



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE

CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Isomerização do n-Hexano sobre Catalisadores
Pt/HMordenita**

BIANCA VIANA DE SOUSA

Campina Grande - PB

Outubro - 2004

Isomerização do n-Hexano sobre Catalisadores Pt/HMordenita

BIANCA VIANA DE SOUSA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre.

Área de Concentração: **Operações e Processos**

Orientadora: **Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues**

Colaboradores: **Prof. Dr. Dilson Cardoso (UFSCar/DEQ)**

Prof. Dr. Vicemário Simões (UFCG/CCT/DEQ)

Campina Grande - PB

Outubro - 2004



S725i Sousa, Bianca Viana de
Isomerizacao do n-Hexano sobre catalisadores
Pt/HMordenita / Bianca Viana de Sousa. - Campina Grande,
2004.
92 f. : il.

Dissertacao (Mestrado em Engenharia Quimica) -
Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciencias
e Tecnologia.

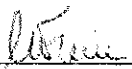
1. Isomerizacao do N-Hexano 2. Zeolita Mordenita 3.
Catalise 4. Dissertacao I. Rodrigues, Meiry Glauca Freire
II. Universidade Federal de Campina Grande - Campina Grande
(PB) III. Titulo

CDU 66.095.21(043)

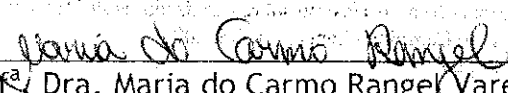
ISOMERIZAÇÃO DO n-HEXANO SOBRE CATALISADORES
Pt/HMORDENITA

BIANCA VIANA DE SOUSA

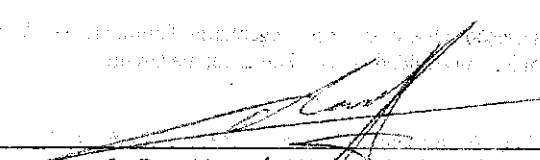
Dissertação defendida e aprovada, em 29 / 10 / 2004, pela banca
examinadora constituída dos seguintes professores:




Prof.ª. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
- Orientadora -



Prof.ª. Dra. Maria do Carmo Rangel Varela
- Examinador Externo -



Prof. Dr. Hervé Michel Laborde
- Examinador Interno -



Prof. Dr. Vicemário Simões
- Examinador Interno -

Campina Grande - PB
Outubro - 2004

BREVE CURRÍCULO DA AUTORA

Bianca Viana de Sousa nasceu na cidade de Campina Grande, estado da Paraíba, no dia 22 de dezembro de 1977.

Em 1996 ingressou no curso de Química Industrial da Universidade Estadual da Paraíba (UEPB). Durante o período em que foi aluno de graduação participou de trabalhos de iniciação científica como bolsista de Iniciação Científica, desenvolvendo atividades junto ao Projeto de Pesquisa intitulado: Tratamento Anaeróbio Conjugado de Resíduos Sólidos e Líquidos, sob a orientação da Prof^a. Valderi Duarte Leite. Em Dezembro de 2001 concluiu o curso de graduação obtendo o título de Químico Industrial.

Em Agosto de 2002 ingressou no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), área de concentração: operações e processos. No período de Agosto de 2002 a Julho de 2003 desenvolveu trabalhos na área de meio ambiente com o Projeto CTHIDRO financiado pelo CNPq, intitulado como: Desenvolvimento de Argilas Organofílicas Destinadas a Remoção de Zinco em Efluentes Sintéticos. No período de Agosto de 2003 a Outubro de 2004, desenvolveu o trabalho na área de Tecnologia em Petróleo e Gás, que foi financiado pela Agência Nacional do Petróleo/Programa de Recursos Humanos (ANP/PRH-25), intitulado como: Isomerização do n-Hexano sobre Catalisadores Pt/HMordenita. (Título da Dissertação). Ambos os trabalhos foram desenvolvidos sob a orientação da Profa. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues. Em 29 de Outubro de 2004 foi submetida e aprovada no Exame de Defesa de Dissertação de Mestrado para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química com o projeto na área de Tecnologia em Petróleo e Gás.

- SOUSA, B. V., PEREIRA, K. R. O., FREIRE, W. A., RODRIGUES, M. G. F., VALENZUELA-DÍAZ, F. R. **Preparação e Caracterização de Duas Argilas Organofílicas.** Apresentação em forma de painel e publicado o trabalho completo nos anais em CD-ROM no 47º Congresso Brasileiro de Cerâmica em João Pessoa (2003).
- SOUSA, B. V., OLIVEIRA, M. D., RODRIGUES, M. G. F. **Estudo do Efeito da Concentração do Ácido Clorídrico na Estrutura de Dois Tipos de Argilas.** Apresentação em forma de painel e publicado nos anais do livro de resumos XLIII Congresso Brasileiro de Química realizado no Centro de Artes e Convenções da Universidade Federal de Ouro Preto - Minas Gerais. Período de 22 a 26 de Setembro de 2003.
- SOUSA, B. V., RODRIGUES, M. G. F. **Isomerização do n-Hexano sobre a Mordenita: Estudo de desativação.** Apresentação em forma oral e publicado nos anais do livro de resumos da III Reunião de Avaliação Anual da Agência Nacional do Petróleo - Programa de Recursos Humanos (ANP - PRH-25) (2003).
- SOUSA, B. V., GONZAGA, A. C., NEVES, G. A., SANTANA, L. N. L., RODRIGUES, M. G. F. **Caracterização da Argila Verde Claro para Obtenção de Argila Organofílica.** Apresentação em forma de painel e publicado o trabalho completo nos anais em CD-ROM no 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica realizado em Curitiba no período de 28 de Junho a 01 de Julho de 2004.
- SOUSA, B. V., RODRIGUES, M. G. F. **Efeito da Natureza do Ácido na Estrutura da Argila de WYOMING.** Apresentação em forma de painel e publicado o trabalho completo nos anais em CD-ROM no 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica realizado em Curitiba no período de 28 de Junho a 01 de Julho de 2004.
- SOUSA, B. V., SILVA, M. L. P., RODRIGUES, M. G. F. **Argila verde-claro, efeito da temperatura na estrutura: caracterização por DRX.** Apresentação em forma de painel e publicado o trabalho completo nos anais em CD-ROM no 48º

Congresso Brasileiro de Cerâmica realizado em Curitiba no período de 28 de Junho a 01 de Julho de 2004.

- SOUSA, B. V., SILVA, M. L. P., FERREIRA, H. S., RODRIGUES, M. G. F. **Caracterização da argila bentonítica submetida a tratamentos térmicos e químicos por FRX, DRX e ATD.** Apresentação em forma de painel e publicado o trabalho completo nos anais em CD-ROM no 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica realizado em Curitiba no período de 28 de Junho a 01 de Julho de 2004.
- SOUSA, B. V., RODRIGUES, M. G. F., LIMA, S. P., CARDOSO, D., YOSHIOKA, C. N. M., RANGEL, M. C. **Avaliação dos catalisadores Pt/Mordenita na Isomerização do n-Hexano.** Apresentação em forma de painel e publicado o trabalho completo nos anais em CD-ROM no 5º Encontro Norte/Nordeste de Catálise realizado em Recife, Pernambuco, de 24 a 26 de novembro de 2004.
- SOUSA, B. V., RODRIGUES, M. G. F., LABORDE, H. M. **Remoção de Zinco em Efluente Sintético utilizando Argila Importada (WYOMING).** Apresentação em forma de painel e publicado o trabalho completo nos anais em CD-ROM no 5º Encontro Norte/Nordeste de Catálise realizado em Recife, Pernambuco, de 24 a 26 de novembro de 2004.
- SOUSA, B. V., OLIVEIRA, M. D., RODRIGUES, M. G. F., GURGEL M. C. S. **Remoção de Cádmi em Efluente Sintético por Argila Bofe.** Apresentação em forma de painel e publicado o trabalho completo nos anais em CD-ROM no 5º Encontro Norte/Nordeste de Catálise realizado em Recife, Pernambuco, de 24 a 26 de novembro de 2004.
- SOUSA, B. V., GONZAGA, A. C., A´VILA JÚNIOR, M. M., SANTANA, L. N. L., RODRIGUES, M. G. F. **Preparação de argilas organofílicas usando uma bentonita verde claro e de um sal quaternário de amônio (CTMA).** Apresentação em forma de painel e publicado o trabalho completo nos anais em CD-ROM no 16º Congresso Brasileiro de Ciências dos Materiais realizado em Porto Alegre no período de 28 de Novembro a 01 de Dezembro de 2004.

- SOUSA, B. V., OLIVEIRA, M. D, RODRIGUES, M. G. F. GONZAGA, A. C., **Efeito da Concentração do Ácido usado na Ativação da Argila Bofe**. Apresentação em forma de painel e publicado o trabalho completo nos anais em CD-ROM no 16º Congresso Brasileiro de Ciências dos Materiais realizado em Porto Alegre no período de 28 de Novembro a 01 de Dezembro de 2004.

Aos meus pais, Argemiro e Teresinha, por seu amor, carinho, paciência em todos os momentos da minha vida. Por terem aberto as portas do meu futuro, iluminando meu caminho com a luz mais brilhante que puderam encontrar: o Estudo. Por suas diversas renúncias e sacrifícios para sempre me oferecerem as melhores oportunidades para minha formação pessoal e profissional. Que eu consiga transmitir a meus filhos pelo menos um pouco de tudo que eu aprendo a cada dia com vocês.

Ao meu esposo, Nadjakson, por sua paciência, incentivo e apoio nos momentos de angústias.

Ao meu filho, Gustavo, que tão pequeno teve que passar por várias renúncias para que essa conquista fosse alcançada.

Aos meus irmãos, Robério e Ramon, pelo apoio e incentivo nesta etapa importante da minha vida.

A DEUS, por ter me conduzido forte e não vacilante.

A minha grandiosa e estimável orientadora, Prof.^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues, por toda sua paciência e amizade, pela sua dedicada orientação, pelas oportunidades que me ofereceu durante esses anos de convivência, por toda sua insistência e perseverança em sempre querer nos proporcionar o melhor, pelo seu apoio e confiança nos momentos decisivos.

“Sob a direção de um forte general, não haverá jamais soldados fracos”.(Sócrates)

Ao professor Hervé Michel Laborde, por sua orientação e sugestões dadas em nosso projeto do CT-HIDRO, além de seu auxílio e atenção sempre oferecidos.

Ao Professor Dilson Cardoso, pela colaboração e contribuição na execução deste trabalho através do Laboratório de Catálise da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), além de sua atenção, ensinamentos e sugestões dadas durante a minha permanência em São Carlos.

Ao Professor Vicemário Simões, por sua colaboração e contribuição na execução deste trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande pela oportunidade de realizar o curso de mestrado

nesta instituição, em especial ao professor Luis, por sua calma e profissionalismo.

A todos os professores do curso de Engenharia Química e Materiais que contribuíram direta e indiretamente para minha formação ética e profissional. A Romildo e Jailson, agradeço em especial, por sua contribuição e esclarecimentos.

A todos os funcionários desta Universidade, em especial aos do nosso Departamento de Engenharia Química, a inesquecível Maria José, Maricé, Eranildo, Selma, Sr. João e Cajá por seus serviços prestados e pelos momentos de descontração.

À minha turma do curso de Engenharia Química, Aécio, Marina, Edilson, Florêncio, Angélica, Andaraí, Alexandre, Daniela, Moacir, apesar das diferenças, mostraram cumplicidade e união nos momentos difíceis e pelos bons momentos de descontração. A Aécio, agradeço em especial, por sua amizade, respeito, cumplicidade e convívio durante todo esse tempo.

A minhas amigas, Alfredina e Marina, por sua amizade, seriedade, incentivo, entusiasmo, presteza no trabalho e cumplicidade nos momentos de alegrias e stress.

A todos os amigos formados no laboratório de Catálise da Universidade Federal de São Carlos, Ana, Benecildo, Joelmir, Natália, Leandro, Alexandre, Dimitrov, Kepler, Lillian, Janete, Eliezer e Bia, pela amizade e pelos momentos de descontração. A Carlos Minouru, um agradecimento especial, por sua amizade e pela sua imensurável e dedicada colaboração na parte experimental (testes catalíticos) deste trabalho.

A Arthur, Marta, Otávia e Jackeline, e demais colegas do curso de Engenharia Química e do Laboratório de Catálise pelo companheirismo.

A Michelle (Branquinha) e Polyanne, por sua amizade, por sua calorosa receptividade e hospitalidade oferecida quando estive em São Carlos-SP.

A Kleber e toda sua família, por sua amizade, apoio e por sua grandiosa receptividade quando estive em São Paulo-SP.

A meu sogro, sogra, cunhados, cunhadas e sobrinhos, um agradecimento em especial a minha cunhada Simone, por sua afetividade, incentivo e apoio em mais uma etapa da minha vida.

A Liz, Eliane (Bonequinha) e Joseph, por sua amizade, incentivo e apoio mesmo estando longe.

À Professora Maria do Carmo Rangel Varela e aos professores Hervé Michel Laborde e Vicemário Simões, por terem aceitado o convite para fazer parte da banca examinadora.

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) e ao Programa de Recursos Humanos (PRH-25) pelo apoio financeiro e em especial a Sandra e Ana pelo apoio incondicional prestado.

Ao Laboratório de Ensaaios de Materiais pertencente ao Centro de Tecnologias do Gás Natural (CTGás).

Ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, na pessoa de André Bazante.

Enfim, a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para esta realização profissional.

“Celebrar a vida é somar amigos, experiências e conquistas, dando-lhes sempre algum significado” (Autor Desconhecido)

“Uma longa caminhada começa com o primeiro passo”.

(Flávio José)

RESUMO

Isomerização do n-Hexano sobre Catalisadores Pt/HMordenita

BIANCA VIANA DE SOUSA

A reação de isomerização de alcanos lineares tem despertado grande interesse na indústria de petróleo devido a sua capacidade de formar produtos com alto índice de octanagem. Os catalisadores mais utilizados na reação de isomerização são denominados bifuncionais contendo sítios ácidos e os sítios metálicos, normalmente a platina com função desidrogenação/hidrogenação.

Neste trabalho foram preparados catalisadores com diferentes teores de platina (0,3 % ,0,5%, 0,7% e 1% of Pt) suportados na zeólita Mordenita, através da troca iônica competitiva utilizando como material precursor complexo amin $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$. Os catalisadores foram caracterizados por RTP (Redução à Temperatura Programada) e submetidos à avaliação catalítica na isomerização do n-hexano a 250°C e 1 atm utilizando uma relação molar $H_2/C_6 = 9$.

Através dos resultados de análise química por Espectrometria de Raios X, observou-se que houve a incorporação da platina na zeólita em estudo para todos os teores (0,3; 0,5; 0,7 e 1%); os resultados de DRX confirmaram a cristalinidade da zeólita em estudo; os perfis de RTP demonstraram que a temperatura de redução do metal depende da localização do mesmo na estrutura zeolítica. Para todas as amostras contendo platina, que a maior temperatura de redução foi de 540°C no catalisador contendo 0,3% de Pt. Os resultados dos testes catalíticos indicaram uma diminuição da atividade global nos primeiros 40 minutos de reação e então alcançaram valores estáveis. Todos os catalisadores foram mais seletivos a formação dos isômeros com alto índice de octanagem (2-mC₅ e o 2,3-dmC₄) que são os produtos de maior interesse na indústria de petróleo. Sendo que, a maior conversão de n-hexano e a melhor seletividade a compostos parafínicos mono e bi-ramificados foi apresentada pelo catalisador 1% Pt/HMordenita.

A desativação dos catalisadores durante a isomerização do n-hexano demonstrou que o coque depositado sobre os catalisadores praticamente não varia com o teor de platina.

Palavras-chave: Isomerização, n-hexano, zeólita mordenita.

ABSTRACT

Isomerization of n-hexane on Pt/HMordenite Catalysts

BIANCA VIANA DE SOUSA

Isomerization reactions of linear alkanes have been creating great interest in the petroleum industry due to its capacity to convert normal paraffins into branched ones. The most used catalysts in isomerization are denominated bifunctional containing acid and metal sites, normally platinum with the function of hydrogenation/dehydrogenation.

In this research catalysts were prepared with different contents of platinum supported on Mordenite zeolite, through competitive ionic exchange, utilizing the complex $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ as precursory material. The catalysts were characterized by TPR (temperature reduction programmed) and submitted to the catalytic evaluation in the isomerization of the n-hexane at 250 °C and 1 atm in an atmosphere using molar ratio $\text{H}_2/\text{C}_6 = 9$.

Chemical analysis using X ray spectrometry (XDS) showed the incorporation of platinum in the zeolites for all the samples studied (0.3 % ,0.5%, 0.7% and 1% of Pt); and the results of XRD confirmed stability and crystallinity of the zeolites. The profiles TPR of catalysts displayed that the reduction temperature of the metal depends on its localization in the zeolite structure. For all the samples containing platinum the largest temperature of reduction was 540°C in the catalyst containing 0.3% Pt. The results of the catalytic test indicated a diminution of the global activity during the first 40 minutes of reaction and then attained stable values. All the catalysts were more selective in the formation of isomers with high octane number (2-mC₅ and 2,3-dmC₄) that are the products of greater interest to the petroleum industry. The highest conversion of n-hexane and the best selectivity for mono and bi-ramified in paraffinic compounds was presented by the catalyst 1%Pt/HMordenite.

The deactivation of the catalysts during of the n-hexane isomerization demonstrated that the deposited coke on the catalysts practically doesn't vary with the amount of platinum.

Keywords: Isomerization, n-hexane, mordenite zeolite.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	I
LISTA DE TABELAS.....	III
LISTA DE EQUAÇÕES.....	IV
CAPÍTULO I.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II.....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS.....	4
2.1.1. Histórico.....	4
2.1.2. Definição de Zeólitas.....	6
2.1.3. Estrutura Zeolítica.....	7
2.1.4. Características das Zeólitas.....	8
2.2. Zeólita Mordenita.....	10
2.3. Modificações de Zeólitas.....	12
2.3.1. Troca Iônica.....	13
2.3.1.1. Troca Iônica Competitiva.....	15
2.4. Ativação de catalisadores bifuncionais metal/zeólita.....	17

2.4.1. Processo de calcinação.....	17
2.4.2. Processo de Redução.....	19
2.5. Reação de Isomerização de n-alcanos.....	20
2.6. Desativação de Catalisadores.....	26
2.6.1. Envenenamento.....	27
2.6.2. Sinterização.....	27
2.6.3. Formação de Coque.....	29
2.6.3.1. Influência da Estrutura Porosa sobre a Formação do Coque.....	30
2.6.3.2. Influência da Natureza dos Reagentes sobre a Formação do Coque.....	31
2.6.3.3. Influência da Acidez sobre a Formação do Coque.....	31
2.6.3.4. Influência da Temperatura, Pressão e a Natureza dos gases sobre a Formação do Coque.....	32
2.7. - Técnicas Empregadas na Caracterização dos Catalisadores.....	33
2.7.1. Análise Química.....	33
2.7.2. Difração de Raios-X.....	33
2.7.3. Análise Térmicas.....	34
2.7.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformadas de Fourier...	35
2.7.5. Redução a Temperatura Programada.....	35
2.7.6. Avaliação Catalítica.....	36

CAPÍTULO III.....	37
3. ETAPA EXPERIMENTAL.....	38
3.1. Materiais.....	38
3.2. Troca Iônica dos Complexos Platina com a Zeólita NH ₄ MOR.....	38
3.2.1. Preparação da solução estoque.....	38
3.2.2. Catalisadores Metálicos.....	39
3.3. Processo de Calcinação.....	40
3.4. Caracterização.....	41
3.4.1. Caracterização Química.....	41
3.4.1.1. Análise Química através do Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).....	41
3.4.1.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformadas de Fourier (FT-IR).....	42
3.4.2. Caracterização Mineralógica.....	42
3.4.2.1. Difração de Raios-X (DRX).....	42
3.4.3. Caracterização Térmica.....	43
3.4.3.1. Análise Térmica Diferencial e Termogrametria (ATD, TG/DrTG)	43
3.4.3.2. Redução a Temperatura Programada (RTP).....	43
3.5. Condições para Avaliação Catalítica.....	46
3.6. Estudo da Desativação dos Catalisadores.....	50
3.6.1. Determinação do Teor de Coque.....	50

CAPÍTULO IV.....	51
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1. Introdução.....	51
4.2. Caracterização.....	51
4.2.1. Caracterização Química.....	51
4.2.1.1. Análise Química através do Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX).....	51
4.2.1.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformadas de Fourier	53
4.2.2. Caracterização Mineralógica.....	54
4.2.2.1. Difração de Raios-X (DRX).....	54
4.2.3. Caracterização Térmica.....	56
4.2.3.1. Análise Térmica Diferencial e Termogravimetria (DTA, TG/DTG)	56
4.2.3.2. Redução a Temperatura Programada (RTP).....	62
4.3. Avaliação Catalítica: Isomerização do n-Hexano.....	63
4.3.1. Determinação da Atividade Catalítica e da Seletividade dos Catalisadores.....	63
4.3.1.1. Atividade.....	63
4.3.1.2. Seletividade.....	66
4.4. Desativação dos Catalisadores.....	72
4.4.1. Análise do Teor de Carbono.....	72
CAPÍTULO V.....	74

5.1. Introdução.....	74
CAPÍTULO VI.....	76
6. Sugestões.....	76
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77
ANEXO.....	90

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. (a) moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros (b).....	4
Figura 2. Fórmula Estrutural de uma Zeólita Contendo Cátions de Compensação.....	6
Figura 3. Estrutura porosa da zeólita mordenita.....	11
Figura 4. Esquema do mecanismo bifuncional.....	23
Figura 5. Mecanismo de formação do 2-metilpentano a partir da isomerização do <i>n</i> -hexano.....	24
Figura 6. Esquema dos produtos da reação de hidroisomerização do <i>n</i> -hexano.....	25
Figura 7. Decaimento por envenenamento.....	27
Figura 8. Decaimento por sinterização: fechamento dos poros.....	28
Figura 9. Decaimento por sinterização: aglomeração de sítios metálicos depositados.....	28
Figura 10. Fluxograma do processo de troca iônica competitiva.....	39
Figura 11. Fluxograma do processo de calcinação.....	41
Figura 12. Esquema do reator de quartzo empregado para os ensaios de RTP-H ₂	44
Figura 13. Esquemas do aparelho utilizado para a análise por RTP-H ₂	45
Figura 14. Fluxograma do processo de redução.....	47
Figura 15. Esquema do sistema catalítico utilizado na isomerização do <i>n</i> -hexano.....	49
Figura 16. Espectro de Infravermelho da amostra zeolítica NH ₄ ⁺ /MOR.....	53
Figura 17. Difratoograma de Raios-X da amostra zeolítica NH ₄ ⁺ /MOR.....	54
Figura 18. Difratoogramas de Raios-X das amostras (a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% de Pt/HMOR.....	55
Figura 19. Análise Térmica Diferencial da zeólita NH ₄ ⁺ /MOR.....	57
Figura 20. Análise Termodiferencial da zeólita das amostras ((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% de Pt/HMOR.....	58

0,5% e (c) 0,7% de Pt/HMOR).....	
Figura 21. Análise Termogravimétrica da zeólita NH_4^+ /MOR.....	59
Figura 22. Análise Termogravimétrica da das amostras ((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% de Pt/HMOR).....	60
Figura 23. Perfis de RTP para catalisadores (((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% de Pt/HMOR).....	62
Figura 24. Atividade dos catalisadores monometálicos (Pt/HMOR) em função do tempo de reação na isomerização do n-hexano.....	64
Figura 25. Atividade Inicial dos catalisadores monometálicos (Pt/HMOR) em função do teor de metal (em peso) na reação na isomerização do n-hexano.....	65
Figura 26. Seletividade à formação de isômeros do n-hexano dos catalisadores monometálicos (Pt/HMOR) em função da conversão (%).....	67
Figura 27. Razão molar de formação entre os isômeros dos produtos monorramificados ($2\text{-mC}_5/3\text{-mC}_5$) em função da conversão dos catalisadores monometálicos (Pt/HMOR).....	68
Figura 28. Razão molar de formação entre os isômeros dos produtos birramificados ($2, 2\text{-dmC}_4/2, 3\text{-dmC}_4$) em função da conversão dos catalisadores monometálicos (Pt/HMOR).....	70
Figura 29. a) Protonação de n-olefinas e b) isomerização do carbocátion terciário.....	72

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação das zeólitas quanto à dimensão do poros e ao número de átomos de oxigênios.....	10
Tabela 2. Teores molares e mássicos dos catalisadores monometálicos de Pt (%m = porcentagem mássica).....	40
Tabela 3. Condições de análises para o FRX.....	42
Tabela 4. Picos característicos da zeólita Mordenita	43
Tabela 5. Tempos de retenção dos produtos de craqueamento e isomerização do n-hexano.....	50
Tabela 6. Composição Química das amostras zeolítica NH_4^+MOR e dos catalisadores monometálico ((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% Pt/HMOR).....	52
Tabela 7. Medidas do Grau de Cristalinidade	56
Tabela 8. Perda de massa apresentada pelas amostras em estudo.....	61
Tabela 9. Valores da atividade e tempo na reação na isomerização do n-hexano.....	64
Tabela 10. Valores da atividade inicial dos catalisadores monometálico reação na isomerização do n-hexano.....	66
Tabela 11. Valores da seletividade à formação de isômeros do n-hexano dos catalisadores monometálicos (Pt/HMOR) e da conversão (%)......	67
Tabela 12. Valores da razão molar de formação entre os isômeros dos produtos mono-ramificados (2-mC ₅ /3-mC ₅) e conversão dos catalisadores monometálicos (Pt/HMOR).....	69
Tabela 13. Valores da razão molar de formação entre os isômeros dos produtos bi-ramificados (2, 2-dmC ₄ /2, 3-dmC ₄) e conversão dos catalisadores monometálicos (Pt/HMOR).....	71
Tabela 14. Percentuais de teor de carbono.....	72

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 2.1. Fórmula Empírica de uma zeólita.....	6
Equação 2.2. Fórmula estrutural das zeólitas expressa pela cela unitária cristalográfica.....	8
Equação 2.3. Fórmula Estrutural da zeólita mordenita expressa pela cela unitária na forma sódica e completamente hidratada.....	11
Equação 2.4. Processo de troca iônica.....	13
Equação 2.5. Processo de troca iônica indireta.....	15
Equação 2.6. Reação da troca iônica competitiva.....	16
Equação 2.7. Reação do processo de calcinação.....	17
Equação 2.8.a. Reação de auto-redução.....	18
Equação 2.8.b. Reação de auto-redução.....	18
Equação 2.9. Reação das partículas de platinas auto-reduzidas.....	18
Equação 2.10. Reação de oxidação dos ligantes NH_3 em N_2 , N_2O e H_2O	18
Equação 2.11. Reação do processo de redução.....	19
Equação 3.1. Medida do Grau de Cristalinidade.....	42

CAPÍTULO I

Introdução

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

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos associada à pequena quantidade de compostos contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre. Através do processo de craqueamento seguido da destilação fracionada, do petróleo se obtêm frações de composição bem determinada e que se diferenciam por possuírem ponto de ebulição em intervalos de temperaturas bem definidos. Dentre as frações obtidas está a gasolina, que apresenta hidrocarbonetos contendo diferentes átomos de carbonos em sua cadeia principal.

