

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

JOÃO PAULO BARROS GUIMARÃES MENDES

RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E REATIVIDADE DE
HIDROGENAÇÃO E ABERTURA DE ANEL EM
COMPOSTOS AROMÁTICOS NA REAÇÃO DE HDA

Rio de Janeiro

2013



RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E REATIVIDADE DE HIDROGENAÇÃO E ABERTURA DE ANEL EM COMPOSTOS AROMÁTICOS NA REAÇÃO DE HDA

João Paulo Barros Guimarães Mendes

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Química).

Orientador: Ph.D. Arnaldo da Costa Faro Jr.

Coorientador: DSc. Victor de Oliveira Rodrigues

Rio de Janeiro

Setembro de 2013

Ficha Catalográfica

M534

Mendes, João Paulo Barros Guimarães.

Relação entre estrutura e reatividade de hidrogenação e abertura de anel em compostos aromáticos na relação de HDA / João Paulo Barros Guimarães Mendes. -- Rio de Janeiro : UFRJ/IQ, 2013.

xix, 124 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado). -- Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Pós-Graduação em Química, 2013.

Bibliografia: f.99-108.

Orientador: Arnaldo da Costa Faro Jr.

Co-orientador: Victor de Oliveira Rodrigues.

1.Zeolitas 2.Mordenita 3.Hidrotratamento. I.Faro Jr, Arnaldo da Costa, (orient.). II. Rodrigues, Victor de Oliveira, (co-orient.). III.Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. IV.Título.

CDD: 541.395

RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E REATIVIDADE DE HIDROGENAÇÃO E ABERTURA DE ANEL EM COMPOSTOS AROMÁTICOS NA REAÇÃO DE HDA

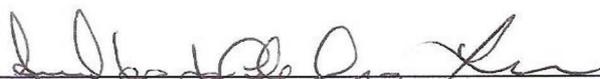
João Paulo Barros Guimarães Mendes

Orientador: Ph.D. Arnaldo da Costa Faro Jr.

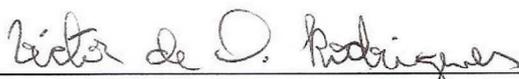
Coorientador: DSc. Victor de Oliveira Rodrigues

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências (Química).

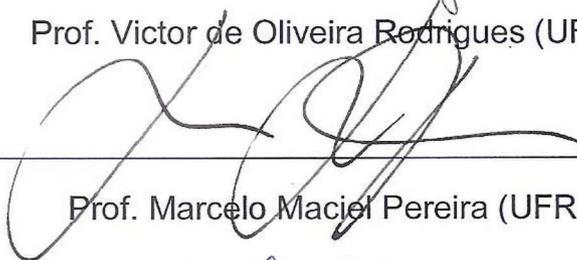
Aprovada por:



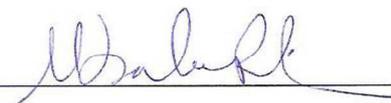
Presidente, Prof. Arnaldo da Costa Faro Jr. (UFRJ)



Prof. Victor de Oliveira Rodrigues (UFRJ)



Prof. Marcelo Maciel Pereira (UFRJ)



Prof^a. Maria Isabel Pais da Silva (PUC-RJ)

Rio de Janeiro

Setembro de 2013

Dedicatória

Dedico este trabalho primeiramente a Hercules Antônio Mendes (Rio de Janeiro, 20/12/1950 – Rio de Janeiro, 14/11/1999), carioca, torcedor do Fluminense, maquinista, fã de Beatles, cervejeiro e meu pai. Aquele que me incentivou a estudar e que, fez parte fisicamente de apenas 15 anos da minha vida, mas que terá sua participação até o último desta.

Também a Vovó Augusta (Carangola, 26/05/1924 – Cachoeiro de Itapemirim, 14/05/2013), que não tinha a mínima ideia do que é Química, mas participou da criação de um profissional da área e está fazendo muita falta à família.

Agradecimentos

Agradeço;

Antes de tudo à minha divindade, que jamais me deixou só em momento algum e que tem parte em todas as decisões tomadas em minha vida. Tenho plena certeza que devo minhas conquistas pessoais a ela.

A mim mesmo, porque caso eu permanecesse estático, não haveria energia de Gibbs negativa o suficiente para a conclusão desta dissertação.

A Deborah Alves, mulher da minha vida, a única cúmplice das vitórias e derrotas, aquela que sabe tudo que passo e passei e, por isto, foi uma das pouquíssimas pessoas que jamais lançou críticas injustas sobre mim, espero que eu seja um bom homem para fazer valer toda a sua dedicação.

A Marta Maria Barros Guimarães e Jayme Barros Guimarães Mendes, minha mãe e irmão (respectivamente, é claro), por todo apoio desde que nasci, que me acham maluco (no bom sentido) mas ainda assim me amam. Como jamais deixei de dizer, vocês são pilares na minha vida, contem sempre comigo. E, mãe... Pode deixar, um dia eu sossego.

Aos doutores Dásio Lopes Simões, Reynaldo Cruz Trapani, Eduardo Paredes Ramalho, Lilian Soares da Costa, Cláudio Maurício de Mota e Souza, João Carlos de A. Soares e Paula Costa Jogaib, que contribuíram dentro de suas profissões para manter-me a vida e o bem estar.

Aos meus orientadores, Arnaldo da Costa Faro Jr. e Victor de Oliveira Rodrigues, pela enorme contribuição profissional. Posso afirmar que aprendi a ser Engenheiro Químico, de fato, no curso de mestrado em Química (não ironicamente). Desejo, sinceramente, sucesso e saúde aos dois.

Ao amigo da família Gean Rocha, com quem pude discutir sobre o trabalho sem censura e risco de tornar a relação enfadonha. Churrasco é conosco mesmo! O negócio está ficando sério hein!

Aos demais amigos do LABCAT, que contribuíram tanto para o aprendizado como para alegrar o trabalho desgastante de um pós-graduando. Uma mão sempre lavando a outra, a vida em sociedade valeu muito a pena com vocês. São eles:

Jorge Luiz da Silva (válvula de contenção do Hélio e detentor da patente do melhor café do IQ): As conversas sobre política e ética farão muita falta, meu amigo. Ainda vou te cobrar o diploma de Filosofia hein!

Santiago Henao: Feio, mas gente fina, tão fina quanto um serrote. Espera o perrengue passar que a gente vai sentar com a rapaziada (Tiago e Camila) para esvaziar um bar. Sucesso! “Cumpanhêro.”

Yordy Licea: “Cara, tira este daqui que vá estragar eletrônica de [acápe], cara.”. Impossível não rir com este camarada. Cuba vai sentir sua falta, e espero que continue sentindo. Aliás... Quero mais daquele rum hein!

Tiago Coelho: Olha o café! Olha o café! Ou melhor... Olha o rapa! Olha o rapa! Ouça a voz da patifaria: Café é só um biricutico, não é para matar a sede. Para matar a sede a gente senta no boteco como prometido.

Stevie Lima: O homem que gosta de linhaça (piada interna). Espero que nunca mais seja necessário jogar “Escape” (aqueles joguinhos em flash) com uma lanterninha cretina às 22:30 com o IQ sem energia.

- Aliás, quem é aquela? Alguma artista de Hollywood? Óculos da Prada e echarpe Louis Vuitton... Não! É Camila Calicchio! – Foram tantos cafés com a

Camila! Desejo muito sucesso na sua vida profissional e espero um dia poder contribuir (ou quem sabe trabalharmos juntos?).

À Prof^a. Luz Amparo, com quem convivi por menos tempo mas que contribuiu para o enriquecimento do trabalho com suas perguntas e boas críticas nas reuniões de grupo.

Aos outros companheiros com quem convivi um pouco menos e com quem também espero não ter violado as regras da boa educação: Luciano Honorato, Fábio Jorge (ASPIRA!!!), Guilherme e Rayne.

À Cris e ao laboratório de DRX pelas análises.

Aos que me auxiliaram indiretamente (mas não menos importante) com escambos e doações de materiais como o Prof. Alexandre Leiras, o pessoal do Laboratório de Química Geral, o Gilson do DFQ, a turma da oficina mecânica, a Angela do NUCAT.

À Toyobo do Brasil, porque fui injusto e esqueci de agradecê-los no projeto final de curso em 2010.

Às tias da limpeza, à rapaziada da segurança (nos vários plantões dados), aos colegas de turma, e principalmente ao maldito tabagismo que ouviu meus gritos e resolveu largar do meu pé.

~~À República Federativa do Brasil, por ter dado milhões de libras esterlinas ao laboratório e me feito um milionário com a bolsa da CAPES agora me oferecendo garantia de emprego vitalício, saúde, casa comida e roupa lavada. Tudo da maior qualidade e com o menor dos impostos.~~

“Eu sou da época em que um fio de bigode valia mais do
que qualquer papel assinado.”
 (“Sr. Calixto”, personagem de Pedro Paulo Rangel)

“ ... Been broken down, but not defeated. I kept on
punching back till I succeeded ...” (KISS)

“Filosofia, leis e medicina, teologia ‘té com pena o digo.
Tudo, tudo estudei com vivo empenho!
E eis-me aqui agora, pobre tolo, tão sábio quanto era
dantes.” (Fausto – Goethe)

RESUMO

RELAÇÃO ENTRE ESTRUTURA E REATIVIDADE DE HIDROGENAÇÃO E ABERTURA DE ANEL EM COMPOSTOS AROMÁTICOS NA REAÇÃO DE HDA

João Paulo Barros Guimarães Mendes

Orientadores: Ph.D. Arnaldo da Costa Faro Jr.
D.Sc. Victor de Oliveira Rodrigues

Resumo de Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Catalisadores metálicos suportados em zeólitas comerciais do tipo Y (SAR 30), mordenita (SAR 20) e β (SAR 38) foram sintetizados a partir de sais de Pt e Pd para reação de hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos e posterior abertura de anel naftênico visando aumento do número de cetano em diesel. Catalisadores foram sintetizados por troca iônica para obter teor de aproximadamente $4,63 \times 10^{19}$ átomos de metal por grama seguindo a proporção Pd:Pt igual a 3:1 nos catalisadores bimetálicos. Na caracterização dos catalisadores bem como seus suportes pré-tratados foram utilizadas as técnicas de TGA, DRX, FTIR estrutural e de piridina adsorvida, fisissorção de N_2 , quimissorção de H_2 , TPR, TPD de NH_3 e ICP. As reações para avaliação da atividade e seletividade catalítica foram realizadas em reator tubular com leito fixo nas temperaturas de 573 K, 583 K e 593 K, sob pressão de 40 bar em regime de leito gotejante (“Trickle Bed”). Nas reações foram utilizados três diferentes reagentes *ca.* (tetralina, indano e decalina) comparando a abertura do anel naftênico de indano com a tetralina e eliminando efeito da atividade de hidrogenação ao utilizar decalina. O catalisador de Pt suportado em zeólita Y mostrou maior atividade de hidrogenação, enquanto a menor atividade notada foi no catalisador bimetálico (Pd:Pt) em mordenita. O catalisador suportado em zeólita β apresentou atividade de hidrogenação pouco abaixo do suportado em zeólita Y, porém foi o único com seletividade considerável à reação de abertura de anéis naftênicos. Por fim, foi feita uma comparação da reação em fase líquida e em fase gasosa, onde foi possível concluir que o sistema em fase gasosa é mais propício a gerar produtos de abertura de anel.

Palavras-chave: zeólitas Y, zeólitas β , mordenita, hidrotreatamento, número de cetano, trickle bed reactor, tetralina, indano, decalina, platina, paládio, abertura de anel.

Rio de Janeiro

Setembro de 2013

ABSTRACT

RELATION BETWEEN STRUCTURE, HYDROGENATION AND RING OPENING REACTIVITIES IN AROMATIC COMPOUNDS IN HDA REACTION.

João Paulo Barros Guimarães Mendes

Orientadores: Ph.D. Arnaldo da Costa Faro Jr.
D.Sc. Victor de Oliveira Rodrigues

Abstract de Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Metal catalysts supported on commercial zeolites Y (SAR 30), mordenite (SAR 20) and β (SAR 38) were synthesized from Pt and Pd salts for hydrogenation reactions of aromatic hydrocarbons and naphthenic ring opening aiming to increase cetane number in diesel feed. The catalysts were synthesized by ion exchange to obtain about $4,63 \times 10^{19}$ metal atoms per gram following the proportion of 3:1 in bimetallic catalysts. Catalysts and pretreated supports were characterized by TGA, DRX, and adsorbed pyridine FTIR, N_2 physisorption, H_2 chemisorption, TPR, TPD- NH_3 and ICP. The catalytic activity and selectivity evaluation reactions were performed in fixed bed tubular reactor at 573 K, 583 and 593 K, under 40 bar pressure in trickle bed flow regime. Three molecules (tetralin, indane and decalin) were used in the reactions in which it was possible to compare naphthenic ring opening of indane to tetralin and eliminate hydrogenation activity by using decalin. The Y zeolite supported Pt catalyst showed the largest hydrogenation activity and mordenite-supported bimetallic (Pd:Pt) showed the smallest one. β zeolite-supported Pt catalyst had hydrogenation activity a bit lower than Y zeolite Pt one, but it was the only one who has shown considerable naphthenic ring opening activity. Finally, a comparison was made between trickle bed flow regime and gaseous phase flow regime, from what it was possible to conclude that the latter is more propitious to generate ring opening products than the former.

. Palavras-chave: zeólitas Y, zeólitas β , mordenita, hidrotreatamento, número de cetano, trickle bed reactor, tetralina, indano, decalina, platina, paládio, abertura de anel.

Rio de Janeiro

Setembro 2013

LISTA DE FIGURAS

Figura	Legenda	Página
1	Os quatro ciclos do motor Diesel	2
2	Distribuição de qualidade do diesel automotivo em percentagem	6
3	Distribuição de demanda energética por fonte com projeção até 2035 de acordo com a OECD	7
4	Representação esquemática dos três tipos de seletividades	13
5	Ilustração da estrutura da zeólita com dois tetraedros formados por átomo central de Si e um tetraedro formado por átomo central de Al, gerando uma carga local igual a -1 de forma que seja necessária a presença de um cátion de compensação.	14
6	Algumas estruturas zeolíticas e as dimensões de seus canais formados por 10 átomos de T.	15
7	Estrutura da zeólita Y sendo (a) unidade prisma hexagonal; (b) cavidade sodalita e (c) união de (a) e (b) formando o que é conhecido como supercavidade.	17
8	Reação de desaluminização por tratamento ácido em zeólitas e formação dos chamados “ninhos de hidroxila”.	18
9	Estrutura da mordenita e seus canais unidimensionais, visão do eixo (0 0 1)	19
10	Sítios característicos de localização dos cátions de compensação na mordenita	20
11	Polimorfos (A), (B) e (C) da Zeólita β .	21
12	Zeólita Beta sob os planos a (010), b (100), c (001)	22
13	Craqueamento do 3-metilpentano via íon carbônio.	24
14	Célula para uso em espectrofotômetro FTIR equipada com janela de CaF ₂ . Cortes: lateral (A) e frontal (B)	45
15	Unidade de vidro utilizada para tratamentos a baixa pressão	46
16	Reator tubular utilizado nas reações do projeto.	48
17	Interior da unidade de Microactivity – Reference, PID	49

Eng&Tech

18	Regimes de escoamento em função de números de Reynolds da fase vapor e da fase líquida.	53
19	Gráfico de perda de massa dos sais precursores	55
20	Curvas de fisissorção de N ₂ de Y e PtY	58
21	Curvas de fisissorção de N ₂ de Y e PtPdY	59
22	Curvas de fisissorção de N ₂ de MOR e PtMOR	59
23	Curvas de fisissorção de N ₂ de MOR e PdPtMOR	60
24	Curvas de fisissorção de N ₂ de β e Pt β .	60
25	Curvas de quimissorção de H ₂ . Comparação entre as diferentes temperaturas de redução para PtY	63
26	Curvas de quimissorção de H ₂ . Comparação entre composições para suporte Y (ponderada em relação a mol de metal em PtY)	64
27	Curvas de quimissorção de H ₂ . Comparação entre composições para suporte MOR (ponderada em relação a mol de metal em PtMOR).	65
28	Comparação entre os difratogramas de raios-X de MOR e PdPtMOR	67
29	Comparação entre os difratogramas de raios-X de Y e PdPtY	68
30	Comparação entre os difratogramas de raios-X de Y e PtY	69
31	Comparação entre as curvas de TPR de PdPtY e PtY	70
32	Comparação entre as curvas de TPR de PdPtMOR e PtMOR	71
33	Possíveis sítios de estabilização dos átomos de Pt na mordenita	72
34	Comparação entre as curvas de TPR de Pt β , PtMOR e PtY	73
35	Espectros de FTIR de piridina adsorvida a diferentes condições de temperatura de PtY	74
36	Gráficos de dosagem de sítios ácidos de Lewis e Brønsted considerando o coeficiente de extinção molar de Emeis	75
37	Curva de conversão de Tetralina em PtY	81

38	Curva de conversão de Tetralina em PtMOR	82
39	Curva de conversão de tetralina em Pt β	83
40	Curva de conversão do indano em PtY	85
41	Curva de conversão do indano em PdPtY	86
42	Curva de conversão do indano em Pt β	87
43	Curva de conversão da decalina em PtMOR	89
44	Curva de conversão da decalina em Pt β	90
45	Curva de conversão da tetralina em fase gasosa em Pt β	91
46	Gráfico de rendimento de abertura de anel dos produtos hidrogenados na reação com tetralina	93
47	Gráfico de rendimento de abertura de anel dos produtos hidrogenados na reação com indano	93
48	Gráfico de rendimento de abertura de anel dos produtos hidrogenados na reação com decalina	94
49	FTIR de Piridina Adsorvida em zeólita Y	117
50	FTIR de Piridina Adsorvida em mordenita	118
51	FTIR de Piridina Adsorvida em zeólita β	118
52	FTIR de Piridina Adsorvida em PtMOR	119
53	FTIR de Piridina Adsorvida em Pt β	119
54	Localização da região de escoamento (ponto vermelho) do sistema no gráfico em função do número de Reynolds	121
55	Curva de conversão de tetralina em PdPtY	122
56	Curva de conversão de tetralina em PdPtMOR	123
57	Curva de conversão da decalina em PtY	124

