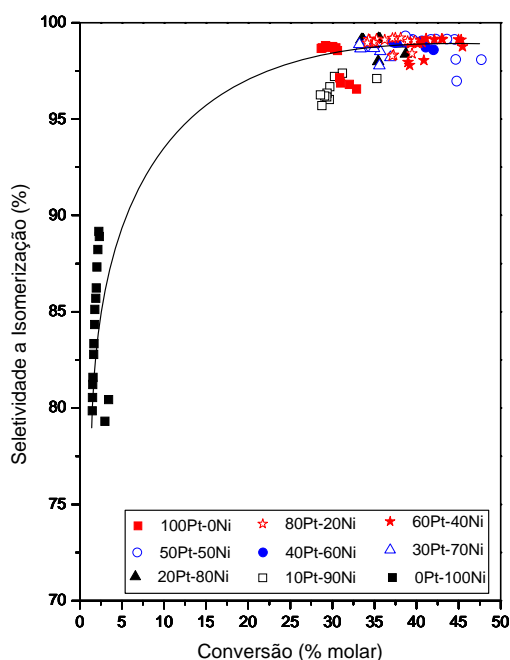


Figura 4.17. Seletividade à isomerização do n-hexano em função da conversão para os catalisadores mono e bimetalicos com teor total de metal no sólido de $230 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$.

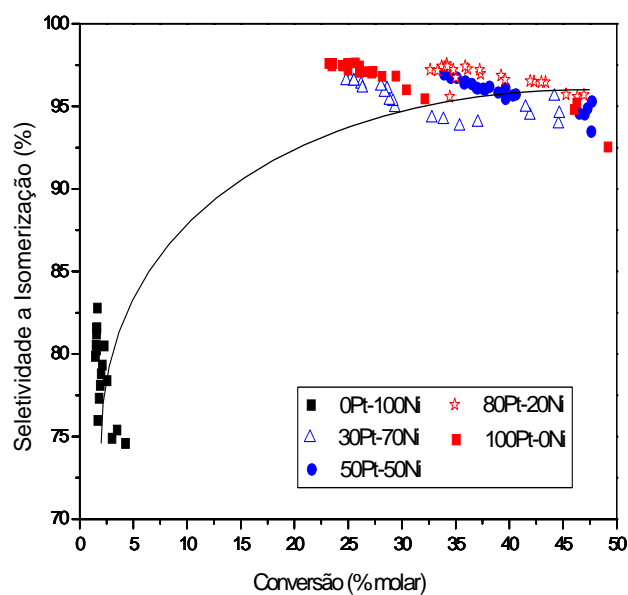


Figura 4.18. Seletividade à isomerização do n-hexano em função da conversão para os catalisadores mono e bimetalícos com teor total de metal no sólido de $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$.

Os gráficos apresentados (Figuras 4.15, 4.16, 4.17 e 4.18) mostram um comportamento similar da seletividade à isomerização para os catalisadores contendo teores de metais totais diferentes. Os catalisadores monometálicos de níquel apresentam uma baixa seletividade à isomerização e essa seletividade à formação de isômeros se aproxima de 100% na medida em que se aumenta o teor de platina na quantidade de metal total. Trabalhos anteriores [1,6] também observaram uma menor seletividade à isomerização por parte dos catalisadores contendo maior teor de níquel e atribuíram essa baixa seletividade ao fato do níquel metálico ter um baixo poder hidrogenante e certa acidez de Brønsted que leva ao craqueamento do n-hexano.

A Figura 4.19 mostra os resultados da seletividade aos produtos bi-ramificados em função do teor de platina presente no sólido para os teores de metal total de 130 , 230 e $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$.

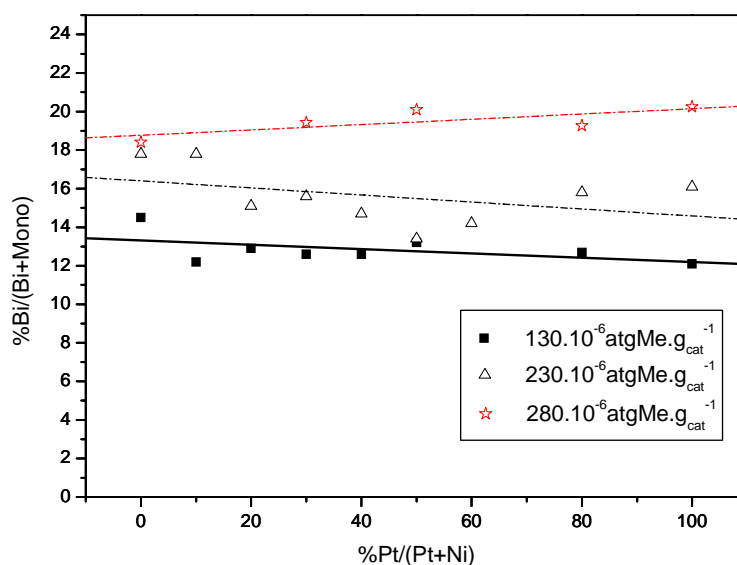


Figura 4.19. Seletividade aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e proporção de Pt no sólido.

Como podemos observar na Figura 4.19, as curvas de seletividade a bi-ramificados seguem uma tendência para cada teor de metal total. Para os teores de $130 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ e $230 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ percebe-se que os catalisadores monometálicos de Ni são mais seletivos aos isômeros bi-ramificados que os monometálicos de Pt e essa seletividade aos produtos de interesse diminuem linearmente, com o aumento do teor de platina no sólido.