A gasolina se distingue em várias classes conforme a proporção relativa de moléculas com diferentes tamanhos de cadeia principal, contendo ou não ramificações. Geralmente, essa distinção se faz atribuindo às diversas classes da gasolina um número, denominado índice de octanagem. A classificação da gasolina ou atribuição do índice de octanagem se faz por testes padrões estabelecidos pela ASTM (American Society for Testing and Materials) conhecidos pelas siglas RON (Research Octane Number) e MON (Motor Octane Number). O índice de octanagem de uma classe de gasolina está relacionado à sua resistência a sofrer detonação prematura nos motores a explosão.

Para que a gasolina tivesse em sua composição compostos com alto índice de octanagem era economicamente viável a simples adição de aditivos como tetrametil - chumbo, tetraetil -chumbo, além dos compostos aromáticos. Devido às mudanças na legislação ambiental impostas por muitos países que esses aditivos foram substituídos por componentes oxigenados e alcanos isomerizados, na tentativa de obter combustíveis mais limpos que causasse um menor impacto ambiental.

A isomerização de alcanos lineares tem despertado grande interesse na indústria de refino de petróleo, pois, além de fornecer produtos intermediários na síntese de compostos oxigenados, transformam n-parafinas, que possuem baixo índice de octanagem, em iso-parafinas com elevado índice de octanagem.

A fim de viabilizar a isomerização em nível industrial, esta reação é realizada sobre catalisadores denominados bifuncionais, que apresentam dois tipos de sítios: os metálicos, que tem como função principal a desidrogenação/hidrogenação, e os sítios ácidos, cuja função é craquear ou isomerizar (LE PAGE, 1978). Estes catalisadores são constituídos por platina suportada em alumina com propriedades ácidas, como a alumina clorada ou fluorada. Por outro lado, estudos mostraram que o suporte dos catalisadores contendo platina vem sendo atualmente substituído por zeólitas, devido à sua maior densidade de sítios ácidos, maior concentração de reagentes em torno dos sítios ativos devido à condensação capilar nos poros da zeólita e maior resistência ao envenenamento por enxofre e água.

Zeólitas contendo íons de metais de transição são muito estudadas devido as suas propriedades de adsorção e catálise. Tais metais, introduzidos na zeólita por troca iônica, podem ocupar sítios específicos após passarem pelos tratamentos térmico e redutor. O conhecimento de como a coordenação e a estrutura eletrônica dos metais de transição são estabelecidas, é importante para a investigação do potencial catalítico de tais materiais.

O interesse pelo estudo e emprego de zeólitas como catalisadores tem aumentado de modo significativo, nas últimas décadas, entre os diversos aspectos estudados, os mais abordados são a seletividade dos catalisadores e sua resistência à desativação.

A desativação é um dos problemas mais importantes, constituindo o principal obstáculo a muitas aplicações de zeólitas (CHUPIN *et al*, 2001). O coque é, em geral, a principal causa de desativação das zeólitas, podendo envenenar os sítios ativos ou bloquear o seu acesso. Por outro lado a remoção do coque pode degradar permanentemente os catalisadores, por desaluminação ou sinterização. Nas zeólitas, compostas por canais com dimensões de 3 a 20Å, este coque poderá

formar-se na superfície ou no interior do sistema poroso, cobrindo os sítios ativos e, muitas vezes, bloqueando o acesso dos reagentes a estes sítios (GUISNET and MAGNOUX, 1997).

É conhecido que a velocidade de formação do coque, sua composição e seu efeito desativante dependem da estrutura de poros das zeólitas, da acidez e das condições de operação, tais como temperatura, pressão e natureza dos reagentes (CHEN *et al*, 2000). É de se esperar, por exemplo, que a mordenita seja rapidamente desativada devido à sua estrutura unidirecional. A presença de uma molécula de coque num canal torna-se inacessíveis os sítios ativos a partir do local onde a molécula está localizada (GUISNET *et al*, 1990).

A mordenita tem apresentado uma crescente utilização em diversos processos de refino de petróleo e na obtenção de intermediários petroquímicos. Nos processos de isomerização a zeólita mordenita utilizada como componente ácido apresenta atividade que permite a conversão de pentanos e hexanos a taxas atrativas para temperaturas de reação em torno de 250°C (JAO *et al*, 1996). Essa zeólita tem mostrado vantagens como catalisador devido às características intrínsecas das zeólitas e à propriedade de seletividade de forma, a qual está associada às dimensões do seu sistema poroso, formado por canais de 7,0 x 6,5 Å (ESCOBAR *et al*, 2000). No entanto, em consequência do seu sistema poroso unidimensional, a mordenita é particularmente susceptível a desativação devido ao bloqueio dos seus canais pela deposição de coque formado durante o decorrer da reação (GUISNET & MAGNOUX, 1989).

Baseado neste contexto, este trabalho teve como objetivo a preparação de catalisadores bifuncionais via troca iônica competitiva, com diferentes teores de platina (metal suportado na zeólita). As propriedades físico-químicas foram identificadas por Análise Química (EDX), Difração de Raios-X (DRX), Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD, TG/DrATG) e Redução a Temperatura Programada (RTP). O desempenho dos catalisadores (Pt/HMOR), assim como, a influência do teor de platina sobre a seletividade foram avaliados na isomerização do n-hexano.

2.1. CARACTERÍSTICAS E PROPRIEDADES DAS ZEÓLITAS

2.1.1. - Histórico

Doze séculos antes de Berzelius estabelecer o conceito e os princípios da catálise, os alquimistas árabes já utilizavam catalisadores para produzir éter, (THOMAS, 1994). Em 1756, o barão sueco Axel Cronstedt não chegou a concluir que suas pedras “ferviam” por causa da água armazenada nos microporos (ROLAND, 1996). Duzentos anos de trabalho científico acumulado foram necessários para que McBain criasse o conceito de *peneira molecular* em 1932 (FLANIGEN, 1991). O termo se aplica a sólidos porosos capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais, como ilustrado na Figura 1.

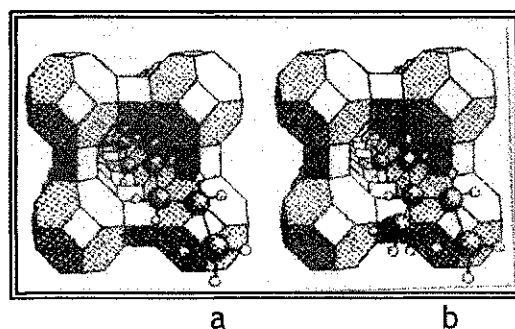


Figura 1. Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b), (BALL, 1994).

No entanto, somente há três décadas zeólitas, como a estilbita de Cronstedt, começaram a ser empregadas como catalisadores para as mais variadas reações químicas (BRECK, 1974).

Weigel e Steinhoff, em 1925, notaram que a chabazite adsorvia água e álcool etílico, mas não a acetona e o benzeno, donde a designação das zeólitas por peneiras moleculares, atribuídas por McBain, em 1932. Em 1958, Eichorn verificou que as zeólitas naturais, como a chabazite e natrolite, tinham capacidade de permutar cátions de sódio e cálcio de soluções diluídas (THOMAS, 2001).

A partir de meados dos anos 30, R. M. Barrer iniciou um trabalho pioneiro e sistemático sobre a adsorção e a síntese de zeólitas. A Union Carbide passou a comercializar, em 1959, um processo para separação de parafinas normais das ramificadas, baseado na seletividade de forma das zeólitas e também um catalisador de isomerização aperfeiçoado na zeólita Y.

A primeira aplicação industrial das zeólitas como permutadores iônicos, verificou-se na década de 60, na recuperação e concentração de estrôncio e cézio radioativo existente em águas residuais alcalinas. Atualmente, são inúmeras as aplicações em agricultura, nutrientes para animais, detergentes e tratamentos de águas (RIBEIRO *et al*, 1989).

As zeólitas são consideradas os materiais mais promissores na busca da pedra filosofal do químico contemporâneo: *o catalisador ideal*. O mecanismo desse catalisador onírico funcionaria como uma pinça molecular, imobilizando cada molécula de substrato na posição apropriada para romper somente a ligação química necessária a fim de formar o produto esperado com altíssima atividade e seletividade absoluta (SHELDON, R. A. apud LUNA, 2001).

Portanto, a partir da aplicação pioneira em 1962 em processos de craqueamento de petróleo e devido às suas excepcionais propriedades de atividade, estabilidade e seletividade de forma, as zeólitas assumiram hoje a posição de catalisadores mais importantes e os mais utilizados nos processos catalíticos da refinação de petróleo e petroquímica (LUNA, 2001 e RIBEIRO *et al*, 1989).

2.1.2. - Definição de Zeólitas

O termo "zeólitas" foi utilizado inicialmente para designar uma família de minerais naturais que apresentam como propriedades particulares à troca de íons e a desorção da água (GIANNETO, 1990).

As zeólitas podem ser definidas como aluminossilicatos cristalinos formado pela combinação tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, B, Ga, P, Fe, Co$) ligados entre si pelos átomos de oxigênio. Estes átomos (T) ocupam o centro de tetraedros e os átomos de oxigênio ocupam os vértices.

A combinação desses tetraedros gera espaços vazios (canais e cavidades), cujo acesso ao seu interior é realizado através de aberturas ou poros. O fato dos átomos de oxigênio serem compartilhados por dois átomos T vizinhos, faz com que, na estrutura da zeólita, existam duas vezes mais átomos de oxigênio do que átomos T. No entanto, os tetraedros de silício são eletricamente neutros, enquanto que os tetraedros de alumínio possuem uma carga resultante negativa; esta é balanceada por cátions extra-estruturais, alcalinos ou alcalinos terrosos, denominados cátions de compensação, que são livres para se mover nos canais da rede e podem ser trocados por cátions em solução, como mostra a Figura 2.

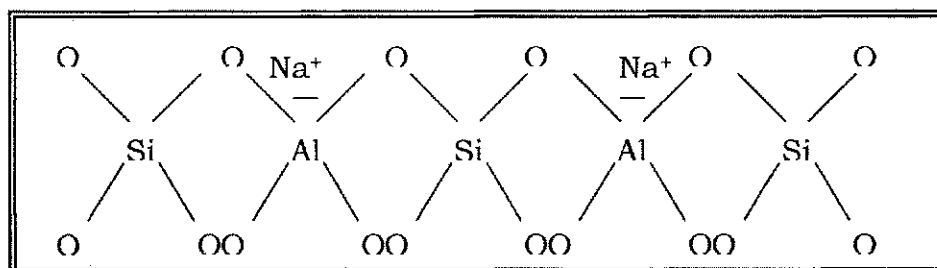
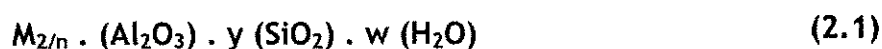


Figura 2. Fórmula Estrutural de uma Zeólita Contendo Cátions de Compensação M^+ (SZOSTAK, 1989).

Quimicamente, são representadas pela fórmula empírica:



Em que:

- M é o cátion compensador de carga, geralmente íons dos grupos I ou IIA, ou outros metais, não-metais e cátions orgânicos que são usados para balancear a carga negativa gerada pelo átomo de alumínio que possui valência 3+;
- n é a valência do cátion;
- y é um valor igual ou maior que 2;
- w representa o conteúdo de água nos poros das zeólitas

As zeólitas são de grande interesse para a indústria petroquímica, mas o que as fazem serem tão especiais se deve a uma combinação de propriedades tais como: o caráter microporoso com dimensões de poros uniformes, as propriedades de troca iônica, habilidade de desenvolver acidez interna, o que faz com que sejam materiais promissoras para reações orgânicas catalíticas e também sua alta estabilidade térmica (BEKKUN *et al*, 1991).

2.1.3. - Estrutura Zeolítica

A estrutura de uma determinada zeólita define, em grande extensão, sua possível aplicação industrial tanto em processos físicos de separação e purificação como em processos químicos de refinação e petroquímicos (GIANNETO, 1990).

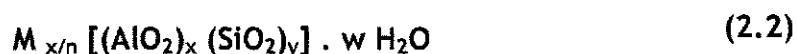
O sistema poroso pode ser uni, bi ou tridimensional. A dimensionalidade do sistema de canais pode determinar a susceptibilidade de uma zeólita à desativação. A mobilidade das moléculas reagentes no interior de uma zeólita contendo canais em todas as três direções é maior do que em um sistema unidimensional, e, portanto menor a possibilidade de bloqueio dos canais.

A estrutura tridimensional apresenta uma porosidade regular de dimensões comparáveis às das moléculas orgânicas, sendo as aberturas dos poros variáveis de 3 a 10 Å conforme o tipo de estrutura (FIGUEIREDO, 1989). Os elementos estruturais são os tetraedros de AlO_4 e SiO_4 , ligados entre si pelos

quatro vértices de oxigênio comuns, originando assim uma estrutura microporosa. As cargas negativas dos tetraedros AlO_4 são compensadas por cátions alcalinos, que podem ser substituídos por outros cátions por troca iônica. As cavidades são ocupadas por moléculas de água. Entre as zeólitas mais comuns estão as zeólitas A, X, e Y, mordenita, erionita, ZSM-5 e ZSM-11 (MAGNOUX, 1999).

A estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma elevada superfície interna em relação à sua superfície externa e permite a transferência de massa entre o espaço cristalino e o meio externo. Entretanto, a transferência de massa é limitada pelo diâmetro dos poros da estrutura zeolítica. O processo de transferência de matéria está limitado às moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um certo valor crítico, o qual varia de uma zeólita para outra. É justamente esta característica que confere as zeólitas o papel de verdadeiras peneiras moleculares.

A fórmula estrutural das zeólitas expressa pela cela unitária cristalográfica, pode ser representada da seguinte forma (GIANNETO, 1990):



Em que:

- **n**: valência do cátion M ;
- **w**: o número de moléculas de água por cela unitária;
- **(x + y)**: o número total de tetraedros por cela unitária da zeólita.

2.1.4. - Características das Zeólitas

A substituição dos catalisadores convencionais por zeólitas em numerosos processos tem ocorrido devido à atividade e da seletividade desses materiais devido à acidez e à cristalinidade. Atualmente um grande número de zeólitas pode ser sintetizado com estruturas diferentes, além do que sua acidez e a porosidade podem ser modificadas empregando diversos métodos, possibilitando,

através de uma escolha apropriada da zeólita e do tratamento, obter catalisadores altamente seletivos para a transformação de um determinado composto orgânico (GIANNETO, 1990).

De acordo com Breck (1974), as principais propriedades das zeólitas são:

- ⇒ Alto grau de hidratação;
- ⇒ Baixa densidade e um grande volume de espaços vazios quando desidratada;
- ⇒ Alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada;
- ⇒ Propriedades de troca catiônica;
- ⇒ Canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados;
- ⇒ Propriedades catalíticas (acidez interna);
- ⇒ Adsorção seletiva de gases e vapores.

Essas características são responsáveis por diversas aplicações das zeólitas, tais como (GIANNETO, 1990; MOSCOU, 1991):

- a) Adsorventes/dessecantes/processos de separação: para purificação e secagem de gases industriais e de líquidos, remoção de enxofre do gás natural, adsorção de CO_2 , NO_2 , SO_2 e H_2O , descontaminante ambiental; e no processo de separação de parafinas lineares de ramificadas, dos isômeros do xileno, olefinas, nitrogênio/oxigênio e de frutose/glicose;
- b) Catalisadores e suportes de catalisadores, para diversas reações de: refino de petróleo e petroquímica;
- c) Detergentes: como trocadores iônicos (remoção de Ca^{2+} e Mg^{2+});
- d) Na síntese de produtos orgânicos cujas moléculas possuem diâmetro cinético inferior a 10 Å. A síntese de zeólitas com poros de diâmetros maiores para utilização no processamento de moléculas mais volumosas, típicas de produtos farmacêuticos e na química fina, tem sido um dos principais desafios enfrentados por pesquisadores na última década (DAVIS, 1997).

Atualmente, quarenta espécies de zeólitas naturais foram identificadas e mais de cento e cinquenta foram sintetizadas. As sintéticas, como por exemplo,

as zeólitas A, X, Y, L, F e ZSM-5, são utilizadas como catalisadores devido à sua grande uniformidade na composição e elevado teor de pureza. As zeólitas naturais são utilizadas principalmente no tratamento de efluentes, em que a alta pureza não é um fator tão importante quanto nos processos catalíticos. Como no Brasil as jazidas de zeólitas minerais sedimentares ainda não foram exploradas, estes tipos de materiais não estão disponíveis no mercado nacional (CORMA, 2003).

As zeólitas podem ser classificadas de acordo com a dimensão cristalográfica principal dos poros e o número de átomos de oxigênio (ou átomos T(Si, Al)) que formam o anel de acesso aos poros, Tabela 1 (GIANNETO, 1990).

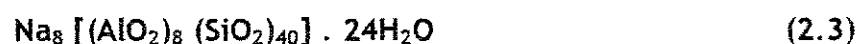
Tabela 1. - Classificação dos materiais microporoso quanto à dimensão dos poros e do número de átomos de oxigênio.

TAMANHO DE POROS	ÁTOMOS DE OXIGÊNIO	DIÂMETRO DE PORO (Å)	EXEMPLOS
Pequeno	8	$3 < d < 5$	Erionita, A, Ferrierita
Médio	10	$5 < d < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Grande	12	$6 < d < 9$	γ , β , Ω , X, MOR
Extra grande	>12	$d > 9$	MCM-9, VPI-5, MCM-41

2.2. - Zeólita Mordenita

A mordenita é uma das zeólitas naturais mais ricas em silício. Quando apresenta razão $Si/Al \geq 5$ torna-se muito resistente a tratamentos térmicos e químicos (GIANNETO, 1990).

A fórmula estrutural da mordenita expressa pela cela unitária na forma sódica e completamente hidratada, pode ser representada da seguinte forma:



A fórmula estrutural da mordenita expressa pela cela unitária na forma sódica e completamente hidratada, pode ser representada da seguinte forma:

Segundo MEIER (1978), a estrutura desta zeólita pode ser visualizada através da combinação de anéis de cinco tetraedros (T_1) unidos entre si por anéis de quatro tetraedros (T_2), formando cadeias. A união destas cadeias origina lâminas características da mordenita. Forma-se um sistema poroso constituído de dois tipos de canais elípticos: sistemas de canais grandes, paralelo ao eixo c, com abertura elíptica de $6,5 \times 7\text{Å}$ (Figura 3a), possuindo 12 átomos de oxigênio; e sistemas de canais pequenos, paralelo ao eixo b, medindo $2,6 \times 5,7\text{Å}$, com 8 átomos de oxigênio (Figura 3b).

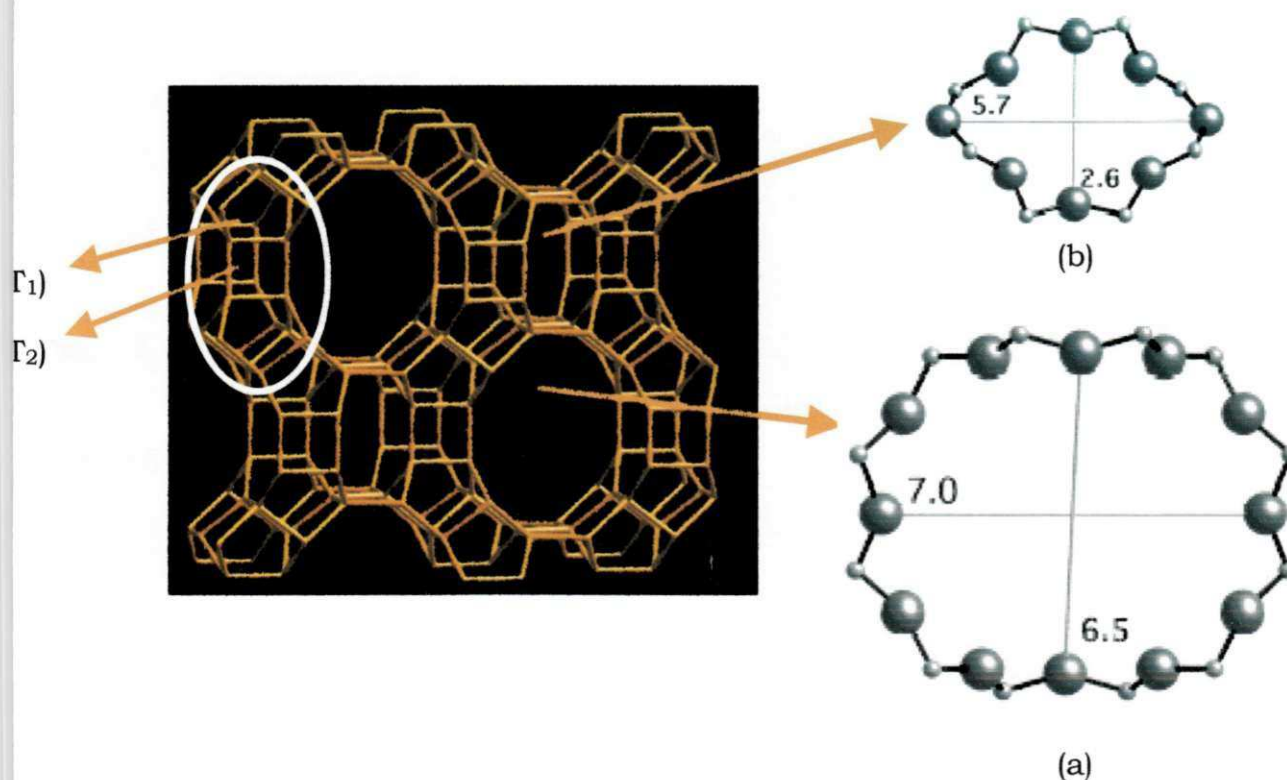


Figura 3. Estrutura porosa da zeólita mordenita.

Fonte: KIM e AHD, 1991.

das outras zeólitas, a mordenita não apresenta grandes cavidades (MONTEIRO, 1995).

Este tipo de sistema poroso permite uma difusão tridimensional para moléculas pequenas como Nitrogênio, Oxigênio, etc. e uma difusão unicamente monodimensional (unidirecional) para moléculas de maior tamanho, como por exemplo, moléculas orgânicas. Do ponto de vista da catálise, esta difusão unidirecional é favorável na formação do coque, uma quantidade muito pequena produzirá o bloqueio dos poros, o qual conduzirá a uma grande diminuição na atividade catalítica (GIANNETO, 1990).

Apesar de ser susceptível ao depósito de coque, a mordenita é amplamente utilizada em processos comerciais, sobretudo aqueles envolvendo hidrocarbonetos de alto peso molecular (DAS apud RANGEL *et al*, 2003).

2.3. - Modificações de Zeólitas

Zeólitas são catalisadores eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação necessário ao fenômeno da catálise (BOND, 1987).

Além disso, o acesso de moléculas do solvente ao sítio ativo é dificultado porque este se localiza dentro de uma cavidade de dimensões moleculares, de forma a isolar parcialmente as moléculas dos reagentes no interior do sítio ativo, em condições semelhantes às de reações em fase gasosa, que são geralmente mais rápidas do que reações em solução (FIGUEIREDO, 1989).

As zeólitas podem ser modificadas segundo estratégias variadas de forma a melhorar substancialmente sua atividade e seletividade catalítica. Os tipos de modificações a que zeólitas podem ser submetidas são: troca iônica, desaluminação, realuminação, tratamentos hidrotérmicos, por meio dos quais é possível dar-lhes propriedades físicas e químicas desejadas (GIANNETO, 1990).

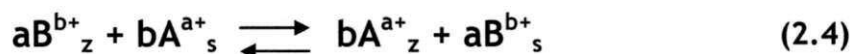
2.3.1. - Troca Iônica

O processo de troca iônica envolve o contato da fase fluida livre (líquida), com uma fase rígida (sólida), granulada, que tem a propriedade de reter e guardar seletivamente uma ou mais de uma, entre as espécies contidas inicialmente no fluido.

A afinidade dos materiais trocadores de íons está relacionada com a carga e o tamanho dos íons em solução. Em geral, o trocador catiônico tem maior afinidade para cátions de maior valência.

A troca iônica é uma propriedade intrínseca das zeólitas. Uma das características mais importantes desses materiais é a capacidade de trocar total ou parcialmente seus cátions de compensação. Acidez, capacidade de adsorção e estabilidade térmica são as propriedades mais importantes, já que as zeólitas quando sintetizadas na forma sódica ou potássica apresentam pouca ou nenhuma atividade em reações de catálise ácida (SHERMAN, 1984).

O processo de troca iônica pode ser representado na Equação 2.4:



em que:

z: zeólita;

s: solução;

B: cátion de compensação;

A: cátion em solução;

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

As zeólitas adsorvem preferencialmente determinados cátions de acordo com o tamanho do poro e com o caráter hidrofílico específico. Caso o volume da esfera de coordenação dos cátions hidratados a serem introduzidos impeça a entrada no sistema poroso, é possível recorrer à troca iônica em estado sólido como alternativa.

Vários fatores influenciam o processo de troca iônica nas zeólitas (SHERMAN, 1984).

- ⇒ natureza, tamanho e a carga do cátion;
- ⇒ temperatura;
- ⇒ concentração do cátion em solução;
- ⇒ solvente;
- ⇒ quantidade de alumínio presente na estrutura.

Atenção especial dever ser dada ao pH da suspensão contendo a zeólita, quando a troca iônica é feita com íons de metal de transição, a fim de evitar hidrólise dos íons antes da sua troca. Outro fator a ser considerado para o ajuste do pH da solução é que baixos valores de pH da solução inibem a posterior redução dos íons metálicos devido a uma alta concentração de prótons. Em alguns trabalhos da literatura, a hidrólise controlada a valores de pH maiores foi feita para atingir a redução de íons de metal com maiores dificuldades de redução, tais como Ni^{2+} e Co^{2+} , a temperaturas mais baixas (SUZUKI *et al*, 1988).