LISTA DE TABELAS

Tabela	Legenda	Página
1	Hidrocarbonetos e os respectivos números de cetano	4
2	Percentagem volumétrica de compostos na carga de óleo diesel de destilação direta	5
3	Relação de reagentes e as respectivas fórmulas químicas, purezas e procedências	31
4	Propriedades dos suportes	33
5	Programação de aquecimento da calcinação dos suportes	33
6	Relação de catalisadores preparados, seus suportes e razão molar Pd/Pt	35
7	Programação de temperatura para calcinação dos catalisadores	36
8	Programação de temperatura e vazão de gases para redução dos catalisadores	37
9	Programação de etapas da análise de quimissorção de hidrogênio	39
10	Programação da etapa de tratamento de amostra para análise de TPR	42
11	Programação da etapa de análise de TPR	43
12	Dados reacionais completos	52
13	Quantificação metálica dos sais precursores	56
14	Percentagem de massa seca nos suportes utilizados para preparo dos catalisadores	56
15	Resultados de análise por ICP nos catalisadores em percentagem molar juntamente com SAR calculada e SAR especificada pelo fabricante (SAR_{esp})	57
16	Resultados de caracterização textural dos catalisadores, obtidos por fisissorção de N_2 a 77 K	62
17	Dados de quimissorção de H_2 e dispersões calculadas para os catalisadores	66
18	Concentrações de sítios ácidos calculadas por FTIR de	76

piridina adsorvida comparadas às concentrações equivalentes ao SAR especificado nos suportes (decrecidas da concentração metálica ao substituir cada sítio ácido por um sítio metálico nos casos dos catalisadores de Pt)

19	Principais componentes do efluente do reator nos testes catalíticos com Tetralina	78
20	Compostos isômeros da decalina encontrados na corrente de produtos da reação de tetralina	79
21	Compostos provenientes da abertura de um anel da decalina	79
22	Classificação dos produtos de acordo com as reações que os originaram	80
23	Principais componentes do efluente do reator nos testes catalíticos com indano	84
24	Parâmetros “r” e “q” usados no modelo UNIQUAC	113
25	Parâmetros de interação molecular A_{ij} para o modelo UNIQUAC	114
26	Parâmetros de interação molecular B_{ij} para o modelo UNIQUAC	114
27	Parâmetros de Peng Robinson para os reagentes utilizados nos testes reacionais	116
28	Porcentagem molar de carga vaporizada em cada uma das moléculas utilizadas nos testes reacionais	116
29	Números de Reynolds para cargas na fase vapor e na fase líquida em todas as temperaturas utilizadas	120

LISTA DE ABREVIATURAS

EXPRESSÕES LATINAS

Notação	Expressão	Significado
Et al.	Et alia	E outros (e colaboradores)

SIGLAS

Símbolo	Descrição
ANP	Agência Nacional de Petróleo
ASAP	Accelerated Surface Area and Porosimetry
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CAS	Cesium Aluminosilicate
DCC	Deep Catalytic Cracking
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTGS	Deuterated Triglycine Sulfate
FCC	Fluid Catalytic Cracking
FID	Flame Ionic Detector
FTIR	Fourier Transform Infrared (Spectroscopy)
HDA	Hidrodesaromatização
HDN	Hidrogenitrogenação
HDO	Hidrodessoxigenação
HDS	Hidrodessulfurização
HDT	Hidrotratamento
HIDW	Hydroisodewaxing
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectrometry
IQ	Instituto de Química
IZA	International Zeolite Association
LAU	Laumontite
MCM-41	Mobil Composition of Matter N° 41
MM	Massa Molar
MS	Mass Spectrometer
NC	Número de Cetano
PA	Para Análise
pH	Potencial Hidrogeniônico
SAR	Silica-to-alumina Ratio
TCD	Thermal Conductivity Detector
TGA	Thermogravimetric Analysis
TLV	Teoria de Ligação de Valência
TPD	Temperature Programmed Desorption
TPR	Temperature Programmed Reduction
UFRJ	Universidade Federal do Rio de Janeiro
UNIQUAC	Universal QuasiChemical
USY	Ultra Stable Y zeolite
WHSV	Weight Hourly Space Velocity
XRD	X-Ray Diffraction
ZSM-5	Zeolite Socony Mobil N° 5

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação	Legenda	Página
1	Função acidez de Hammet (H_0).	23
2	Equação empregada nos cálculos de dispersão metálica	40
3	Equação empregada nos cálculos dos diâmetros médios das partículas metálicas	41
4	Equação empregada para determinar tamanho de partícula ideal para o sistema reacional	49
5	Equação empregada para determinar a altura do leito catalítico	50
6	Equação empregada para cálculo do tamanho de partículas do diluente	50
7	Definição do número de Reynolds	53

SUMÁRIO

1	Introdução	1
1.1	História, evolução e tecnologia	2
1.2	Motivação	6
2	Objetivos	9
2.1	Objetivos gerais	10
2.2	Objetivos específicos	10
3	Revisão Bibliográfica	11
3.1	Zeólitas	12
3.1.1	Estrutura das zeólitas	14
3.1.2	Zeólitas Y	16
3.1.3	Mordenita	18
3.1.4	Zeólitas β	20
3.2	Catálise ácida	22
3.3	Hidrotratamento	25
3.4	Hidrodessaromatização	26
4	Parte Experimental	30
4.1	Reagentes	31
4.2	Tratamento dos suportes	32
4.2.1	Análise termogravimétrica dos sais precursores	33
4.2.2	Preparo dos catalisadores	34
4.2.3	Calcinação dos catalisadores	35
4.2.4	Redução e passivação dos catalisadores	36
4.3	Caracterização dos suportes e catalisadores	37
4.3.1	Caracterização textural por fisissorção de N ₂	38
4.3.2	Determinação de área e dispersão metálica	39

4.3.3	Redução a Temperatura Programada (<i>TPR</i>)	41
4.3.4	Caracterização estrutural por Difração de Raios-X (<i>DRX</i>)	43
4.3.5	Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>FTIR</i>)	44
4.3.5.1	FTIR de Piridina Adsorvida	44
4.5	Testes Catalíticos	46
4.5.1	Descrição da Unidade Reacional	47
4.5.2	Procedimento Experimental	49
5	Resultados	54
5.1	Caracterização dos suportes e catalisadores	55
5.1.1	Análise termogravimétrica dos sais precursores	55
5.1.2	Análise elementar por ICP (<i>Inductively Coupled Plasma</i>)	57
5.1.3	Análise textural	58
5.1.4	Quimissorção de H ₂	63
5.1.5	Difração de Raios-X	67
5.1.6	Análise de TPR (<i>Temperature-Programmed Reduction</i>)	70
5.1.7	FTIR de Piridina Adsorvida	73
5.2	Testes Catalíticos	77
5.2.1	Reações com Tetralina em regime de leito gotejante	77
5.2.2	Reações com indano em regime de leito gotejante	83
5.2.3	Reações com decalina em regime de leito gotejante	88
5.3	Comparações entre resultados por catalisador	92
6	Conclusões	95
7	Referências Bibliográficas	98
	Anexos	109
Anexo I	Fluxograma da Unidade Reacional Microactivity-	110

Reference (PID Eng&Tech)

Anexo II	Considerações Termodinâmicas e resultados de vaporização das cargas.	111
Anexo III	Gráficos de FTIR de Piridina Adsorvida para zeólita Y, mordenita, zeólita β , Pt β e PtMOR	117
Anexo IV	Determinação do regime de escoamento	120
Anexo V	Curva de conversão de tetralina em PdPtY e PdPtMOR	122
Anexo VI	Curva de conversão da decalina em PtY	124

1. *Introdução*

1.1 História, evolução e tecnologia

A partir da perfuração do primeiro poço de petróleo (da Era Contemporânea) em Bibiheybat - Azerbaijão em meados do século XIX, este se tornou uma fonte de energia promissora principalmente para processos industriais, além de ter incentivado a criação de motores alimentados a combustíveis fósseis, tornando definitivamente obsoletos os veículos movidos a vapor.

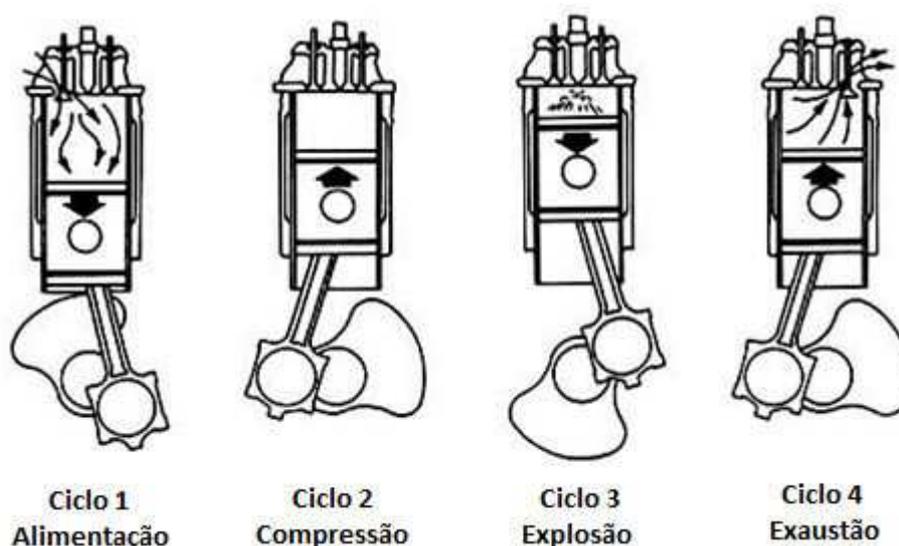


Figura 1 - Os quatro ciclos do motor Diesel

Dentre os motores desenvolvidos, existem os que seguem o ciclo Otto, que necessitam de ignição para gerar explosão, logo trabalho de eixo (trabalho associado à transferência de energia através de eixo rotatório), voltados para consumo de combustíveis com baixo ponto de fulgor, e os que seguem ciclo diesel, que não se utiliza de ignição, tendo explosão ocasionada pela alta temperatura do gás que foi comprimido (*Internal Compression Combustion Engine* - ICO). O motor ciclo diesel (Figura 1) foi criado pelo engenheiro Rudolf Diesel e patentado no fim do século XIX, voltado para o que foi chamado de óleo diesel, que tem ponto de fulgor mais elevado.

Antes de 1914 a aplicação do motor diesel era voltada à propulsão de navios. Com o início da primeira guerra mundial, tornou-se necessária a criação de motores mais velozes para abastecer tanques e outros veículos militares até a década de 1930 quando este tipo de motor ficou bastante popular por ser o mais eficiente para altas velocidades em caminhões e ônibus, chegando a criação dos novos motores de aviação na segunda guerra mundial. (CHALLEN e BARANESCU, 1999)

Segundo Farah (2010, p. 147), a definição de óleo diesel é:

Derivado do petróleo constituído por hidrocarbonetos de 10 a 25 átomos de carbono com faixa de destilação comumente situada entre 150 °C e 400 °C que apresenta um conjunto de propriedades que permite a sua adequada utilização, majoritariamente em veículos movidos por motores que funcionam segundo o ciclo diesel.

Além dos hidrocarbonetos desejáveis à combustão, existem outros compostos, hidrocarbonetos ou não, indesejáveis tanto para a ignição do combustível como para a qualidade do gás de exaustão, onde compostos sulfurados e nitrogenados podem dar origem a NO_x e SO_x , causadores de edema pulmonar (GUIDOTTI, 1978) e chuva ácida respectivamente. Embora nos primórdios da utilização do óleo diesel a preocupação com tais substâncias fosse praticamente ou totalmente nula, ao longo dos anos os processos de refino de petróleo vêm-se tornando cada vez mais "limpos" por exigência de leis ambientais.

O número de cetano (NC) é uma propriedade fundamental na especificação do óleo diesel, tendo como finalidade qualificar o poder de ignição do óleo no motor tomando-se como bases o α -metilnaftaleno para $\text{NC} = 0$ e n-hexadecano para $\text{NC} = 100$. O número de cetano de qualquer óleo pode ser definido como a percentagem volumétrica de n-hexadecano em α -metilnaftaleno. ($\text{NC} = 40$ corresponde a solução 40% v/v de n-hexadecano em α -metilnaftaleno).

Na prática, quanto menor for o número de cetano, maior é o atraso de ignição (intervalo de tempo entre pulverização do combustível e explosão na

câmara) e conseqüentemente maior o acúmulo de combustível não queimado. Este combustível virá à combustão já na fase de expansão do ciclo acarretando súbito aumento de pressão e ruído característico conhecido como "batida diesel", gerando maior desgaste nos pistões, maior consumo de combustível além de alto nível de emissão de hidrocarbonetos não combustíveis, monóxido de carbono e materiais particulados. (FARAH, 2012)

Tabela 1 - Hidrocarbonetos e os respectivos números de cetano (MURPHY; TAYLOR e McCORMICK, 2004)

Hidrocarboneto	Fórmula	Tipo	NC
n-decano	C ₁₀ H ₂₂	Parafínico linear	76
2,2-dimetil,octano	C ₁₀ H ₂₂	Parafínico ramificado	59
Trans-decalina	C ₁₀ H ₁₈	Naftênico	42,1
n-butilcicloexano	C ₁₀ H ₂₀	Naftênico	46,5
1,9-decadieno	C ₁₀ H ₁₈	Olefínico	39,8
1-deceno	C ₁₀ H ₂₀	Olefínico	50,2
1,3-dietilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	Monoaromático	9
Sec-butilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	Monoaromático	6
Tert-butilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	Monoaromático	-1
1,2,3,4-tetrametilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	Monoaromático	17
1-metil-4-isopropilbenzeno	C ₁₀ H ₁₄	Monoaromático	2

A Tabela 1 mostra o número de cetano de alguns hidrocarbonetos com dez carbonos. A Tabela 2, por sua vez, mostra a composição média em volume de hidrocarbonetos obtidos por destilação direta, significando que, qualquer melhoria de NC para se enquadrar em quaisquer especificações deve ser tomada mediante processos químicos como hidrogenação de compostos aromáticos e a abertura seletiva de anéis naftênicos para aumento do número de cetano.

Tabela 2 - Percentagem volumétrica de compostos na carga de óleo diesel de destilação direta. (FARAH, 2012)

	Parafínicos	Naftênicos	Monoarom.	Diarom.
Média (% vol)	30	45	10	12
Máximo (% vol)	62	71	18	23
Mínimo (% vol)	15	24	3	0,5

A Figura 2 ilustra a distribuição de qualidade do diesel automotivo com projeção até 2020:

- Diesel S-1800: Concentração de enxofre máxima de 1800 mg/kg e número de cetano mínimo igual a 42.
- Diesel S-500: Concentração de enxofre máxima de 500 mg/kg e número de cetano mínimo igual a 42.
- Diesel S-50: Concentração de enxofre máxima de 50 mg/kg e número de cetano mínimo igual a 46.
- Diesel S-10: Concentração de enxofre máxima de 10 mg/kg e número de cetano mínimo igual a 48.

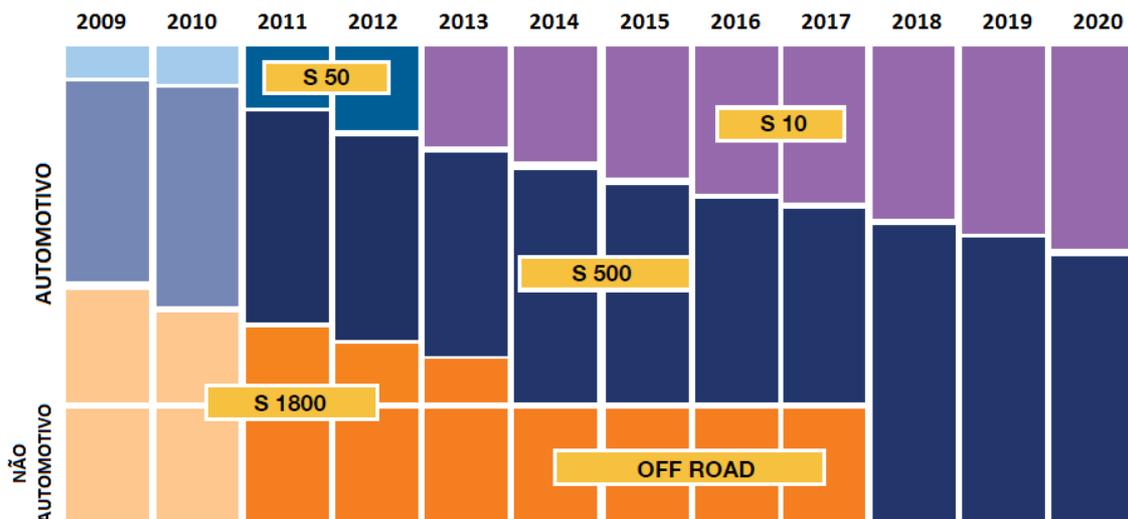


Figura 2 - Distribuição de qualidade do diesel automotivo em percentagem (CNT, 2012)

1.2 Motivação

Alguns fatores importantes podem ser usados para estimar a dependência da sociedade contemporânea pelos combustíveis fósseis ao longo dos anos e nos levar a crer que este cenário não mudará muito em breve.

Mesmo em tempos de crise, as diversas fontes de energia se mostram mais resistentes do que outros consumíveis quanto aos cortes de consumo sendo os combustíveis fósseis responsáveis pela maior parcela dentre estas ainda que os governos ao redor do mundo venham há décadas investindo em fontes de energia limpa e renovável como biogás e biodiesel.

Além da tecnologia já pronta para extração e refino de combustíveis fósseis, o que influi em menores custos de produção do que outras tecnologias (como eólica, nuclear e de origem biológica), a descoberta do pré-sal é um fator primordial que leva o Brasil a continuar sendo grande consumidor deste tipo de combustível.