Para o teor de metal de $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, percebe-se que o catalisador monometálico de Pt é mais seletivo aos isômeros bi-ramificados quando comparado com o catalisador monometálico de Ni e essa seletividade aumenta linearmente com o aumento do teor de platina.

Comparando-se esses catalisadores com teores diferentes nota-se que a seletividade a produtos bi-ramificados aumenta com o teor de metal total dos catalisadores ($280 > 230 > 130 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$).

Esse comportamento também foi percebido por Yoshioka [6], para os teores de metal total de 130 e $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

4.4.3- Determinação da Estabilidade dos Catalisadores

A Figura 4.20 mostra os resultados da estabilidade dos catalisadores em função da porcentagem de platina presente no sólido para os teores de metal total de 130, 180, 230 e $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$.

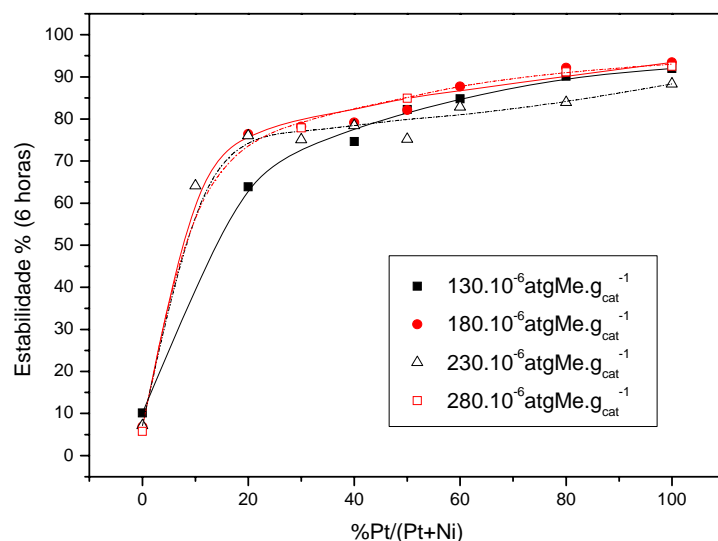


Figura 4.20. Estabilidade dos catalisadores em função dos cátions totais e proporção de Pt no sólido.

A estabilidade do catalisador foi definida como a relação de sua atividade, após as 6 horas na isomerização do n-hexano, com a atividade inicial.

Com o auxílio do gráfico apresentado na Figura 4.20, pode-se concluir que os catalisadores monometálicos de níquel tendem a se desativar completamente e que a estabilidade dos catalisadores aumenta com o aumento da fração de platina na quantidade total de metal no catalisador. Nota-se também que a estabilidade não depende do teor total de metal, pelo menos no intervalo aqui estudado.

4.4.4- Determinação do Rendimento a Bi-ramificados

A Figura 4.21 mostra os resultados de rendimento aos isômeros bi-ramificados dos catalisadores mono e bimetalicos, no tempo zero de reação, em função do teor de platina presente no sólido para os teores de metal total de 130, 180, 230 e $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. A importância deste cálculo se deve à maior octanagem destes isômeros frente aos mono-ramificados.

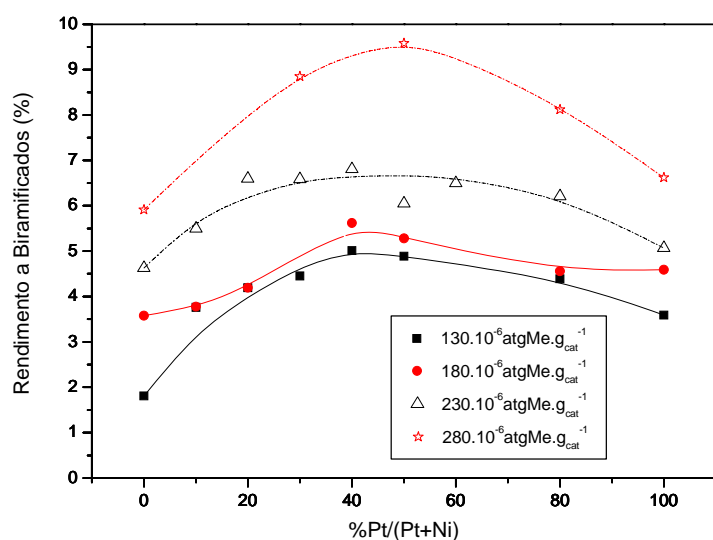


Figura 4.21. Rendimento aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e proporção de Pt no sólido, no tempo zero de reação.

Pode ser notado no gráfico apresentado na Figura 4.21 que o rendimento a bi-ramificados sofre influência do teor de metal total do sólido e do teor de platina presente na quantidade de metal total do sólido. O valor de máximo rendimento em torno de 40-50% de Pt também foi obtido por Yoshioka e se dá quando os metais se encontram em proporções similares no catalisador.

Esse resultado de rendimento a isômeros bi ramificados é bastante promissor, pois existe uma grande diferença de octanagem entre os isômeros bi ramificados e os mono ramificados. E mesmo que não haja mais vantagem em se aumentar o teor de metal total do catalisador visando um aumento na atividade catalítica, compensaria ainda aumentar a carga metálica total para se obter uma maior quantidade de isômeros bi ramificados.

4.4.5- Influência da razão Si/Al

Para o estudo da influência da razão Si/Al (quantidade de alumínio reticular) na isomerização de n-hexano utilizando-se catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportados na zeólita HUSY, comparou-se os resultados obtidos neste trabalho com os resultados obtidos por Yoshioka [6].