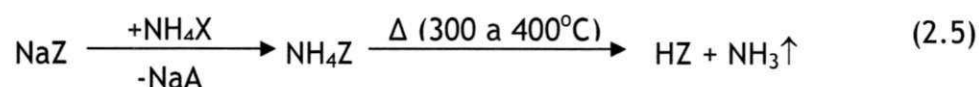
Para realização da troca iônica é recomendável a seguinte condição:

- Solução contendo cátion metálico muito diluídas (<0,05M);
- Alta relação volume de solução/sólido (>5);
- Baixas temperaturas (\approx temperatura ambiente);
- Utilização de complexos estáveis dos cátions ($[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;
- pH em função do cátion:

$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	pH básico
$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	pH ligeiramente básico
$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	pH neutro ou ligeiramente ácido.

A função ácida de uma zeólita pode ser gerada, preferivelmente, por troca iônica indireta, na qual ocorre uma substituição direta dos cátions de compensação (Na^+ , K^+) por íons NH_4^+ , que por aquecimento se decompõem originando prótons na zeólita, na qual irão conferir sua propriedade ácida. A vantagem de troca iônica indireta é que a probabilidade de danificar a estrutura zeolítica é diminuída, como ocorreria em troca direta com o ácido.

A troca iônica indireta poderá ser exemplificada através da Equação 2.5, tomando como base uma zeólita "Z" na forma sódica.



Para preparação dos catalisadores bifuncionais, em que o metal é responsável pela função de desidrogenação e hidrogenação, é muito importante à técnica de troca iônica para obter uma boa dispersão e uma distribuição homogênea do metal na zeólita. Para isto, foi desenvolvida uma técnica denominada troca iônica competitiva (RIBEIRO, 1979), que permite uma distribuição homogênea quando comparada ao método de troca iônica convencional.

2.3.1.1. Troca Iônica Competitiva

É bem conhecido que para obter uma boa dispersão é necessário promover uma forte interação entre o metal e o suporte, mas esta condição não é suficiente, pois a quantidade de íons metálicos é muito baixa, em comparação com o número de centros permutáveis no suporte, conduzindo assim a uma distribuição heterogênea do metal sobre a superfície do suporte, pois a troca iônica ocorrerá instantaneamente nos primeiros sítios que encontrar, ou seja, nas camadas mais externas dos cristais.

Portanto, para resolver este problema, foi desenvolvida uma técnica denominada de *Troca Iônica Competitiva* (LE PAGE *et al*, 1978), que consiste em

introduzir na fase líquida um excesso de íons de competição (íons NH_4^+ , por exemplo) com os íons do metal desejado, permitindo uma distribuição mais homogênea dos metais na zeólita quando comparado ao método de troca iônica convencional.

A reação para este processo, exemplificada para o complexo de platina suportado na zeólita “Z” em sua forma amoniacal (NH_4Z) a 25°C , está indicado na Equação 2.6:



O excesso de íons NH_4^+ de competição, presentes em 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 (LI *et al*, 2000).

Para os metais do Grupo VIII, ligantes neutros dos metais - como NH_3 - no qual são coordenativamente mais fortes que a água, podem ser utilizados para prevenir a hidrólise dessas soluções (SACHTLER et ZHANG, 1993). Portanto, foi utilizado amin complexo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ na troca de íons Pt^{2+} na realização deste trabalho.

O fator de competição a ser empregado (razão entre a concentração do cátion de competição e do metal) depende de fatores, tais como: natureza da zeólita (tamanho de poro, razão Si/Al), afinidade do cátion do metal a ser disperso pela zeólita, concentração inicial do metal na solução competitiva e quantidade do metal a ser introduzida na zeólita (RIBEIRO *et al*, 1995).

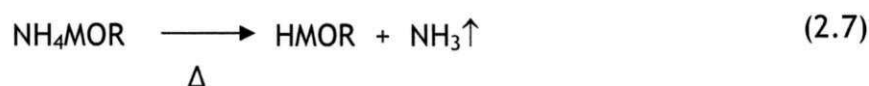
Simões e colaboradores (1997) apresentaram um estudo sobre a eficiência de troca do metal (Ni^{2+} , Pt^{2+}) com diferentes razões de competição $\text{NH}_4^+/\text{Metal}$ para a zeólita NH_4Y , e observaram que uma razão molar $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+}$ igual a 10 foi adequada para uma eficiência de troca acima de 99% e para $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+}$ a razão molar foi de 20.

2.4. - Ativação de catalisadores bifuncionais metal/zeólita

A ativação de catalisadores é constituída pelos processos de calcinação e redução de materiais preparados.

2.4.1. Processo de calcinação

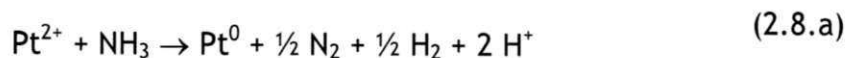
O processo de calcinação da zeólita tem como objetivo remover a água ou destruir ligantes presentes em complexos, tais como os grupos amínicos dos íons do cátion complexo $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, deixando um próton, que irá neutralizar a carga da rede zeolítica, conferindo à mesma um caráter ácido. Um esquema deste processo para a zeólita MOR na sua forma amoniacal está descrito na Equação 2.7:



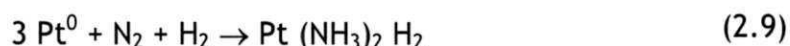
A decomposição da zeólita amoniacal (NH_4MOR) ocorre em várias etapas (KERR et BOLTON, 1976): a) dessorção de água fisissorvida na zeólita entre 150 e 250°C e b) liberação da amônia com formação da zeólita em sua forma protônica entre 300 e 400°C. Calcinações entre 400 e 550°C não apresentam reações de desidroxilação, nas quais sítios ácidos de Lewis são formados juntamente com a liberação de água. A temperatura em que ocorre esta reação aumenta ao incrementar a relação Si/Al (BOLTON, 1976).

Na calcinação de íons precursores amínicos, a baixa taxa de aquecimento, bem como alto fluxo de gás de arraste (ar sintético) são procedimentos recomendados para se evitar a auto-redução dos íons do metal pelos ligantes NH_3 (GALLEZOT, 1979), e assim evitar a subsequente migração do metal para as cavidades sodalita ou prismas hexagonais (pela formação de complexos instáveis de grande mobilidade) ou a formação de grandes partículas metálicas (REAGAN *et al*, 1989).

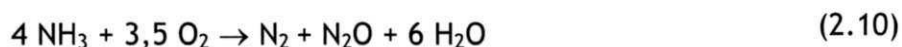
Nováková e colaboradores (1996) relataram que o processo de auto-redução pode ser feito a partir de suas rotas, em temperaturas superiores a 200°C sob vácuo, conforme Equações 2.8. (a) e (b):



Segundo Van Den Broek (1997), em temperaturas acima de 450°C, parte dos NH_3 liberados são convertidos em N_2 e H_2 , sendo que esta reação é catalisada pelas partículas de platina auto-reduzidas. Sendo assim, em temperaturas superiores a 450°C, ocorreria a formação rápida de intermediários instáveis de grande mobilidade, como é apresentado na Equação 2.9:



Em fluxo de ar sintético a reação proposta representada na Equação 2.10 foi de oxidação dos ligantes NH_3 em N_2 , N_2O e H_2O , evitando a formação da atmosfera redutora:



Segundo REAGAN (1989), a temperatura ótima de calcinação é a temperatura mínima na qual é possível decompor o complexo. Segundo este autor, a temperatura de calcinação para o $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ é de 300°C durante 3 h.

No entanto, estudos recentes feitos por MATTOS (2000) e colaboradores mostraram por EXAFS que a decomposição do $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ não tinha sido completada na temperatura de 360°C.

Entretanto, a calcinação também provoca alguns outros efeitos tais como a migração dos íons dos metais, após perderem seus ligantes, para as pequenas cavidades. 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 subseqüente processo de redução.

2.4.2. Processo de Redução

A finalidade desse método de ativação é a redução dos íons metálicos de transição e a regeneração dos sítios ácidos na zeólita, através da formação de prótons H^+ . A redução dos íons metálicos é geralmente conduzida em fluxo de H_2 após a etapa de calcinação, conforme mostra a Equação 2.11:



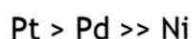
A redutibilidade de íons metálicos em zeólitas depende de uma série de fatores, incluindo a localização dos íons nas cavidades, sua acessibilidade, sua coordenação com ligantes, efeitos de íons coexistentes (bloqueio de sítios ou ancoragem de metais), estrutura da zeólita, concentração de prótons, razão Si/Al ou acidez zeolítica e o teor de metal na estrutura (GALLEZOT, 1975).

O problema que afeta a ativação de catalisadores bifuncionais (calcinação e redução) é a mobilidade e a redutibilidade dos íons metálicos de transição. No caso dos metais de transição do grupo de níquel, a mobilidade e a redutibilidade são dados na ordem a seguir:

A MOBILIDADE DOS METAIS DURANTE O TRATAMENTO



REDUTIBILIDADE DOS METAIS



Íons localizados em diferentes sítios possuem diferentes potenciais eletroquímicos. Em geral, íons localizados nos prismas hexagonais são mais

difíceis de serem reduzidos devido à estabilização nessas cavidades possuem uma alta densidade de carga negativa (provindos dos átomos de oxigênio). Além do mais, tais íons não são facilmente acessíveis pelas moléculas de hidrogênio. Isso foi comprovado bloqueando-se os prismas hexagonais ou as cavidades sodalita com íons Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Sr^{2+} ou Mn^{2+} previamente à troca iônica com íons de interesse tais como Ni^{2+} , Co^{2+} , Pd^{2+} e Pt^{2+} . Esse bloqueio das pequenas cavidades com o primeiro grupo de cátions força os íons dos metais de transição a permanecerem nas grandes cavidades, onde a redução é mais fácil. As evidências são os deslocamentos no pico de redução observados para materiais preparados de acordo com este objetivo (JIANG *et al*, 1988)

Zeólitas de diferentes estruturas e diâmetros de abertura de poros exibem diferentes perfis de redução para o mesmo precursor de metal e mesmas condições de pré-tratamento.

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

2.5. - Reação de Isomerização de n-alcanos

Para atender a demanda de derivados de petróleo, em qualidade e quantidade utiliza-se um grande número de processos de refino, entre eles está o processo de isomerização. Denomina-se isomerização de um hidrocarboneto a reação de sua reestruturação molecular, sem que haja variação do seu peso molecular. Este processo consiste em transformar n-parafinas, de 5 a 6 átomos de carbono, com baixo índice de octanagem, proveniente da reforma ou destilação, em parafinas ramificadas com alto índice de octanagem (PERRONE, 1965).

A isomerização de hidrocarbonetos foi primeiramente publicada por NENITZESCU & DRAGAN* apud PRAKASH (1994). Eles descobriram que na presença de AlCl_3 moléculas de n-hexano eram convertidas em isômeros ramificados.

*NENITZESCU, C. D. & DRAGAN, A. (1933). Ber. Dtsch.Chem. Ges., 66, 1892.

A isomerização de alcanos lineares tem sido assunto de muitas investigações em virtude da alta octanagem de seus isômeros que proporciona a gasolina maior poder antidetonante (ALLAIN *et al*, 1997)

A capacidade antidetonante da gasolina é atribuída a depender da estrutura química dos hidrocarbonetos que constitui a mesma. Assim, quanto mais ramificado for o hidrocarboneto, mais este combustível resistirá à compressão sem sofrer queima espontânea nos motores de combustão interna. A qualidade dos combustíveis é avaliada com base no número de octanas, que é um número determinado empiricamente e, está associado com a habilidade das moléculas em resistir à combustão interna antes que o pistão atinja a compressão máxima.

Estudos realizados mostraram que o composto mais resistente era o isoctano (2,2,4 - trimetilpentano) e o pior n-heptano. Esses dois compostos foram adotados como referência para se medir a resistência à compressão sem detonação. Ao isoctano atribuiu-se arbitrariamente índice 100 e ao n-heptano zero. Portanto, uma mistura que contém 70% de isoctano e 30% de n-heptano possui índice de octanagem igual a 70 (ALLINGER, 1978; FARAUTO & BARTHOLOMEW, 1997).

Inicialmente, quando se desejava ter uma gasolina de alta octanagem era economicamente viável a simples adição de aditivos como, por exemplo, o tetrametil-chumbo (TML) e o tetraetil-chumbo (TEL), além de compostos aromáticos (benzeno, tolueno, naftaleno) para que tal propriedade fosse aumentada (LEE & RHEE, 1997). Devido às mudanças na legislação ambiental impostas por muitos países esses compostos foram suspensos e substituídos por componentes oxigenados, como, metil-terc-butil-éter (MTBE), etil-terc-butil éter (ETBE), terc-amil-metil éter (TAME) ou terc-amil-etil éter (TAEE); e alcanos isomerizados, como 2, 2 - dimetil-butano, 2, 3 - dimetil butano, 2 metil pentano, etc; na tentativa que obtivéssemos combustíveis mais limpos que causasse um menor impacto ambiental.

No meio industrial, as isomerizações de parafinas leve com fins de aumento de octanagem eram executadas usando catalisadores ácidos monofuncionais do tipo Friedel Crafts, que apresentavam boa atividade à 85°C, porém apresentavam problemas de corrosão e contaminação (SIE, 1994). Estes foram substituídos por catalisadores bifuncionais constituídos de um metal nobre (Pt) suportado em alumina clorada ou fluorada. O processo operava em baixas temperaturas (120-180°C), entretanto era susceptível a desativação e requeria sérios pré-tratamentos (BELLOUM apud JIMÉNEZ *et al*, 2003). Com isso, os catalisadores bifuncionais passaram a ter zeólitas como suporte (componente ácido) no processo de isomerização, devido a sua maior estabilidade, seletividade a isômeros e maior resistência à desativação por formação de coque.

O uso de catalisadores bifuncionais nas indústrias de refino de petróleo para isomerização de alcanos lineares, possuem sítios ácidos com a função de craquear e isomerizar, e os sítios metálicos com a função de desidrogenação/hidrogenação (LE PAGE, 1978), apresentou um grande avanço, já que estes catalisadores podem ser operados com certa estabilidade, sob moderadas pressões de hidrogênio.

A zeólita mordenita foi usada nos processos de isomerização possuindo uma atividade que permite a conversão de pentanos e hexanos a taxas atrativas e produção de produtos ramificados para temperatura de reação em torno de 250°C (YASHIMA *et al*, 1996 & ALLAIN *et al*, 1997). O processo Hysomer da Shell Oil Co, utilizando mordenita (HMOR) como componente ácido, teve a sua primeira aplicação comercial em 1970 (SIE, 1994).

Na isomerização sobre catalisadores empregando zeólitas, tal como no processo Hysomer, os valores de temperatura, pressão e taxa de fluxo de hidrogênio podem ser escolhidos de forma a se ajustarem às requisições de um processo de adsorção seletiva em fase gasosa, tal como no processo Isosiv. Com posterior dessorção através de purga com hidrogênio. Portanto, ao invés de projetar dois processos separados, as etapas de isomerização e adsorção seletiva podem ser integradas em uma única etapa com significativa economia de equipamentos e custos. Esta é uma das vantagens dos processos de isomerização

que empregam zeólitas, uma vez que as condições de operação com catalisadores à base de alumina clorada não permitem tal integração. A combinação integrada Hysomer/Isosiv é conhecida como processo TIP (Total Isomerization Package), que é operado de acordo com a carga de alimentação, ou seja, para altos conteúdos de n-parafinas ou iso-parafinas (SIE, 1994).

Devido ao fato de que a isomerização pode ser limitada pelo equilíbrio termodinâmico, é necessário utilizar catalisadores fortemente ácidos, sendo preferido aqueles à base de zeólita (CORMA, 1995).

A isomerização de n-parafinas sobre catalisadores bifuncionais se efetua através de etapas químicas, que envolvem sítios metálicos e ácidos, e as etapas de transporte entre os sítios.

As etapas para o processo bifuncional de isomerização de alcanos estão apresentadas na Figura 4: (SM - Sitio Metálico, SA - Sítios Ácidos)

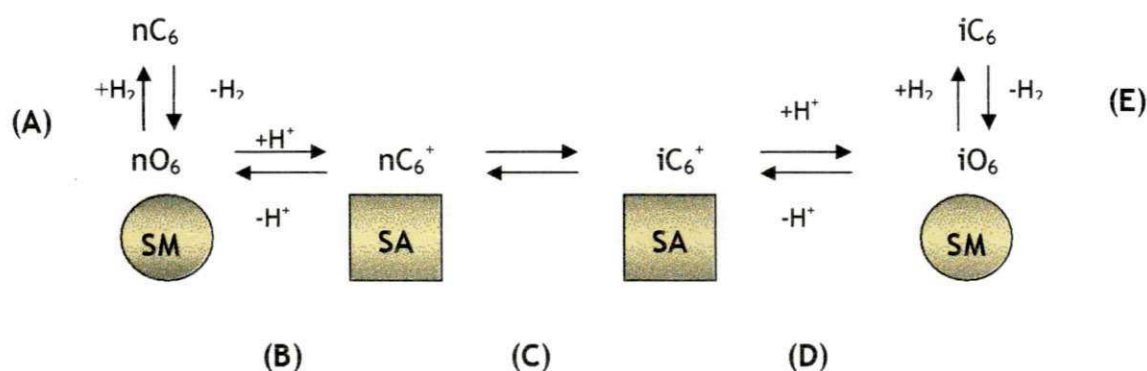


Figura 4. Esquema do mecanismo bifuncional.

Fonte: RUNSTRAAT *et al*, 1997.

A) Adsorção e desidrogenação da n-parafina sobre os sítios metálicos, para formar as n-olefinas.

B) Transporte das n-olefinas em fase gasosa dos sítios metálicos para os sítios ácidos.

C) Isomerização ou craqueamento das n-olefinas nos sítios ácidos através dos íons carbocátions intermediários.

D) Transporte das iso-olefinas e das n-olefinas provenientes do craqueamento dos sítios ácidos para os sítios metálicos

E) Hidrogenação das iso-olefinas e n-olefinas para produzir as iso-parafinas e alcanos leves e dessorção dos sítios metálicos.

As etapas “B” e “D” correspondem à de difusão das espécies olefínicas intermediárias. As etapas “A” e “E” englobam a adsorção de reagentes e dessorção dos produtos dos sítios catalíticos, bem como a desidrogenação do alcano e hidrogenação do alceno, respectivamente. A isomerização do alceno intermediário que ocorre nos sítios ácidos (etapa “C”) envolve a protonação de um dos carbonos participantes da ligação olefínica (Figura 5), formando por consequência um carbocátion secundário (PRAKASH, 1994). Esta molécula sofrerá um rearranjo, formando um carbocátion terciário que tem maior estabilidade que o secundário. É justamente esse rearranjo que leva ao aparecimento da ramificação na cadeia principal, que gera uma molécula isomerizada ao final do processo.

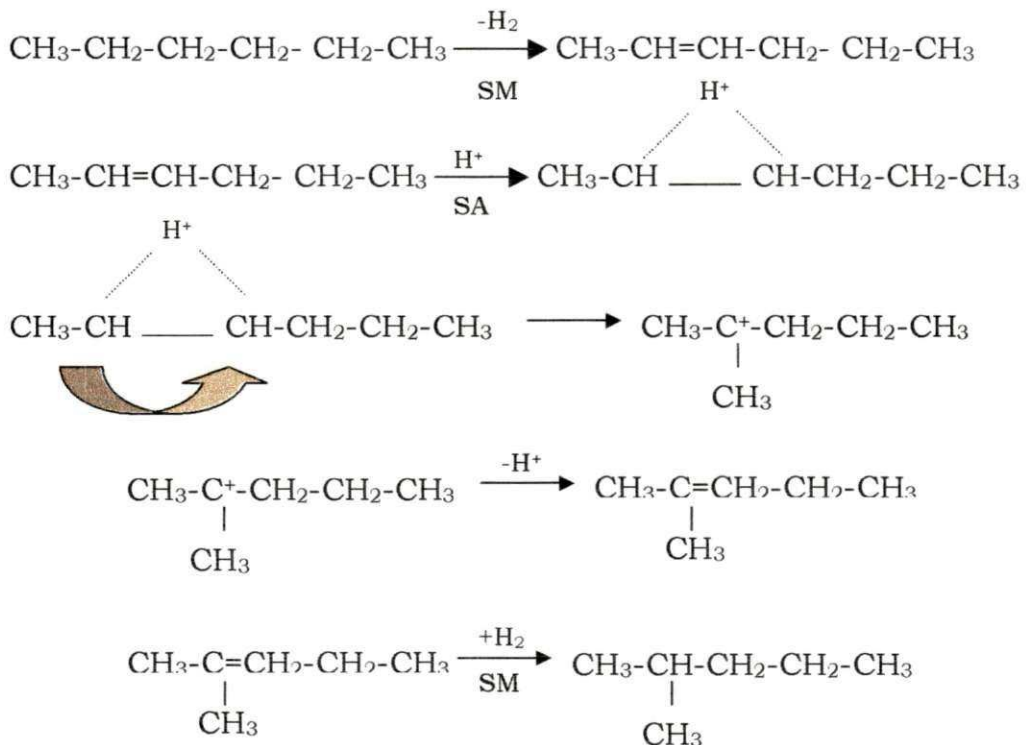


Figura 5. Mecanismo de formação do 2-metil-pentano a partir da isomerização do *n*-hexano.

A reação de isomerização das parafinas é reversível, e o equilíbrio favorece as moléculas mais ramificadas ou mais compactas; exemplos de alcanos isomerizados e seus respectivos números de octanas (RON - Research Octane Number) estão representados no esquema mostrado na Figura 6:

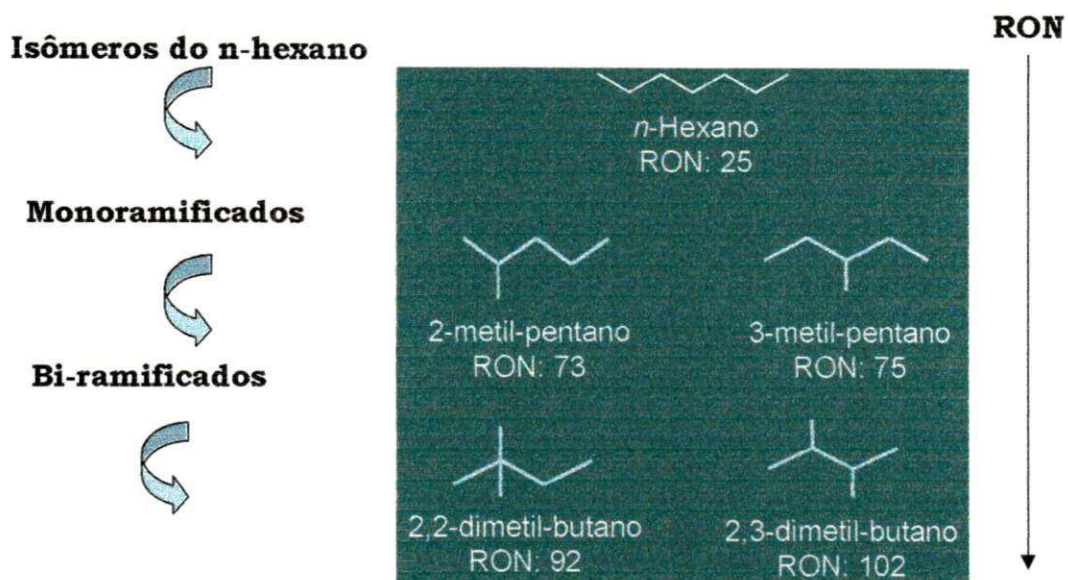


Figura 6. - Esquema dos produtos da reação de hidroisomerização do n-hexano.

Fonte: BOLTON, 1976.

Segundo BOLTON 1976, a conversão desses isômeros é relativamente lenta, e com o aumento da temperatura, além de desfavorecer a sua formação, surge supressão de reações secundárias, o qual tanto é mais intenso quanto mais alto for o peso molecular do hidrocarboneto. Os catalisadores da reação de isomerização também são poderosos catalisadores de craqueamento, de modo que estas reações podem acompanhar as reações de isomerização, afetando substancialmente o rendimento de isômeros, além de encurtar a vida útil do catalisador (PERRONE, 1965). Dessa forma, com um dado catalisador, cada parafina tem uma faixa de temperatura ideal para promover uma alta taxa de reação de isomerização e uma taxa aceitável para a taxa de craqueamento (CARDOSO *et al*, 2003).

A etapa controladora desta reação é a isomerização das olefinas, que ocorre sobre sítios ácidos, uma vez que experimentos independentes com n-pentano e 1-penteno mostraram a mesma taxa de reação (CARDOSO *et al*, 2003).

Um catalisador ótimo para isomerização é aquele capaz de ser seletivo aos produtos isomerizados, minimizando tanto os produtos de craqueamento resultantes da hidrogenólise nos sítios metálicos quanto aos obtidos por craqueamento nos sítios ácidos.

No caso de catalisadores bifuncionais à base de zeólitas, usando um metal nobre como sítio metálico, há na literatura diversos trabalhos empregando a platina como sítio metálico em reação de isomerização de n-parafinas (C₆ - C₇), sendo que há poucos estudos voltados à utilização de níquel ou bimetálicos como função metálica.

2.6. - Desativação de Catalisadores

A desativação de catalisadores é de importância considerável na catálise, pois causa um decréscimo acelerado da atividade catalítica com o tempo, constituindo assim o principal obstáculo a muitas aplicações das zeólitas (BHATIA *et al*, 1989).

Nos últimos anos, com a expansão da utilização das zeólitas e dos catalisadores zeolíticos, devido às suas propriedades de seletividade de forma, além das fronteiras da indústria de petróleo e petroquímica, torna-se ainda mais importante à melhoria da eficiência destes catalisadores e o aumento de sua resistência à desativação (VALADARES, 1999).

A maior dificuldade no estudo do modo de desativação por deposição de coque é estabelecer a sua composição, pois esta não é fácil de ser determinada porque o coque é uma mistura muito complexa e difícil de ser separado da zeólita. A remoção do coque pode degradar permanentemente os catalisadores por desaluminação ou sinterização.

Os processos catalíticos são projetados tomando em consideração a desativação esperada do catalisador, e incluem geralmente as unidades de

regeneração necessárias. As causas de desativação dos catalisadores podem classificar-se em três grupos, que serão mostrados a seguir (FIGUEIREDO et al, 1989).

2.6.1. Envenenamento

A desativação por envenenamento se dá por adsorção química intensa de impureza sobre os sítios ativos do catalisador, implicando na diminuição do número destes e provocando a queda na velocidade da reação (FOGLER, 1999).