Mesmo com a certeza de que o petróleo perdurará por algumas décadas, as agências reguladoras de consumo, produção e distribuição têm-se preocupado em estreitar os limites de compostos nocivos ao meio ambiente, visando ao consumo de fontes de energias limpas. A Figura 3 ilustra a projeção do consumo de energia de diferentes fontes até 2035.

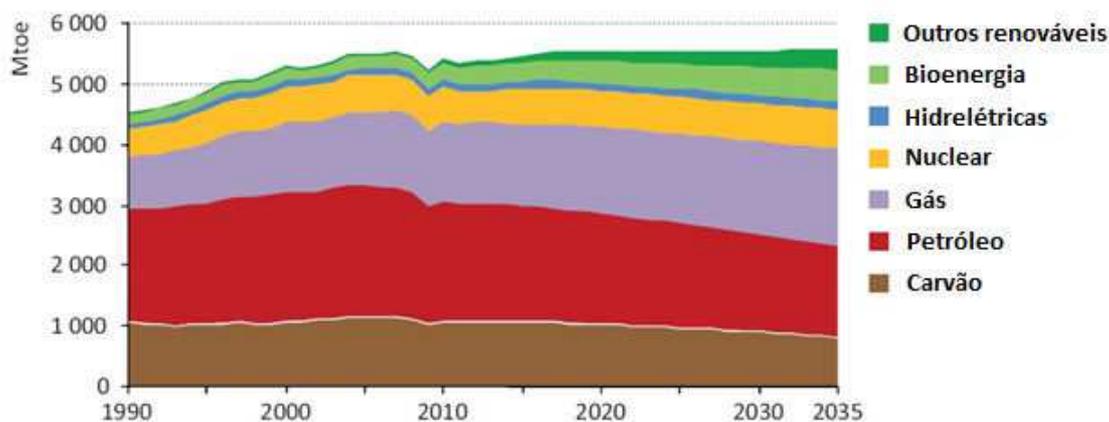


Figura 3 - Distribuição de demanda energética por fonte com projeção até 2035 de acordo com a OECD (Organização de desenvolvimento e cooperação econômica) - (WORLD ENERGY OUTLOOK, 2012)

Tendo tais fatores listados, é inegável que ainda necessitam ser descobertas e/ou desenvolvidas tecnologias de processos de refino do petróleo (e derivados) tanto para preservação de máquinas (alta qualidade preserva vida útil de motores) quanto para acompanhar às leis ambientais nacionais de forma eficiente, isto é, aumentando a qualidade sem afetar a quantidade ofertada, o que evita novas crises econômicas.

Os processos de hidrotreatamento dividem-se basicamente em quatro: HDS (Hidrodessulfurização), HDA (Hidrodesaromatização), HDN (Hidrogenitrogenação) e HDO (Hidrodesoxigenação).

Tradicionalmente, utilizam-se catalisadores à base de sulfetos mistos de Co-Mo, Ni-Mo e Ni-W suportados em γ -alumina nos processos de

hidrodessulfurização (HDS) e hidrodessaromatização (HDA). Embora tenham elevada eficiência no processo de HDS, as atividades destes catalisadores são baixas no processo de HDA, e para aumentá-las é necessário aplicar condições drásticas de temperatura favorecendo equilíbrio termodinâmico para a desidrogenação. Para evitar a desidrogenação torna-se necessária a aplicação de altas pressões de hidrogênio aumentando significativamente o custo do processo. Justifica-se a aplicação de catalisadores de metais nobres no processo de HDA por terem atividades mais elevadas que os catalisadores tradicionais, tendo como desvantagem o alto preço e a sensibilidade a enxofre, o que pode ser minimizado ao utilizar-se catalisadores bimetálicos de Pt e Pd dispersos sobre suporte ácido (zeólitas), onde uma das possíveis teorias é a formação de partículas eletrodeficientes, dificultando a ligação covalente do enxofre na superfície do catalisador desativando o sítio catalítico. (BIHAN e YOSHIMURA, 2002)

Embora tenha realizado trabalho a baixa pressão de hidrogênio (5 bar), Calicchio (2011) pôde observar aumento na tiotolerância dos catalisadores bimetálicos de Pd e Pt suportados em zeólitas β e USY, tendo como desvantagem a queda na atividade de hidrogenação destes comparados aos catalisadores suportados apenas com Pt levando a crer que a teoria da eletrodeficiência não é suficiente para explicar o aumento na tiotolerância e que a dispersão de partículas juntamente com a interação bimetálica também são fatores importantes no aumento desta característica.

Abrantes (2008) observou produtos de abertura de anel naftênico a temperatura de 573 K e pressão moderada (40 bar) com carga gasosa, o que justifica a extensão destes trabalhos anteriores ao presente trabalho com sistema em regime de leito gotejante, visto que o processo industrial não é feito em fase gasosa, além de adotar catalisadores mais ácidos que a USY, no caso mordenita e zeólita β .

2. *Objetivos*

2.1 Objetivos gerais

Estudar as reações de diferentes hidrocarbonetos representativos do diesel em catalisadores metálicos suportados sobre zeólitas de diferentes níveis de acidez em condições de hidrodesaromatização.

2.2 Objetivos específicos

Estudar as condições de ocorrência de reações de abertura de anel naftênico em função da estrutura do hidrocarboneto reagente (tetralina, decalina ou indano), condições operacionais (temperatura), regime de fluxo (leito gotejante ou fase gasosa), composição de fase metálica (Pt ou Pd-Pt) e natureza da zeólita usada como suporte.

3. *Revisão Bibliográfica*

3.1 Zeólitas

Zeólitas são alumino-silicatos com estrutura cristalina tridimensional bem definida. Podem ser encontradas na natureza, mas devido às aplicações, também são produzidas sinteticamente com intuito de obter estruturas mais específicas e materiais de maior pureza.

O nome “zeólita” vem do grego (*zeo* = fervente, *lithos* = pedra) e foi dado pelo cientista sueco Axel F. Crönstedt quando, em 1756, veio a descrever duas amostras provenientes da Islândia e da região de Svappavara (extremo norte da Suécia) que tinham a peculiaridade de tornarem-se túmidas quando aplicada a chama de um maçarico.

Devido ao arranjo dos átomos de Si, Al, O e H elas são capazes de formar diversos tipos de estruturas com poros em dimensões da ordem de ângstroms em seu interior, e muito aplicadas ao peneiramento molecular e como agente dessecante pela intensa hidrofiliçidade (depedendo da razão $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, chamada SAR). Os poros dão acesso aos canais internos do cristal onde são encontrados cátions de compensação, isto é, cargas positivas presentes na estrutura com finalidade de balancear a carga negativa gerada pela presença de alumínio na rede, isto é, pela substituição de um átomo de Si com carga +4 por um átomo de Al com carga +3 na estrutura. Quando estes cátions são H^+ , estas zeólitas são dotadas de acidez de Brønsted, e pela grande força ácida, mostram-se importantes catalisadores ácidos. Assim, as zeólitas possuem duas características fundamentais para aplicação à catálise heterogênea:

- Alta área interna em comparação com a área externa, característica criada pela presença de canais em seu interior.
- Cátions de compensação que podem sofrer troca iônica com algum íon com atividade catalítica como íons metálicos e prótons.

Alguns processos de catálise heterogênea com zeólitas já são bastante conhecidos e de suma importância comercial como a desparafinação por

hidroisomerização (*HIDW*), hidrocraqueamento catalítico (ZHIJIAN *et al.*, 2009), craqueamento catalítico em leito fluidizado (*FCC*) (CORMA e MARTINEZ, 2005) (RIGUTTO *et al.*, 2007), craqueamento catalítico profundo (DCC) (MAXWELL; STORK, 2001) e o processo CYCLAR (conversão de gás liquefeito de petróleo a compostos aromáticos) (FARO JR. e RODRIGUES, 2008).

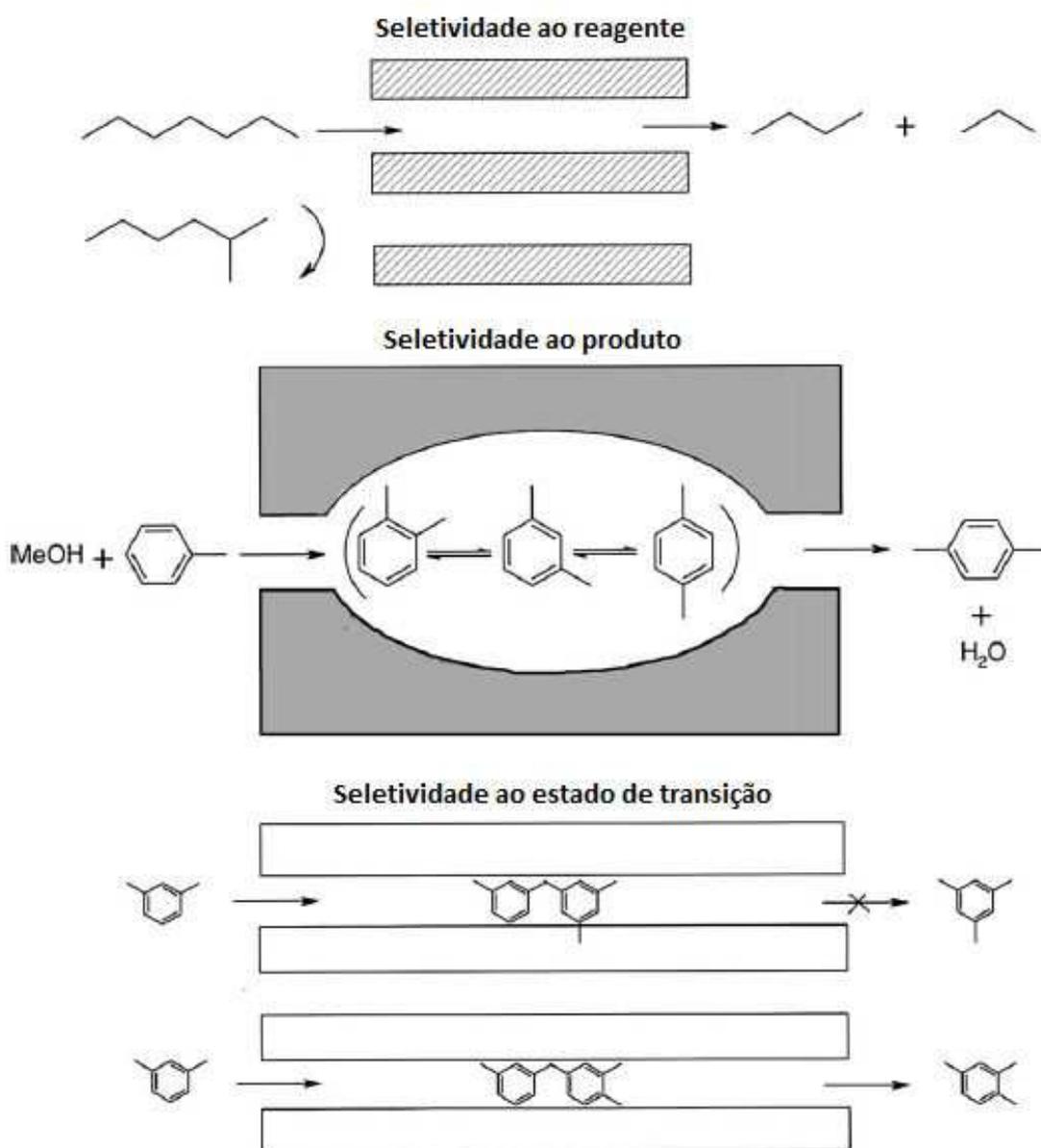


Figura 4 - Representação esquemática dos três tipos de seletividades. (STÖCKER, 2005)

As diferentes estruturas das zeólitas são importantes para a seletividade, tanto na geração de produtos como no consumo de reagentes. A seletividade ao reagente ocorre quando apenas algumas moléculas conseguem se difundir nos poros e alcançar os sítios catalíticos. Por outro lado, a seletividade aos produtos ocorre quando a reação dá origem a um produto volumoso o suficiente para impossibilitar sua saída dos poros do catalisador embora este seja de tamanho menor que a cavidade onde foi formado. Há também a seletividade por estado de transição, que se caracteriza pela impossibilidade de gerar um estado de transição mais volumoso que a região da zeólita onde se encontra o sítio ativo, neste caso, o produto nem chega a ser formado. (CSICSERY, 1984). Os três casos são ilustrados na Figura 4.

3.1.1 Estrutura das zeólitas

A formação da estrutura da zeólita se dá pela combinação de tetraedros de Si e Al (chamados átomos T) compartilhando átomos de oxigênio, como mostrado na Figura 5.

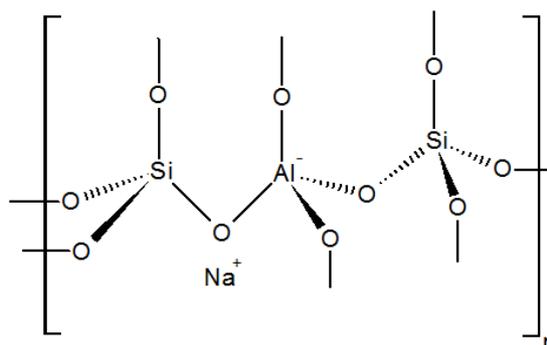


Figura 5 - Ilustração da estrutura da zeólita com dois tetraedros formados por átomo central de Si e um tetraedro formado por átomo central de Al, gerando uma carga local igual a -1 de forma que seja necessária a presença de um cátion de compensação.

Estes tetraedros AlO_4^- e SiO_4 são chamados de unidade básica de formação das zeólitas, compondo outra classe de unidades de formação chamadas unidades secundárias. É justamente a diferença de arranjos entre as unidades secundárias que diversificam as estruturas das zeólitas. Hoje em dia já são encontradas mais de 170 diferentes estruturas zeolíticas (BAERLOCHER; McCUSTER; OLSON, 2007), algumas delas ilustradas na Figura 6.

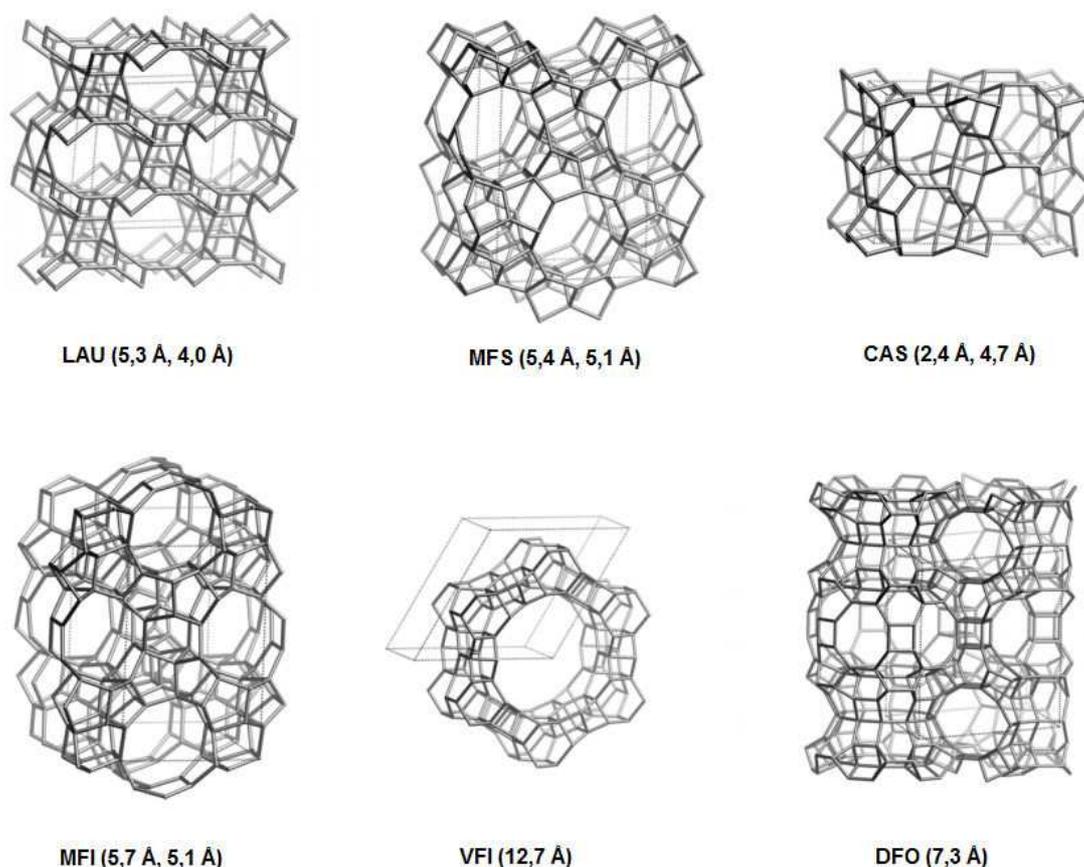
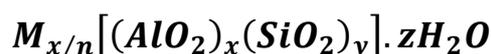


Figura 6 - Algumas estruturas zeolíticas e as dimensões de seus canais formados por 10 átomos de T. (Adaptada de BAERLOCHER; McCUSTER; OLSON, 2007)

A zeólita pode ser descrita com a seguinte fórmula geral:



Onde M é o cátion de compensação; n é a valência deste cátion; x é o número de tetraedros de Al; y é o número de tetraedros de Si e z é o número de moléculas de água de hidratação:

De acordo com a Regra de Löwestein (LÖWESTEIN, 1954), são proibidas ligações Al-O-Al em estruturas zeolíticas devido à repulsão coulombiana, não sendo possível portanto a observação de quantidades maiores de Al do que Si nestes materiais; A SAR (do inglês razão entre sílica e alumina) fica restrita a um valor mínimo igual a 2. Esta razão é importante para determinação da acidez na amostra em estudo, e a aplicabilidade do catalisador vai variar de acordo com a acidez de seu suporte.

A força ácida dos sítios de Brønsted na zeólita é diretamente proporcional à SAR, pois quanto maior for esta razão, mais distante estarão os átomos de Al e conseqüentemente menor ação do íon comum na protonação. (VAN SANTEN e KRAMER, 1995).