Comparação da Atividade Catalítica

A Figura 4.22 apresenta a atividade inicial para os catalisadores monometálicos e bimetálicos para zeólitas com razões Si/Al de rede diferentes, Si/Al = 4,6 e Si/Al = 11.

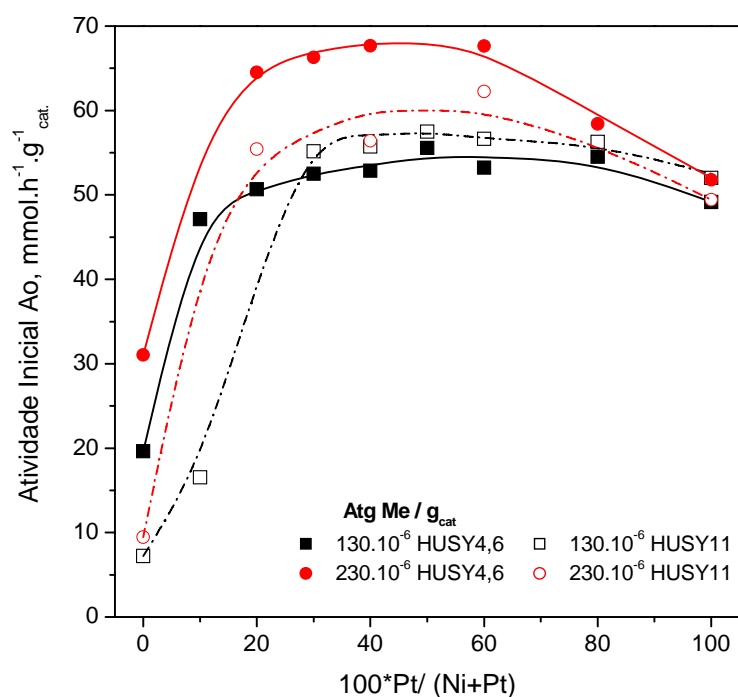


Figura 4.22. Atividade inicial dos catalisadores bimetalícos Pt-Ni em função dos cátions totais e % de Pt.

A partir da observação da Figura 4.22, nota-se que não existe uma influência considerável da razão Si/Al de rede na atividade catalítica, quando a carga total de metal é mais baixa ($130 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$). Entretanto, para o catalisador com carga total de metal maior ($230 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$) a diferença na atividade é apreciável. Esse comportamento pode ser explicado devido ao fato de que para teores de metal total menor a quantidade de sítios metálicos está limitando a reação, ou seja, não há sítios metálicos suficientes para desidrogenar o n-hexano. Já para teores de metal total maior, ocorre o inverso: passa a haver um excesso de sítios metálicos e a quantidade de sítios ácidos passa a limitar a reação,

ou seja, mesmo havendo n-olefina em excesso os sítios ácidos existentes não são capazes de protonar todas elas. Desta forma, a zeólita contendo menor quantidade de sítios ácidos deve apresentar menor atividade, como observado comparativamente nas curvas $230 \cdot 10^{-6}$ HUSY11 e $230 \cdot 10^{-6}$ HUSY4,6.

Comparação da Seletividade aos Bi-ramificados

A Figura 4.23 apresenta a seletividade a bi-ramificados para os catalisadores monometálicos e bimetálicos para zeólitas com razões Si/Al diferentes, Si/Al = 4,6 e Si/Al = 11.

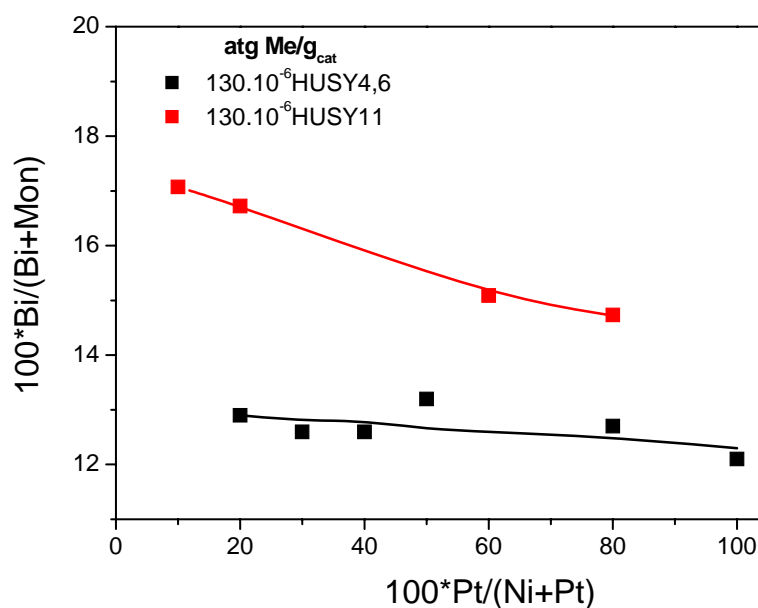


Figura 4.23. Seletividade aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e % Pt.

Os catalisadores mono-metálicos, que contêm somente Ni são mais seletivos aos isômeros bi-ramificados que os que contêm somente Pt, para os catalisadores com teor de metal total igual a $130 \cdot 10^{-6}$ atg Me.g_{cat}⁻¹ e a seletividade aos isômeros de interesse diminuiu linearmente, ao adicionar platina. Essa influência da Pt diminuiu, no entanto, ao se diminuir a razão Si/Al. A seletividade aos isômeros bi-ramificados é mais acentuada quando se aumenta essa razão. Segundo alguns autores [65,66] a seletividade à bi-ramificados diminuiu com o aumento dos sítios ácidos de Brönsted.