O envenenamento num catalisador bifuncional provoca variação da seletividade devido aos diferentes graus de interação entre veneno e os sítios ativos. Em geral os sítios mais ativos são afetados preferencialmente; em raros casos os sítios mais fracos são atingidos e na catálise monofuncional é de se esperar que todos os sítios sejam igualmente atingidos.

Muitas matérias-primas oriundas do petróleo contêm impurezas tais como enxofre, chumbo e outros componentes que são de remoção muito dispendiosa, mas que envenenam o catalisador ao longo do tempo. A Figura 7 mostra a progressão de sítios envenenados por tais impurezas.

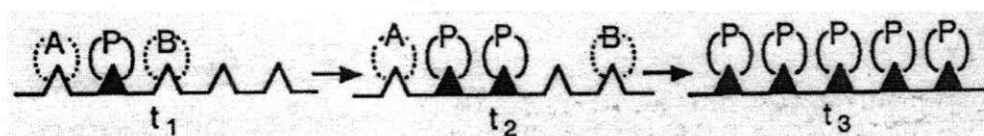


Figura 7. Decaimento por envenenamento.

Fonte: FOGLER, 1999.

2.6.2. Sinterização

Nos catalisadores metálicos suportados em zeólitas os metais tendem a migrar de seu local original de impregnação, dentro da zeólita, para outra região do catalisador, em geral mais externa, sob efeito da temperatura, acarretando

perda de área superficial e, portanto, de atividade. A perda de área superficial específica se dá devido ao acúmulo (aglomeração) de cristais e crescimento das partículas metálicas em certas regiões, ou diminuição do tamanho ou fechamento dos poros no interior das partículas do catalisador, o que recebe o nome de sinterização, (VALADARES, 1999;).

A Figura 8 mostra a perda de área superficial resultante do deslocamento do material do suporte catalítico sólido poroso, a altas temperaturas, causando fechamento dos poros. A Figura 9 mostra a perda da superfície ativa por migração de átomos e aglomeração de pequenas partículas de metal depositadas sobre a superfície levando à produção de uma partícula maior onde os átomos do interior não estão mais acessíveis à reação (FOGLER, 1999).

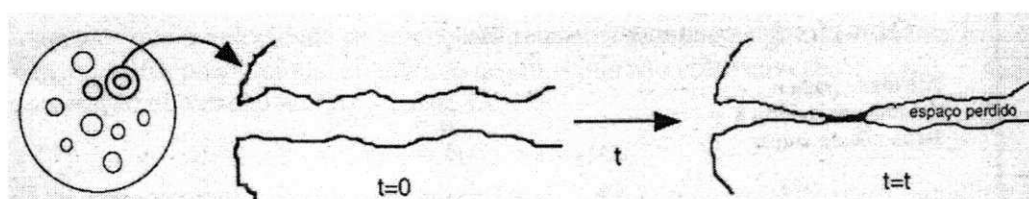


Figura 8. Decaimento por sinterização: fechamento dos poros.

Fonte: FOGLER, 1999.

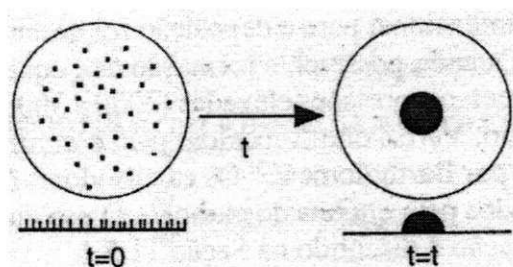


Figura 9. Decaimento por sinterização: aglomeração de sítios metálicos depositados.

Fonte: FOGLER, 1999.

2.6.3 - Formação de Coque

Entende-se por coque todo um conjunto de substâncias carbonadas de estruturas diversas que vão desde as altamente cristalinas (grafite), principalmente amorfas, dependendo do modo como obtidas (SHERMAN, 1984); aos hidrocarbonetos de elevada massa molecular (MOTA *et al*, 1990).

O coque é, em geral, a principal causa de desativação das zeólitas, podendo se produzir pela cobertura de sítios, onde uma molécula de coque envenena um sítio ativo por adsorção, ou por bloqueio dos poros, que impede o acesso dos reagentes a todos os sítios ativos do poro, no qual está situado, ou seja, ele não se distribui de uma maneira uniforme dentro da rede cristalina com maior concentração próxima da superfície externa (fechando os poros) (BHATIA *et al*, 1989; GUISET, MAGNOUX 1994).

O coque causa uma diminuição na atividade do catalisador, que é refletido por uma queda na conversão dos produtos de interesse. Mas ocorre, também, um decréscimo em sua atividade, à medida que são usados os catalisadores. Algumas vezes, essa queda é muito rápida, da ordem de segundos, e outras vezes é tão lenta que a regeneração ou reposição catalítica somente são necessárias após anos de uso. Porém, em ambos os casos, ocorrendo desativação do catalisador, faz-se necessária à regeneração contínua de sua atividade, e até mesmo para manter as taxas de produção dentro dos limites desejados (BEECKMAN *et al*, 1979).

Para poder regenerá-los é necessário conhecer a causa da desativação, sua natureza, a velocidade e o modo de desativação dos catalisadores.

Investigações sobre o coque depositado em zeólitas com canais interconectados e sem cavidades (ZSM-5) demonstram que quando o teor de coque é baixo, este corresponde ao bloqueio dos sítios ativos; quando o teor é moderado, além dos sítios, ocorre o bloqueio ao acesso aos sítios, e altos teores de coque significam bloqueio até mesmo da interconexões entre os canais, o que impede o acesso a uma região onde os sítios ativos ainda não apresentam coque (VALADARES, 1999).

Todas as reações de combinação orgânicas em catalisadores sólidos são acompanhadas pela formação de subprodutos pesados que são depositados na superfície do catalisador e provocam a desativação (BARBIER, 1990).

Na indústria de petroquímica, a formação de coque nos catalisadores é o tipo mais comum de desativação. Para manter uma alta seletividade e estabilidade em reatores de leito fixo industrial, faz-se necessário um aumento gradual da temperatura para que a formação do coque não cause perda na atividade catalítica (LI *et al*, 2000).

A formação do coque e a sua composição dependem de vários fatores, tais como: estrutura porosa, natureza dos reagentes, acidez, temperatura, pressão, entre outros (CHUPIN *et al*, 2001).

2.6.3.1. - Influência da Estrutura Porosa sobre a Formação do Coque

A estrutura porosa tem uma finalidade marcante no efeito da desativação por coque. As zeólitas, por terem uma estrutura porosa perfeitamente definida, são os sólidos ideais para o estudo do bloqueio dos poros pelo coque e, em particular, para estabelecer a relação entre as características da estrutura porosa e o efeito da desativação das moléculas de coque. O efeito desativador do coque é pronunciado quando a desativação é devida ao bloqueio dos poros do que quando devido ao envenenamento por cobertura do sítio (GUISNET *et al*, 1990).

Na maioria das reações catalisadas por zeólitas, a deposição do coque ocorre dentro dos poros e/ou na superfície externa, que não dissolvem e obstruem os poros e cavidades da zeólita. Entretanto, caso o tamanho dos intermediários e estados de transição envolvidos na formação das moléculas de coque estejam próximos ao tamanho disponível junto aos sítios ácidos (cavidades, interseção de canais), impedimentos estéricos poderão limitar a formação destes intermediários (GUISNET e MAGNOUX, 1994).

Entretanto, o efeito da estrutura porosa não está limitado apenas ao impedimento estérico na formação dos intermediários do coque. De fato o tempo

de contato da molécula orgânica com os sítios ativos depende da taxa de difusão destas moléculas. Quanto mais lenta a difusão das moléculas orgânica maior a taxa de deposição de coque.

2.6.3.2. - Influência da Natureza dos Reagentes sobre a Formação do Coque

A natureza dos reagentes influencia de forma muito clara a formação do coque: quanto maior a semelhança dos reagentes com o produto final, coque, mais rápida será a conversão. As olefinas e os poliaromáticos produzem grande quantidade de coque enquanto os compostos monoaromáticos, alcanos e naftênicos são menos ativos. O caráter muito básico dos compostos aromáticos facilita sua forte adsorção aos sítios ácidos enquanto as olefinas, menos básicas, produzem o íon carbocátion, intermediário bastante reativo, e formam coque mais rapidamente até que os compostos aromáticos.

A natureza do coque é diretamente afetada pela estrutura do poro: em zeólitas com poros grandes, como a zeólita MOR, predominam compostos aromáticos pesados enquanto nas zeólitas de poros médios, como a ZSM-5, há um aumento de olefínicos na composição do coque (CHUPIN *et al*, 1990).

2.6.3.3. - Influência da Acidez sobre a Formação do Coque

A acidez do catalisador é o fator determinante da desativação. Sítios fortemente ácidos provocarão forte adsorção por parte dos compostos aromáticos (caráter básico) ou estabilizarão o carbocátion derivado das olefinas, que é um precursor do coque. A densidade de sítios ácidos é também importante para o processo já que as reações de coqueificação são bimoleculares ou polimoleculares (GUINET *et al*, 1990).

MAGNOUX e colaboradores (1999) estudaram a desativação nas zeólitas H-Mordenita, ZSM-5 e HY no craqueamento do n-heptano a 723K. Nos sítios muito ácidos da zeólita HY houve formação de alquil-aromáticos que bloquearam a entrada dos poros nas supercavidades; na zeólita ZSM-5 ocorreu a formação de

alquil-aromáticos com 1 ou 2 anéis nos sítios ácidos localizados nas interseções dos canais seguida de lenta formação de moléculas maiores em sítios ácidos próximo a superfície da zeólita; na H-Mordenita observou-se principalmente o bloqueio dos poros.

A razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (SAR) está relacionada com a densidade de sítios ácidos, ou seja, quanto maior o SAR, menos alumínio na estrutura e, portanto menos acidez de Lewis. Ocorre, no entanto, uma compensação estrutural e os poucos sítios restantes são muito mais ácidos.

DEROUANE e colaboradores (1980), trabalhando com zeólitas Mordenita e ZSM-5 com diferentes SAR mostraram que um teor elevado de alumínio (baixo SAR) favorece o coque parafínico (craqueamento) na ZSM-5. Entretanto, nas mordenitas um valor de SAR mais elevado se forma maior quantidade de coque aromático (maior adsorção de aromáticos aliados ao grande tamanho de poro).

2.6.3.4. - Influência da Temperatura, Pressão e a Natureza dos gases sobre a Formação do Coque

A temperatura afeta a coqueificação de forma complexa, pois, ao mesmo tempo em que aumentaria a velocidade das reações envolvidas, aumentaria também a vaporização e a difusão das moléculas. O coque é formado a baixas temperaturas devido à retenção das moléculas pela sua baixa volatilidade ou forte adsorção enquanto a altas temperaturas ocorrem reações como ciclização, alquilação e transferência de hidrogênio que favorecem a formação de moléculas extremamente complexas que permanecem, no catalisador por estarem estericamente bloqueadas (GUINET *et al*, 1997).

O aumento da pressão favorece ao deslocamento de equilíbrio no sentido da formação do coque, visto que há evidências de que os mecanismos da coqueificação são bimoleculares ou polimoleculares.

A natureza do gás diluente influencia fortemente a coqueificação, pois, se utilizar o hidrogênio, mesmo a baixas pressões, a formação do coque é inibida devido à reação deste gás com os intermediários precursores do coque. Por outro

lado, os gases inertes aumentam significativamente a taxa de desativação (CHUPIN *et al*, 1990).

2.7. - Técnicas Empregadas na Caracterização dos Catalisadores

2.7.1. - Análise Química

A análise química dos catalisadores é uma técnica indicada para determinar as concentrações de alumínio, cálcio, magnésio, zinco e potássio contidos nos catalisadores. Os quatro primeiros elementos serão determinados utilizando-se a técnica de Espectroscopia Atômica por Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-AES do inglês Inductive Couple Plasm - Atomic Emission Spectroscopy), que se baseia na emissão de fótons característicos da transição de elétrons entre níveis eletrônicos, induzidos pela absorção de fótons na região do visível (SOUSA-SANTOS, 1989).

2.7.2. - Difração de Raios X

A Difração de Raios-X (DRX) é a técnica que fornece informações mais amplas, precisas e detalhadas quanto à qualificação, caracterização e quantificação dos constituintes presentes em um dado material. Além disso, é uma técnica de análise não destrutiva, rápida e muito versátil, tendo apenas o obstáculo de não se poder aplicar a minerais não cristalinos ou com cristalinidade incipiente (GOMES, 1988).

Esta técnica, quando aplicada as zeólitas, fornece informações importantes como a identificação da estrutura cristalina de possíveis fases contaminantes, determinação do grau de cristalinidade e da cela unitária (a_0). O objetivo desta análise, neste trabalho, será determinar o grau de cristalinidade da zeólita utilizada, além de identificar as fases presentes nas amostras após o processo de troca dos metais e calcinação (SAAVEDRA, 1995).

2.7.3. - Análise Térmicas

A análise térmica é composta de um grupo de técnicas, na qual as propriedades física e química de uma substância ou de um produto são medidas como uma função do tempo ou da temperatura, enquanto a mesma é submetida a um programa controlado de temperatura e atmosfera definida.

A análise térmica diferencial (ATD) fornece a diferença de temperatura de uma amostra comparada à de um material de referência, termicamente inerte, quando se submete a amostra a um aquecimento ou resfriamento a uma razão constante, as variações de temperatura da amostra, são causadas pelas transições entálpicas endotérmicas ou exotérmicas (SOUZA SANTOS, 1989).

Através do DTA, pode-se acompanhar os efeitos de calor associados com alterações físicas e químicas da amostra, tais como transição de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, inversões da estrutura cristalina) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, óxido-redução, etc. capazes de causar variações de calor. Em geral, transições de fase, fusão, dessorção, desidratação, reduções e certas reações de decomposição produzem efeitos endotérmicos ($\Delta H > 0$), enquanto que cristalizações, adsorção, oxidações, algumas reações de decomposição (degradação oxidativa, óxido-redução, estado sólido) produzem efeitos exotérmicos ($\Delta H < 0$) (ULLMANN'S, 1986).

A análise termogravimétrica (ATG) fornece o ganho ou perda de massa em função do tempo. Esta análise tem sido utilizada em quase todas as áreas, para solucionar problemas químicos e em outros setores como: metalurgia, cerâmica, mineralogia, bioquímica, tecnologia de alimentos, entre outras (ULLMANN'S, 1986).

Na termogravimetria derivada (DTG), são registradas as curvas da derivada da massa em relação ao tempo ou temperatura. As curvas indicam com exatidão as temperaturas correspondentes ao momento em que a velocidade é máxima e ao instante em que a reação chegou ao seu término. Os picos agudos permitem distinguir claramente uma sucessão de reações que muitas vezes não podem ser claramente nas curvas de TG. As áreas dos picos correspondem

exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas (ARAÚJO, 2001).

2.7.4. Espectroscopia no Infravermelho com Transformadas de Fourier

Os espectros de absorção no infravermelho podem proporcionar muitas informações sobre a identificação, a quantificação e os aspectos estruturais dos minerais argilosos, cristalinos ou amorfos. As frequências das bandas de absorção dependem da natureza dos átomos (massa e cargas elétricas) envolvidos nas vibrações, dos seus arranjos geométricos (influência ou interação com átomos vizinhos) e da energia das ligações entre eles (ULLMANN'S, 1986).

Embora o espectro na região do infravermelho seja característico da molécula como um todo, certos grupos de átomos dão origem a bandas que ocorrem mais ou menos na mesma frequência, independente da estrutura da molécula. É justamente a presença destas bandas características de grupos que permite ao analista a obtenção, através de simples exame do espectro e consulta de tabelas, informações estruturais úteis (SILVERSTEIN *et al*, 1989).

As posições das bandas nos espectros na região do infravermelho são apresentadas em comprimento de onda, ou número de onda. O micron ($1\mu = 10^{-6}\text{m}$) costumava ser a unidade habitual para descrever as bandas de absorção na espectrometria na região do infravermelho. Atualmente prefere-se utilizar a unidade número de onda (cm^{-1} , centímetro recíproco, centímetro inverso) que é diretamente proporcional à energia. Muitos dos instrumentos mais novos e sofisticados são lineares em cm^{-1} . A relação entre as unidades é: $\text{cm}^{-1} = 1/\mu\text{m} \times 10^4$ (SILVERSTEIN *et al*, 1989).

2.7.5. Redução a Temperatura Programada (RTP)

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

um regime de aquecimento em condições de temperatura programada. Em sua variante mais convencional, a técnica utiliza uma mistura gasosa de hidrogênio como agente redutor, diluído em gás inerte, o que permite a medida do consumo de hidrogênio mediante um detector de condutividade térmica. Evidentemente, outros gases ou suas misturas, tais como monóxido de carbono, hidrocarbonetos ou amônia podem, em casos específicos, ser utilizados como agentes redutores na aplicação da redução à temperatura programada (CORDERO, 1995).

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

2.7.6. - Avaliação Catalítica

O teste catalítico consiste em avaliar o catalisador preparado e caracterizado em uma determinada reação. Os experimentos podem ser feitos sob diferentes parâmetros, como por exemplo, em função da desativação do catalisador, distribuição de produtos de reação, atividade inicial do catalisador, seletividade ou estabilidade do catalisador, estudo da cinética e mecanismo de reação, sensibilidade a possíveis venenos, otimização de condições operacionais, etc.

A utilização de um teste catalítico tem a vantagem de determinar os sítios que realmente atuam na reação, ou seja, aqueles que apresentam a geometria, força, localização ou acessibilidade adequadas para que a reação ocorra, o que, muitas vezes, pode apresentar apenas uma pequena fração dos sítios totais.

A avaliação catalítica consiste, neste trabalho, em testar os catalisadores na reação de isomerização do n-hexano, em função do teor e tipo de metal

utilizado e em função da zeólita. Foram fixados os parâmetros temperatura e pressão da reação, razão molar gás de arraste/reagente e velocidades espaciais.

CAPÍTULO III

Etapa Experimental

Este capítulo descreve os materiais e métodos utilizados para obtenção dos catalisadores bifuncionais suportados na zeólita Mordenita e as caracterizações químicas, térmicas e mineralógicas. Os catalisadores obtidos foram testados na reação de isomerização do n-hexano.

3.1. Materiais

- ⇒ Zeólita Mordenita na forma amoniacal - NH_4MOR fornecida pela ZEOLYST.
- ⇒ Complexo de Platina $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ - Aldrich, P.A.
- ⇒ Cloreto de Amônio (NH_4Cl) P. A. - Sigma - Aldrich.
- ⇒ Água deionizada.
- ⇒ Agitador magnético RH-KT/C - IKA®.
- ⇒ Bomba a vácuo - Primar, modelo 141.
- ⇒ Funil de Bunchër.
- ⇒ Papel de pH - Merck.
- ⇒ Papel de filtro, tamanho 12,5cm - Framex.
- ⇒ Vidrarias (Becker, balão volumétrico, pipeta, bastão de vidro etc.).

3.2. Troca Iônica do Complexo Platina com a Zeólita NH_4MOR

3.2.1. Preparação da solução estoque

O método utilizado para medir a dispersão de platina na zeólita NH_4MOR foi a troca iônica competitiva que consiste em colocar, no meio de troca, íons NH_4^+ (já que este é o cátion que está compensando carga na zeólita) juntamente com os cátions do complexo metálico.

Foi então preparada uma solução do complexo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ a $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$, denominada solução estoque de platina. Na preparação de cada solução estoque foi adicionado cloreto de amônio de forma que se tivesse uma razão molar de íons $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+}$ igual a 10 (YOSHIOKA, 2003). Conforme pode ser visto no anexo A.

3.2.2. Catalisadores Metálicos

Na preparação dos catalisadores metálicos (por exemplo, contendo $15,3 \cdot 10^{-6}$ mmoles de Pt/g de catalisador) calculou-se o volume de solução estoque necessário para uma dada quantidade de zeólita (3 g) e o volume de água para que a concentração dos cátions ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$) ficasse dez vezes menor ($0,001 \text{ mol.L}^{-1}$). A zeólita foi então suspensa nesse volume de água e à solução estoque de platina era adicionada, a uma velocidade de $0,2 \text{ mL.min}^{-1}$, sob agitação e a temperatura ambiente. Ao final da adição da solução estoque, o sistema foi deixado em agitação por 70 hs. Após esse período, o sólido foi filtrado, lavado com água deionizada e seco a 110°C , por 2hs.

A Figura 10 representa o fluxograma do processo de troca iônica competitiva.

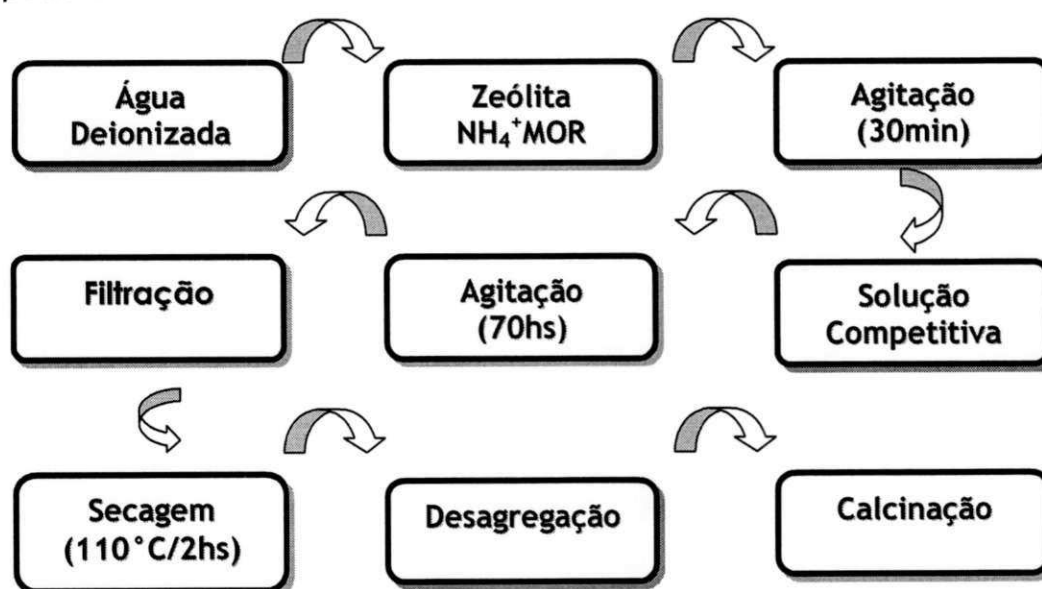


Figura 10. Fluxograma do processo de troca iônica competitiva.

O material sólido foi submetido ao processo de ativação (calcinação e redução). A Tabela 2 indica os teores molares e mássicos dos catalisadores monometálicos de Pt (%m = porcentagem mássica).

Tabela 2. Teores molares e mássicos dos catalisadores monometálicos de Pt (%m = porcentagem mássica).

Átomo	Atg. Me/gcat	%m
Pt	$15,3 \cdot 10^{-6}$	0,3
	$25,6 \cdot 10^{-6}$	0,5
	$35,8 \cdot 10^{-6}$	0,7
	$51,2 \cdot 10^{-6}$	1

3.3. Processo de Calcinação

A amostra contendo 1 g de massa foi colocada em um reator de vidro e este colocado em um forno vertical. A temperatura do forno foi controlada por um termopar tipo Chromel-Alumel acoplado a um controlador de temperatura. O processo de calcinação envolve duas etapas.

A Etapa I consistiu em aquecer a amostra, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100 mL/g_{cat}.min, da temperatura ambiente até 200°C com uma rampa de aquecimento de 10°C/min permanecendo nesta temperatura pelo período de 60 minutos. Após este período o fluxo de nitrogênio (Etapa II) foi trocado por ar sintético, sendo a amostra aquecida lentamente com uma rampa de 2°C/min de 200 até 500°C permanecendo nesta temperatura por 120 minutos. Este processo de calcinação foi realizado em todas as amostras após a troca iônica, com o intuito de dessorver o íon NH₃ da zeólita amoniacal (NH₄MOR), obtendo-se assim os sítios de Brönsted e a zeólita na forma protônica (HMOR). Paralelamente a esse processo ocorre também uma quebra da ligação de coordenação entre os ligantes NH₃ e os cátions do complexo [Pt(NH₃)₄]²⁺, deixando esses cátions na forma Pt²⁺ que permanecem compensando a carga na estrutura zeolítica.

A Figura 11 representa o fluxograma do processo de calcinação em duas etapas.

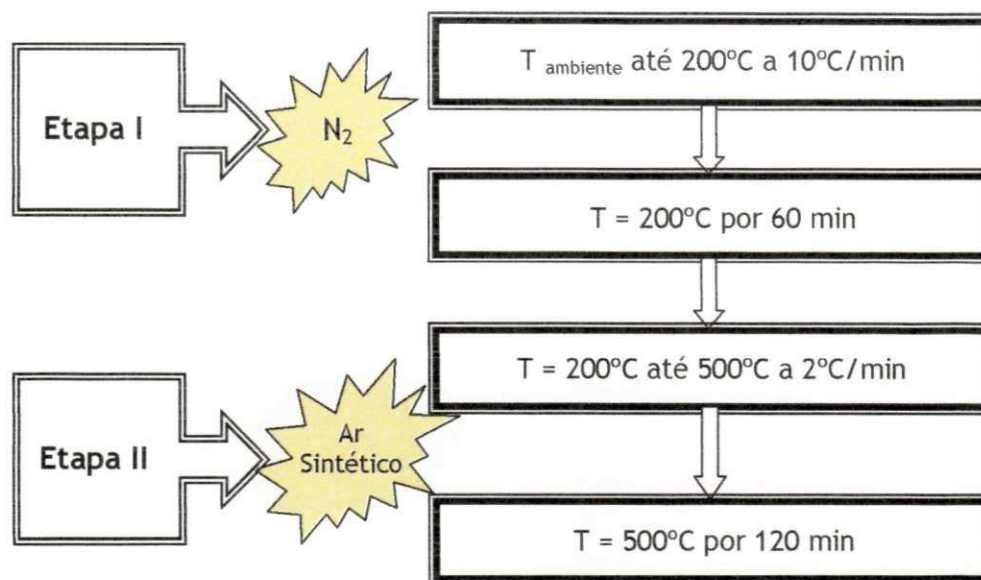


Figura 11. Fluxograma do processo de calcinação.

3.4. Caracterização

3.4.1. Caracterização Química

3.4.1.1. Análise Química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX).

Esse ensaio consiste em determinar a composição química do material em termos qualitativo e semiquantitativo. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva - *EDX-700 Shimadzu*. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método. O ensaio foi realizado Centro de Tecnologias do Gás Natural (CTGás).

Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 3. Condições de análises pelo o EDX.