Hoje em dia, as zeólitas sintéticas são mais utilizadas que as naturais pela facilidade de obtenção de cristais mais puros, à uniformidade de composição química e de tamanhos de partículas, à possibilidade de obtenção de estruturas não encontradas na natureza, ao ajuste de propriedades específicas como SAR e também por fatores da logística de produção (não necessidade de transportar minérios a longas distâncias).

3.1.2 Zeólitas Y

As zeólitas Y possuem estrutura denominada faujasita pelo geólogo francês Barthélemy Faujas embora tenham sido descobertas pelo mineralogista francês Augustin Alexis Damour em 1842 (HTUN *et al.*, 2012). São encontradas basicamente em solos vulcânicos (mais precisamente resíduos basálticos), mas as de uso industrial são sintéticas.

Este tipo de zeólita é composto por unidades de prisma hexagonal (Figura 7-a) ligando unidades sodalita (Figura 7-b), resultando em um terceiro tipo de cavidade conhecido como “supercavidade” (Figura 7-c) (LOBO, 2003). As zeólitas Y são principalmente empregadas em processos de craqueamento catalítico, além de outros que necessitem de poros de dimensões suficientemente largas para acomodar hidrocarbonetos volumosos. Embora haja muitas pesquisas envolvendo busca de materiais alternativos para o processo de craqueamento catalítico, a zeólita Y ainda é a melhor escolha por gerar maiores conversões às frações de gasolina com alta octanagem e proporcionar maior estabilidade ao catalisador. (DEGNAN, JR. 2000).

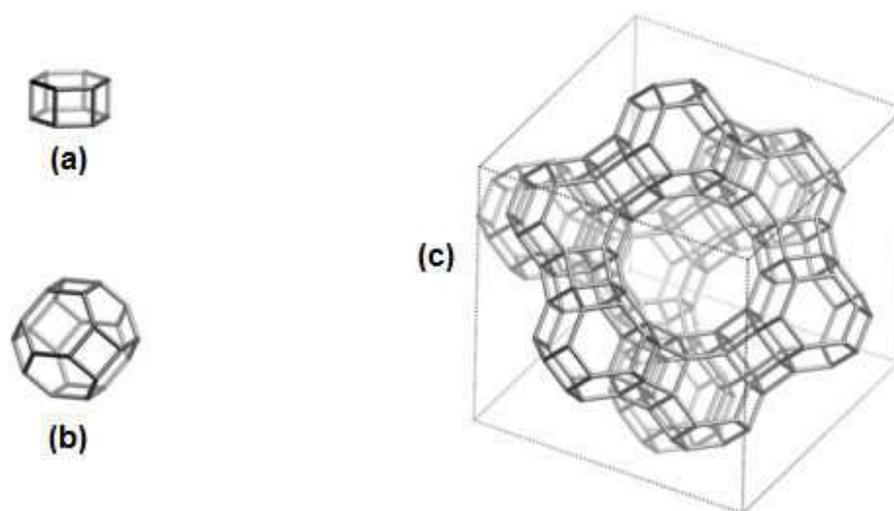


Figura 7 - Estrutura da zeólita Y sendo (a) unidade prisma hexagonal; (b) cavidade sodalita e (c) união de (a) e (b) formando o que é conhecido como supercavidade. (Adaptada de BAERLOCHER; McCUSTER; OLSON, 2007)

É importante que a estrutura zeolítica forneça mesoporos, embora sua célula unitária seja composta de microporos, de modo a permitir passagem do reagente que, por sua vez, encontrará os sítios catalíticos internos. Como a maior cavidade da célula unitária da zeólita Y (supercavidade) tem 12,5 Å de diâmetro com abertura de 7,4 Å, é necessário que a estrutura tenha defeitos já

que a abertura da cavidade excluiria reagentes volumosos como poliaromáticos. Alguns destes defeitos são provocados pela desaluminização da estrutura por lavagem ácida, embora muitas vezes o processo não tenha eficiência completa restando ainda alguma quantidade de alumínio extra rede.

Quando uma zeólita Y é altamente desaluminizada, seu SAR naturalmente aumenta e, com ele, a estabilidade da estrutura, formando a denominada USY (Ultra Stable Zeolite Y) ou zeólita Y ultra estável. A Figura 8 ilustra o método de desaluminização por lavagem ácida.

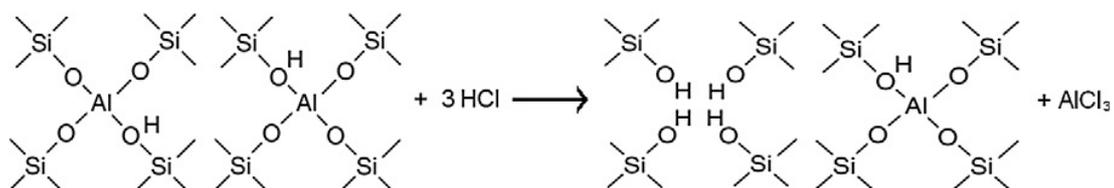


Figura 8 - Reação de desaluminização por tratamento ácido em zeólitas e formação dos chamados “ninhos de hidroxila”. (VALDÉS *et al.*, 2012)

3.1.3 Mordenita

A mordenita é uma zeólita que foi primeiramente descrita por Henry How em 1864. Recebe este nome em referência a Morden, condado de Kings na província da Nova Escócia (extremo leste do Canadá), local onde foi encontrada pela primeira vez.

A primeira síntese reprodutível da mordenita foi realizada por Barrer em 1948, constando da mistura inicial de aluminato de sódio e carbonato de sódio com ácido silícico agitando-se vigorosamente com pequena quantidade de hidróxido de sódio até a obtenção do gel que passava por secagem a 110 °C e posteriormente cristalização em autoclave a 300 °C. (PAVLOV *et al.*, 2012)

A estrutura da mordenita é mostrada na Figura 9.

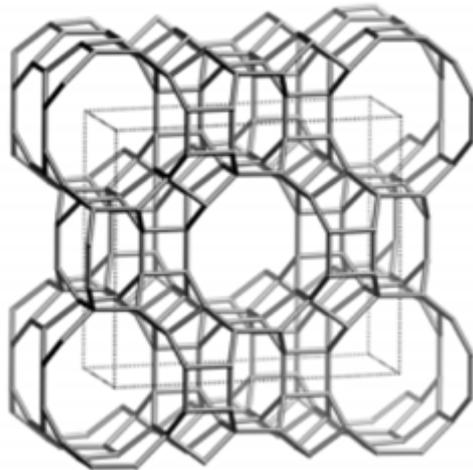


Figura 9 - Estrutura da mordenita e seus canais unidimensionais, visão do eixo (0 0 1), (Adaptada de BAERLOCHER; McCUSTER; OLSON, 2007)

Sua estrutura é formada por um sistema de canais unidimensionais, cilíndricos no sentido do eixo principal, com planos conectados por anéis de quatro membros, elipses de 12 membros e anéis de 8 membros altamente comprimidos formando cavidades de diâmetro máximo igual a 6,7 Å e aberturas de poro máxima igual a 6,45 Å, assim formando dois sítios característicos para conexão do cátion de compensação, sendo eles o anel principal de 12 membros (túnel unidimensional) e as unidades de construção vizinhas do anel de 4 membros conector dos planos estruturais. (OPREA *et al.*, 2006).

Além do canal principal, existe um secundário comum à localização dos cátions de compensação conhecido por *side-pocket*, este restringe a passagem de moléculas maiores devido sua dimensão ser consideravelmente menor (5,7 Å x 2,6 Å) do que a do canal principal.

A Figura 10 ilustra os sítios característicos de localização dos cátions de compensação.

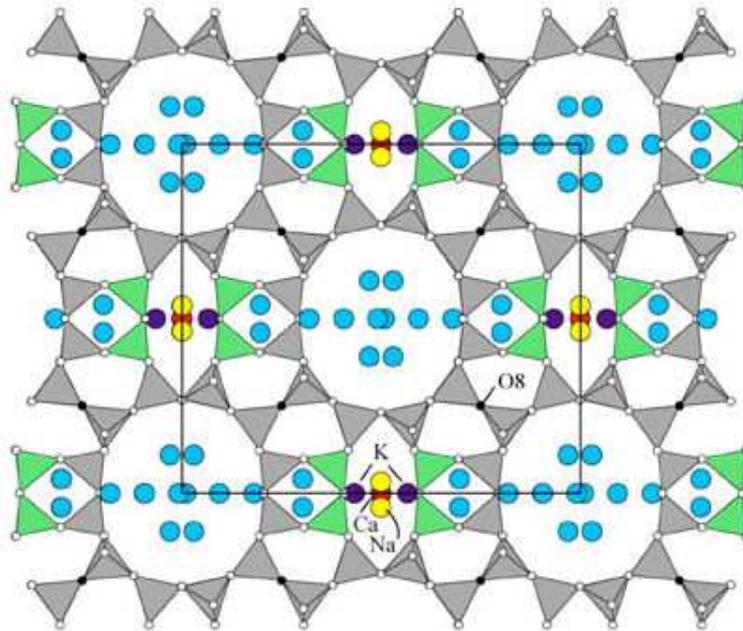


Figura 10 - Sítios característicos de localização dos cátions de compensação na mordenita (IZA - International Zeolite Association, 2013)

Por possuir poros muito pequenos e assim suscetíveis a rápida desativação, a mordenita geralmente passa por processo de desaluminização para aumentar sua estabilidade, o que aumenta ainda mais as forças dos sítios ácidos remanescentes melhorando também a atividade do catalisador em reações catalisadas pelos sítios ácidos de Brønsted (VISWANADHAM e KUMAR, 2006). Um exemplo é o processo de desparafinação utilizado pela British Petroleum no início da década de 70 (BENNETT *et al.*, 1975).

3.1.4 Zeólitas β

A zeólita beta foi primeiramente sintetizada pelo laboratório de pesquisa da Mobil. Sua estrutura é dotada de canais compostos por anéis de 12 membros interligados por anéis de 4, 5 e 6 membros. É uma zeólita que possui sítios de alta força ácida, sendo facilmente sintetizada na faixa de SAR de 30 a 50. (HIGGINS *et al.*, 1988)

Pelo fato de poder ser obtida em ampla faixa de SAR, a zeólita beta oferece versatilidade quanto à aplicação em alguns processos importantes da indústria petroquímica como: Craqueamento, isomerização, alquilação e como adsorvente no processo de separação de aromáticos. (SU e NORBERG, 1997)

As zeólitas β formam uma família de estrutura não definida, o polimorfo mais representativo (Figura 11-A) é normalmente escolhido como estrutura típica. Há também outros dois polimorfos bem conhecidos apresentados nas Figuras 11-B e 11-C.

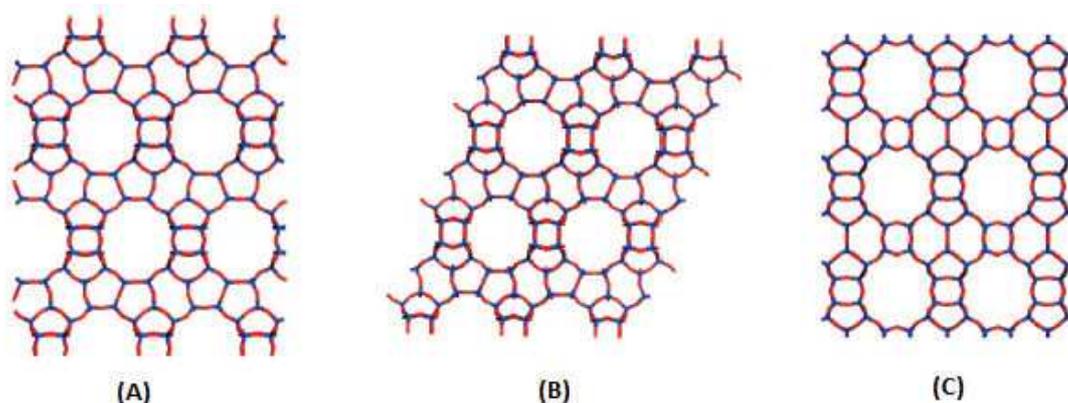


Figura 11 - Polimorfos (A), (B) e (C) da Zeólita β . (Adaptado de CORMA *et al.*, 2008)

Esta zeólita apresenta canais lineares e também canais tortuosos, sendo os lineares, vistos pelo eixo $(1\ 0\ 0)$, de maiores diâmetros ($6,6\ \text{Å} \times 6,7\ \text{Å}$) e os tortuosos, vistos pelo eixo $(0\ 0\ 1)$, de menores diâmetros ($5,6\ \text{Å} \times 5,6\ \text{Å}$) ilustrados na Figura 12.

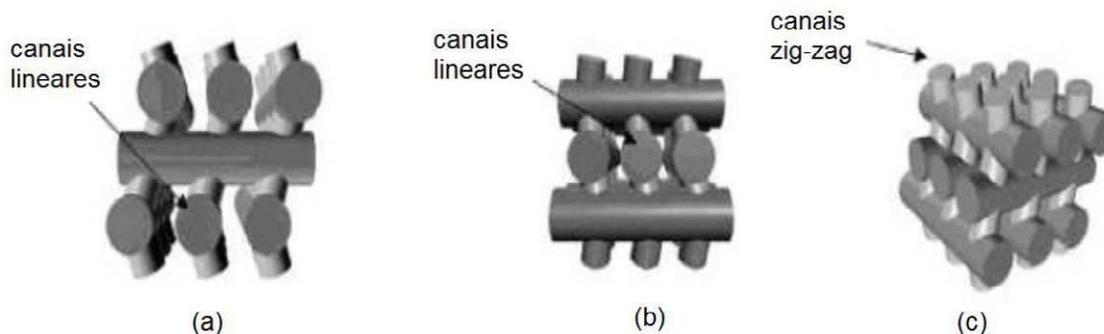


Figura 12 - Zeólita Beta sob os planos a (010), b (100), c (001) (MELO, 2010)

Sagarzazu e González (2013) observaram que quanto maior a concentração de agente direcionador de estrutura usado na síntese (hidróxido de tetraetilamônio), menor será a proporção entre os polimorfos (A) e (B) no produto resultante. Observaram também que, embora a rede no polimorfo (A) apresente maior tortuosidade ao longo do eixo (0 0 1), tal característica não influencia a acessibilidade ao volume interno da zeólita inclusive sendo justificativa à observação de maior área interna neste material.

3.2 Catálise ácida

Na indústria química, alguns processos ainda são desenvolvidos mediante catálise ácida líquida (homogênea) embora cada vez mais se tenha voltado esforços ao desenvolvimento de catalisadores ácidos sólidos. Entender as propriedades ácidas dos catalisadores é importante tanto para a melhoria como para o desenvolvimento de novos catalisadores desta natureza. (ZHENG *et al*, 2013). Os catalisadores ácidos possuem tanto sítios protônicos (ácidos de Brønsted) como sítios eletrofilicos (ácidos de Lewis), ambos podem ser promotores da catálise ácida e além disto atuarem sinergicamente, isto é, os sítos ácidos de Lewis aumentam a acidez dos sítios ácidos de Brønsted, inclusive em estruturas desaluminizadas. (BATAMACK *et al.*, 1994) (YU *et al.*, 2012)

Uma função útil para mensurar a tendência de uma solução doar próton a uma espécie neutra é a Função Acidez de Hammett (H_0), considerada uma extensão a escala de pH (potencial hidrogeniônico) tendo sido também aplicada à capacidade de protonação de uma superfície sólida definida pela Equação 1:

Equação 1 - Função acidez de Hammett (H_0).

$$H_0 = -\log \left(a_{H^+} \frac{f_B}{f_{HB^+}} \right)$$

Onde a_{H^+} é a atividade do próton na superfície sólida e f_B e f_{HB^+} são os coeficientes de atividades das formas básicas e ácidas dos indicadores de Hammett, respectivamente. Os indicadores de Hammett são geralmente moléculas orgânicas de considerável volume que ao mesmo tempo devem possuir capacidade de se difundir pelos poros até encontrarem os sítios ácidos na superfície interna. No caso de zeólitas, existe impedimento estérico, e, em zeólitas Y a molécula mais volumosa que se tem usado é a antraquinona ($pK_a = -8.1$). Esta molécula não consegue se difundir em cavidades sodalita e prisma hexagonal, onde acredita-se estar os sítios mais ácidos da zeólita Y. (ANDERSON e KLINOWSKI, 1986)

Existem sólidos com valores de acidez de Hammett - 12 ou menor, chamados superácidos (compara-se ao H_2SO_4 puro, que tem o valor do mesmo parâmetro em -12) e de grande interesse nas reações de superfície. Estes compostos são gerados mediante interação de um ácido de Brønsted com um ácido de Lewis, a estabilidade desta interação forma um composto com alto poder de protonação (SOMORJAI, 1994) classificando-os mais fortes quando comparados aos ácidos usuais.

Frente aos superácidos, hidrocarbonetos são bases protonáveis formando íons carbônio (carbocátions não clássicos que possuem dois elétrons

e três centros de ligação) que posteriormente se dissociam em gás hidrogênio e no íon carbênio correspondente (carbocátion clássico / íon carbênio) (BORONAT e CORMA, 2008). Este mecanismo, ilustrado na Figura 13, é aceito como o mecanismo monomolecular de craqueamento catalítico enquanto o mecanismo bimolecular caracteriza-se pela assimilação de hidreto pelo íon carbênio adsorvido. (LERCHER *et al*, 1994)

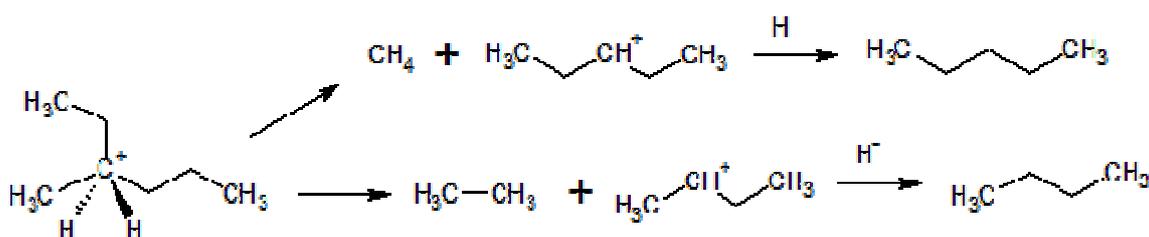


Figura 13 - Craqueamento do 3-metilpentano via íon carbênio. (Adaptado de COLLINS e O'MALLEY, 1998).