CAPÍTULO V

5- Conclusões

Pelos resultados obtidos neste trabalho, pôde-se chegar a algumas conclusões:

- Através da análise de RTP, verificou-se a presença de diferentes picos de redução para os catalisadores monometálicos Ni/HUSY e Pt/HUSY, que seriam referentes à localização de cátions Ni^{2+} e Pt^{2+} dentro da zeólita Y. Os picos de redução situados a temperaturas menores foram atribuídos à redução dos íons localizados na grande cavidade α , onde a interação dos íons com a zeólita é menor e o acesso das moléculas H_2 é mais fácil;
- A partir da análise de RTP, também notou-se que para os catalisadores bimetálicos, a presença da platina está facilitando a redução dos cátions Ni^{2+} , diminuindo a temperatura de redução desses cátions. Isso acontece devido ao fato de que a platina se reduz primeiro criando sítios metálicos que dissociam moléculas de hidrogênio em hidrogênio atômico, que conseguiria reduzir os cátions Ni^{2+} presentes na zeólita;
- Através dos resultados obtidos na avaliação para a isomerização do n-hexano, verificou-se que os catalisadores monometálicos de níquel (Ni/HUSY) são os que apresentaram a menor atividade para essa reação. Entretanto, utilizando catalisadores bimetálicos (Pt-Ni/HUSY) observou-se

que com pequenas quantidades de platina a atividade aumenta passando por um máximo quando o teor de Pt é de aproximadamente 50%. A partir desse teor, o acréscimo de Pt diminui a atividade catalítica;

- A partir da análise catalítica, observou-se também que a atividade aumenta dos catalisadores com teor de metal total de $130 \cdot 10^{-6}$ atg $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ para os catalisadores com teor de metal total de $180 \cdot 10^{-6}$ atg $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$. Entretanto, comparando os catalisadores com teor de metal total de 180 e $230 \cdot 10^{-6}$ atg $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$, a atividade não aumenta significativamente com o teor metálico, indicando que os catalisadores com teor de metal total de $230 \cdot 10^{-6}$ atg $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$ já apresentam uma quantidade de sítios metálicos excessivos, o que tornaria a quantidade de sítios ácidos o fator limitante da reação.

- A partir dos resultados de seletividade a isomerização, conclui-se que os catalisadores que apresentaram maior quantidade de platina são mais seletivos a isomerização. A seletividade aos isômeros bi-ramificados é maior em catalisadores monometálicos de níquel (Ni/HUSY) e decresce com o aumento de teor de Pt no sólido, comportamento observado para os catalisadores com teor de metal total de 130, 230 e $280 \cdot 10^{-6}$ atg $\text{Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$;

- Os catalisadores monometálicos Ni/HUSY desativaram mais rapidamente e quase que completamente. No entanto, ao adicionar Pt, a

estabilidade aumentou com o teor deste segundo metal. A partir de 50% de Pt no sólido, observou-se uma estabilidade maior que 80%;

- Comparando-se os catalisadores com diferente razão Si/Al de rede (USY-4,6 e USY-11), observou-se que o catalisador com menor razão Si/Al e maior carga metálica ($230 \cdot 10^{-6} \text{ atg Me.g}_{\text{cat}}^{-1}$) foi mais ativo que o catalisador de maior razão Si/Al. Isso se deve ao fato de que nos catalisadores com razão Si/Al = 4,6 existe uma maior quantidade de sítios ácidos, enquanto nos catalisadores com razão Si/Al = 11, a menor quantidade de sítios ácidos estaria limitando a isomerização;

CAPÍTULO VI

6- Sugestões de Continuidade

Propostas para trabalhos futuros:

- Medidas de dessorção a temperatura programada (DTP-NH₄) com catalisadores Pt-Ni/HUSY, visando quantificar tanto o número de ácidos como a força deles;
- Caracterizar os catalisadores por microscopia eletrônica de transmissão (MET), a fim de obter uma distribuição de tamanho de partículas;
- Realizar medidas de EDX para se verificar a composição química das partículas metálicas;
- Comparar os catalisadores Pt-Ni/HUSY, com catalisadores bimetálicos Pt-Ni suportados em outras zeólitas;
- Estudar a possibilidade de fazer medidas de RTP (Redução a Temperatura Programada) utilizando uma taxa de aquecimento alta (> 30 °C/min), não dando a oportunidade das partículas metálicas migrarem para a cavidade sodalita e o prisma hexagonal;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] JORDÃO, M. H. Catalisadores Bimetálicos e Bifuncionais para Isomerização do n-Hexano: Ni-Pt suportados na zeólita HY. São Carlos, UFSCar, 2001. 237 p.(Tese).
- [2] BITTENCOURT, R.C.P. Efeito da acidez da zeólita na hidroisomerização do n-heptano e do n-decano. Rio de Janeiro, UFRJ, 2004. 192 p. (Tese).
- [3] KUCHAR, P.J.; BRICKER, J.C., RHINE, M.E. e HAI SZMANN, R.S., Fuel Processing Technology, v.35, p.183-200, 1993.
- [4] CORMA, A., Chem. Ver., v.95, p.559-614, 1995.
- [5] CHICA, A. & CORMA, A., Journal of Catalysis, v.187, p.167-176, 1999.
- [6] YOSHIOKA, C.M.N. Influência do Teor Metálico na Isomerização do n-Hexano sobre Ni-Pt/HUSY. São Carlos, UFSCar, 2003. 97 p. (Dissertação).
- [7] GUINET, M.; FOCHE, V.; BELLOUM, M.; BOURNONVILLE, J.P. e TRAVERS, C., Applied Catalysis, v.71, p.283-293, 1991.
- [8] OTTEN, M.M.; CLAYTON, M.J. & LAMB, H.H.. Journal of Catalysis, v.149, p.211, 1994.
- [9] ZHAN, Z.; MANNINGER, I.; PAÁL, Z. & BARTHOMEUF, D., Journal of Catalysis, v.147, p.333-341, 1994.