Método:	Qual-Quant
Atmosfera:	He
Canais:	Na-Sc, Ti-U
Amostra:	Pó
Forma do Resultado:	Elemento

3.4.1.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformadas de Fourier (FT-IR)

As amostras foram prensadas em pastilhas de KBr e analisadas em comprimentos de onda na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , utilizando um espectrofotômetro de infravermelho (IR) da marca AVATAR TM 360 FT-IR E.S.P., pertencente ao Laboratório de Engenharia de Materiais (LEMa) na Universidade Federal de Campina Grande.

3.4.2. Caracterização Mineralógica

3.4.2.1. Difração de Raios X (DRX)

Foi utilizado o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó, compactado sobre um suporte.

A difração de raios-X foi utilizada para identificar verificar o grau de cristalinidade dos materiais.

A cristalinidade relativa foi definida como a razão entre a área, dos picos característicos da MOR, da amostra e a área, dos picos característicos, da amostra considerado padrão, ou seja, a que apresentar maior área:

$$\% \text{cristalinidade} = \frac{\text{área dos picos da amostra}}{\text{área dos picos da amostra padrão}} \quad (3.1)$$

Tabela 4. Picos característicos da zeólita Mordenita (MOR) (KIM e AHD, 1991).

2θ	$I_{\text{relativa}} (\%)$
22,24	83,5
25,68	100
26,24	68
27,62	44,7

O aparelho utilizado é da marca Philips X'PERT MPD com radiação $K\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 40mA, tamanho do passo de 0,020 2θ e tempo por passo de 1,000s, pertencente ao Centro de Tecnologias do Gás Natural (CTGás).

3.4.3. Caracterização Térmica

3.4.3.1. Análise Térmica Diferencial e Termogrametria (ATD, TG/DTG)

No ensaio de termogrametria foi utilizado um Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo *software* TA-60 WS Collection Monitor. No ensaio de Análise Termodiferencial foi utilizado um Differential Thermal Analyzer DTA-50 Shimadzu acoplado a um computador monitorado pelo *software* Collection Monitor, pertencente ao Centro de Tecnologias do Gás Natural (CTGás).

3.4.3.2. Redução à Temperatura Programada (RTP)

As análises de RTP com hidrogênio foram realizadas em um equipamento Micromeritics Pulse Chemisorb modelo 2705, com detector de condutividade

térmica, instalado no Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos (DEQ/UFSCar).

Antes da análise de RTP, uma massa de 150 mg de amostra foi seca em estufa a 110°C por 30 min e posteriormente resfriada em dessecador, e colocada em um reator tubular de quartzo em forma de U (Figura 12).

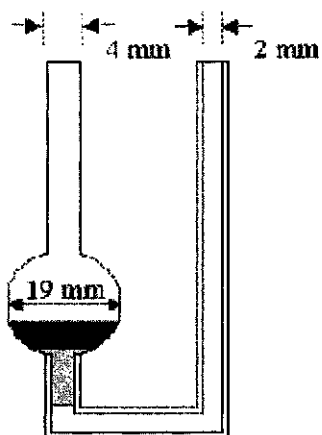


Figura 12. Esquema do reator de quartzo empregado para os ensaios de RTP-H₂.

Neste reator foi previamente inserida uma pequena quantidade de lã de quartzo, formando um leito de sustentação, em cima do qual foi depositada a amostra. Em seguida, o reator de quartzo foi acoplado na instalação utilizada nas medidas de RTP, esquematizada na Figura 13.

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

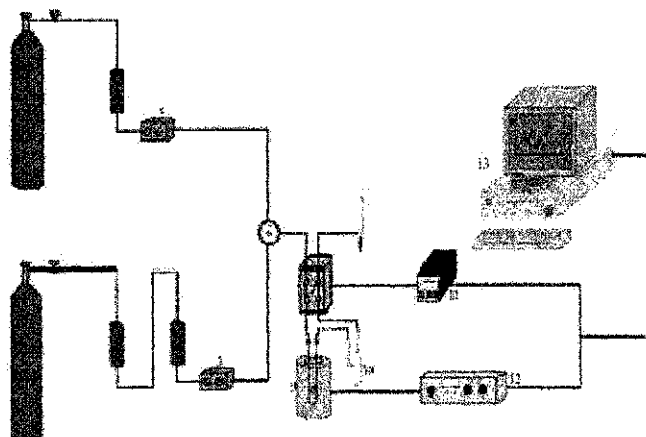


Figura 13. Esquema do aparelho utilizado para a análise por RTP-H₂.

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

No instante em que a temperatura alcançava o valor necessário para o início da redução de alguma das espécies presentes na amostra, havia um consumo de hidrogênio que era medido pelo detector em forma de um sinal elétrico e registrado em um registrador, conjuntamente com o valor pontual de temperatura, obtinha-se um registro de consumo de hidrogênio *versus* temperatura. Cada máximo obtido neste registro estava associado a um processo de redução diferente e caracterizado por uma temperatura de máximo consumo de hidrogênio. A área sob o pico será proporcional a quantidade total de hidrogênio consumida na redução da espécie em questão.

3.5. Condições da Avaliação Catalítica

A atividade, estabilidade e seletividade dos catalisadores monometálicas Pt/HMOR foram avaliadas até 3 horas de reação, na isomerização do n-hexano a temperatura de 250°C e pressão de 1atm. Hidrogênio e n-hexano eram alimentados ao reator a 55mL.h⁻¹ e 2 mL.h⁻¹ (líquido), respectivamente, dando uma razão molar de alimentação de 9:1 hidrogênio:n-hexano. A quantidade de amostra utilizada em cada ensaio catalítico foi de 100mg.

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

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 do split: 30 mL.min⁻¹

Vazões dos Gases de Alimentação do FID

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

Especificações da Coluna Cromatográfica (CB-1 ou CPSil CB5)

- Fase ativa: dimetipolisiloxano

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

Previamente aos ensaios catalíticos, e com o fim de obter a função metálica, os catalisadores foram submetidos à redução *in situ* por um período de 6 horas. Para isso, inicialmente as amostras foram colocadas no reator e aquecidas até 200°C, a uma velocidade de 10°C.min⁻¹, sob uma vazão de 35 mL.min⁻¹ de nitrogênio, permanecendo nesta condição por 30 min, para a completa eliminação de água fisissorvida na zeólita. Após essa etapa de secagem, as amostras eram resfriadas e o gás nitrogênio era trocado por hidrogênio para o início do processo de redução. Sob uma vazão de hidrogênio de 55 mL.min⁻¹, as amostras eram aquecidas, a uma velocidade de 2°C.min⁻¹, de 200°C até 500°C, permanecendo aquecidas nessa temperatura durante 6 horas para que o processo de redução dos íons dos metais presentes na zeólita fosse concluído.

A Figura 14 representa o fluxograma do processo de redução dividido em duas etapas.

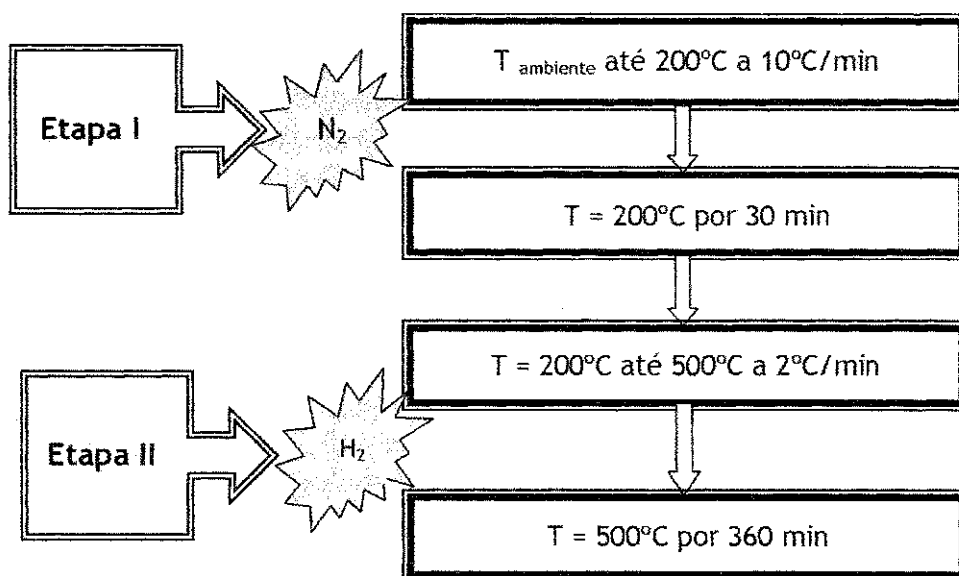


Figura 14. Fluxograma do processo de redução.

Após terminar a redução, a temperatura do reator foi diminuída até o valor de 250°C. Utilizando uma bomba de infusão, n-hexano líquido foi injetado por meio de uma agulha acoplada ao topo do reator, de forma que se vaporizava ao entrar em contato com o reator quente. Ao cair a primeira gota de reagente, se esperava de 2 min até se fazer à injeção do efluente gasoso na coluna cromatográfica. Esse tempo era necessário para que o sistema entrasse em regime permanente.

Terminada a primeira injeção de produtos no cromatógrafo, a alimentação de n-hexano líquido no topo do reator foi interrompida em um tempo necessário para a completa análise cromatográfica dos produtos da reação (14min). Após esse tempo, repetiu-se por mais três vezes o procedimento de alimentação de n-hexano no topo do reator e a injeção de produtos no cromatógrafo com interrupção de alimentação de n-hexano. Com esse procedimento, foi possível fazer, por quatro vezes, a análise cromatográfica dos produtos formados nos primeiros 12min de reação. Dessa forma, o perfil inicial da curva de atividade em função do tempo de reação foi bem determinado, mesmo no início do uso do catalisador.

Após a análise dos produtos de reação nos 12 minutos iniciais de reação, a alimentação de n-hexano não mais foi interrompida, deixando-se que durante a análise dos produtos no cromatógrafo ocorresse simultaneamente a reação de isomerização do n-hexano até que um tempo total de 3 horas fosse atingido.

Na Figura 15 está representado um esquema da linha utilizada para a realização dos ensaios catalíticos.

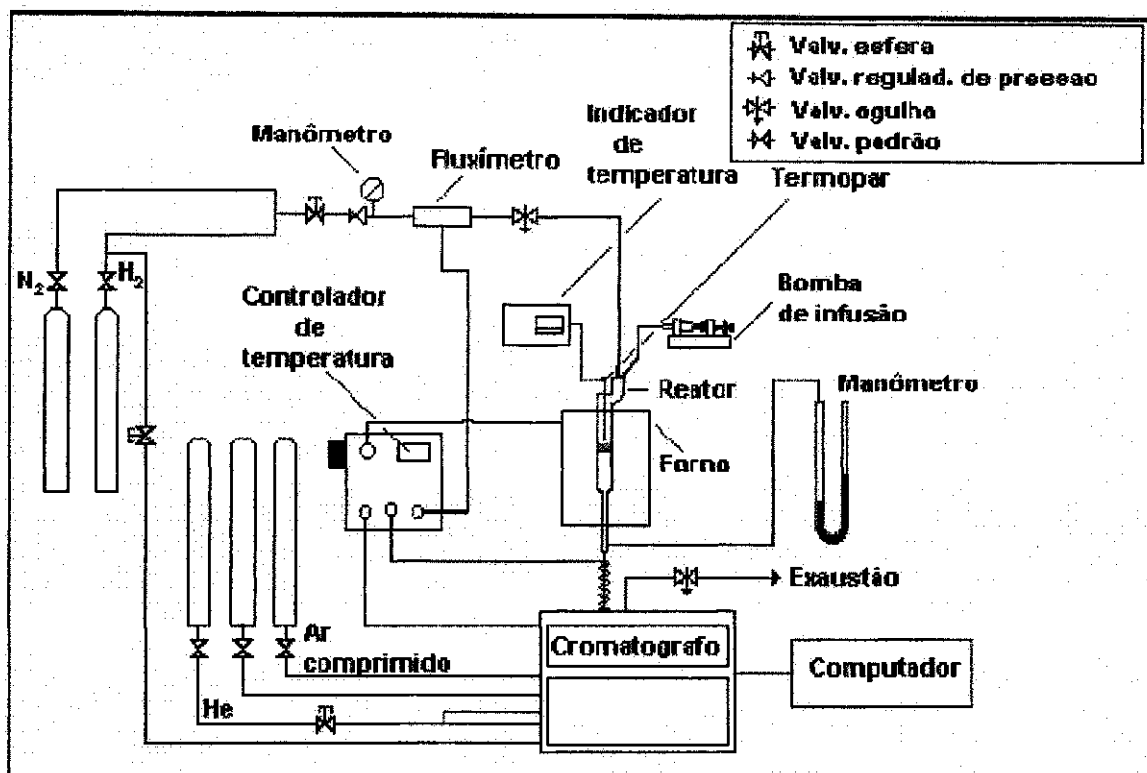


Figura 15. Esquema do sistema catalítico utilizado na isomerização do n-hexano

A Tabela 5 apresenta os produtos de reação da isomerização do n-hexano e os respectivos tempos de retenção de acordo com as condições empregadas na coluna cromatográfica.

Os picos obtidos nos cromatogramas de cada análise foram identificados com base nos tempos de retenção dos produtos da isomerização do n-hexano conforme listado na Tabela 5. Através dos valores das áreas dos picos e utilizando-se o método da resposta térmica relativa (RTR), foram feitos os cálculos de conversão, atividade, seletividade, estabilidade e rendimento a cada produto de reação. Esses cálculos são mostrados no Anexo C.

Tabela 5. Tempos de retenção dos produtos de craqueamento e isomerização do n-hexano.

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

3.6. Estudo da Desativação dos Catalisadores

3.6.1 - Determinação do Teor de Coque

Após os testes catalíticos as amostras foram recuperadas para análise do teor de carbono. O teor de carbono dos catalisadores coqueificados foi medido por combustão total a 1293K sob fluxo de hélio e oxigênio, no equipamento Thermoquest NA 2100, pertencente ao Laboratório de Combustíveis da Universidade Federal de Pernambuco. O dióxido de carbono produzido por combustão foi quantificado em linha por cromatografia em fase vapor, permitindo determinar a quantidade de carbono.

4.1. Introdução

Neste capítulo estão descritos os resultados obtidos no decorrer da realização deste trabalho. Estão aqui relacionados os resultados de caracterização química, mineralógica e térmica dos catalisadores contendo platina, via troca iônica competitiva. Estão também os resultados dos ensaios para a avaliação dos catalisadores contendo platina (0,3%; 0,5%; 0,7% e 1,0% Pt/HMOR) através da reação de isomerização do n-hexano e a caracterização dos catalisadores desativados através da análise do teor de carbono.

4.2. Caracterização dos Catalisadores

4.2.1. Caracterização Química

4.2.1.1. Análise Química por Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva (EDX)

A composição química (%) da amostra de zeolítica NH_4^+MOR e dos catalisadores contendo platina ((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% Pt/HMOR) estão apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6. Composição Química das amostras zeolítica NH_4^+MOR e dos catalisadores monometálico ((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% Pt/HMOR).

Componentes	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	PtO_2	Fe_2O_3	SO_3	CaO	CuO	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
Zeólita NH_4^+MOR (%)	89,5	8,71	1,13	-	0,32	0,25		0,10	10,28
Zeólita 0,3%Pt/HMOR (%)	88,80	9,91	0,53	0,19	0,20		0,25	0,12	8,95
Zeólita 0,5%Pt/HMOR (%)	88,30	9,77	0,65	0,43	0,27	0,17	0,26	0,15	9,04
Zeólita 0,7%Pt/HMOR (%)	87,90	9,12	0,98	1,09	0,49	0,5		0,17	9,64
Zeólita 1%Pt/HMOR (%)	88,52	9,20	0,69	1,31	0,19		0,03	0,05	9,62

É possível observar a partir dos resultados da Tabela 6, que as amostras em estudo apresentam um alto teor de óxido de silício (SiO_2) (89,50; 88,80; 88,30; 87,90; 88,52%), que segundo a literatura é característico da zeólita mordenita (SEGOVIA, 1995). O baixo teor de alumínio confere a zeólita o caráter de possuir resistência a contaminantes como o enxofre e água. Os percentuais de platina obtidos para cada catalisador foram 0,16; 0,37; 0,93 e 1,1% (Pt). Verifica-se que os teores de platina obtidos (0,93 e 1,1%) estiveram acima dos valores nominais pretendidos (0,7 e 1% de Pt), estando dentro de uma estimativa de erro. O processo de troca iônica competitiva mostrou-se eficiente, visto que os teores de metais encontrados nestes sólidos ficaram próximos aos valores nominais pretendidos. Os demais óxidos com teores abaixo de 0,2% na composição da zeólita não provocam mudanças significativas em suas propriedades sendo consideradas como impurezas.

zeólita não provocam mudanças significativas em suas propriedades sendo consideradas como impurezas.

4.2.1.2. Espectroscopia no Infravermelho com Transformadas de Fourier

A Figura 16 apresenta o espectro de infravermelho da zeólita NH_4^+MOR em estudo.

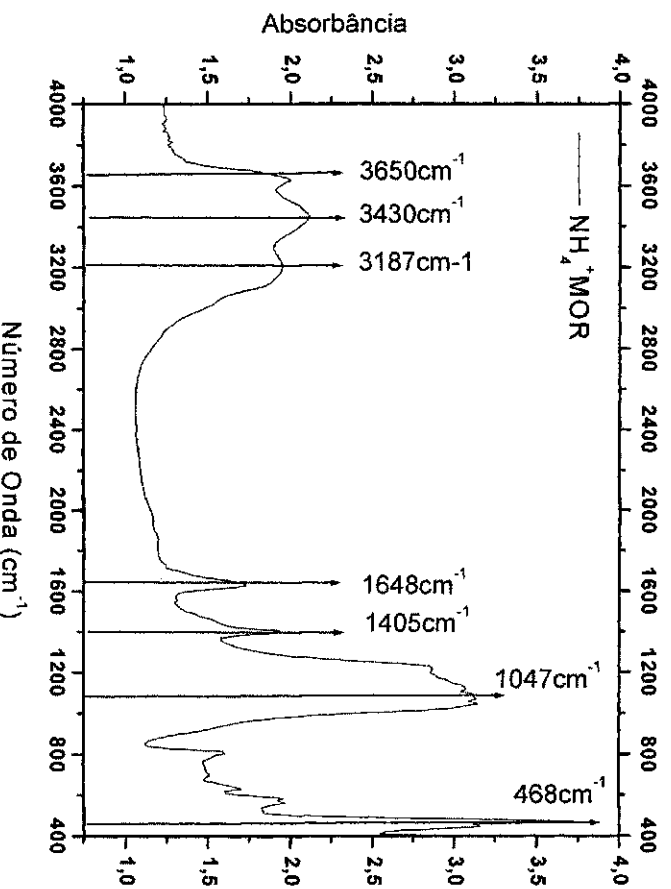


Figura 16. Espectros de Infravermelho da amostra zeólita NH_4^+MOR .

Observa-se no espectro de infravermelho da zeólita NH_4^+MOR que a banda a 3650cm^{-1} , indica a presença de vibrações de estiramento do grupo OH, conferindo ligações estruturais ($\square\text{Si}(\text{OH})\text{Al}\square$) em zeólitas de poros grandes; a água na zeólita é representada por uma banda larga de 3430cm^{-1} ; o grupo NH_4^+ foram formados nos sítios de Brönsted, dando bandas em 1405cm^{-1} e 3187cm^{-1} , enquanto que nos sítios de Lewis foram atribuídos bandas em 1648cm^{-1} e 3430cm^{-1} . As bandas de 1047cm^{-1} estão relacionadas com as vibrações de estiramento dos

grupos Si-O, enquanto que a banda de 468cm^{-1} indica a presença de vibrações dos grupos Al-O-Si e Si-O-Si.

4.2.2. Caracterização Mineralógica

4.2.2.1. Difração de Raios-X (DRX)

Os resultados de difração de raios-X da amostra de zeolítica NH_4^+MOR e dos catalisadores contendo platina ((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% Pt/HMOR) estão apresentados nas Figuras 17 e 18, respectivamente.

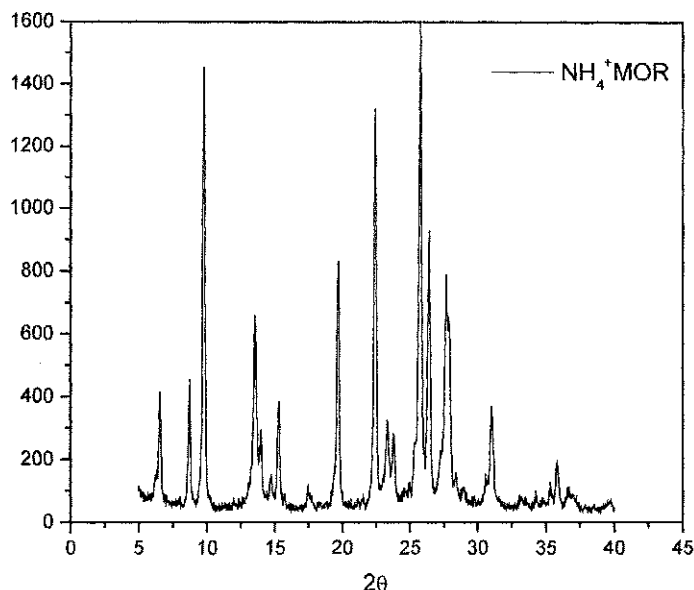


Figura 17. Difratograma de Raios X da amostra zeolítica NH_4^+MOR

Observa-se um leve deslocamento dos picos da amostra de zeólita NH_4^+MOR em relação aos picos característicos da zeólita MOR (KIM e AHD, 1991), visto que, os picos localizados em 2θ , de acordo com a Tabela 4, apresentaram em 22,37; 25,8; 26,44 e 27,70. Esse deslocamento está dentro do erro experimental.

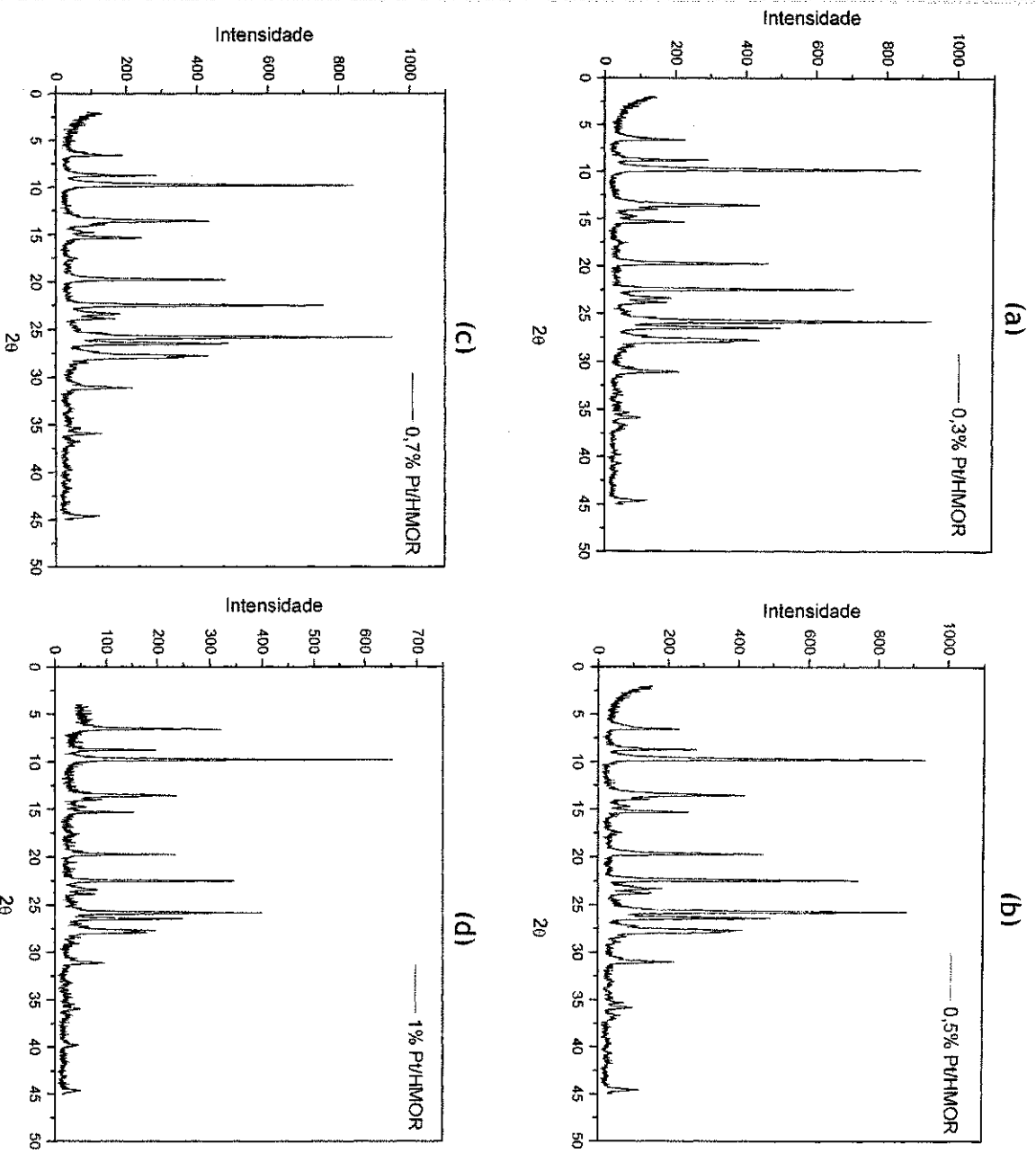


Figura 18. Difratogramas de Raios-X dos catalisadores contendo platina (a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% de Pt/HMOR.

Através dos difratogramas apresentados na Figura 18, verifica-se que não houve deslocamento dos picos em relação a zeólita NH_4^+MOR fornecida pela ZEOLYST após o processo de troca iônica competitiva e calcinação.

O grau de cristalinidade das amostras em estudo ((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% de Pt/HMOR) foram calculadas através da equação 3.1 tomando-se

como 100% cristalina a amostra de zeólita NH_4^+MOR comercial apresentada na Figura 17. Os valores dos graus de cristalinidade obtidos estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Medidas do Grau de Cristalinidade.

Amostra	Cristalinidade (%)
NH_4^+MOR	100
0,3% Pt/HMOR	98,5
0,5% Pt/HMOR	98
0,7% Pt/HMOR	97
1% Pt/HMOR	99

Pôde-se verificar que a cristalinidade esteve acima de 97% para todas as amostras trocadas, indicando que o processo de troca iônica e calcinação não provocaram mudanças apreciáveis na cristalinidade. Foi observado para todas as amostras que não foi detectado nenhum pico indicando a formação de espécies de óxidos, visto que, se formados estão em pequenas quantidades ou são formados por partículas muito pequenas que não provocam novas fases.