Por fazerem parte deste grupo de superácidos e resistirem a condições drásticas de temperatura e regeneração catalítica, as zeólitas são largamente aplicadas em processos de refino de petróleo, químicos, petroquímicos e de química fina (CORMA, 1997). Quando parcialmente substituídos os sítios ácidos por cátions, as zeólitas passam a possuir nova aplicação que é a catálise bifuncional (ácida + metálica), de interesse em processos de reações em série, no caso hidrogenação seguida de abertura de anel, hidroisomerização e hidrocrackeamento, embora a acidez deva ser moderada com finalidade de controlar o balanço entre abertura de anel naftênico e craqueamento (exceto no caso do hidrocrackeamento), sendo o último naturalmente minimizado para evitar transformar o óleo diesel em frações mais leves.

3.3 Hidrotratamento.

Para se enquadrar nas especificações da ANP e ter o padrão de qualidade garantido para distribuição, a fração do diesel de destilação passa por tratamento para remoção de compostos nocivos ao ambiente e ao motor onde o combustível será aplicado. Compostos organossulfurados, durante a combustão, são convertidos a SO_x , gases causadores de corrosão e promotores de chuva ácida.

O hidrotratamento é um tipo de processo catalítico heterogêneo na presença de hidrogênio onde compostos sulfurados são convertidos a hidrocarbonetos e H_2S , e compostos nitrogenados são convertidos a hidrocarbonetos e NH_3 gerando subprodutos de valor agregado na planta, estes são chamados de hidrodessulfurização (HDS) e hidrodesnitrogenação (HDN) respectivamente. O processo de hidrodesaromatização (chamado HDA), embora não gere subprodutos de valor agregado, também é de suma importância para o tratamento do óleo diesel visto que os compostos poliaromáticos contribuem para o aumento da massa específica do óleo e possuem propriedades reológicas não adequadas (baixa fluidez), (RABL *et al.*, 2011) dificultando a combustão do óleo diesel e aumentando o teor de material particulado e dióxido de carbono no gás de exaustão.

Pode-se empregar este tipo de tratamento a diversas frações da destilação do petróleo tais como nafta, querosene, diesel, gasóleo, lubrificantes, parafinas, resíduos de vácuo, etc. Algumas destas frações podem conter compostos fenólicos, cetonas ou aldeídos, necessitando passar por processo de hidrodesoxigenação (HDO). O processo de HDO é muito comum no refino de biocombustíveis por estes conterem teores de até 50% de oxigenados, o que resulta em más propriedades como instabilidade térmica e química, imiscibilidade em combustíveis fósseis e tendência a polimerização. (WANG *et al.*, 2011)

Há alguns anos o processo de HDT (hidrotratamento) vem ganhando mais espaço nas refinarias tendo em vista que novas tecnologias de produção

de hidrogênio nas plantas viabilizam tais processos economicamente, tendo-se hidrogênio produzido nas unidades de reformação catalítica ou por intermédio de unidades de geração próprias.

Os catalisadores empregados no hidrotratamento devem ter características hidrogenantes e, principalmente, não serem facilmente envenenados por compostos de enxofre (tiotolerância) e nitrogênio.

3.4 Hidrodesaromatização

O grande problema no processo de HDA é que a corrente de produtos vai estar sempre limitada a compostos alicíclicos. Compostos alicíclicos possuem número de cetano não tão elevado quanto um hidrocarboneto de cadeia aberta com a mesma quantidade de carbonos, sendo então necessária reação de abertura de anel para estender a possibilidade de aumento do número de cetano da carga.

Onyestyák *et al.* (2002) conseguiram considerável conversão, abertura de anel com isomerização, utilizando cicloexano a pressão relativamente baixa (13 bar) e baixa velocidade espacial WHSV (2 h^{-1}), alta temperatura ($400 \text{ }^\circ\text{C}$) nos mesmos catalisadores que este projeto utilizou (H-USY, H-mordenita e H- β) além da H-ZSM-5 exceto pelo fato de se basear em teor metálico igual a 0,5 % de Pt. Os autores chegaram a conclusões como a necessidade de condução do processo em altas pressões de hidrogênio, evitando desidrogenação, e a duas possíveis rotas para produção dos compostos lineares, considerando a formação de íons carbênio como intermediários de abertura de anel:

- (1) Hidrogenação de hexil-carbênios resultando em hexanos.
- (2) Hidrogenação de carbênios constituídos por três, quatro, cinco ou mais de seis carbonos formados pela dimerização dos hexil-carbênios previamente formados, seguida de craqueamento destes

resultando em hidrocarbonetos de até cinco carbonos (exceto etano e metano por terem precursores carbênios energeticamente desfavoráveis) e pequena quantidade de cadeias maiores do que seis carbonos.

Obteve-se a mais alta seletividade a hexanos na ZSM-5 (93 % com conversão de 45 % da carga), mas também foi possível encontrar consideráveis valores tanto em catalisadores com USY e mordenita (33 % e 42 % respectivamente), embora estas últimas tenham dado origem a altos teores de produtos de craqueamento como pentanos e butanos.

Murzin *et al.* (2009) compararam seus resultados de abertura de anel da decalina (produto de hidrogenação completa da tetralina) em dois processos, um deles com 2% m/m de Ru e outro 2% m/m de Pt ambos suportados em MCM-41. Informa-se que neste processo foi obtida seletividade a abertura de anel de 6,5%, 2,5% a craqueamento, 71% a isomerização de decalina e 20% a compostos mais pesados para 70% de conversão. Importante ressaltar que a reação foi conduzida a 643 K e 60 bar de hidrogênio.

A reação de abertura de anel da cis-decalina também foi investigada por Rabl *et al.* (2011) a pressão de 52 bar e temperatura variando de 513 K a 653 K. Utilizou-se vazão e velocidade espacial de hidrogênio de $130 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ e $0,4 \text{ h}^{-1}$ respectivamente em catalisadores bimetálicos de Pt ou Ir com Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+ alternadamente. Pôde-se observar que a reação mais rápida do processo foi a isomerização de cis-decalina a trans-decalina. A reação com Ir/Na-Y a temperatura de 573 K mostrou o resultado mais expressivo com conversão de 86% de decalina e seletividades de 36% a decanos de cadeia aberta (MM = 142 g/mol), 26% a produtos de abertura de apenas um anel (MM = 140 g/mol), 8% a nonanos de cadeia aberta (MM = 128 g/mol) e 29% a hidrocarbonetos menores que C_9 . Tal resultado foi atribuído ao melhor balanço entre concentração e força dos sítios ácidos de Brønsted e da atividade de hidrogenólise do Ir neste catalisador. O catalisador contendo Pt que obteve melhor resultado foi Pt/Na-Y à temperatura de 634 K com conversão de 96% de decalina e seletividades de 41% a decanos de cadeia aberta, 15% a produtos de abertura de um anel, 4% de nonanos de cadeia aberta e 34% de

produtos menores que C₉. Porém, no caso dos catalisadores de Pt, a composição dos decanos de cadeia aberta teve teor muito menor de decanos com várias ramificações.

A expressiva concentração de sítios ácidos de Brønsted no suporte é importante para a formação de produtos de abertura de anel, isomerização e craqueamento (ARRIBAS e MARTÍNEZ, 2002), porém a alta concentração destes sítios aliada à estrutura de poros pode contribuir para a desativação por deposição de coque (KUBIČKA *et al.*, 2004) (NYLÉN *et al.*, 2006). Por outro lado, alguns metais nobres também podem atuar em reações de abertura de anel dependendo do seu poder hidrogenolizante, embora careçam de atividade para abertura de anéis de seis carbonos (DU *et al.*, 2005).

A formação do coque ocorre por catálise bifuncional em compostos aromáticos, gerando produtos de baixa volatilidade que ficam aprisionados nos canais da zeólita. Catalisadores de mordenita tendem a sofrer desativação por coque (KUBIČKA *et al.*, 2004), sendo os sítios metálicos em muitos casos bloqueados quase instantaneamente e oferecendo maiores resistências a regeneração quanto mais alta for a razão Si/Al (LENOI *et al.*, 2004). Tal efeito ocorre de maneira lenta e reversível em catalisadores de zeólita Y devido a estrutura de poros tridimensional (FOUCHE *et al.*, 1990) (WULFERS *et al.*, 2012). Reações na fase vapor também favorecem a formação de coque pela maior presença de olefinas precursoras destas reações e/ou condensação de polialquilaromáticos, além do sistema em fase líquida poder dispersar melhor os possíveis pontos quentes no leito catalítico (FERINO *et al.*, 2003).

Kubička *et al.* (2004) investigaram a atividade das zeólitas Y, mordenita e β nas reações de abertura de anel da decalina a 20 bar variando a temperatura de 498 K a 573 K. Foi observada a presença de vários intermediários (em sua maioria biciclo-nonanos e biciclo-octanos). Chegou-se a conclusão que é importante a formação de produtos de isomerização antes da formação de produtos de abertura de anel.

Govindhakannan *et al.* (2012) analisaram a reação de abertura de anel da decalina de acordo com o equilíbrio termodinâmico variando de 298 a 800

K. Chegaram a conclusões importantes como o favorecimento da formação de produtos de abertura de anel a temperaturas não muito altas (até 500 K) e o aumento de rendimento de abertura de anel a medida que se aumenta a razão H_2 /hidrocarbonetos até 4, além deste valor não se vê avanço significativo.

Santi et al. (2013), usando catalisadores de Ir suportado em zeólita β , concluíram que a seletividade aos produtos de abertura de anel naftênico aumentam com a temperatura até chegar a um máximo, a partir do qual estes passam a ser consumidos em reações de craqueamento (D'IPPOLITO *et al.*, 2013), além da importância da isomerização de anéis naftênicos para gerar produtos de abertura de anel.

Uma abordagem mais específica na melhoria do número de cetano diz respeito às aberturas de anel endocíclicas. Os produtos gerados por clivagem C-C endocíclica são os que mais contribuem para melhoria do número de cetano por serem compostos lineares, (DU *et al.*, 2013) embora as reações endocíclicas sejam entropicamente desfavorecidas (GOVINDHAKANNAN *et al.*, 2012)

O uso de catalisadores com alto teor metálico e baixa razão concentração/força dos sítios ácidos constitui um bom sistema para abertura de anel seletiva (CALEMMA *et al.*, 2013). Neste caso, a acidez é forte o suficiente para isomerizar o anel de seis membros a metilciclopentanos, mas não o suficiente para a desalquilação destes produtos.

4. Parte Experimental

4.1 Reagentes

A Tabela 3 mostra a relação de reagentes utilizados no trabalho.

Tabela 3 - Relação de reagentes e as respectivas fórmulas químicas, purezas e procedências.

Substância		Pureza/Concentração	Procedência
Nome	Fórmula/código		
Nitrato de tetramino platina (II)	$\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$	PA (99,995 %)	Sigma Aldrich/Alfa Aesar
Nitrato de paládio hidratado (II)	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	PA (99,995 %)	Sigma Aldrich
Tetralina	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}$	99 %	Sigma Aldrich
Indano	C_9H_{10}	95 %	Alfa Aesar
n-Hexadecano	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	99 %	Sigma Aldrich
n-Heptano	C_7H_{16}	99,5 %	Vetec
Decalina ^[1]	$\text{C}_{10}\text{H}_{18}$	99 %	Riedel-De Haën
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	P.A.	Grupo Química
Hidrogênio	H_2	Alta Pureza	Linde
Nitrogênio	N_2	Alta Pureza	Linde

Hélio	He	Ultra Pureza	Linde
Mistura hidrogênio/argônio	H ₂ /Ar	10% mol/mol H ₂	Linde
Amônia	NH ₃	Alta Pureza	Linde
Argônio	Ar	Ultra Pureza	Linde
Mistura oxigênio/nitrogênio	O ₂ /N ₂	0,5% mol/mol O ₂	Linde
Zeólita β	CP814C		Zeolyst
Zeólita Y	CBV720		Zeolyst
Zeólita Mordenita	CBV21A		Zeolyst

^[1] Mistura de isômeros, razão cis-decalina/trans-decalina = 0,77.

4.2 Tratamento dos suportes

A zeólita Y foi o único suporte recebido já na forma ácida. Os outros dois suportes (zeólitas Mordenita e β) (Tabela 4) foram recebidos em suas formas amoniacais, sendo portanto necessário tratamento para transformação à forma ácida. A transformação das zeólitas de sua forma amoniacal para ácida foi feita por calcinação com fluxo de ar seco em 70 mL g⁻¹ min⁻¹ utilizando a seguinte programação de temperatura. (Tabela 5)

Tabela 4 - Propriedades dos suportes.

Código	Estrutura	Forma	SAR	% m/m Na₂O	Área específica (m² g⁻¹)^[1]
CBV720	USY	H ⁺	30	0,03	780
CP814C	β	NH ₄ ⁺	38	0,05	710
CBV21A	Mordenita	NH ₄ ⁺	20	0,08	500

^[1] Valores informados pelo fabricante.

Tabela 5 - Programação de aquecimento da calcinação dos suportes.

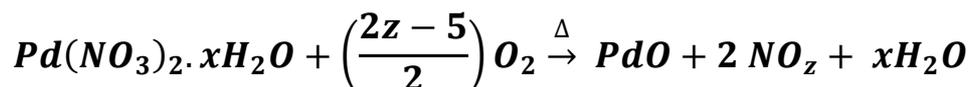
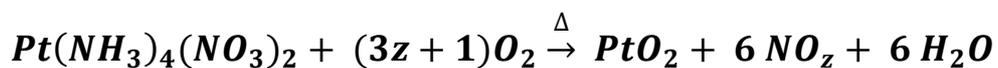
T_{inicial}(K)	T_{final}(K)	Taxa de aquecimento (K min⁻¹)	Tempo (min)
298	393	2	43
393	393	-	30
393	673	2	140
673	673 ^[1]	-	240

^[1] Trabalhos anteriores do grupo provam que a temperatura de 673 K é suficiente para remoção dos íons amônio no fluxo de ar utilizado.

4.2.1 Análise termogravimétrica dos sais precursores

Para estimar o teor de Pt e Pd nos sais precursores, empregou-se a técnica de análise termogravimétrica (TGA – *Thermogravimetric Analysis*) em analisador TGA/DSC TA Instruments SDT Q600 em atmosfera oxidante (ar), utilizando amostras com pouco mais que 10 mg, vazão de 30 mL min⁻¹ partindo de temperatura ambiente até a temperatura de 973 K para o sal de Pt e 773 K para o sal de Pd (evitando possível reação de redução de decomposição do

PdO a Pd⁰ com formação de liga e consequente contaminação do cadinho de Pt), ambos com taxa de aquecimento igual a 5 K min⁻¹ considerando as seguintes reações para cálculos estequiométricos:



A mesma técnica foi utilizada para determinar a razão de massa seca das zeólitas pela massa úmida (em equilíbrio com a umidade do ambiente), tendo como diferença a atmosfera adotada, que neste último caso foi nitrogênio à vazão de 30 mL min⁻¹ em amostras de aproximadamente 10 mg.

4.2.2 Preparo dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados utilizando a técnica de troca iônica visando suportar $7 \cdot 10^{19}$ átomos por grama de catalisador, equivalente a 1,5 % p/p para o catalisador PtY, que foi utilizado como base de cálculo. Tendo como suportes a USY (SAR = 30), zeólita β (SAR = 38) e a mordenita (SAR = 20), os catalisadores preparados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 - Relação de catalisadores preparados, seus suportes e razão molar nominal Pd/Pt.

Catalisador	Suporte	Razão molar Pd/Pt
PtY	Zeólita Y	0
PdPtY	Zeólita Y	3
PtMOR	Mordenita	0
PdPtMOR	Mordenita	3
Ptβ	Zeólita β	0

Feitos os cálculos, um sistema de batelada simples foi utilizado para as reações de troca iônica com as massas dos suportes em suspensão nas soluções dos sais correspondentes respeitando a proporção de 20 mL de solução para cada grama de zeólita seca. Tal operação teve duração de 24 horas, seguida por filtração em sistema com papel suportado em funil de Büchner e bomba de vácuo e finalmente por secagem durante 8 horas a temperatura de 393 K.

4.2.3 Calcinação dos catalisadores

A calcinação dos catalisadores foi realizada em reator tubular de vidro à pressão ambiente e vazão de 100 mL min⁻¹ g⁻¹ na seguinte programação de temperatura (Tabela 7):

Tabela 7 - Programação de temperatura para calcinação dos catalisadores.

$T_{\text{inicial}}(\text{K})$	$T_{\text{final}}(\text{K})$	Taxa de aquecimento (K min^{-1})	Tempo (min)
298	393	1	95
393	393	0	30
393	573	1	180
573	573	0	240

4.2.4 Redução e passivação dos catalisadores

A finalidade da passivação é proteger os sítios metálicos mediante formação de fina camada de óxido, que impede a difusão de oxigênio e oxidação das camadas internas das partículas metálicas. Posteriormente, ao ser introduzido no sistema reacional, tais catalisadores são novamente reduzidos (Seção 4.2.5).

A passivação dos catalisadores foi realizada com fluxo de 0,5% mol/mol de O_2 em N_2 logo após sua redução em bateladas de 1 g e conduzida em reator tubular de vidro seguindo a programação na Tabela 8.

Tabela 8 - Programação de temperatura e vazão de gases para redução dos catalisadores ($\Delta t \equiv$ intervalo de tempo, $q \equiv$ taxa de aquecimento e $F \equiv$ Vazão de gás).