- [10] ALVAREZ, F.; RIBEIRO, F.R.; PEROT, G.; THOMAZEU, C. & GUINET, M., Journal of Catalysis, v.162, p.179, 1996.
- [11] LEE, J.K. & RHEE, H.K., Catalysis Today, v.38, p.235, 1997.
- [12] CHICA, A. & CORMA, A., Journal of Catalysis, v.187, p.167, 1999.
- [13] SIMÕES, V., JORDÃO, M.H., VALENCIA, E., MONTES, A.R. e CARDOSO, D. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 10, Salvador, 1999. Anais... Salvador, 1999, v.1, P.144.
- [14] JORDÃO, M.H.; VALENCIA, E.; SIMÕES, V. & CARDOSO, D., Materials Research, v.2, p.219, 1999.
- [15] JORDÃO, M.H.; RIGUETTO, B.A. e CARDOSO, D. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 12, Angra dos Reis, 2003. Anais... Angra dos Reis, 2003, v. 2, p.408.
- [16] FIGUEIREDO, J.L. e RIBEIRO, F.R., Heterogeneous Catalysis, v.92, 1987.
- [17] WARD, J.W., Adv. Chem. Ser., v.101, p.380, 1971.
- [18] RABO, J.A. & POUTSMA, M.L., Adv. Chem. Ser., v.102, p.284, 1971.
- [19] SIMÕES, V. Preparação e Propriedades do Catalisador Ni-Pt/HY para a Isomerização do n-hexano. São Carlos, UFSCar, 1999. 137 p. (Tese).

- [20] SIMÕES, V.; MONTES, A.R.; CARDOSO, R. e CARDOSO, D. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 9, 1997. Anais... Águas de Lindóia, 1997, v.2, p.85-92.
- [21] MELO, D.C. Isomerização de n-Hexano sobre Catalisadores Co-Pt Suportados em Zeólita HUSY. São Carlos, UFSCar, 2002. 141 p. (Dissertação).
- [22] GIANNETTO, G.P. Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales, Caracas, Ed. Innovación Tecnológica, 1989, 170p.
- [23] GIANNETTO, G.P. Relationship between the Physicochemical Properties of Zeolitic Systems and their low Dimensionality. Guidelines for Mastering the Properties of Molecular Sieves, v.221, p.355-363, 1990.
- [24] MONTEIRO, J.L.F. Introdução a Peneiras Moleculares. In:Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares, 2, São Carlos, 1995, 418p.
- [25] BRECK, D., Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry and Use, New York 1974, 552p.
- [26] GUISET, M. Zeólitos: Um Nanomundo ao Serviço da Catálise, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 2004, 221p.
- [27] SOBRINHO, E.V. Preparação e Caracterização da Zeólita Y com Alto Teor de Silício Obtida por Desaluminização em Série. São Carlos, UFSCar, 1993. 146p. (Tese).

- [28] SACHTLER, W.M.H. & ZHANG, Z., Advances in Catalysis, v.39,p.129-220, 1993.
- [29] SHERMAN, J.D., NATO ASI Series, Serie E: Applied Sciences, v.80, p.587-623,1984.
- [30] LePAGE, J.L. catalyse de Contact: conception, Préparation et Mise en Ouvre des Catalyseurs Industriels, p.141-331, 1976.
- [31] RIBEIRO, F. & MARCILLY, Ch. Revue de l'Institut Français du Pétrole. v.XXXIV (3),p.405-428, 1979.
- [32] VAN SANTEN, R.A.; KRAMER, G.J.; JACOBS, W.P.J.H., Series C: Mathematical and Physical Sciences, v.398, p.113-131,1993.
- [33] KERR, G.T. Journal of Catalysis, v.15, p.200, 1976.
- [34] BOLTON, A.P. Experimental Methods in Catalysis Research, New York, Ed. Academic Press, v.II, p.1, 1976.
- [35] GALLEZOT, P. Catal. Rev. Sci. Eng., v.20, p.121, 1979.
- [36] COUGHLAN, B. & KEANE, M.A. Journal of Catalysis, v.136, p.170-181, 1992.
- [37] EXNER, D.; JAEGER, N.I.; KLEINE,A.; SCHULZ-EKLOFF, G.J. Chem. Soc. Faraday Trans., v.84, p.4097, 1988.