4.2.3. Caracterização Térmica

4.2.3.1. Análise Térmica Diferencial e Termogravimétrica (ATD, ATG/DrATG)

Os resultados de análise térmica diferencial da zeólita NH_4^+MOR e dos catalisadores contendo platina ((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% Pt/HMOR) serão apresentados nas Figuras 19 e 20, respectivamente.

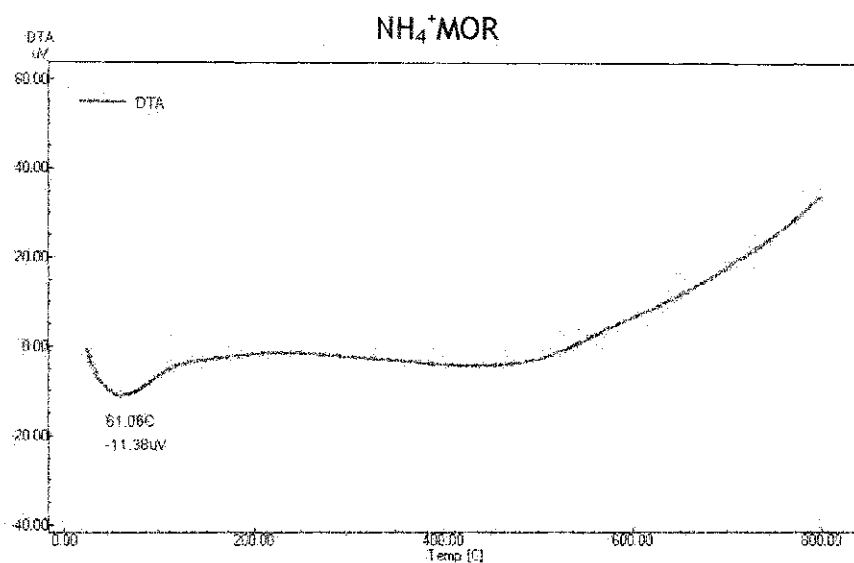


Figura 19. Análise Térmica Diferencial da zeólita NH₄⁺MOR.

Analisando a curva de ATD da Figura 19, verifica-se um pico endotérmico em 61°C correspondente à presença de água adsorvida e outras espécies voláteis, se presentes. Um segundo pico endotérmico largo e mal definido, entre 350 e 600°C foi atribuído à desidroxilação e à perda de amônia.

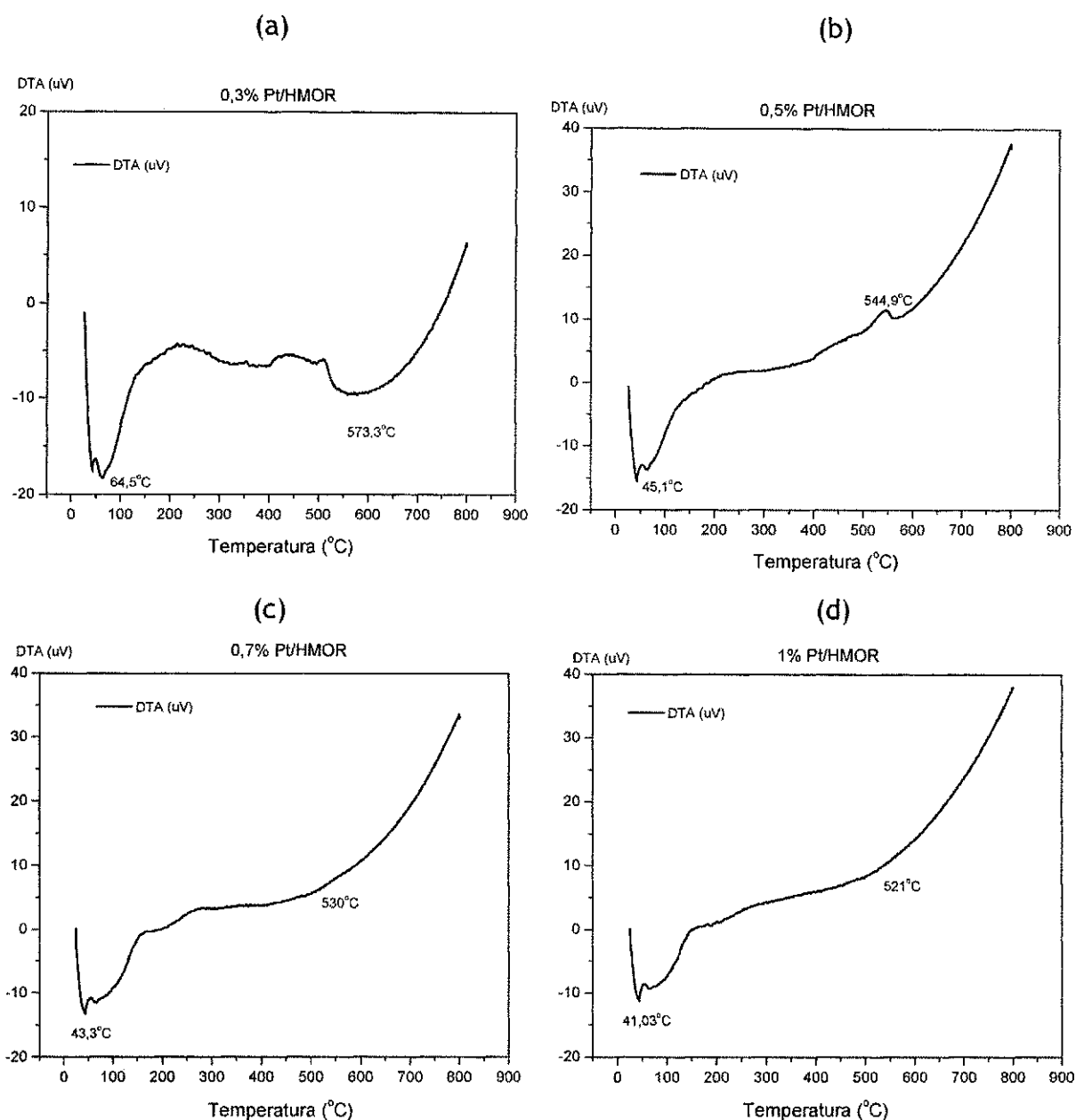


Figura 20. Análise Termodiferencial das amostras de zeólita ((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% de Pt/HMOR).

Através das curvas de análise termodiferencial da Figura 21, observam-se as seguintes transformações térmicas: pico endotérmico intenso a 64,5; 45,1, 43,1; 41°C, respectivamente, atribuído a perda de água localizada nas cavidades das zeólitas e espécies voláteis, se presentes. De acordo com Trigueiro *et al* (2002), esse pico vai depender da relação Si/Al, que quanto maior, maior será a

hidrofobicidade da superfície, e o pico tenderá para temperaturas mais baixas. Isso pode ser confirmado nos resultados obtidos através da Análise Química por Espectrômetria de Raios-X por Energia Dispersiva - EDX (Tabela 6) que mostra a relação $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. O segundo pico endotérmico (Figura 20 a, c, d) e exotérmico (Figura 21 b) observado entre 450 e 600°C corresponde à decomposição dos íons amônio e a desidroxilação. Segundo BOLTON E LANEWALA (1970) apud RENDON (1987) a perda de amônia e a desidroxilação ocorre em uma grande gama de temperaturas.

Para melhor esclarecer o comportamento dos catalisadores (Pt/HMOR), com diferentes teores de metal, obtidos foi realizado a análise termogravimétrica permitindo-nos identificar a perda de massa nos diferentes picos.

Os resultados de análise termogravimétrica da zeólita NH_4^+MOR e dos catalisadores contendo platina ((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% Pt/HMOR) serão apresentados nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

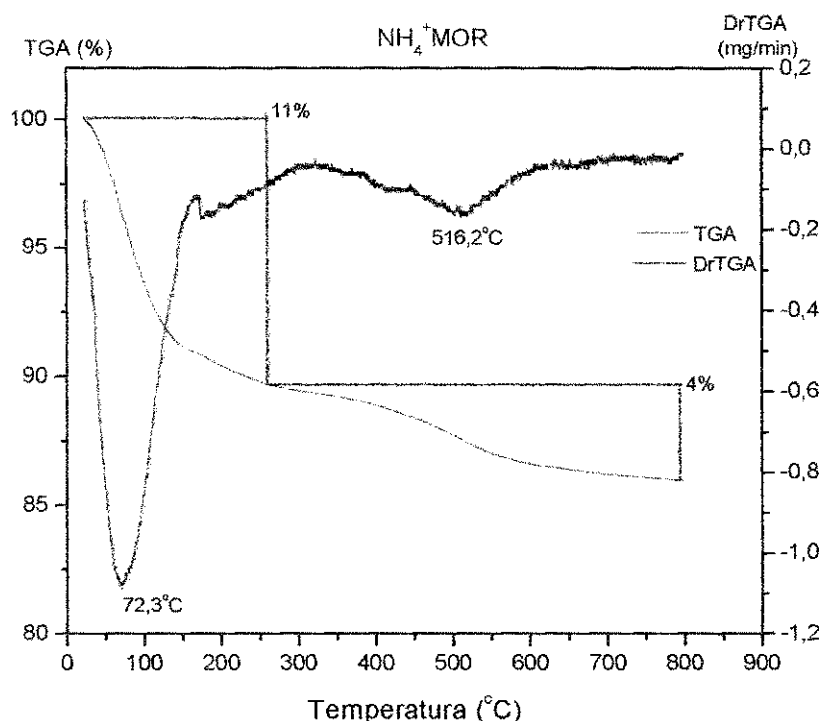


Figura 21. Análise Termogravimétrica da zeólita - NH_4^+MOR .

Através da curva termogravimétrica, observam-se as seguintes inflexões: até aproximadamente 190°C, ocorreu uma perda de massa de 11%, correspondente à perda de água fisissorvida; entre 190 e 800°C, a perda de massa de 4% corresponde à perda de hidroxilas e a decomposição dos íons amônio. A perda de massa total apresentada pela amostra zeólita NH_4^+MOR foi de 15%. Esses dados podem ser observados na Tabela 8.

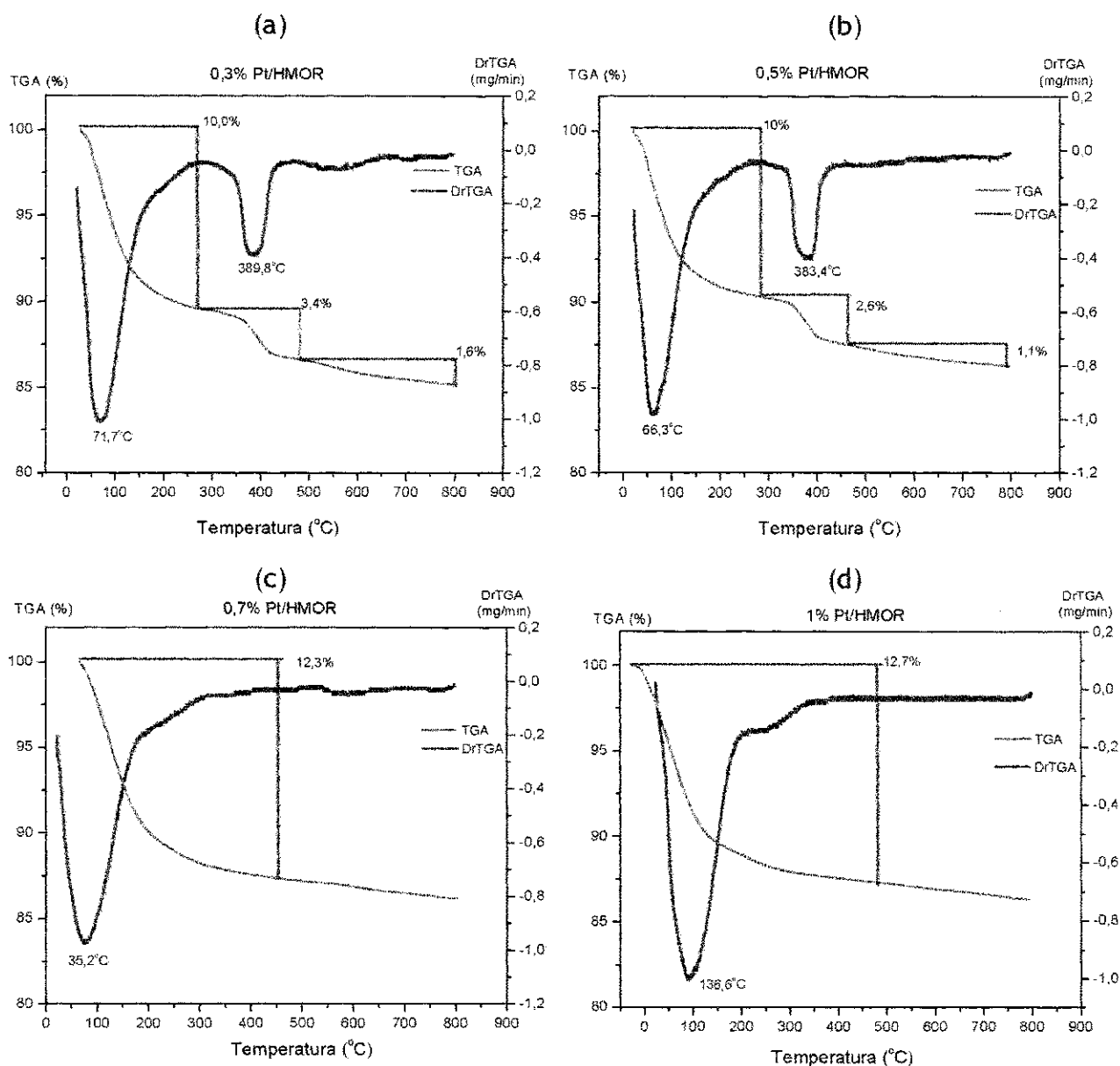


Figura 22. Análise Termogravimétrica das amostras de zeólita ((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% de Pt/HMOR).

Através das curvas termogravimétricas (Figura 22 *a* e *b*) observaram-se as seguintes inflexões: até aproximadamente 280°C, ocorreu uma perda de massa de 10%, respectivamente, correspondente à água fisissorvida; entre 300 e 800°C a perda de massa de 3,4% e 1,6%, 2,8% e 1,1% poderá ser atribuído à oxidação da amina protonada compensando carga na rede e a desidroxilação, visto que, segundo RENDON (1987), entre 400 e 650°C ocorre parte da decomposição dos íons amônio e das hidroxilas. Para curva da Figura 22 *c* e *d* observa-se apenas uma inflexão até aproximadamente 500°C, atribuída a desidroxilação e a decomposição dos íons amônio. Observa-se que as Figuras 22 (*a* e *b*) apresentam um segundo pico endotérmico (389,8 e 383,4°C) em relação as demais Figuras 22 (*c* e *d*). Para baixos teores de metal predomina o pico endotérmico, devido ao processo de desidratação, onde o óxido de está cristalizando. À medida que aumenta o teor de metal o pico exotérmico é favorecido. A perda de massa total apresentada pelas amostras foram de 15, 13,9, 12,3% e 12,7%, respectivamente. Esses dados podem ser observados na Tabela 8.

Tabela 8. Perda de massa apresentada pelas amostras em estudo.

Amostras	Perda de Massa (%)					
	Até 280°C	300 a 500°C	Até 450°C	500 a 800°C	200 a 800°C	Total (%)
NH ₄ ⁺ MOR	11				4	15
0,3% Pt/HMOR	10	3,4		1,6		15
0,5% Pt/HMOR	10	2,6		1,1		13,9
0,7% Pt/HMOR			12,3			12,3
1% Pt/HMOR			12,7			12,7

4.2.3.2. Redução a Temperatura Programada (RTP)

A Figura 24 apresenta os perfis de redução a temperatura programada (RTP) dos catalisadores Pt/HMOR com diferentes teores molares de metal no sólido.

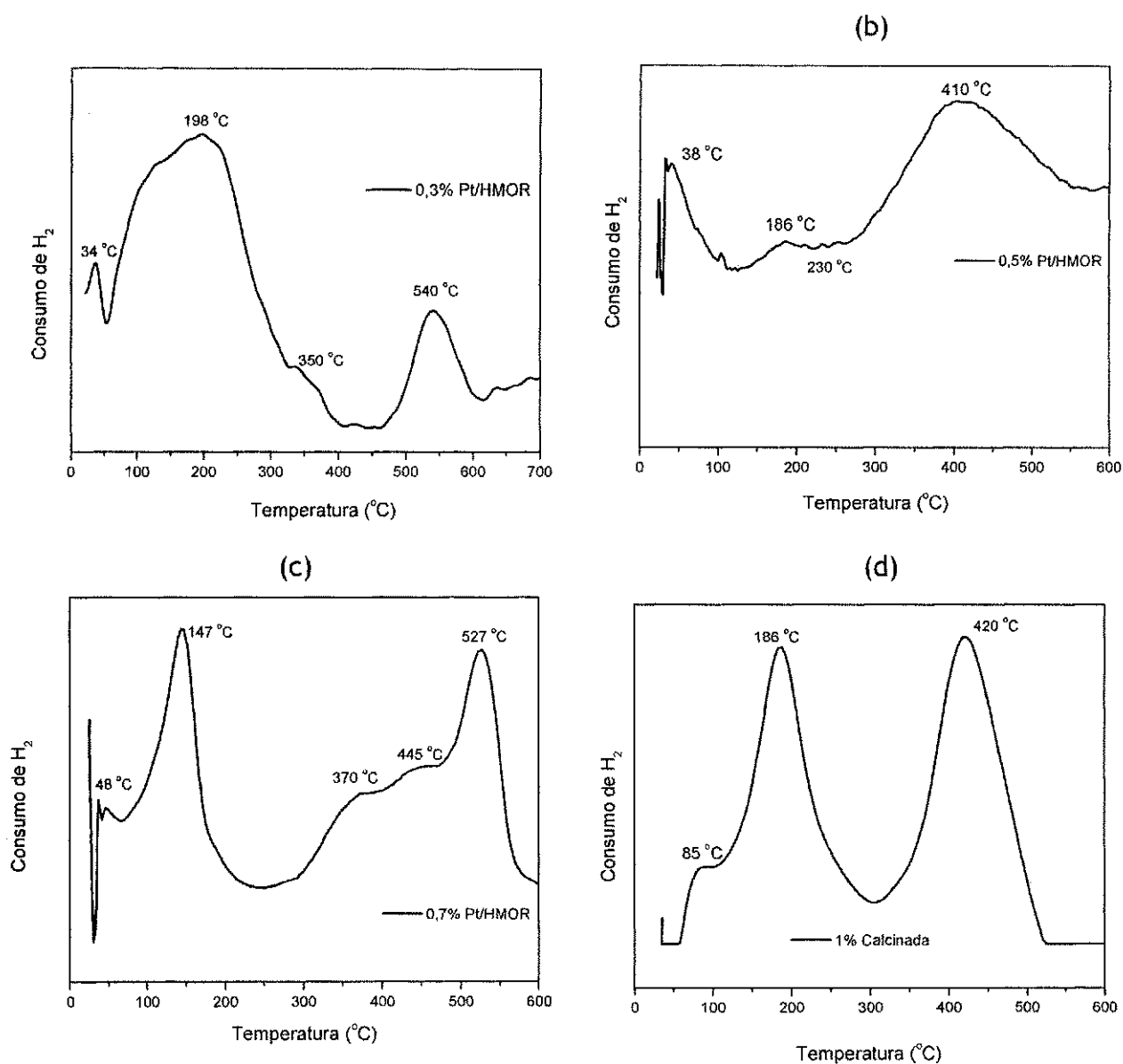


Figura 23. Perfis de RTP para catalisadores ((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% de Pt/HMOR).

Nos perfis de RTP para dos catalisadores (0,3; 0,5; 0,7 e 1% Pt/HMOR) identifica-se à presença de três picos de redução. O primeiro pico pode ser atribuído a redução do PtO em diferentes locais, na superfície externa (34, 38 e 48°C) e nos canais da zeólita (85°C) (HO *et al*, 1998). O segundo pico mostrado em 198, 186, 147 e 186°C, respectivamente, foram assignado a redução do PtO₂ nos canais da zeólita. Os pequenos ombros formados a 350, 230 e 373°C na Figura 24 a, b, c podem ser atribuídos a Pt²⁺ e Pt⁴⁺ que não formam óxidos e são trocados na superfície. O último pico formado em 540, 410, 527 e 420°C foram atribuídos a íons de Pt²⁺ que estão ocultos em alguns sítios e que são coordenados ao grupo silanol para formar espécies Pt-(O-Si≡)_y^{2-y}. Nestas temperaturas essas espécies de Pt-(O-Si≡)_y^{2-y} são reduzidas.

Para todas as amostras contendo platina, a maior temperatura de redução foi de 540°C (0,3% Pt/HMOR). Esta temperatura quando comparada a temperatura de redução de outros metais nobres, por exemplo, o níquel, é considerada baixa. Isso se deve a facilidade de redução dos íons de platina (Pt²⁺), por ser um cátion grande e possuir uma baixa mobilidade térmica quando submetida à etapa de ativação (calcinação e redução). Dessa forma, a ativação dos catalisadores a 500°C por 6 h para o teste de atividade catalítica deverá reduzir todo o metal presente em cada amostra.

4.3. Avaliação Catalítica: Isomerização do n-Hexano

4.3.1. Determinação da Atividade Catalítica e da Seletividade dos Catalisadores

4.3.1.1. Atividade

A Figura 24 mostra a evolução da atividade em função do tempo de reação de isomerização do n-hexano dos catalisadores ((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% Pt/HMOR). A Tabela 9 apresenta os valores da atividade catalítica na isomerização do n-hexano.

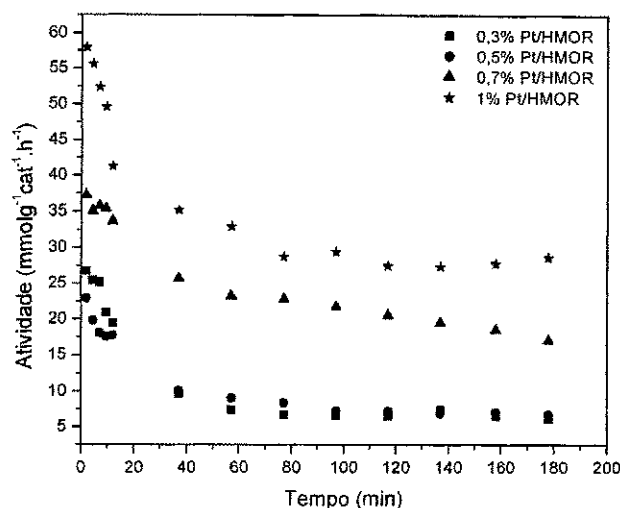


Figura 24. Atividade dos catalisadores (Pt/HMOR) em função do tempo de reação na isomerização do n-hexano.

Tabela 9. Valores da atividade ($\text{mmol.g}^{-1}.\text{cat}^{-1}.\text{h}^{-1}$) e tempo (min) na isomerização do n-hexano.

Tempo	Atividade Global (0,3% Pt/HMOR)	Atividade Global (0,5% Pt/HMOR)	Atividade Global (0,7% Pt/HMOR)	Atividade Global (1% Pt/HMOR)
2,0	26,78	22,96	37,26	57,95
4,5	25,40	19,88	35,07	55,60
7,0	25,16	18,18	35,76	52,41
9,5	20,96	17,67	35,38	49,59
12,0	19,48	17,74	33,62	41,27
37,0	9,62	10,08	25,71	35,24
57,0	7,40	9,04	23,28	32,93
77,0	6,67	8,38	22,86	28,74
97,0	6,64	7,28	21,86	29,5
117,0	6,49	7,21	20,58	27,53
137,0	7,42	6,92	19,59	27,44
158,0	6,52	7,07	18,61	27,89
178,0	6,17	6,73	17,15	28,69

Para os catalisadores monometálicos (0,3%, 0,5%, 0,7% e 1% Pt/HMOR) as atividades globais diminuíram rapidamente durante a primeira hora de reação e após esse tempo permaneceu constante durante as duas horas de reação restantes.

É possível perceber uma rápida desativação de todos os catalisadores, por exemplo, após três horas de reação, a atividade do catalisador com 1% Pt diminuiu de 50% do valor da atividade inicial. Esta desativação, ocorrida através da formação de coque, pode possivelmente ser explicada através de duas rotas: uma correspondendo aos cristais de platina e a outra relacionada aos sítios ácidos do suporte.

Na Figura 25 são apresentados os resultados de atividades iniciais dos catalisadores monometálicos Pt/HMOR, obtidos por extrapolação das curvas de atividade global (como o da Figura 24) a tempo zero de uso do catalisador.

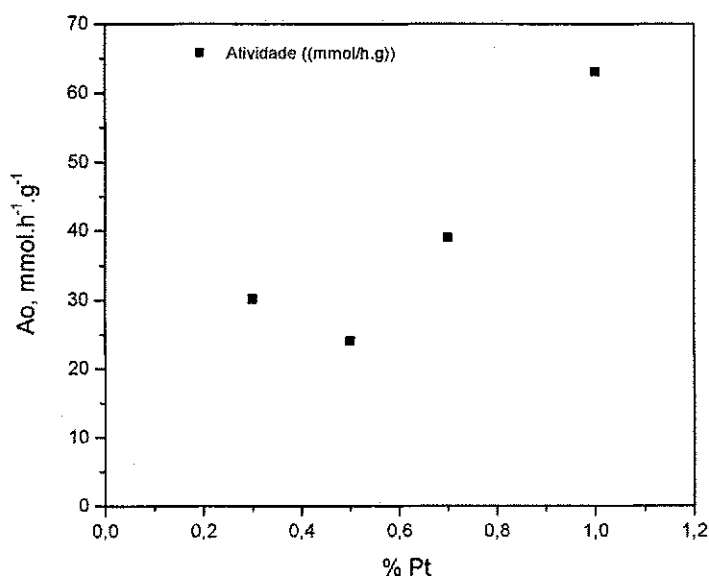


Figura 25. Atividade Inicial dos catalisadores (Pt/HMOR) em função do teor de metal (em peso) na reação na isomerização do n-hexano.

Tabela 10. Valores da atividade inicial dos catalisadores na isomerização do n-hexano

Catalisador (% Pt/HMOR)	Atividade Inicial ($\text{mmol}^{-1}\text{g}^{-1}_{\text{cat}}$)
0,3	30,13
0,5	24,01
0,7	39,02
1	63,04

É possível observar que a atividade inicial da amostra contendo 0,5% de Pt (em peso) apresentou um decréscimo em relação às amostras que contêm 0,3%, 0,7% e 1% (em peso). Este fato pode ser atribuído a heterogeneidade das partículas do metal sobre o suporte.