$T_{\text{inicial}}(\text{K})$	$T_{\text{final}}(\text{K})$	Δt (h)	Gás	$F(\text{cm}^3 \text{min}^{-1} \text{g}^{-1})$	$q(\text{K min}^{-1})$
298	423	1	H ₂	100	2
423	423	0,5	H ₂	100	-
423	673	2	H ₂	100	2
673	673	2	H ₂	100	-
673 ^[1]	298	4	N ₂	30	-
298 ^[2]	298	15	O ₂ /N ₂	50	-

^[1] Etapa de purga e resfriamento, ^[2] Etapa de passivação

4.3 Caracterização dos suportes e catalisadores

Para caracterizar os catalisadores foram utilizadas técnicas comuns aplicadas à catálise heterogênea:

- Análise textural por fisissorção de nitrogênio
- Análise química por ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma – Atomic Emission Spectroscopy*)
- Determinação de área metálica e dispersão por quimissorção de hidrogênio
- Análise estrutural por Difração de Raios-X (*XRD*)
- Redução à temperatura programada (*TPR*)

- Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de Piridina Adsorvida

4.3.1 Caracterização textural por fisissorção de N₂.

A fisissorção de N₂ é uma técnica usada na avaliação textural dos catalisadores e suportes catalíticos, determinando parâmetros como: volume de poros, distribuição de tamanho de poros e área específica do sólido. Estes parâmetros costumam ser determinados via isotermas de equilíbrio de fisissorção de um vapor relacionando a quantidade adsorvida com sua pressão no sistema ou concentração na fase gasosa. (FIGUEIREDO e RAMÔA RIBEIRO, 2007).

A área específica e o volume de poros dos catalisadores foram determinados através da adsorção de nitrogênio em sua temperatura de ebulição (77K). As isotermas de adsorção foram obtidas em aparelhagem volumétrica ASAP 2010 (*Accelerated Surface Area and Porosimetry* 2010) da marca Micromeritics. A massa de amostra utilizada para cada um dos experimentos foi de, aproximadamente, 300 mg. O pré-tratamento da amostra foi realizado a temperatura de 573 K com degasagem contínua até o sistema atingir vácuo de 2 µmHg, tendo como condição de estabilidade variação de pressão máxima de 2 µmHg min⁻¹.

As áreas específicas foram calculadas utilizando o método BET (BRUNAUER, EMMETT e TELLER, 1938) somente para fins de comparação entre os suportes e os catalisadores prontos. A restrição consiste na consideração de empilhamento infinito de camadas, o que não ocorre em materiais microporosos ($d_p < 20 \text{ \AA}$). O volume e a área de microporos foram determinados pelo método *t-plot* (LIPPENS e DE BÔER; 1965). O volume total de poros foi definido como volume adsorvido a P/P_0 igual a 0,97 e, subtraído do volume de microporos, pôde-se determinar o volume de meso e macroporos conjuntamente.

4.3.2 Determinação de área e dispersão metálica

As reações de hidrogenação envolvem adsorção de moléculas de hidrogênio e hidrocarboneto nos sítios metálicos dispersos pelo suporte zeolítico. Portanto, é importante não só fazer análise da área específica por fisissorção, mas também área metálica por quimissorção.

Sendo assim, o objetivo da análise de quimissorção de H₂ foi calcular a dispersão metálica dos catalisadores preparados. Estas análises foram feitas pelo método volumétrico, no equipamento ASAP 2010 C. As medidas foram realizadas em um tubo em U de quartzo, utilizando lã de quartzo para prevenir o arraste do material durante a análise. (Tabela 9)

Tabela 9 - Programação de etapas da análise de quimissorção de hidrogênio

Operação	Atmosfera	Temperatura(K)	Q(K min ⁻¹)	Δt(min)
Evacuação	He	373	5	5
Teste de vazamento	-	373	10	-
Fluxo de gás	H ₂	373	10	5
Fluxo de gás	H ₂	Temp de redução	2	120
Evacuação	-	Temp de redução	10	30
Evacuação	-	308	10	5
Teste de vazamento	-	308	10	-
Análise	H ₂	308	10	-

Neste método, introduz-se gás hidrogênio em quantidade conhecida à temperatura constante no tubo de amostra, determinando a quantidade adsorvida pela redução da pressão já que volume e temperatura permanecem constantes.

O equipamento levanta duas isotermas com valores de volume adsorvido em função da pressão de equilíbrio no sistema. Somente a primeira isoterma foi utilizada ao considerar que a adsorção irreversível ocorre somente a pressões de equilíbrio suficientemente baixas. A quantidade de hidrogênio adsorvida é estimada por extrapolação linear de cinco pontos anteriores a pressão de 1 mmHg, computando o valor de intersecção da reta de ajuste com o eixo das ordenadas.

Considerando-se o caso mais comum onde cada átomo de hidrogênio adsorve irreversivelmente em um átomo de metal na superfície ($H_{\text{irrev.}}/M_S$), foi possível calcular a dispersão dos catalisadores, segundo a Equação 2, a seguir:

$$\text{Dispersão} = \frac{\text{Número total de átomos metálicos na superfície}}{\text{Número total de átomos metálicos no catalisador}} \times 100\%$$

Equação 2 – Equação empregada nos cálculos de dispersão metálica

A partir dos resultados de quimissorção, mais precisamente a partir da dispersão, foi possível ainda efetuar cálculos dos diâmetros das partículas metálicas (D_p) dos catalisadores. Para obter esse valor, considera-se que as partículas apresentam forma esférica, empregando-se a Equação 5 (FIGUEIREDO e RAMÔA RIBEIRO, 2007).

$$D_p = \frac{6 * \sigma * MM}{D * \rho * N_A}$$

Equação 3 - Equação empregada nos cálculos dos diâmetros médios das partículas metálicas

Onde: $\sigma \equiv$ número de átomos de metal por unidade de área na superfície, onde Pd = $1,27 \times 10^{19}$ átomos m^{-2} e Pt = $1,12 \times 10^{19}$ átomos m^{-2} (FIGUEIREDO e RAMÔA RIBEIRO, 2007);

MM \equiv massa molar do metal (Pd = 106,42 g mol^{-1} ; Pt = 195,08 g mol^{-1});

D \equiv dispersão calculada por quimissorção de hidrogênio;

$\rho \equiv$ massa específica do metal, onde $\rho_{Pd} = 1,20 \times 10^7$ g m^{-3} e $\rho_{Pt} = 2,11 \times 10^7$ g m^{-3} ;

$N_A =$ número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ átomos mol^{-1}).

É importante ressaltar que tais valores não passam de estimativas visto que propriedades relevantes das partículas metálicas foram tomadas como sendo as médias ponderadas das propriedades dos metais puros além de admitir que as partículas sejam esféricas (descartando possíveis defeitos na superfície). Contribuem para o desvio da realidade também o possível enriquecimento superficial em um dos componentes e a dependência das densidades atômicas superficiais com o plano de superfície admitido.

4.3.3 Redução a Temperatura Programada (TPR)

A redução a temperatura programada foi a técnica usada para estudar o processo de redução e a reducibilidade das espécies metálicas presentes nos catalisadores. Para isto, foi utilizada uma aparelhagem de caracterização dinâmica marca Zeton-Altamira, modelo AMI-90, dotada de detetor de

condutividade térmica (TCD). Para a etapa de análise foram utilizados os seguintes parâmetros:

- Corrente do TCD (Detetor de condutividade térmica) igual a 80 mA.
- Ganho igual a 20.
- Frequência de coleta de dados igual a $0,2 \text{ s}^{-1}$.

As medidas foram realizadas em um tubo em U de quartzo, utilizando lã de quartzo para evitar o arraste do material durante a análise. A análise completa é realizada em três etapas, na seguinte ordem: Tratamento (Tabela 10), análise (Tabela 11) e calibração por pulsos.

Tabela 10 - Programação da etapa de tratamento de amostra para análise de TPR

$T_{\text{inicial}}(\text{K})$	$T_{\text{final}}(\text{K})$	$\Delta t(\text{min})$	Gas	$F(\text{mL min}^{-1})$	$Q(\text{K min}^{-1})$
308	308	10	Ar	30	-
308	573	53	Ar	30	5
573	573	30	Ar	30	-
573	573	2	Ar	30	-

Tabela 11 - Programação da etapa de análise de TPR

$T_{\text{inicial}}(\text{K})$	$T_{\text{final}}(\text{K})$	$\Delta t(\text{min})$	Gas	$F(\text{mL min}^{-1})$	$Q(\text{K min}^{-1})$
308	308	10	H ₂ /Ar	-	-
308	973	67	H ₂ /Ar	30	10
973	973	30	H ₂ /Ar	30	-
973	973	5	Ar	30	-

A terceira e última etapa do processo foi a calibração por pulsos, usada para quantificar os consumos de hidrogênio durante a análise de TPR mediante a injeção de pulsos com volume e concentração conhecida de hidrogênio. Foram realizados cinco pulsos de argônio em 10% H₂/Ar e o valor usado para cálculo é a média aritmética dos cinco pulsos de calibração.

4.3.4 Caracterização estrutural por Difração de Raios-X (DRX)

As análises de DRX foram realizadas com a finalidade de identificar a estrutura cristalina dos materiais, de modo que fosse possível avaliar se os procedimentos de preparação e tratamento estariam afetando a estrutura da zeólita, além de permitir detecção de fases metálicas, indicando a presença de grandes partículas de metal.

Os difratogramas foram obtidos no laboratório multiusuário de Raios-X do Instituto de Química (IQ) da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Foi utilizado um difratômetro de pó de marca Rigaku, com a radiação Cu-K_α ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), operado a 40 kV e 20 mA. O passo angular foi de 0,05° na faixa de 5 a 80° (ângulo 2 θ).

4.3.5 Espectrometria no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Neste trabalho a técnica de análise por Espectrometria no Infravermelho por Transformada de Fourier foi utilizada com adsorção de piridina como sonda para sítios ácidos.

O equipamento utilizado foi um espectrofotômetro FTIR modelo Spectrum One (Marca: PERKIN-ELMER), equipado com interferômetro "Dynascan" e detetor com temperatura estabilizada tipo DTGS. Foram feitas 32 leituras por amostra e 10 leituras para "background" com resolução espectral de 4 cm^{-1} .

4.3.5.1 FTIR de Piridina Adsorvida

Os suportes devidamente tratados, assim como os catalisadores prontos foram analisados sob forma de pastilhas auto-suportadas com massa de aproximadamente 20 mg e área de $1,3\text{ cm}^2$.

Nesta técnica utilizou-se uma célula equipada com janelas de CaF_2 ilustrada na Figura 13. Além das medidas dos espectros propriamente ditas, aí foram efetuados tratamentos de secagem sob vácuo bem como adsorção e dessorção de piridina. O pré-tratamento das amostras foi realizado por secagem das pastilhas a 673 K com evacuação contínua seguida pela análise do espectro para uso como linha-base.

A degasagem da piridina líquida foi efetuada através de ciclos sucessivos de congelamento – evacuação – descongelamento.

Após a degasagem, a célula (Figura 14) contendo a pastilha auto-suportada da amostra foi acoplada à unidade de tratamento através da válvula 13 (Figura 15) dentro de forno ligado a um controlador digital de temperatura. A temperatura do forno foi programada para uma etapa isotérmica a 323 K. Após

equilíbrio térmico, a piridina foi evaporada até pressão de equilíbrio de aproximadamente 2 Torr, sendo obtido o espectro no infravermelho visando a região compreendida entre 1700 e 1400 cm^{-1} onde se localizam as bandas relativas à piridina adsorvida em sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Ainda na temperatura de 323 K, foi feito vácuo durante 10 minutos sendo obtido o espectro no infravermelho nas novas condições. O procedimento de evacuação e obtenção dos espectros de infravermelho foi repetido para as seguintes temperaturas: 323 K, 423 K, 473 K, 573 K e 673 K, sendo obtido um perfil de distribuição de sítios ácidos em função de sua natureza e temperatura de evacuação.

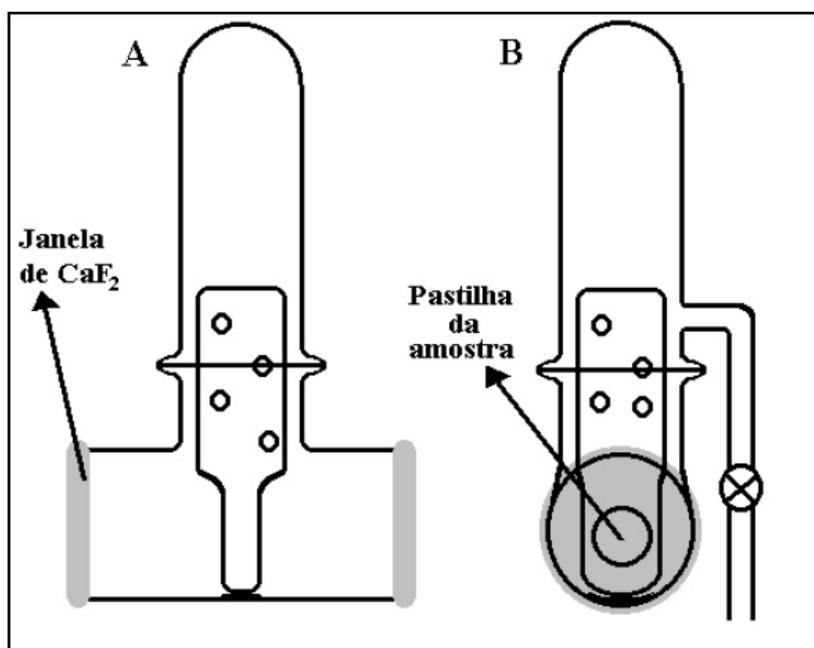


Figura 14 - Célula para uso em espectrofotômetro FTIR equipada com janela de CaF₂. Cortes: lateral (A) e frontal (B) (RODRIGUES, 2010)

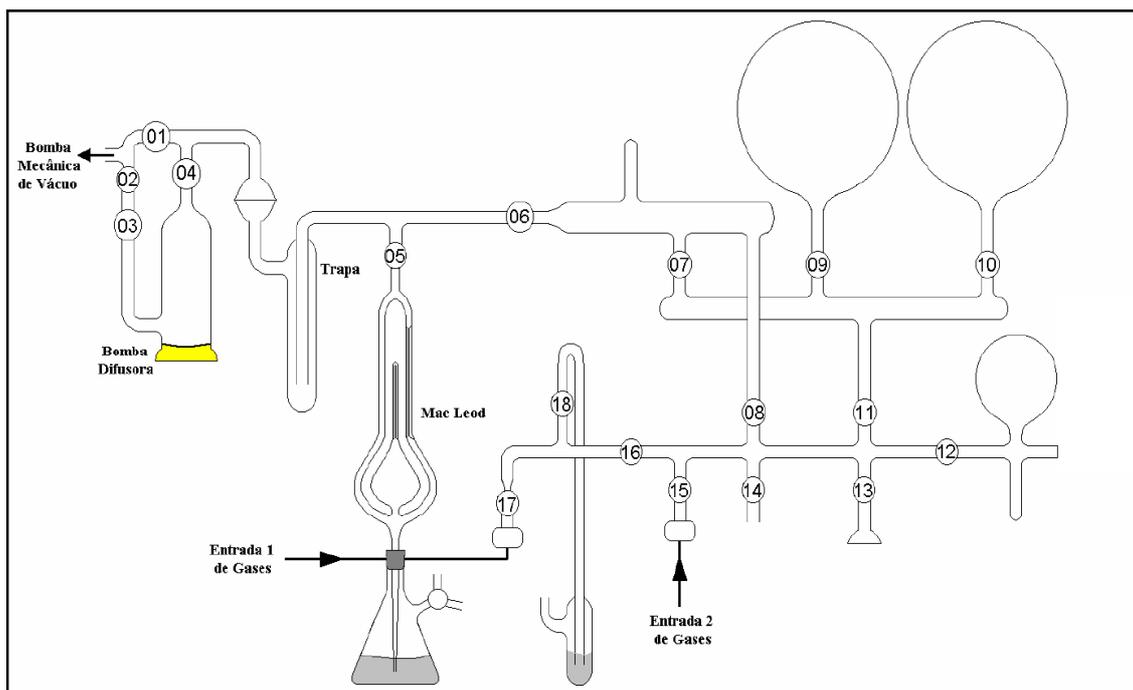


Figura 15 - Unidade de vidro utilizada para tratamentos a baixa pressão (RODRIGUES, 2010)

4.5 Testes Catalíticos

Os testes catalíticos foram realizados em uma unidade de alta pressão em reator tubular sob regime de leito gotejante, em fluxo contínuo com a carga parcialmente na fase líquida. Um teste adicional foi realizado com a carga totalmente vaporizada.

As reações modelo escolhidas para avaliação da reatividade dos catalisadores foram hidrogenação de tetralina, indano e decalina.

4.5.1 Descrição da Unidade Reacional

A unidade reacional é conhecida como Microactivity-Reference e foi fornecida pela PID Eng&Tech. O fluxograma da mesma se encontra no Anexo I.

O reator catalítico (Figura 16) e todas as linhas de gases e de líquidos estão situados num forno mantido a temperatura constante. O reator propriamente dito tem as seguintes dimensões:

- Comprimento: 305 mm
- Diâmetro externo: 14,5 mm
- Diâmetro interno: 9 mm
- Material: Aço inoxidável 316-L
- Volume interno: 20 mL

A carga líquida é alimentada por uma bomba Gilson 307 HPLC com controle digital e a altura total do leito poroso é igual a 17 cm considerando 1,25 cm de mistura 75 mg de catalisador com 925 mg de inerte (SiC) e o restante em inerte (SiC) puro.

O interior do reator é dotado de um tubo de aço inox 316 repousado em sua base tendo na outra extremidade uma placa porosa da marca VALCO confeccionada em Hastelloy C-276 e tamanho de poro médio igual a 2 μm situada a aproximadamente 170 mm do topo do reator.

O termopar usado é do tipo K com diâmetro de 1,5 mm envolto em Inconel (liga baseada em níquel e cromo altamente resistente a ambientes de alta temperatura e corrosividade). É inserido por um orifício superior no reator e mantém contato com o leito catalítico através de um tubo guia de aço impedindo danos mecânicos no processo de inserção/retirada do termopar.