- [38] REAGAN, W.J.; CHESTER, A.W. ; KERR, G.T. Journal of Catalysis, v.69, p.89-100, 1989.
- [39] NOVÁKOVÁ, J.; KUBELKOVÁ, L.; BRABEC, L.;BASTL, Z.; JAEGER, N.I.; SCHULZ-EKLOFF, G., Zeolites, v.16, p.173-183, 1996.
- [40] OZIN, G.A.; BAKER, M.D.; HELWIG, K.; GODBER, J. J. Phys. Chem., v.89, p.1846-1849, 1985.
- [41] MATTOS, L.V.; ALVES, M.C.M.; NORONHA, F.B.; MORAWECK, B.; MONTEIRO, J.L.F. Stud. Surf. Sci. and Catal., v.130B, p.1103-1108, 2000.
- [42] WENDLANDT, W.W.M. & SMITH, J.P., The Properties of Transition-Metal Ammine Complexes, Ed. Elsevier Publishing Company, p.144-161, 1967.
- [43] FEELEY, J.S. & SACHTLER, W.M.H., Zeolites, v.10, p.738-745, 1990.
- [44] SINFELT, J.H. Journal of Catalysis, v.56, p.1-11,1979.
- [45] GUCZI, L. & SÁRKÁNI, A. Bimetallic Catalysts: Structure and Reactivity, Special Periodical Reports, v.II, p.318, 1994.
- [46] YANG, O.B.; WOO, S.I.; KIM, Y.G. Applied Catalysis A: General, v.115, p.229-241, 1994.
- [47] GUCZI, L., Journal of Mol. Catal., v.25, p.13, 1984.
- [48] GUCZI, L., Stud. Surf. Sci. Catal., v.37, p.85, 1984.

- [49] VAZQUEZ, M.I.; ESCARDINO, A.; CORMA, A., Ind. Eng. Chem. Res. v.26, p.1495, 1987.
- [50] JAO, R.M.; LIN, T.B. e CHANG, J.R., Journal of Catalysis, v.161, p.222-229, 1996.
- [51] ARAI, M.; EBINA, T.; SHIRAI, M. Applied Surface Science, v.148, p.155-163, 1999.
- [52] MALYALA, R.V.; RODE, C.V.; ARAI, M.; HEDGE, S.G.; CHAUDHARI, R.V. Applied Catalysis A: General, v.193, p.71-86, 2000.
- [53] ESWARAMOORTHY, I. e LINGAPPAN, N., Applied Catalysis A: General, v.245, p.119-135, 2003.
- [54] RYNKOWSKI, J.; RAJSKI, D.; SZYSZKA, I.; GRZEEHOWIAK, J.R., Catalysis Today, v.90, p.159-166, 2004.
- [55] TZOU, M.S.; JIANG, H.J.; SACHTLER, W.M.H., Applied Catalysis, v.20, p.232-238, 1986.
- [56] SUZUKI, M.; TSUTSUMI, K.; TAKAHASHI, H.; SAITO, Y., Zeolites, v.8, p.381-386, 1988.
- [57] HIDALGO, C.V.; ITOH, H.; HATTORI, T.; NIWA, M.; MURAKAMI, Y., Journal of Catalysis, v.85, p.362-369, 1984.

- [58] ZHANG, W. & SMIRNIOTIS, P.G., Journal of Catalysis, v.182, p.400-416, 1999.
- [59] HÖCHTL, M.; JENTYS, A.; VINEK, H., Microporous and Mesoporous Materials, v.31, p.271-285, 1999.
- [60] HÖCHTL, M.; JENTYS, A.; VINEK, H., Journal of Catalysis, v.190, p.419-432, 2000.
- [61] HÖCHTL, M.; JENTYS, A.; VINEK, H., Catalysis Today, v.65, p.171-177, 2001.
- [62] GIANNETTO, G.P.; PEROT, G.; GUISET, M. Zeolites: Synthesis, Structure, Technology and Application, v.24, p.631-638, 1985.
- [63] BRAUER, G. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry, v.02, p.1545, 1965.
- [64] YOSHIOKA, C.M.N., Comunicação Verbal.
- [65] ARRIBAS, M.A., Journal of Catalysis, v.190, p.309, 2000.
- [66] WANG, Z. B. Applied Catalysis A., v.159, p.119, 1997.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Especificações e Metas para a Gasolina [2].	1
Tabela 2.1. Classificação das peneiras moleculares quanto ao tamanho dos poros número de átomos de oxigênio [22].	7
Tabela 2.2. Aplicações industriais das zeólitas [26].	9
Tabela 2.3. Produtos da isomerização do n-hexano e seus respectivos números de octanas (RON) [1].	26
Tabela 2.4. Notação para a localização dos íons Pt^{2+} [1].	50
Tabela 2.5. Notação para a localização dos íons Ni^{2+} [1].	52
Tabela 3.1. Teores metálicos e mássicos dos catalisadores monometálicos preparados.	68
Tabela 4.1. Eficiência de troca para os catalisadores monometálicos de Pt/NH ₄ USY.	79
Tabela 4.2. Eficiência de troca para os catalisadores monometálicos de Ni/NH ₄ USY.	80
Tabela 4.3. Eficiência de troca para os catalisadores bimetálicos Pt-Ni/NH ₄ USY com carga de metal total de $130 \cdot 10^{-6}$ atg de $Me \cdot g_{cat}^{-1}$	80
Tabela 4.4. Eficiência de troca para os catalisadores bimetálicos Pt-Ni/NH ₄ USY com carga de metal total de $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $Me \cdot g_{cat}^{-1}$	81
Tabela 4.5. Eficiência de troca para os catalisadores bimetálicos Pt-Ni/NH ₄ USY com carga de metal total de $230 \cdot 10^{-6}$ atg de $Me \cdot g_{cat}^{-1}$	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Desenho esquemático planar da rede de uma zeólita.	6
Figura 2.2. Estrutura cristalina da zeólita Y.....	11
Figura 2.3. Desenho ilustrativo da zeólita Y [27].	12
Figura 2.4. Localização dos diferentes sítios catiônicos na estrutura da zeólita Y [22].	12
Figura 2.5. Levantamento do número de publicações sobre isomerização de n-parafinas na base de periódicos “Science Direct Online” [2].	25
Figura 2.6. Esquema do mecanismo bifuncional [21].	26
Figura 2.7. Desenho esquemático das etapas da isomerização.	28
Figura 2.8. Composição de equilíbrio (% cumulativa) do n-hexano [34].	33
Figura 2.9. Eficiência de troca iônica para vários teores metálicos [19].	35
Figura 2.10. Atividade inicial (A_0) em função do teor de metal nos catalisadores monometálicos de Ni/HUSY e Pt/HUSY [19].	37
Figura 2.11. Atividade inicial (A_0) em função do teor de Pt nos catalisadores ...Pt-Ni/HUSY [19].	38
Figura 2.12. Atividade inicial (A_0) dos catalisadores mono e bimetálicos, com teores de metal total de 1, 2 e 3%, em função do teor de Pt [1].	41
Figura 2.13. Atividade inicial (A_0) dos catalisadores mono e bimetálicos, com teores de metal total de 30, 130 e $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$, em função do teor de Pt [6].	43
Figura 2.14. Seletividade aos produtos bi-ramificados em função da quantidade de cátions totais e do teor de Pt [6].	45