Segundo Alvarez et al (1996), a atividade depende da razão $n_{\text{Pt}}/n_{\text{A}}$ (n° de sítios metálicos de Pt acessíveis/ n° de sítios ácidos). Dessa forma, para baixos teores de Pt (<0,5%) não há sítios metálicos suficientes para alimentar os sítios ácidos ativos com intermediários olefínicos. Por esse motivo, há um aumento da atividade de acordo com o aumento dos sítios metálicos.

RENDON (1987), observou nos catalisadores PtHMOR com baixos teores de Pt (0,48% > 0,39% > 0,72%) que a atividade foi maior do que para o catalisador com 1,11% de Pt, assim como Alvarez et al (1987) em seus estudos variando o teor de Pt que obtiveram resultados similares.

4.3.1.2. Seletividade

A Figura 26 apresenta a seletividade a produtos de isomerização em função da conversão na isomerização do n-hexano para os catalisadores ((a) 0,3%, (b) 0,5%, (c) 0,7% e (d) 1% Pt/HMOR). Os valores da seletividade e conversão dos produtos isomerizados são mostrados na Tabela 11.

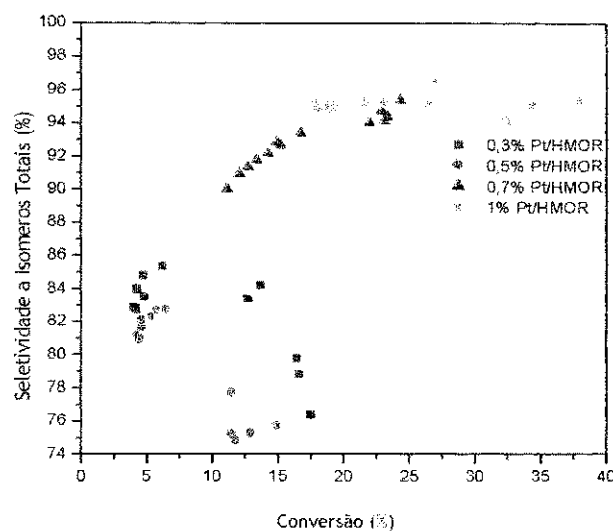


Figura 26. Seletividade à formação de isômeros do n-hexano dos catalisadores (Pt/HMOR) em função da conversão (%).

Tabela 11. Valores da seletividade à formação de isômeros do n-hexano dos catalisadores monometálicos (Pt/HMOR) e da conversão (%).

0,3% Pt/HMOR		0,5% Pt/HMOR		0,7% Pt/HMOR		1% Pt/HMOR	
Conversão (%)	Sel. à Isom. (%)	Conversão (%)	Sel. à Isom. (%)	Conversão (%)	Sel. à Isom. (%)	Conversão (%)	Sel. à Isom. (%)
17,61	76,34	15,06	75,67	24,43	95,31	38,12	95,32
16,71	78,79	13,04	75,24	22,99	94,68	26,59	95,12
16,55	79,76	11,93	74,79	23,45	94,35	34,47	95,08
13,79	84,17	11,59	77,67	23,20	94,11	32,62	94,07
12,81	83,37	11,65	75,16	22,05	93,0	27,15	96,45
6,33	85,29	6,61	82,70	16,86	93,34	23,18	95,15
4,87	84,75	5,93	82,64	15,27	92,64	21,66	95,15
4,39	83,98	5,49	82,26	14,99	92,84	18,9	94,99
4,37	83,89	4,77	82,03	14,34	92,11	19,4	94,9
4,27	82,86	4,73	81,61	13,50	91,76	18,11	95,15
4,88	83,49	4,54	80,95	12,85	91,29	18,05	94,78
4,29	82,72	4,64	80,89	12,20	90,89	18,35	94,68
4,06	82,87	4,42	81,11	11,24	89,98	18,87	94,78

De acordo com os resultados apresentados verifica-se que a seletividade esteve sempre acima de 75% para todos os catalisadores (0,3%, 0,5%, 0,7% e 1% de Pt/MOR).

Observa-se para os catalisadores com baixos teores de Pt (0,3% e 0,5%) que a seletividade a isômeros aumenta à medida que a conversão diminui, devido a maior quantidade de sítios ácidos contidos na amostra. Para o catalisador com 0,7% de Pt, verifica-se que a seletividade a isomerização diminuiu na proporção que a conversão também diminuiu. O catalisador contendo 1% de Pt apresentou seletividade a isomerização quase que constante à medida que a conversão diminuía, sendo seletivo sempre a produtos mono e bi-ramificados com maior índice de octanagem.

A Figura 27 mostra a razão molar dos produtos mono-ramificados ($2\text{-mC}_5/3\text{-mC}_5$) formados a partir da isomerização do n-hexano em função da conversão. Os valores da razão molar e conversão dos produtos mono-ramificados são mostrados na Tabela 12.

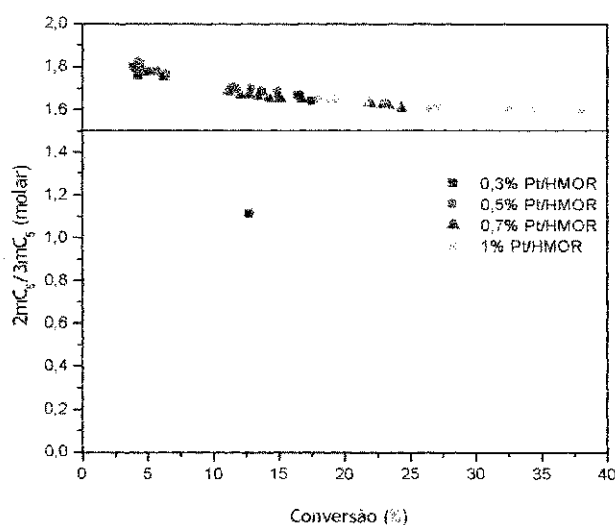


Figura 27. Razão molar de formação entre os isômeros dos produtos mono-ramificados ($2\text{-mC}_5/3\text{-mC}_5$) em função da conversão dos catalisadores monometálicos (Pt/HMOR).

Tabela 12. Valores da razão molar de formação entre os isômeros dos produtos mono-ramificados (2-mC₅/3-mC₅) e conversão dos catalisadores monometálicos (Pt/HMOR).

0,3% Pt/HMOR		0,5% Pt/HMOR		0,7% Pt/HMOR		1% Pt/HMOR	
Conversão (%)	Raz. Mono* (molar)	Conversão (%)	Raz. Mono* (molar)	Conversão (%)	Raz. Mono* (molar)	Conversão (%)	Raz. Mono* (molar)
17,61	1,64	15,06	1,68	24,43	1,60	38,12	1,59
16,71	1,66	13,04	1,70	23	1,62	26,59	1,60
16,55	1,67	11,93	1,69	23,45	1,62	34,47	1,60
13,79	1,68	11,59	1,70	23,2	1,62	32,62	1,60
12,81	1,11	11,63	1,70	22,05	1,63	27,15	1,61
6,33	1,75	6,61	1,76	16,86	1,65	23,18	1,63
4,87	1,77	5,93	1,77	15,27	1,65	21,66	1,62
4,39	1,79	5,49	1,77	14,99	1,65	18,9	1,63
4,36	1,76	4,77	1,79	14,34	1,65	19,4	1,64
4,27	1,79	4,73	1,78	13,5	1,66	18,11	1,64
4,88	1,77	4,54	1,79	12,85	1,66	18,05	1,64
4,29	1,79	4,64	1,81	12,2	1,66	18,35	1,64
4,06	1,80	4,43	1,82	11,24	1,68	18,87	1,64

*Raz. Mono - 2-mC₅/3-mC₅

Os catalisadores monometálicos de Platina apresentaram um alto valor da razão entre os isômeros mono-ramificados dentre os produtos formados. Observa-se para os catalisadores com diferentes teores de Pt (0,3%, 0,5%, 0,7% e 1% de Pt, em peso) que a razão molar destes isômeros esteve maior para baixos valores da taxa de conversão, estando acima do equilíbrio. Estes resultados indicam que há uma maior seletividade à formação do 2-mC₅ do que a formação 3-mC₅, o que torna os catalisadores para isomerização mais promissores, já que o 2-mC₅ possui um maior número de octanagem (RON = 75) do que 3-mC₅ (RON = 73)

A Figura 28 apresenta a razão molar de formação entre os produtos bi-ramificados 2,2 -dmC₄/2,3-dmC₄ obtido dentre a quantidade de produtos de isomerização formados. Os valores da razão molar e conversão dos produtos bi-ramificados são mostrados na Tabela 13.

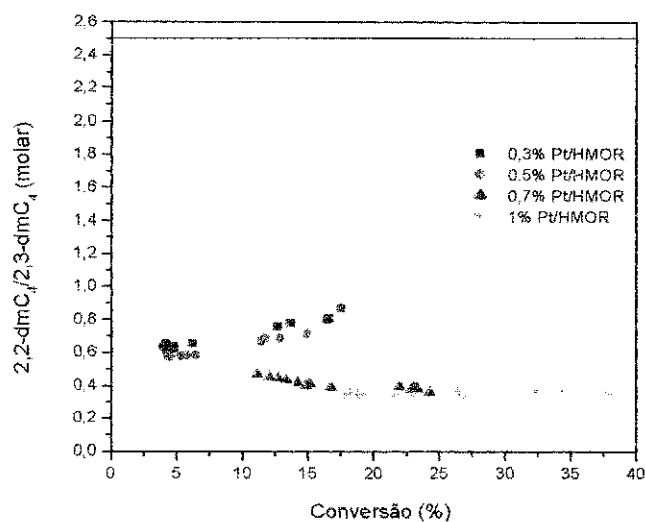


Figura 28. Razão molar de formação entre os isômeros dos produtos bi-ramificados (2, 2-dmC₄/2, 3-dmC₄) em função da conversão dos catalisadores monometálicos (Pt/HMOR).

Tabela 13. Valores da razão molar de formação entre os isômeros dos produtos bi-ramificados (2, 2-dmC₄/2, 3-dmC₄) e conversão dos catalisadores monometálicos (Pt/HMOR).

0,3% Pt/HMOR		0,5% Pt/HMOR		0,7% Pt/HMOR		1% Pt/HMOR	
Conversão (%)	Raz.Bi.* (molar)	Conversão (%)	Raz.Bi.* (molar)	Conversão (%)	Raz.Bi.* (molar)	Conversão (%)	Raz.Bi.* (molar)
17,61	0,87	15,01	0,71	24,43	0,35	38,12	0,34
16,71	0,80	13,04	0,68	23,0	0,37	26,59	0,35
16,55	0,80	11,93	0,68	23,45	0,38	34,47	0,36
13,79	0,78	11,58	0,66	23,20	0,39	32,62	0,36
12,81	0,75	11,63	0,67	22,05	0,39	27,15	0,33
6,33	0,65	6,61	0,58	16,86	0,39	23,18	0,35
4,87	0,62	5,93	0,58	15,27	0,41	21,66	0,33
4,39	0,65	5,49	0,57	14,99	0,39	18,9	0,35
4,36	0,62	4,77	0,57	14,34	0,41	19,4	0,34
4,27	0,65	4,73	0,57	13,5	0,43	18,11	0,33
4,88	0,63	4,53	0,57	12,85	0,44	18,05	0,34
4,29	0,62	4,64	0,57	12,2	0,45	18,35	0,35
4,06	0,63	4,42	0,58	11,24	0,46	18,87	0,34

*Raz. Bi - 2, 2-dmC₄/2, 3-dmC₄

Na Figura 28 verifica-se para todos os catalisadores, a razão molar entre os produtos bi-ramificados (2, 2-dmC₄/2, 3-dmC₄) ficou bem abaixo do valor de equilíbrio. Este fato justifica-se, provavelmente, pela maior estabilidade do carbocátion terciário, mostrado na Figura 29, promovendo a formação do produto 2, 3-dmC₄. No entanto, percebe-se que a razão molar entre os isômeros bi-ramificados para os catalisadores com baixo teor de Pt (0,3% e 0,5%, em peso) foi maior do que para os catalisadores com 0,7% e 1% de Pt, o que indica que esses últimos catalisadores foram mais seletivos à formação do 2, 3-dmC₄, que é o produto de maior interesse na indústria de petróleo, visto que, este possui maior número de octanagem (RON = 102) dentre todos os isômeros do n-hexano.

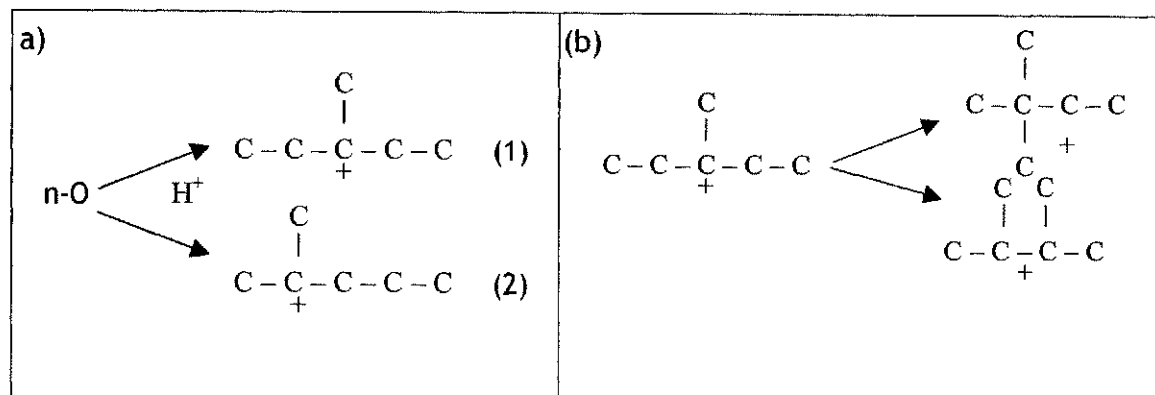


Figura 29. a) Protonação de n-olefinas e b) isomerização do carbocátion terciário.

4.4. Desativação dos Catalisadores

4.4.1. Análise do Teor de Carbono

A Tabela 14 mostra as porcentagens de teor de carbono das amostras desativadas e a atividade residual obtida a partir da razão entre a atividade ao final da reação (3hs) e a atividade inicial durante a isomerização do n-hexano sobre os catalisadores com diferentes teores de platina (0,3%; 0,5%; 0,7% e 1,0% Pt/HMOR).

Tabela 14. Percentuais de teor de carbono dos catalisadores (0,3%; 0,5%; 0,7% e 1,0% Pt/HMOR)

Catalisador (% Pt/HMOR)	Atividade Residual (A _r)	Teor de Carbono (%)
0,3% Pt/HMOR	0,28	1,27
0,5% Pt/HMOR	0,20	1,24
0,7% Pt/HMOR	0,44	1,34
1% Pt/HMOR	0,46	1,44

A partir dos resultados apresentados na Tabela 14, é possível verificar que a porcentagem do teor de carbono praticamente não varia em função do teor

de platina (catalisadores 0,3%; 0,5%; 0,7% e 1,0% Pt/HMOR). Possivelmente o coque formado está relacionado apenas com os sítios ácidos. Verifica-se com as amostras 0,7% e 1% a atividade residual apresenta uma maior estabilidade do que os catalisadores com 0,3% e 0,5% de Pt sendo este mais um fator que pode confirmar a heterogeneidade da dispersão da platina na zeólita.

- Através da análise química, obtida por Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva, ficou evidenciado que houve a incorporação da platina na zeólita em estudo para todos os teores pretendidos.
- A introdução da platina na mordenita não modifica sua cristalinidade: os difratogramas de raios X são completamente idênticos.
- O aumento do teor de platina na zeólita Mordenita não provocou alterações muito acentuadas nas curvas de ATD, onde todas as amostras mantiveram o mesmo padrão observado na amostra sem platina (zeólita NH_4^+MOR). As curvas de TG e DrTG permite verificar que para baixos teores de metal (0,3% e 0,5% de Pt) predomina o pico endotérmico, devido ao processo de desidratação, onde o óxido de está cristalizando. À medida que aumenta o teor de metal o pico exotérmico é favorecido. A perda de massa total apresentada pelas amostras foram de 15, 13,9, 12,3% e 12,7%, respectivamente.
- A caracterização por RTP dos catalisadores metálicos permitiu verificar a presença de picos distintos, os quais puderam ser atribuídos à redução de íons localizados em diferentes cavidades da zeólita mordenita. Os picos observados foram assignados a redução do óxido de platina em distintos estados (PtO , PtO_2), na superfície externa e nos canais da zeólita, respectivamente, e a redução de espécies $\text{Pt}-(\text{O}-\text{Si}\equiv)_y^{2-y}$ nos canais da zeólita. Os picos de redução situados em altas temperaturas mostram dificuldade de redução dos íons de Pt^{2+} por estarem estabilizados pela maior densidade de átomos de oxigênio.
- O desempenho dos catalisadores (0,3%, 0,5%, 0,7% e 1% Pt/HMOR), na isomerização do n-hexano, é modificado quando se aumenta o teor de platina na zeólita Mordenita. A maior conversão de n-hexano e a melhor

seletividade a compostos parafínicos mono e bi-ramificados foi apresentada pelo catalisador 1% Pt/HMOR.

- A desativação dos catalisadores durante a isomerização do n-hexano para um tempo de 3 horas de reação demonstrou que o coque depositado sobre os catalisadores praticamente não varia com o teor de platina (0,3%, 0,5%, 0,7% e 1%).

Após ter sido realizado um estudo da reação de isomerização do n-hexano sobre mordenita com diferentes teores de platina a 250°C, são apresentadas algumas sugestões para trabalhos futuros:

- 1) Realizar o estudo de acidez, utilizando técnicas como: Infravermelho com molécula sonda (piridina).
- 2) Caracterizar os catalisadores através da microscopia eletrônica de transmissão para verificar as partículas metálicas nos cristais zeolíticos e verificar o tamanho dessas partículas;
- 3) Realizar medidas de análise química através de absorção atômica para determinar a eficiência de troca.
- 4) Introduzir o níquel juntamente com a platina para diminuir os custos do catalisador, utilizando a metodologia de troca iônica.
- 5) Caracterizar os catalisadores usados através de área específica (Método de BET) avaliar a porosidade dos catalisadores e TPO.
- 6) Realizar um estudo completo da desativação dos catalisadores (0,3%, 0,5%, 0,7% e 1% Pt/HMOR) variando os tempos de reação para cada um, incluindo caracterizações através da oxidação à temperatura programada (TPO), extração do coque solúvel, cálculos de rendimento de extração do coque e identificação dos produtos solúveis através da caracterização de Espectrometria de Massa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALLAIN, J.F., MAGNOUX, R., SCHULZ, Ph., GUISET, M. **Hydroisomerization of n-hexane over platinum mazzite and platinum mordenite catalysts Kinetics and mechanism.** Applied Catalysis. 152, 221-235, 1997.
- ALLINGER, N. L. et al. In: Química Orgânica. 2a ed. Tradução de Ricardo B. Alencastro et al., Guanabara Dois, R. J., p. 865, 1978.
- ALVAREZ, F. Thèse, Université de Poitiers (1987). In: RENDON, A. M. **Préparation et Propriétés Catalytiques de Métaux de Transition sur Mordénite.** Tese de Doutorado, Universidade de Poitiers, França, 1987.
- ALVAREZ, F.; RIBEIRO, F. R.; PEROT, G.; THOMAZEAU, C.; GUINET, M. **Hydroisomerization and Hydrocracking of Alkanes.** Journal of Catalysis, v. 162, p. 179-189, 1996.
- ARAÚJO, A. S. **Catalisadores e Análise Térmica: TG/TGA e DTA.** Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes, São Carlos, p. 263-286, 2001.
- BALL, P.; **Designing the Molecular World - Chemistry at the Frontier,** Princeton University Press, Princeton, 1994
- BARBIER, J. et al, **Advances in Catalysis,** 1990
- BEECKMAN, J. W. E FROMENT, G. F.; **Catalyst Deactivation by Active Coverage and Pore Blockage.** Ind. Eng. Chem. Fundam. 18, 245, 1979.
- BEKKUN, V. H.; FLANIGEM, E. M.; JANSEN, J. C. **Introducion to zeolita science and pratice - Studes in surface and catalysis.** Advisory Editors: B. Delmon and J. T. Yates, 1991.
- BEECKMAN, J. W. E FROMENT, G. F.; **Catalyst Deactivation by Active Coverage and Pore Blockage.** Ind. Eng. Chem. Fundam. 18, 245, 1979.

- BELLOUM, M., TRAVERS, C., BOURNONVILLE, J.P., Rev. Inst. Fr. Pétrol. 46, 89, 1991. In: JIMÉNEZ, C., ROMERO, F. J., ROLDÁN, R., MARINAS, J. M., GÓMEZ, J. P. **Hydroisomerization of a hydrocarbon feed containing *n*-hexane, *n*-heptane and cyclohexane on zeolite-supported platinum catalysts.** Applied Catalysis. 249, 175-185, 2003.
- BOLTON, A. P. **Hydrocracking, Isomerization and Other Industrial Processes.** In: In: RABO, J. A. Zeolite Chemistry and Catalysis. American Chemical Society Monograph, Vol. 171, Chapter, p.738, 1976.
- BOND, G. **Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications**, 2^o ed, Clarendon, Oxford, 1987.
- BRECK, D. W. **Zeolite Molecular Sieves - Structure. Chemistry and Use.** Malabar, Florida, Robert E. Krieger Pub. Co., Reprint, 1974.
- CARDOSO, D., JORDÃO, M. H., RIGUETTO, B. A. **Caracterização de catalisadores Pt-Ni suportados em zeólita HUSY por Espectroscopia FT-IR e adsorção de CO.** 12^o Congresso Brasileiro de Catálise. 16-19 de Setembro de 2003. Angra dos Reis - RJ.
- CARDOSO, D. **Introdução à catálise heterogênea**, Universidade Federal de São Carlos, 1987.
- CARDOSO, D. e YOSHIOKA, C. M. N. **Isomerização do *n*-hexano sobre Catalisadores Bimetálicos Ni-Pt/HUSY: Influência do teor Metálico.** 12 Congresso Brasileiro de Catálise. 16-19 de Setembro de 2003. Angra dos Reis - RJ.
- CHAO, KUEI-JUNG; LIN, CHIEN-CHUNG, LIN, CHIA-HUNG, WU, HUNG-CHUNG, TSENG, CHIAO-WEI, CHENB, SHIANN-HORNG. ***n*-Heptane hydroconversion on platinum-loaded mordenite and beta zeolites: the effect of reaction pressure.** Applied Catalysis, v. 203, p. 211-220, 2000.
- CHICA, A. AND CORMA, A. **Hydroisomerization of Pentane, Hexane, and Heptane for Improving the Octane Number of Gasoline.** Journal of Catalysis, 187, 167-176, 1999.

- CHUPIN, J.; GNEP, N. S., LACOMBE, S. GUISET, M. Influence of the metal and of the support on the activity and stability of bifunctional catalysts for toluene hydrogenation. *Applied Catalysis*, v. 206, p. 43-56, 2001.
- CIOLA, A. *Fundamentos da Catálise*, 1^ª ed., Editora USP, 1981.
- CID, R. A. Catálisis bifuncional com tamices moleculares. In: MACHADO, F. S. & LOPEZ, C. M. *Curso Iberoamericano - Tamices moleculares*. 18 a 29 de Outubro de 1993, Caracas - Venezuela, 237-256, 1993.
- CORDERO, R. L. *Caracterización de Catalizadores por TPR, TPO y TPS*. In: *Curso Ibero-americano sobre Caracterização de Catalisadores e Adsorventes*, 2, São Carlos, 307-323. 2001
- CORMA, A. State of the art and future challenges of zeolites as catalysts. *Journal of Catalysis*, 216, 298-312, 2003.
- CORMA, A. & MARTÍNEZ, A. Chemistry, catalysts, and processes for isoparaffin - Olefin alkylation: Actual situation and future trends. *Catalysis Reviews - Science Engineering*. 35 (4), 483-570, 1993.
- CORMA, A. & MARTÍNEZ, A. Zeolites and zeotypes as catalysts. *Advanced Materials*. 7, 137-144, 1995.
- COSTA, R. A. da S. (2002). *Remoção de Pb²⁺ de efluente sintético utilizando a zeólita estilbita natural e argila bentonítica natural*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba.
- DAS, J.; BHAT, Y. S.; HALGERI, A.; Cattal. Lett. 1994, 23, 161. In: RANGEL, M. do C.; VALENTINI, A.; OLIVEIRA de, A. S. e DAVID, J. M. *Natureza do coque formado sobre a Mordenita durante a transalquilação de benzeno*. *Química Nova*, 26, No 3, p. 305-308, 2003.
- DAVIS, M. E.; *Chem.—Eur. J.* 11, 1745. 1997.
- DEROUANE, E. G. *Catalysis by Zeolites, Studies in Surface Science and Catalysis*. Elsevier, Vol. 5, p. 5, 1980.
- ESCOBAR, F. A. M., BATISTA, M. S., URQUIETA-GONZÁLEZ, E. A. *Desproporcionamento de tolueno sobre zeólitas tipo Mordenita - atividade e seletividade na obtenção de xilenos*. *Química Nova*, v. 23, 303-306, 2000.

- FARAUTO, R. J.; BARTHOLOMEW, C. H. **Fundamentals of Industrial Catalytic Process**, Blackie Academic & Professional, London, Cap. 9, 1997.
- FIGUEIREDO, J. L., RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea**, Edição da Fundação Calouste Gulbenkian - Lisboa, 1989.
- FLANIGEN, E. M.; Stud. Surf. Sci. Catal. 58, 13. 1991.
- FOGASH, K.B.; HONG, Z.; KOBE, J.M.; DUMESIC, J.A. **Deactivation of sulfated-zirconia and H-mordenite catalysts during n-butane and isobutane isomerization**. Applied Catalysis A: General 172 (1998) 107-116
- FOGLER, H. S. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. 3ª. Edição, 1999.
- FROMENT, G. F. e NAM, I. - S.; **Catalyst Deactivation by Coke Formation**. J. Cat. 108, 271, 1979.
- GALLEZOT, P. Catal. Rev. Sci. Eng., v. 20, p. 121, 1979.
- GALLEZOT, P.; ALARCON DIAZ, A.; DALMON, J. A.; RENOUPREZ, A. J. IMELIK, B. Journal of Catalysis. V. 39, p. 334, 1975.
- GIANNETO, G. P., **Zeolitas: Características, Propriedades y Aplicaciones Industriales**, Ed. Innovación Tecnológica; Caracas, 1990.
- GOMES, C. F. **Argilas: o que são e para que servem**. 1ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1988.
- GOPAL, S. AND SMIRNIOTIS, P. G. **Deactivation Behavior of Bifunctional Pt/H-Zeolite Catalysts during Cyclopentane Hydroconversion**. Journal of Catalysis, 205, 231-243, 2002.
- GUISET, M.; MAGNOUX, P. Applied Catalysis, 54, 1 1989.
- GUISET, M.; MAGNOUX, P.; **Studies in Surface Science and Catalysis**; Delmon, B.; Froment, G., eds; Elsevier: Amsterdam, 1994.
- GUISET, M.; MAGNOUX, P.; Catal. Today, 36, 477, 1997.
- GUISET, M.; FOUICHE, V.; MAGNOUX, P. **Coking, Ageing and Regeneration of Zeolites XI. Coke Formation and Deactivation of Pt-Ultra- stable Zeolite HY and PtH-Mordenite Catalysts During Hydrogenation of Benzene**. Applied Catalysis, 58 189-198, 1990.