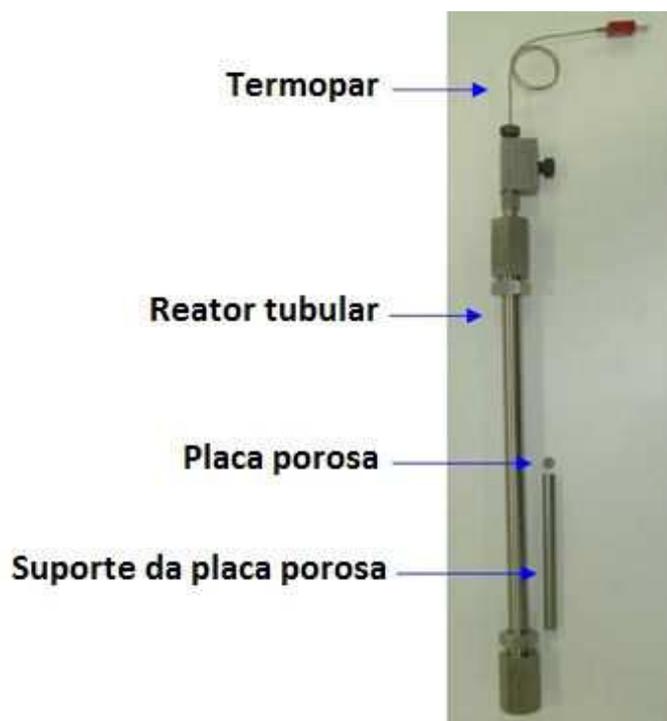


Figura 16 - Reator tubular utilizado nas reações do projeto.

Os reagentes líquidos foram usados em solução em n-hexadecano para que parte da carga originalmente líquida permanecesse na fase líquida quando alimentada no sistema à pressão e temperaturas operacionais (Tabela 12). Os cálculos termodinâmicos para determinar percentagem vaporizada encontram-se no Anexo II.

Após passar pelo reator tubular, a mistura reacional passa por um separador gás/líquido (à temperatura ambiente), sendo recolhido o líquido no esgotador da unidade, e o gás do retificado enviado para descarte.

O interior da unidade é ilustrado na Figura 17.



Figura 17 - Interior da unidade de Microactivity – Reference, PID Eng&Tech.

4.5.2 Procedimento Experimental

Para fins de consistência fluidodinâmica, foram seguidos alguns critérios empíricos encontrados na literatura e apresentados pela Equação 6-8.

$$\frac{D}{d_p} \geq 25$$

Equação 4 – Equação empregada para determinar tamanho de partícula ideal para o sistema reacional, critério para reduzir o escoamento pelas paredes menor que 10% do escoamento total. (MARY *et al.*, 2009)

Onde: D ≡ Diâmetro interno do reator
 d_p ≡ Diâmetro de partícula do catalisador

Além da determinação de altura do leito catalítico:

$$\frac{L}{d_p} \geq 100$$

Equação 5 – Equação empregada para determinar a altura do leito catalítico, critério para desprezar os efeitos de dispersão axial. (PEREGO e PERATELLO, 1999)

Onde: L ≡ Altura do leito catalítico

d_p ≡ Diâmetro de partícula do catalisador (determinado por peneiramento).

Outra consideração muito importante é o tamanho de partículas do diluente (inerte) dada pela Equação 8.

$$d_{pi} \geq \frac{d_p}{10}$$

Equação 6 – Equação empregada para cálculo do tamanho de partículas do diluente, critério utilizado para evitar escoamento preferencial. (PEREGO e PERATELLO, 1999)

O catalisador e o inerte passaram por peneiramento para selecionar tamanho de partícula. A seleção ficou entre 106 μm e 74 μm tanto para os inertes quanto para os catalisadores. Após selecionar tamanho de partícula, alimentou-se o reator com aproximadamente 75 mg de catalisador (na forma passivada) para 1000 mg de mistura (catalisador + inerte SiC) o que resulta em

tamanho de leito igual a 1,25 cm, calculado pela Equação 7, que são alimentados no reator na forma passivada.

Com o reator devidamente fechado e inserido no *manifold* da unidade Microactivity-Reference foi realizado teste de estanqueidade para detecção de vazamentos, seguindo para a primeira etapa de tratamento dos catalisadores.

Inicialmente o sistema passou por secagem com fluxo de 200 NmL min⁻¹ de N₂ a 423 K durante 120 min com taxa de aquecimento igual a 2 K min⁻¹. Logo, o sistema passou por aquecimento a 2 K min⁻¹ até 673 K sob fluxo de 200 mL min⁻¹ de H₂ e assim ficou durante 120 min como etapa de redução.

Logo após a etapa de redução, o sistema foi conduzido a pressão de 40 bar relativo a atmosfera com taxa de pressurização de 1 bar min⁻¹ e a temperatura de 593 K com taxa de aquecimento de 10 K min⁻¹.

Testes preliminares em temperatura de 573 K mostraram baixa seletividade a abertura de anel no catalisador PtY, portanto foram testadas temperaturas acima desta (593 K – 583 K – 573 K) em intervalos de 30 min, sendo três pontos para cada temperatura em ordem decrescente. Os produtos foram então analisados qualitativamente por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas nas seguintes condições:

- Cromatógrafo da marca: Hewlett-Packard, modelo 6890
- Coluna capilar: metilsiloxano 100 m x 250 µm, 0,50 µm, Marca: Agilent; Modelo: 19091Z-531 (para MS) e 19091Z-530 (para FID);
- Modo de injeção: Split; Razão 200:1; Vazão total: 528 mL min⁻¹;
- Temperatura da válvula de injeção e do injetor: 553 K;
- Gás de arraste: H₂ (para FID – *Flame Ionization Detector*) vazão de 40 mL min⁻¹; He (para MS – *Mass Spectrometer*) vazão de 1,2 mL min⁻¹;
- Temperatura inicial do forno: 353 K, temperatura final: 523 K, taxa de aquecimento: 20 K min⁻¹.

As vazões de carga líquida foram calculadas com base na reação com tetralina (40% mol/mol de tetralina em n-hexadecano) a velocidade espacial WHSV (*Weight Hourly Space Velocity*) igual a 80 h^{-1} , que corresponde a vazão de $4,54 \times 10^{-2} \text{ mol h}^{-1}$ de tetralina e razão molar $\text{H}_2/\text{tetralina}$ igual a 20.

Para as reações com outros reagentes foi necessário respeitar a vazão molar de $4,54 \times 10^{-2} \text{ mol h}^{-1}$ (a fim de comparações), resultando velocidades espaciais iguais a $71,52 \text{ h}^{-1}$ e $83,66 \text{ h}^{-1}$ para indano e decalina respectivamente. Dados completos são apresentados na Tabela 12.

Tabela 12 - Dados reacionais completos.

Parâmetros	Condições
Massa de catalisador	75 mg
Temperatura de reação	593 K, 583 K e 573 K
Pressão de reação	40 bar relativo a atmosfera
Vazão de carga	Tetralina = $0,435 \text{ mL min}^{-1}$
	Indano = $0,425 \text{ mL min}^{-1}$
	Decalina = $0,449 \text{ mL min}^{-1}$
Vazão de H_2	$370,13 \text{ mL min}^{-1}$

Os cálculos de equilíbrio líquido vapor do sistema foram realizados considerando o modelo de UNIQUAC (*UNiversal QUAsi-Chemical*) (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975) para atividade dos compostos na fase líquida e modelo de Peng-Robinson para a fase vapor.

Para ratificar o comportamento de leito gotejante foi utilizado o gráfico da Figura 18, que ilustra a dependência dos regimes de escoamento com o número de Reynolds da fase líquida e o número de Reynolds da fase vapor, definidos na Equação 7.

$$Re = \frac{dv\rho}{\mu}$$

Equação 7 – Definição do número de Reynolds (Razão entre força de inércia e força viscosa)

Onde: $d \equiv$ Diâmetro médio de partícula

$v \equiv$ Velocidade do fluido

$\rho \equiv$ Massa específica do fluido

$\mu \equiv$ Viscosidade dinâmica do fluido

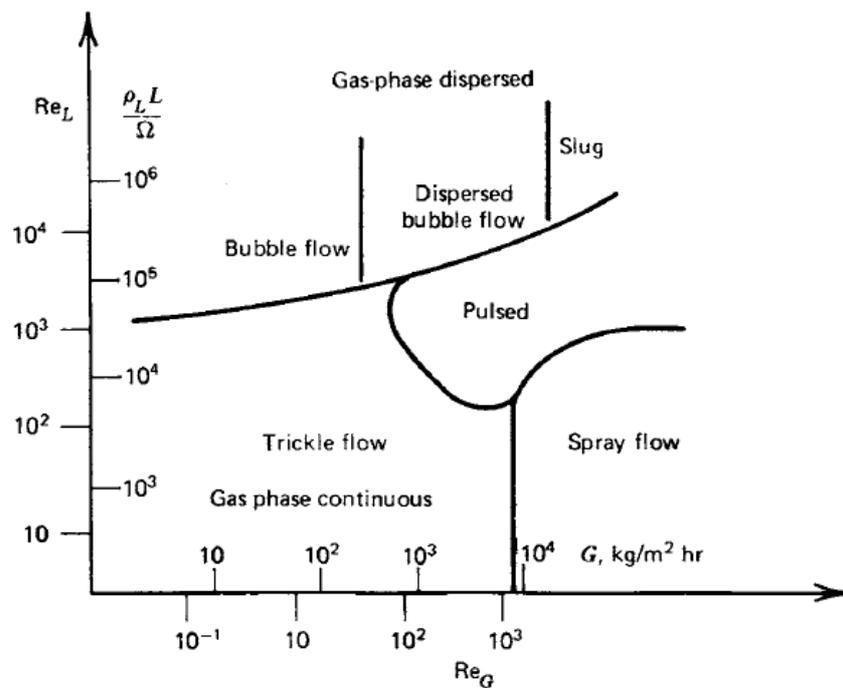


Figura 18 - Regimes de escoamento em função de números de Reynolds da fase vapor e da fase líquida. (FROMENT e BISCHOFF, 1979)

5. Resultados

5.1 Caracterização dos suportes e catalisadores

5.1.1 Análise termogravimétrica dos sais precursores

As curvas de termogravimetria dos sais precursores $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ são apresentadas na Figura 19. Os resultados de quantificação, onde foram considerados os óxidos mais estáveis PdO e PtO_2 como produtos da reação, são apresentados na Tabela 13.

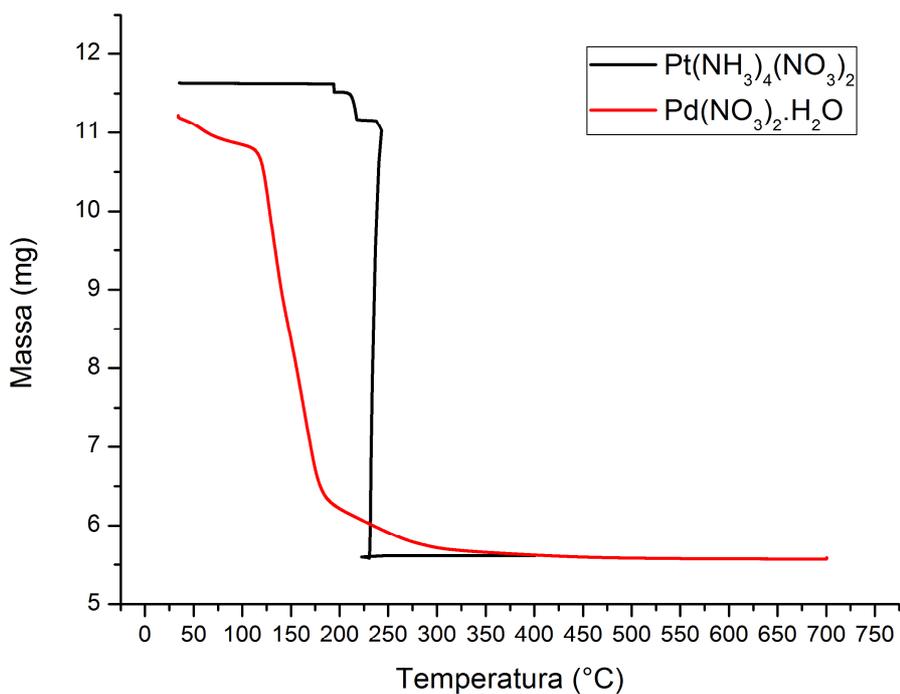


Figura 19 - Gráfico de perda de massa dos sais precursores.

Tabela 13 - Quantificação metálica dos sais precursores.

Sal	Teor metálico^[1]
Pt(NH₃)₄(NO₃)₂	38,6%
Pd(NO₃)₂.H₂O	41,7%

^[1] Expresso em % de massa de Pt ou Pd por massa de sal.

A quantificação de massa seca das zeólitas é apresentada na Tabela 14.

Tabela 14 - Percentagem de massa seca nos suportes utilizados para preparo dos catalisadores.

Suporte	% massa seca
Y	83,74
Mordenita	88,87
β	87,24

Onde:

$$\% \text{ massa seca} = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}}$$

5.1.2 Análise elementar por ICP (*Inductively Coupled Plasma*)

Pela análise por ICP (*Inductively Coupled Plasma*) foi possível determinar SAR global dos suportes e compará-los com a especificação do produto, teores metálicos reais suportados nos catalisadores, e com isto a razão real entre Pd e Pt para comparar com o objetivo do projeto (razão 3:1) que é a relação sinérgica com maior tiotolerância (ABRANTES, 2010; LOPES, 2011) . A Tabela 17 apresenta os resultados da análise por ICP.

Tabela 15 - Resultados de análise por ICP nos catalisadores em percentagem molar juntamente com SAR calculada e SAR especificada pelo fabricante (SAR_{esp}).

	%Si ^[2]	%Al ^[2]	%Pt ^[1]	%Pd ^[1]	Pd:Pt ^[1]	SAR ^[1]	SAR _{esp} ^[1]
PtY	x	x	1,23	x	x	x	x
PtMOR	x	x	1,57	x	x	x	x
Ptβ	36,33	1,54	1,47	x	x	40	38
PdPtY	46,57	2,40	0,42	0,59	2,59	33	30
PdPtMOR	45,40	3,77	0,38	0,47	2,25	20	20

^[1] percentagem molar; ^[2] percentagem mássica.

Considerando íons Pt⁺⁺ e Pd⁺⁺ nas trocas iônicas, isto é, cada íon sendo capaz de neutralizar 2 átomos de Al na rede, chega-se aos resultados das capacidades máximas de trocas das zeólitas e à conclusão que em nenhum dos casos a capacidade máxima de troca iônica foi o fator limitante (4,3% em massa para Y, 2,0% para β e 8,4 % para mordenita). Desta forma, obteve-se resultado razoável de troca iônica do suporte com o metal a temperatura

ambiente (descrito no Capítulo 4), tendo Pt β com o melhor rendimento (98%) e PtY com o pior rendimento (82%), este último resultado é semelhante ao encontrado por Calicchio (2011) onde foi obtido teor de Pt igual a 1,28 % p/p resultando em rendimento de 85% ao utilizar zeólita Y com SAR igual a 28.

As razões Pd:Pt encontradas resultaram em rendimentos de 75% para PdPtMOR e 86% para PdPtY.

5.1.3 Análise textural.

As isotermas de adsorção de N₂ a temperatura de 77 K são apresentadas nas Figuras 20, 21, 22, 23 e 24 para os suportes puros e catalisadores Y, PtY, PdPtY, MOR, PtMOR, PdPtMOR, β e Pt β , agrupadas pelo suporte utilizado.

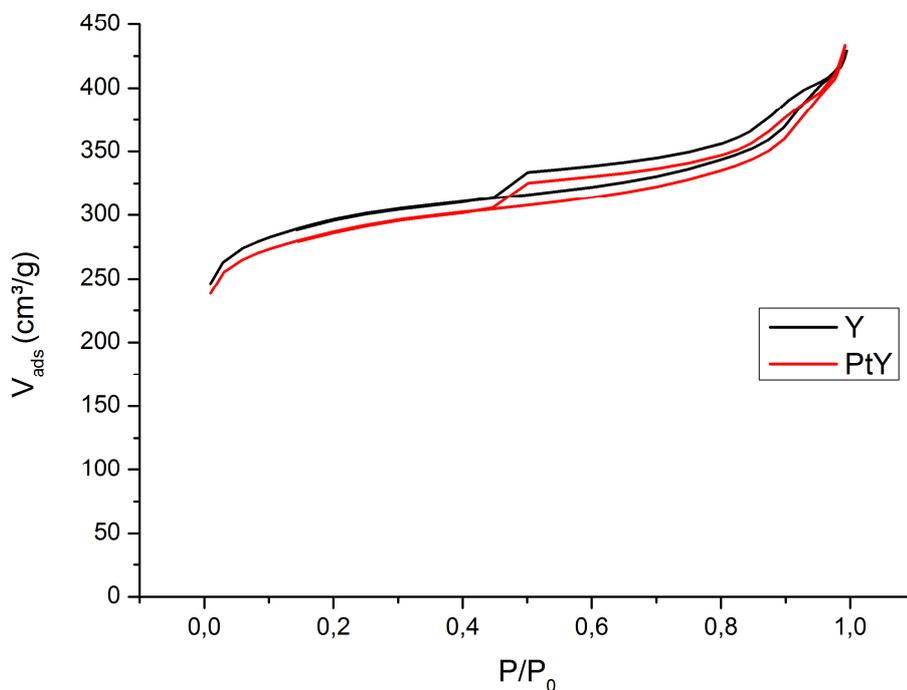


Figura 20 - Curvas de fisissorção de N₂ de Y e PtY.