- Figura 2.15.** Estabilidade dos catalisadores monometálicos e bimetálicos em função da quantidade de cátions totais do teor de Pt [6]..... 46
- Figura 2.16.** Rendimento a bi-ramificados dos catalisadores mono e bimetálicos em função da quantidade de cátions totais do teor de Pt [6]..... 47
- Figura 2.17.** Perfis de RTP de catalisadores monometálicos de Pt, para teores de platina de 2% (a) e 3% (b) em peso [1]..... 51
- Figura 2.18.** Perfis de RTP de catalisadores monometálicos de Ni/Y com razão Si/Al = 30, para teores de níquel de 1% Ni (a), 2% Ni (b), 3% Ni (c), 3,5% Ni (d) e 4% Ni (e) em peso [1]. 52
- Figura 2.19.** Perfis RTP de catalisadores bimetálicos Pt-Ni/Y com razão Si/Al=30, para as proporções de: Pt-Ni de 0,6Pt+0,4Ni (I), 0,3Pt+0,7Ni (II), 0,1Pt+0,9Ni (III) e 0,05Pt+0,95Ni (IV) [1]..... 53
- Figura 2.20.** Perfis RTP de catalisadores monometálicos Ni/HUSY com razão Si/Al = 11, para teores molares de níquel no sólido de: a) 30; b) 130; c) $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$; [6]..... 54
- Figura 2.21.** Perfis de RTP de catalisadores monometálicos de Pt/HUSY com razão Si/Al = 11, para teores molares de platina no sólido de: a) 41; b) 51; c) 130; d) $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$; [6]. 55
- Figura 2.22.** Perfis de RTP de catalisadores mono e bimetálicos Pt-Ni/HUSY com razão Si/Al = 11, com teor total de metal no sólido de $130 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$, contendo diferentes proporções Pt-Ni: a) 0Pt 100Ni; b) 20Pt 80Ni; c) 40Pt 60Ni; d) 60Pt 40Ni; e) 100Pt 0Ni; [6]..... 55

Figura 2.23. Perfis de RTP de catalisadores mono e bimetálicos Pt-Ni/HUSY com razão Si/Al = 11, com teor total de metal no sólido de $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$, contendo diferentes proporções Pt-Ni: a) 0Pt 100Ni; b) 10Pt 90Ni; c) 40Pt 60Ni; d) 60Pt 40Ni; e) 100Pt 0Ni; [6].	56
Figura 2.24. Micrografia e análise por EDX da amostra 2% Pt HY11 [1].	58
Figura 2.26. Micrografia da amostra (1,8Pt+1,2Ni) HY11 [1].	60
Figura 2.27. Micrografia da amostra (1,8Pt+1,2Ni) HY11 e análise por EDX das partículas A e B [1].	61
Figura 2.28. Seletividade a isômeros em função da conversão de n-octano para a zeólita β com diferente razão Si/Al [58].	63
Figura 2.29. Atividade e seletividade de catalisadores de Pd impregnados em SAPO-11, na reação de n-heptano, em função da concentração de sítios ácidos de Brönsted [60].	65
Figura 3.1. Desenho Esquemático da Calcinação.	72
Figura 3.2. Esquema do reator de quartzo empregado para os ensaios de RTP- H_2 [6].	73
Figura 3.3. Desenho esquemático do sistema catalítico usado na isomerização de n-hexano [6].	77
Figura 4.1. Perfis de RTP de catalisadores monometálicos de Ni/HUSY, com teores molares de Ni no sólido de 130(a), 180(b), 230(c) e $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ (d).	83
Figura 4.2. Perfis de RTP de catalisadores monometálicos de Pt/HUSY, com teores molares de Pt no sólido de 130(a), 180(b), 230(c) e $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ (d).	84