- **GUISNET, M.; FOUCHE, V. BELLOUM M., BOURNONVILLE, J.P.; TRAVERS, C. Isomerization of n-hexane on platinum dealuminated mordenite catalysts. II. Kinetic study. *Applied Catalysis*, 71 295-306, 1991.**
- **HELLMUT G. KARGEI AND EDWIN P. BOLDINGH. In-Situ Ir Investigation of Coke Formation on Dealuminated Mordenite Catalysts. *Catalysis Today*, 3 53-63. Elsevier Science Publishers, 1988.**
- **HOLLÓ, A., HANCSÓK, J., KALLÓ, D. Kinetics of hydroisomerization of C5-C7 alkanes and their mixtures over platinum containing mordenite. *Applied Catalysis*. 229, 93-102, 2002.**
- **JAO, R. M.; LIN, T.-B. Y; CHANG, J.-R. Light Naphtha Isomerization over Mordenite-Supported Ni-Pt Catalysts: Effects of Ni on the Catalytic Performance for Pure Feed and Sulfur-Containing Feed. *JOURNAL OF CATALYSIS*, 161, 222-229, 1996.**
- **JEAN-FRANÇOIS, A. Hydroisomerisation du n-Hexane sur des Catalyseurs Bifonctionnels Platine-Mazzite. Tese de Doutorado, Universidade de Poitiers, França, 1996.**
- **JIANG, H. J.; TZOU, M. S.; SACHTLER, W. M. H. Dispersion and Catalysis of Platinum in Bimetal Zeolites Catalysts. *Applied Catalysis*, v. 39, p. 255-265.**
- **JIMÉNEZ, C., ROMERO, F. J., ROLDÁN, R., MARINAS, J. M., GÓMEZ, J. P. Hydroisomerization of a hydrocarbon feed containing n-hexane, n-heptane and cyclohexane on zeolite-supported platinum catalysts. *Applied Catalysis*. 249, 175-185, 2003.**
- **JORDÃO, M. H. Catalisadores bimetálicos e bifuncionais para isomerização do n-hexano: Ni-Pt suportados na zeólita HY. Tese de Doutorado, UFSCar, São Carlos - SP, 2001.**
- **JORDÃO, M. H., VALENCIA, E., SIMÕES, VICEMÁRIO, CARDOSO, D.. Characterization of Pt/HUSY and Pt-Ni/HUSY Catalysts by Transmission Electron Microscopy. *Materials Research*, 2, 219-223, 1999.**
- **KERR, G.T. *Journal of Catalysis*, v. 15, p. 200, 1976.**
- **KIM, G. J., AHN, W. S., *Zeolites*, 1991, 11, 745.**

- LE PAGE, F. F.; COSYNS, J.; COURTY, P.; FREUND, E.; FRANCK, J. P.; JACQUIN, Y.; JUGUIN, B.; MARCILLY, C.; MARTINHO, G.; MIGUEL, J. MONTARNAL, R.; SUGIER, A. & VAN LANDEGHEM, H. *Catalyse de contact, Conception. Préparation et Mise en Ouvre des Catalyseurs Industriels.* Édition Technip, Paris. 141-154, 1978.
- LEE, J-K. & RHEE, H-K. **Characteristics of Pt/H-beta and Pt/Hmordenite catalysts for the isomerization of n-hexane.** *Catalysis Today*, 38, 235-242, 1997.
- LI, C. L., O. NOVARO; , E. MUÑOZ, J.L. BOLDÚ, X. BOKHIMI, J.A. WANG, T. LÓPEZ, R. GÓMEZ. **Coke deactivation of Pd/H-mordenite catalysts used for C5/C6 hydroisomerization.** *Applied Catalysis A: General* 199, 211-220, 2000.
- LONG, R. Q. AND YANG, R. T. **Selective Catalytic Reduction of NO with Ammonia over Fe³⁺ Exchanged Mordenite (Fe-MOR): Catalytic Performance, Characterization, and Mechanistic Study.** *Journal of Catalysis*, 207, 274-285, 2002.
- LUNA, F. J. **Modificação de Zeólitas para uso em Catálise.** *Química Nova*, Vol. 24, No. 6, 885-892, 2001.
- MAGNOUX, P.; Da Z; GUISET, M.; *Catal. Today*, 182, 407. 1999
- MARTINS, R. L. **Técnicas Termoanalíticas Aplicadas ao Estudo de Peneiras Moleculares.** 2º Curso Ibero-americano sobre Peneiras Moleculares - CYTED, São Carlos - São Paulo, 1995.
- 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.
- MEIER, W. M. e OLSON, D. H. **Atlas of Zeolite Structure Type, Structure Commission of the International Zeolite Association.** Polycrystal Book Service, Pittsburg, (1978).
- MELO, D. C. **Isomerização de n-Hexano sobre Catalisadores Co-Pt Suportados em Zeólita HUSY.** São Carlos, 141 p. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São Carlos, 2002.

- MONTEIRO, J. L. F. In: 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares - CYTED, São Carlos - São Paulo, 1995.
- MOSCOU, L. The Zeolite Scene. In VAN BEKKUM, H., FLANIGEN, E. M. & JANSEN, J. C. **Introduction to Zeolite Science and Practice**. Studies Surface Science and Catalysis. Elsevier Science Publishers B. V. 58, 1-12, 1991.
- MOTA, C. J. A. e JUNIOR, N. R. **Alquilação de Isobutano com 2-Buteno em Zeólita Y sem acidez de Bronsted**. 12 Congresso Brasileiro de Catálise. 16-19 de Setembro de 2003. Angra dos Reis - RJ.
- NOVÁKOVÁ, J.; KUBELKOVÁ, L.; BRABEC, L.; BASTL, Z.; JAEGER, N. I.; SCHULZ-EKLOFF, G., *Zeolites*, v. 16, p. 173-183, 1996.
- ONYESTYÁK, GY., PÁL-BORBÉLY, G. AND BEYER, H. K. **Cyclohexane conversion over H-zeolite supported platinum**. *Applied Catalysis*, 229, Issues 1-2, 65-74, 2002.
- PERRONE, R. C. **Introdução à Refinação de Petróleo**. Centro de Aperfeiçoamento e Pesquisas de Petróleo. Petróleo Brasileiro S. A. 1965.
- PRAKASH, G. K. **Role of Carbocations in Hydrocarbon Reactions Catalyzed by Strong Acids**. In: Ocelli, M. L.; O'Connor, P., eds, *Fluid Catalytic Cracking III*. Washington, American Chemical Society, Cap. 1, p. 1-15 (ACS Symposium), 1994.
- RANGEL, M. do C.; VALENTINI, A.; OLIVEIRA de, A. S. e DAVID, J. M. **Natureza do coque formado sobre a Mordenita durante a transalquilação de benzeno**. *Química Nova*, Vol. 26, No 3, p. 305-308, 2003.
- REAGAN, W.J.; CHESTER, A.W.; KERR, G.T. *Journal of Catalysis*, v. 69, p. 89-100, 1989.
- RENDON, A. M. **Préparation et Propriétés Catalytiques de Métaux de Transition sur Mordenite**. REYNIERS, M. F., BEIRNAERT, H. E MARIN, G. B.; **Influence of coke formation on the conversion of hydrocarbons I. Alkanes on a USY-Zeolites**. *Appl. Catal.* 202, 65, 2000.

- RIBEIRO, F. R. & Marcilly, C. **Étude de la technique décharge ionique avec compétition. Cäs du dépôt de platine sur support solide acide par échange cationique.** Revue de Institut Français du Pétrole. XXXIV, 405-428, 1979.
- RIBEIRO, F. R. & Marcilly, C. **Revue de l'Institut Francais du Petrole, n° XXXIV.** 1980. In: 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares - CYTED, São Carlos - São Paulo, 1995.
- RIBEIRO, F. R.; Ribeiro, J. L., **Catálise Heterogênea**, Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.
- ROLAND, E.; KLEINSCHMIT, P.; [IN] ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5a. ed., vol. A28 (B. Elvers e S. Hawkins, eds.) VCH, Weinheim, 1996, 476.
- RONCOLATTO, R. E., CERQUEIRA, H. S., CARDOSO, M. J. B. **Nitrogênio em coque de catalisador de FCC estudado através da Espectroscopia XPS.** 12º Congresso Brasileiro de Catálise. 16-19 de Setembro de 2003. Angra dos Reis - RJ.
- RUNSTRAAT, A. VAN; KAMP, J. A.; STOBBELAAR, P. J.; GRONDELLE, J. VAN; KRIJNEN, S.; SANTEN R. A. VAN. **Kinetics of Hydro-isomerization of n-Hexane over Platinum Containing Zeolites.** Journal of Catalysis, 77-84 (1997)
- SAAVEDRA, A. **Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Varredura.** 2º Iberoamericano sobre Peneira Molecular, São Carlos, 1995.
- SACHTLER, W. M. H. et ZHANG, Z. **Zeolite-Supported Transition Metal Catalysts.** Advances in Catalysis, v. 39, p. 129 - 220, 1993.
- SANTOS, R. F. **Dissertação de Mestrado.** PPG/DEQ/UFSCar, São Paulo, Brasil, 1996.
- SCHMAL, M.; LEOCADIO, I. C. L. e BRAUN, S. **Combustão de particulados diesel com catalisadores Mo/Al₂O₃ e V/Al₂O₃. Verificação da performace em duas reações seguidas sob atmosfera reacional contendo vapor d'água.** 12º. Congresso Brasileiro de Catálise. 16-19 de Setembro de 2003. Angra dos Reis - RJ.

- SEBASTIAN, C.P., PAI, S., SHARANAPPA N., SATYANARAYANA, C.V.V. **Regio selective butylation of toluene on mordenite catalysts: influence of acidity.** Journal of Molecular Catalysis, 223, 305-311, 2004.
- SEGOVIA, F. M. **Modificación de zeólitas por desaluminacion.** 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares - CYTED, São Carlos - São Paulo, 1995.
- SHERMAN, J. D. **Ion Exchange Separations With Molecular Sieve Zeolites: Science and Technology,** NATO ASI Series, Boston, 1984.
- SIE, S. T. **Past, Present and Future Role of Microporous Catalysts in the Petroleum Industry.** Advanced Zeolite Science and Applications: Studies in Surface Science and Catalysis, v. 85, p. 587-631, 1994.
- SIMÕES, V. **Preparação e Propriedades do catalisador Ni/HY e Ni-Pt/HY para a Isomerização do n-hexano.** Tese de Doutorado, São Carlos - SP, 1999.
- SIMÕES, V.; Montes, A.; Cardoso, D.; Cardoso, R. **Preparação e Propriedades do catalisador Ni/HY e Ni-Pt/HY para a Isomerização do n-hexano.** 9º Congresso Brasileiro de Catálise, Águas de Lindóia - São Paulo, 1997.
- SIMÕES, V.; Jordão, M.H.; Valencia, E.; Montes, A.; Cardoso, D., **Isomerização do n-hexano sobre catalisadores Ni, Pt/HUSY e Caracterização por MET.** 10º Congresso Brasileiro de Catálise, Salvador-Bahia, 1999.
- SILVA, M. I. P. e BORGES, P. do C. **Influência da presença de bário na localização e estado de redução de íons Ni²⁺ em zeólita KL.** 12º Congresso Brasileiro de Catálise. 16-19 de Setembro de 2003. Angra dos Reis - RJ.
- SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos.** Guanabara Koogan S. A., Rio de Janeiro-RJ, 299p., 1989.
- SOUZA SANTOS, P. **Ciência e Tecnologia de Argilas.** Ed. Edgard Blücher Ltda., São Paulo-SP, V. 1, 2ª ed., 408p., 1989.

- SUZUKI, M., TSUTSUMI, K., TAKAHASHI, H., SAITO, Y. **TPR Study on Hydrolysis Character of Co²⁺ Ions in Y Zeolite.** *Zeolites*, v. 8, p. 381-386, 1988.
- SZOSTAK, R. **Molecular Sieves, Principles of Synthesis and Identification,** Van Nostrand Reinhold, New York, 1989.
- THOMAS, J. M.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 913.
- TRIGUEIRO, F.E., MONTEIRO, D.F.J., ZOTIN, F.M.Z., SOUSA-AGUIAR, E. F. **Thermal stability of Y zeolites containing different rare earth cations.** *Journal of Alloys and Compounds*, 344, 337-341, 2002.
- ULLMANN'S. **Encyclopedia of industrial chemistry.** v. A7, 5th ed., 1986.
- URQUIETA-GONZALEZ, E. A. **Catálise ácida sobre zeólitas.** 2º Curso Ibero-americano sobre Peneiras Moleculares - CYTED, São Carlos - São Paulo, 1995.
- UYTTERHOEVEN, J., *Acta Phys. Chem.* 24, 1978. In: Sachtler, W. M. H. and Zhang, Z., **Zeolite-Supported Transition Metal Catalysts,** Ipatieff Laboratory, Department of Chemistry, Center for Catalysis and Surface Science, Northwestern University - Evanston, Illinois 60208, 1993.
- VALADARES, C. M. S. - **Influência do método de introdução do metal em catalisadores de platina suportados na zeólita L.** Dissertação de Mestrado. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RIO, Rio de Janeiro/RJ, 1999.
- VAN DEN BROEK, A.C.M.; VAN GRONDELLE, J.; VAN SANTEN, R. A. *Journal of Catalysis*, v. 167, p. 417-424, 1997.
- WHAN, D. A. **Structure and catalytic activity of zeólitas.** *Chem. Britain*, November, 1985.
- www.chemkeys.br. Consulta realizada em: 30/01/2004.
- www-iza-sc.csb.yale.edu/IZA-SC/AtlasHome.html, 1998. The Structure Commission of the International Zeolite Association.
- YASHIMA, T.; WANG, Z. B.; KAMO, A.; YONEDA, T. KOMATSU, T. **Isomerization of n-hexane over Platinum loaded zeolite catalysts.** *Catalysts Today*, v. 29, 279-283, 1996.

- YOSHIOKA, C. M. N. **Influência do Teor Metálico na Isomerização do N-Hexano sobre Ni-Pt / HUSY**. Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de São Carlos - SP, 2003.
- YUVARAJ, S., CHANG, TSONG-HUEI, AND YEH, CHUIN-TIH. **Segregation of platinum from mordenite channels on calcination and reduction pretreatments**. Journal of Catalysis, 221, 466-473, 2004.
- ZHOLOBENKO, V., GARFORTH, A., DWYER, J. **TGA-DTA study on calcination of zeolitic catalysts**. Thermochemica Acta 294, 39-44, 1997.

Anexos

A - Valores das soluções concentradas de Pt.

A Tabela A.1 mostra os valores do peso molecular do cloreto de amônio (NH_4Cl), o complexo de platina ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$) e da platina (Pt) necessários na preparação da solução competitiva de platina.

Tabela A.1 Valores calculados para a preparação da solução competitiva.

	NH_4Cl	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	Pt
Peso Molecular (g/mol)	53,49	334,12	195,09

1 - Platina					
V_{Pt} (ml)	C_{Pt} (M)	NH_4 / Pt	$M_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2}$ (g)	$M_{\text{NH}_4\text{Cl}}$ (g)	C_{NH_4} (M)
50	0,010	10	0,1671	0,2675	0,10

B - Volumes necessários de solução do complexo de platina empregados na preparação das amostras.

A Tabela B.1 mostra os volumes necessários para se obter às proporções do metal de platina desejado para uma massa de zeólita de 3g. Os teores de metal utilizados na preparação das amostras igual a 0,3, 0,5 e 07 % molar.

Tabela B.1. Volume das soluções de platina utilizadas para a preparação das amostras.

% em peso teórica (Nominal)	Volume da solução de Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂ (mL)	Volume de água deionizada (mL)
0,3	4,6	4,6
0,5	7,7	7,7
0,7	10,7	10,7
1	15,4	15,4

C. Cálculo da atividade dos catalisadores a produtos de isomerização a partir dos dados da análise cromatográfica

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

$$f_i = \frac{A_i * (M * RTR)_i^{-1}}{\sum [A_i * (RTR)_i^{-1}]}$$

sendo que:

f_i = fração molar do produto i (i pode ser qualquer substância listada na Tabela 5;

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

M_i = massa molar do produto i ;

RTR_i = Resposta Térmica Relativa do componente i .

Os valores de RTR para cada produto da reação de isomerização do *n*-hexano usados nesse trabalho estão listados na Tabela C.1.

Tabela C.1. Resposta térmica relativa (RTR) dos produtos de isomerização do n-hexano relativa ao benzeno (JORDÃO, 2000).

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

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

$$\%X_G = \left(\sum f - f_{\text{hexano}} \right) * 100 \quad \text{A-1}$$

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

$$A = \frac{\left(\frac{\%X_G * Q}{100} \right)}{m_{\text{cat}}} \quad \text{A-2}$$

sendo que:

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

m_{cat} = massa de catalisador (g)

D - Cálculo da Seletividade a Produtos de Isomerização a Partir dos Dados da Análise Cromatográfica.

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

$$S_i = \frac{f_i}{\%X_G} \quad \text{A-3}$$

A seletividade a isomerização é dada por:

$$S_{iso} = \frac{\sum f_{isômeros}}{\%X_G} * 100 \quad \text{A-4}$$

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

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

$$2-mC_5/3-mC_5 = \frac{f_{2-mC_5}}{f_{3-mC_5}} \quad \text{A-5}$$

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

$$2,2-dmC_4/2,3-dmC_4 = \frac{f_{2,2-dmC_4}}{f_{2,3-dmC_4}} \quad \text{A-6}$$

E - Cálculo da Atividade Residual

A Atividade Residual (A_r) é dada por:

$$A_r = \frac{A_{360}}{A_0}$$

sendo que:

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

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

F - Cálculo do Rendimento aos Isômeros Bi-ramificados

O rendimento (R) é dado por:

$$R_{Bi} = \%X_G * S_{Bi}$$

sendo que:

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

X_G = conversão global.

S_{Bi} = seletividade aos isômeros bi-ramificados

Preto: Valores fixos**Vermelho: Valores Variáveis****Azul: Resultados**

Data: 14/7/2004
Catalisador: 0,3% Pt

m_{Cat.} (g): 0,1006

1 **Tempo:** 2 min

Produtos	PM	Fator de Resposta Molar Relativa (RMR)	Área (mássica)	X _i (mol de i)	R _i - Rendimento molar de i (%)	Seletividade a produtos S (%)
Propano	44,10	0,46	3096	153,284	1,37	7,77
2 metilpropano	58,12	0,61	6600	186,161	1,66	9,43
Butano	58,12	0,61	1066	30,068	0,27	1,52
2 metilbutano	72,15	0,85	4837	79,338	0,71	4,02
Pentano	72,15	0,84	829	13,630	0,12	0,69
2,2 dimetilbutano	86,18	1,01	15084	173,296	1,55	8,78
2,3 dimetilbutano	86,18	1,00	17230	199,930	1,78	10,13
2 metilpentano	86,18	1,01	60554	695,689	6,21	35,25
3 metilpentano	86,18	1,02	37298	424,306	3,79	21,50
Hexano	86,18	1,00	795445	9230,042	82,39	
Cicloexano	84,16	0,90	1338	17,665	0,16	0,90
		Soma	943377	11203,408	100,00	100,00
			Conversão Global:		17,61	
			Atividade (mmol/h.g):		26,78	
Hexano sem reação	86,18	1,00	377084		4375,54	
Hexano sem reação	86,18	1,00	390463		4530,784	

Preto: Valores fixos

Vermelho: Valores Variáveis

Azul: Resultados

Data: 16/7/2004

Catalisador: 0,5% Pt

m_{Cat.} (g): 0,1003

1

Tempo: 2 min

Produtos	PM	Fator de Resposta Molar Relativa (RMR)	Área (mássica)	X _i (mol de i)	R _i - Rendimento molar de i (%)	Seletividade a produtos S (%)
Propano	44,10	0,46	2477	122,637	1,20	7,95
2 metilpropano	58,12	0,61	5008	141,257	1,38	9,16
Butano	58,12	0,61	739	20,844	0,20	1,35
2 metilbutano	72,15	0,85	3471	56,933	0,56	3,69
Pentano	72,15	0,84	609	10,013	0,10	0,65
2,2 dimetilbutano	86,18	1,01	9967	114,508	1,12	7,42
2,3 dimetilbutano	86,18	1,00	13900	161,290	1,57	10,46
2 metilpentano	86,18	1,01	49225	565,533	5,52	36,66
3 metilpentano	86,18	1,02	29558	336,255	3,28	21,80
Hexano	86,18	1,00	750078	8703,620	84,94	
Cicloexano	84,16	0,90	1017	13,427	0,13	0,87
		Soma	866049	10246,317	100,00	100,00
			Conversão Global:		15,06	
			Atividade (mmol/h.g):		22,96	
Hexano sem reação	86,18	1,00	377084		4375,54	
Hexano sem reação	86,18	1,00	390463		4530,784	

Seletividade a isomerização	Bi/(Bi+Mono)	Fluxo molar de C	Fluxo mássico de nC ₆ (ml/h)
			2
11,49		367,91	
76,33	0,23	565,03	Fluxo molar de nC ₆
		83,38	(ml/h)
		284,66	15,29
a isômeros	2-mC5/3-mC5	50,06	
9,72	1,68	687,05	
13,70	2,2-dmC4/2,3-dmC4	967,74	
48,02	0,71	3393,20	
28,55		2017,53	
100,00		52221,72	
		80,56	
Fluxo molar total		60718,84	
		26253,23741	
		27184,70643	
Média		26718,97192	

ATIVIDADE CATALÍTICA

Preto: Valores fixos

Vermelho: Valores Variáveis

Azul: Resultados

Data: 22/7/2004
Catalisador: 0,7% Pt

m_{Cat.} (g): 0,1003

1 **Tempo:** 2 min

Produtos	PM	Fator de Resposta Molar Relativa (RMR)	Área (mássica)	X _i (mol de i)	R _i - Rendimento molar de i (%)	Seletividade a produtos S (%)
Propano	44,10	0,46		0,000	0,00	0,00
2 metilpropano	58,12	0,61	811	22,875	0,31	1,27
Butano	58,12	0,61	1068	30,124	0,41	1,68
2 metilbutano	72,15	0,85	788	12,925	0,18	0,72
Pentano	72,15	0,84		0,000	0,00	0,00
2,2 dimetilbutano	86,18	1,01	7138	82,007	1,11	4,56
2,3 dimetilbutano	86,18	1,00	19956	231,562	3,15	12,88
2 metilpentano	86,18	1,01	75082	862,597	11,72	47,97
3 metilpentano	86,18	1,02	47286	537,930	7,31	29,91
Hexano	86,18	1,00	479299	5561,604	75,57	
Cicloexano	84,16	0,90	1380	18,219	0,25	1,01
		Soma	632808	7359,843	100,00	100,00
Conversão Global:					24,43	
Atividade (mmol/h.g):					37,26	
Hexano sem reação	86,18	1,00	377084		4375,54	
Hexano sem reação	86,18	1,00	390463		4530,784	

767547

Seletividade a isomerização	Bi/(Bi+Mono)	Fluxo molar de C	Fluxo mássico de nC ₆ (ml/h)
			2
23,29		0,00	
95,32	0,18	91,50	Fluxo molar de nC₆
		120,50	(ml/h)
		64,63	15,29
a isômeros	2-mC5/3-mC5	0,00	
4,78	1,60	492,04	
13,51	2,2-dmC4/2,3-dmC4	1389,37	
50,32	0,35	5175,58	
31,38		3227,58	
100,00		33369,62	
		109,32	
Fluxo molar total		44040,13	
		26253,23741	
		27184,70643	
Média		26718,97192	

ATIVIDADE CATALÍTICA

Preto: Valores fixos

Vermelho: Valores Variáveis

Azul: Resultados

Data: 5/10/2004

Catalisador: 1% Pt

$m_{\text{Cat. (g)}}$: 0,1006

1

Tempo: 2 min

Produtos	PM	Fator de Resposta Molar Relativa (RMR)	Área (mássica)	X_i (mol de i)	R_i - Rendimento molar de i (%)	Seletividade a produtos S (%)
Propano	44,10	0,46		0,000	0,00	0,00
2 metilpropano	58,12	0,61	1411	39,799	0,63	1,65
Butano	58,12	0,61	1428	40,278	0,64	1,67
2 metilbutano	72,15	0,85	1048	17,190	0,27	0,71
Pentano	72,15	0,84		0,000	0,00	0,00
2,2 dimetilbutano	86,18	1,01	9129	104,881	1,66	4,36
2,3 dimetilbutano	86,18	1,00	26255	304,653	4,83	12,66
2 metilpentano	86,18	1,01	100776	1157,789	18,34	48,11
3 metilpentano	86,18	1,02	63848	726,341	11,51	30,18
Hexano	86,18	1,00	336659	3906,463	61,88	
Cicloexano	84,16	0,90	1169	15,434	0,24	0,64
		Soma	541723	6312,827	100,00	100,00
Conversão Global:					38,12	
Atividade (mmol/h.g):					57,95	
Hexano sem reação	86,18	1,00	377084		4375,54	
Hexano sem reação	86,18	1,00	390463		4530,784	

767547

Seletividade a isomerização	Bi/(Bi+Mono)	Fluxo molar de C	Fluxo mássico de nC ₆ (ml/h)
36,33		0,00	2
95,32	0,18	159,20	Fluxo molar de nC ₆ (ml/h)
		161,11	15,29
		85,95	
a isômeros	2-mC5/3-mC5	0,00	
4,57	1,59	629,28	
13,28	2,2-dmC4/2,3-dmC4	1827,92	
50,48	0,34	6946,73	
31,67		4358,05	
100,00		23438,78	
		92,60	
Fluxo molar total		37699,62	
		26253,23741	
		27184,70643	
Média		26718,97192	