- Figura 4.3.** Perfis de RTP de catalisadores mono e bimetálicos Pt-Ni/HUSY, com teor total de metal no sólido de $130 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$, com diferentes proporções Pt-Ni: a) 0Pt 100Ni; b) 30Pt 70Ni; c) 40Pt 60Ni; d) 50Pt 50Ni; e) 100Pt 0Ni; 86
- Figura 4.4.** Perfis de RTP de catalisadores mono e bimetálicos Pt-Ni/HUSY, com teor total de metal no sólido de $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$, com diferentes proporções Pt-Ni: a) 0Pt 100Ni; b) 30Pt 70Ni; c) 40Pt 60Ni; d) 80Pt 20Ni; e) 100Pt 0Ni; 87
- Figura 4.5.** Perfis de RTP de catalisadores mono e bimetálicos Pt-Ni/HUSY, com teor total de metal no sólido de $230 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$, com diferentes proporções Pt-Ni: a) 0Pt 100Ni; b) 30Pt 70Ni; c) 40Pt 60Ni; d) 50Pt 50Ni; e) 100Pt 0Ni; 88
- Figura 4.6.** Perfis de RTP de catalisadores mono e bimetálicos Pt-Ni/HUSY, com teor total de metal no sólido de $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$, com diferentes proporções Pt-Ni: a) 0Pt 100Ni; b) 30Pt 70Ni; c) 40Pt 60Ni; d) 50Pt 50Ni; e) 100Pt 0Ni; 88
- Figura 4.7.** Micrografia da amostra 50Pt 50Ni com teor total de metal no sólido de $230 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ 90
- Figura 4.8.** Micrografia da amostra 50Pt 50Ni com teor total de metal no sólido de $230 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ 90
- Figura 4.9.** Micrografia e análise por EDX da amostra 50Pt 50Ni com teor total de metal no sólido de $230 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ 91

Figura 4.10. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos com teor total de metal no sólido de $130 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ total durante 6 horas de reação.....	93
Figura 4.11. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos com teor total de metal no sólido de $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ total durante 6 horas de reação.....	93
Figura 4.12. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos com teor total de metal no sólido de $230 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ total durante 6 horas de reação.....	94
Figura 4.13. Atividade dos catalisadores mono e bimetálicos com teor total de metal no sólido de $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$ total durante 6 horas de reação.....	94
Figura 4.14. Atividade inicial dos catalisadores bimetálicos Pt-Ni/HUSY na isomerização de n-hexano.	96
Figura 4.15. Seletividade à isomerização do n-hexano em função da conversão para os catalisadores mono e bimetálicos com teor total de metal no sólido de $130 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$	100
Figura 4.16. Seletividade à isomerização do n-hexano em função da conversão para os catalisadores mono e bimetálicos com teor total de metal no sólido de $180 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$	101
Figura 4.17. Seletividade à isomerização do n-hexano em função da conversão para os catalisadores mono e bimetálicos com teor total de metal no sólido de $230 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$	101
Figura 4.18. Seletividade à isomerização do n-hexano em função da conversão para os catalisadores mono e bimetálicos com teor total de metal no sólido de $280 \cdot 10^{-6}$ atg de $\text{Me} \cdot \text{g}^{-1}_{\text{cat}}$	102

Figura 4.19. Seletividade aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e proporção de Pt no sólido.	103
Figura 4.20. Estabilidade dos catalisadores em função dos cátions totais e proporção de Pt no sólido.....	105
Figura 4.21. Rendimento aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e proporção de Pt no sólido, no tempo zero de reação.	106
Figura 4.22. Atividade inicial dos catalisadores bimetálicos Pt-Ni em função dos cátions totais e % de Pt.	108
Figura 4.23. Seletividade aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e % Pt.....	109

ANEXO

A – Cálculo das Atividades dos Catalisadores na Isomerização de n-hexano a Partir dos Dados Cromatográficos.

Para o cálculo da atividade em qualquer tempo de reação, era necessário primeiramente calcular a composição percentual molar do efluente gasoso do reator. Para o cálculo dessa composição utilizou-se a Equação A.

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

onde:

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

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

M_i : massa molar do produto i;

De posse dos dados da fração molar de cada produto, calculava-se a conversão global (% X_G) utilizando a Equação B:

$$\%X_G = \left(\sum f_i - f_{hexano} \right) \times 100 \quad (\text{B})$$

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

$$A = \frac{\left(\frac{\%X_G \times Q}{100} \right)}{m_{cat}} \quad (C)$$

onde:

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

m_{cat}: massa de catalisador (g);

B – Cálculo da Seletividade a Isomerização a Partir dos Dados Cromatográficos.

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

$$S_i = \frac{f_i}{\%X_G} \quad (D)$$

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

$$S_{iso} = \frac{\sum f_{isômeros}}{\%X_G} \times 100 \quad (E)$$

em que $f_{\text{isômeros}}$ 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:

$$\frac{2 - mC_5}{3 - mC_5} = \frac{f_{2-mC_5}}{f_{3-mC_5}} \quad (\text{F})$$

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

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

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

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

C – Cálculo da Estabilidade.

A estabilidade (E) é dada por:

$$E = \frac{A_{360}}{A_0} \quad (\text{I})$$

onde:

A_{360} : atividade do catalisador no tempo final de reação (360 min);

A_0 : atividade inicial do catalisador obtida por extrapolação da curva de atividade para $t=0$;

D – Cálculo do Rendimento aos Isômeros Bi-ramificados.

O rendimento (R) é dado por:

$$R_{Bi} = \%X_G \times S_{Bi} \quad (J)$$

onde:

R_{Bi} : rendimento aos isômeros bi-ramificados;

X_G : conversão global;

S_{Bi} : seletividade aos isômeros bi-ramificados;