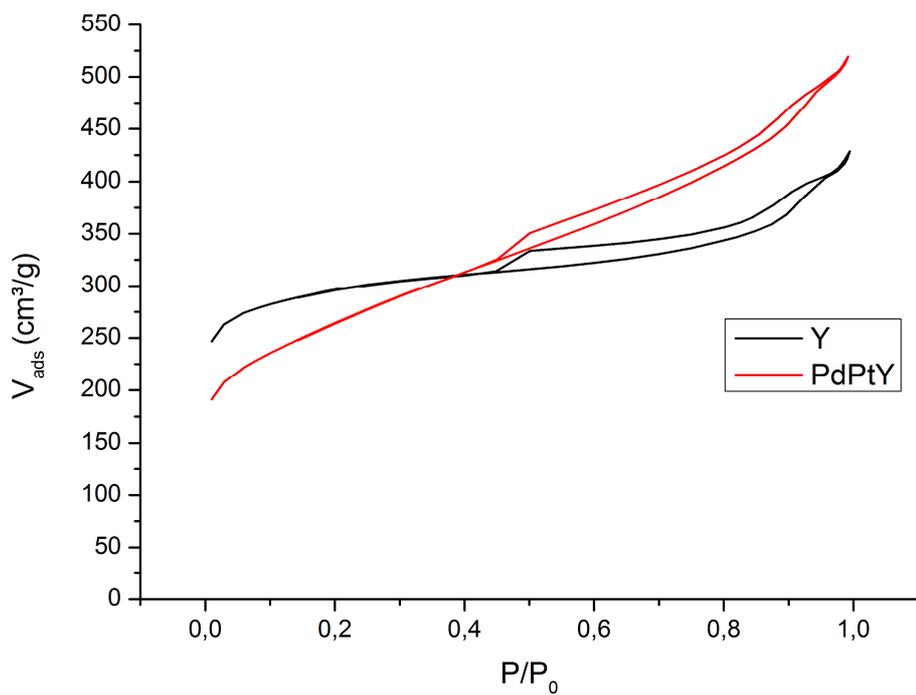


Figura 21 - Curvas de fisissorção de N₂ de Y e PdPtY.

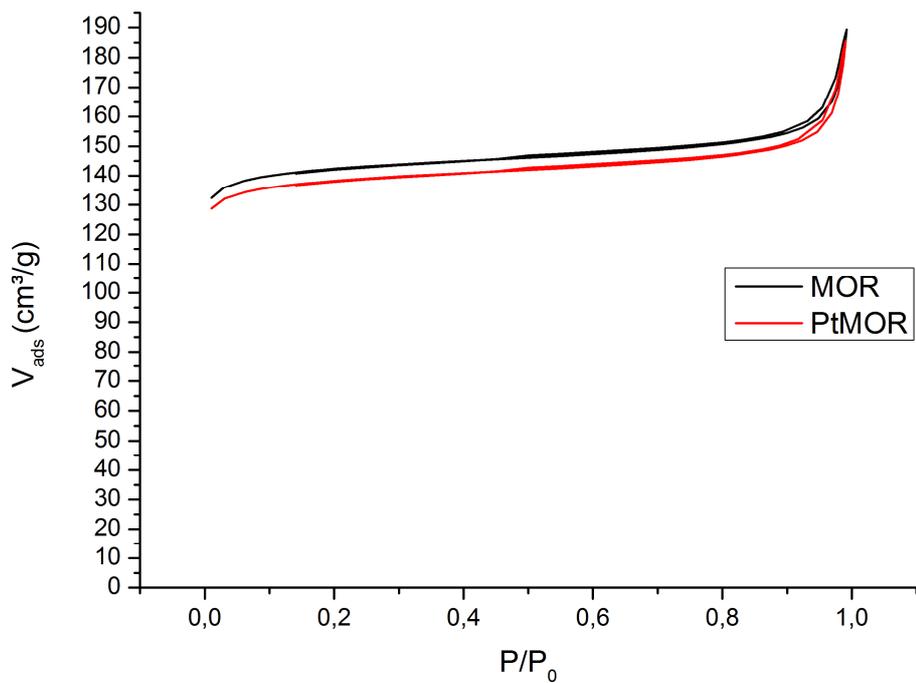


Figura 22 - Curvas de fisissorção de N₂ de MOR e PtMOR

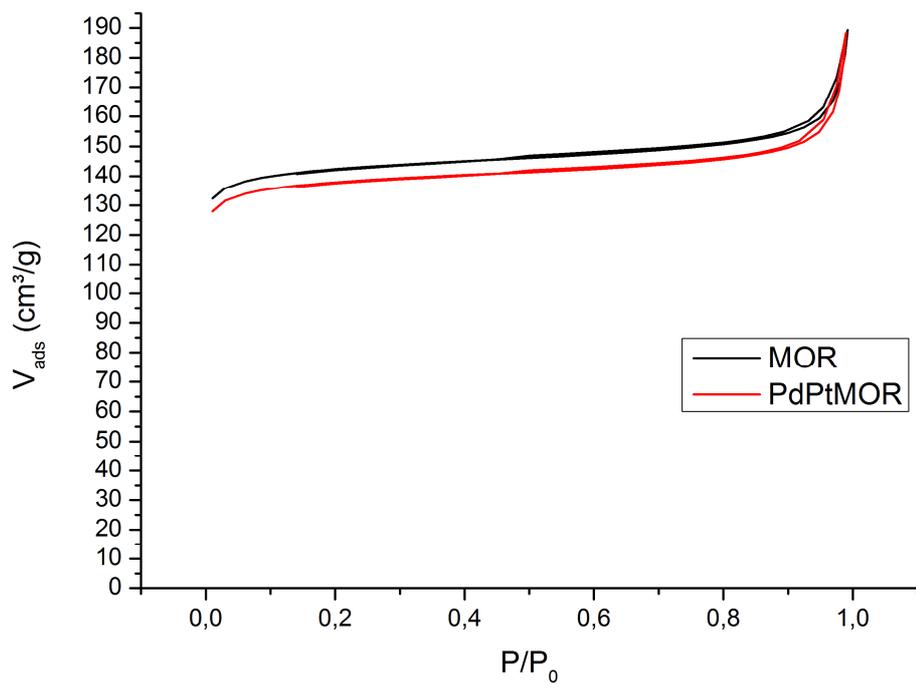


Figura 23 - Curvas de fisissorção de N₂ de MOR e PdPtMOR.

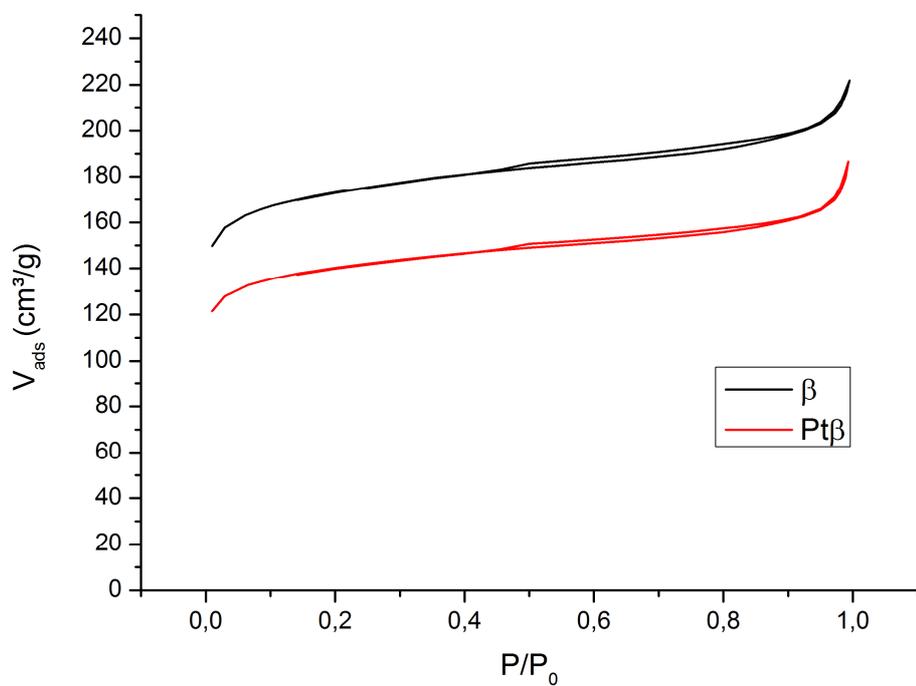


Figura 24 - Curvas de fisissorção de N₂ de β e Pt β .

Pode-se, então, classificar os suportes e catalisadores quanto ao volume de micro, meso e macroporos assim como área específica. As isotermas de Y, tanto dos suportes quanto dos catalisadores são mistas de tipo I com IV. A baixas razões de P/P_0 nota-se rápido aumento de volume adsorvido, comportamento característico do preenchimento de microporos pelo adsorvato, assim como os laços de histerese estão relacionados a mesoporos.

Comparando mordenita com zeólita β , é possível dizer que considerando o laço de histerese, a zeólita β possui baixa mesoporosidade, embora a curva não ilustre isto muito bem, oposto da mordenita que vem a apresentar pequena histerese a altos valores de P/P_0 tanto para MOR quanto para PtMOR e PdPtMOR. Tal fato, juntamente com a acentuada inclinação das curvas nestes pontos deve-se à condensação interpartícula.

A Tabela 16 mostra os resultados para áreas específicas pelo método de BET assim como volumes de microporos pelo método *t-plot* e volumes de meso e macroporos calculados ao subtrair o volume de microporos dos volumes total de poros (a $P/P_0 = 0,97$).

Tabela 16 - Resultados de caracterização textural dos catalisadores, obtidos por fisissorção de N₂ a 77 K.

Amostras	Área BET (m² g⁻¹)	V_m (m³ g⁻¹)	V_{mm} (m³ g⁻¹)
Y	1005	0,33	0,30
PtY	973	0,31	0,32
PdPtY	926	0,30	0,47
MOR	476	0,20	0,06
PtMOR	462	0,19	0,06
PdPtMOR	461	0,19	0,06
β	584	0,21	0,11
Ptβ	472	0,17	0,09

V_m ≡ Volume de microporos; V_{mm} ≡ Volume de meso e macroporos.

Ao se comparar os valores da Tabela 16, pode-se assumir que o processo de incorporação do metal não gerou perdas expressivas tanto nos volumes de microporos quanto na área BET indicando que a textura das zeólitas foi preservada no processo.

Nota-se também que a incorporação de metais na mordenita consome apenas uma pequena fração dos microporos enquanto as somas dos volumes de meso e macroporos permaneceram constantes.

Nos catalisadores preparados com zeólita Y a incorporação do metal causou bloqueio de microporos mais expressivo. A zeólita β mostrou a maior

queda nos valores de área BET e volume de microporos (ambos tiveram perda de 19%) sugerindo bloqueio dos microporos por partículas do metal.

5.1.4 Quimissorção de H₂

A seguir é ilustrado o processo de quimissorção de H₂ em gráficos superpostos classificados quanto à temperatura de redução (Figura 25), composição metálica (Figura 26 e 27) e suportes (Figura 28), de onde se pôde calcular a dispersão metálica em cada catalisador considerando o processo de adsorção dissociativa do H₂.

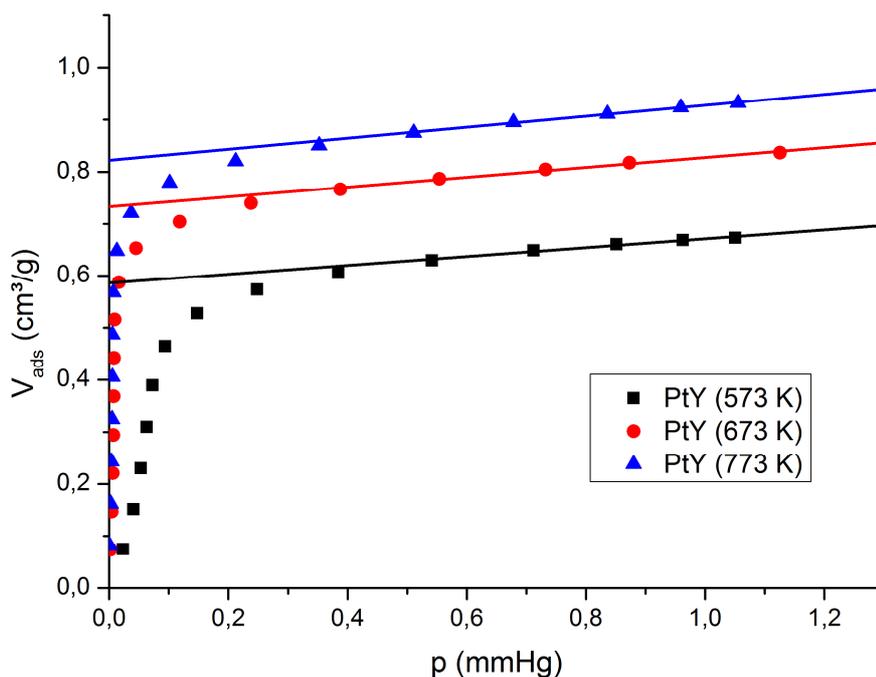


Figura 25 - Curvas de quimissorção de H₂. Comparação entre as diferentes temperaturas de redução para PtY.

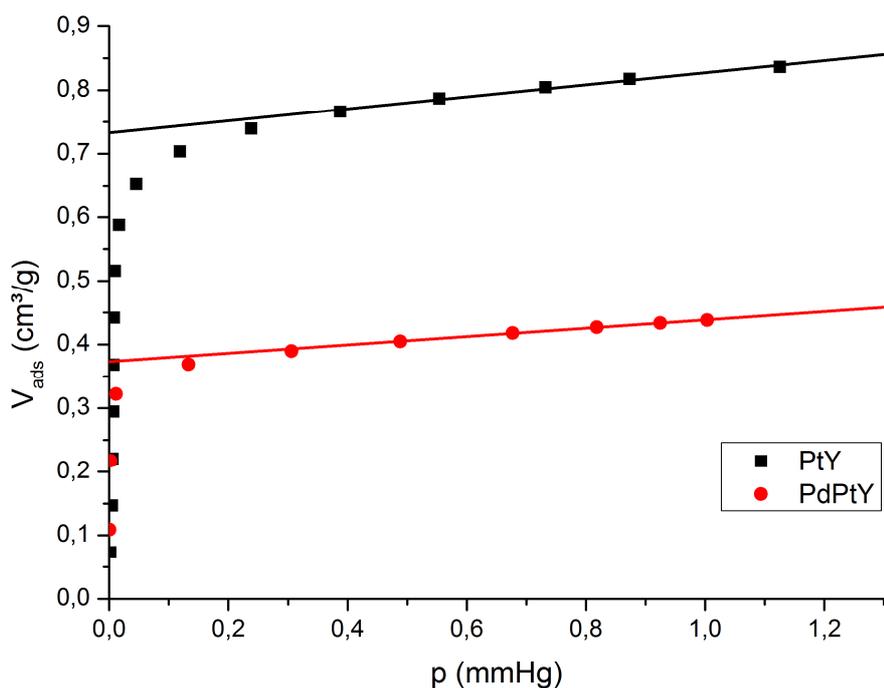


Figura 26 - Curvas de quimissorção de H₂. Comparação entre composições para suporte Y reduzido a 673 K (ponderada em relação a mol de metal em PtY).

É possível inferir que a inserção de Pd diminui bastante a dispersão metálica quando comparamos as curvas de PdPtY com PtY e PdPtMOR com PtMOR (Figura 26 e 27, respectivamente), sendo este mais acentuado para o catalisador suportado em mordenita, com queda de 66% de volume de H₂ adsorvido em PdPtMOR contra queda de 49% de volume adsorvido em PdPtY.

Conforme se pode depreender da Figura 27, nestes ensaios não é possível observar a formação da fase β-hidreto de Pd em PdPtY onde é possível observar comportamento linear da curva a partir de 4 mmHg, indicando que nenhum H₂ foi consumido neste intervalo. Tal fato é corroborado por NOH *et al.* (1995) com respeito à formação de liga Pd-Pt que reduz a tendência de formação da fase β-hidreto de Pd, principalmente em soluções com fração molar de Pt acima de 0,15. (FLANAGAN *et al.*, 1998). O mesmo

não acontece em PdPtMOR, onde é possível notar um incremento anormal de consumo de H₂ entre 25 mmHg e 45 mmHg aproximadamente. (Figura 28)

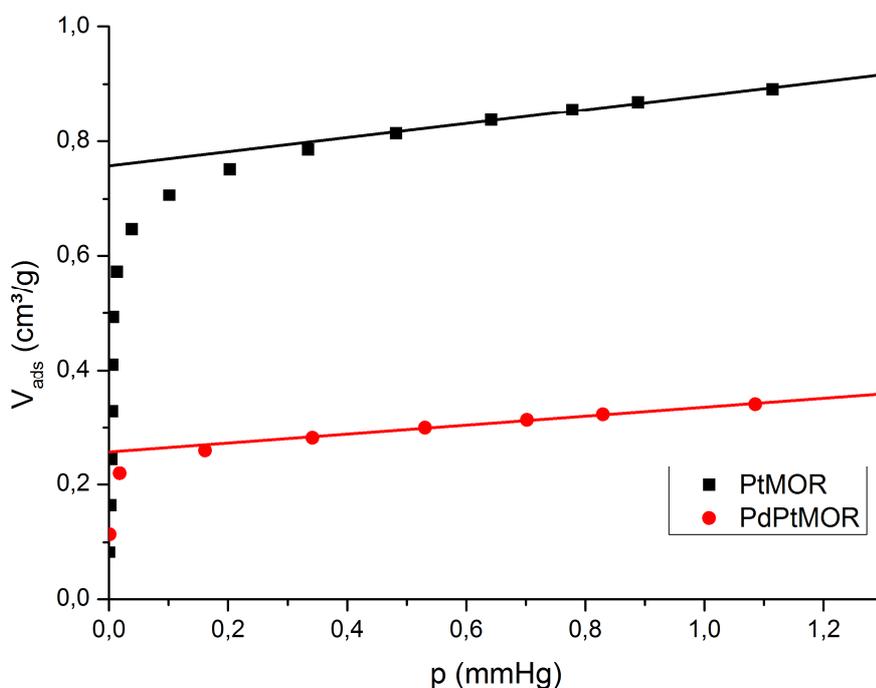


Figura 27 - Curvas de quimissorção de H₂. Comparação entre composições para suporte MOR reduzido a 673 K (ponderada em relação a mol de metal em PtMOR).

As dispersões metálicas foram calculadas de acordo com o método de extrapolação das isotermas para pressão nula. Neste, admite-se que a quimissorção irreversível ocorre a baixas pressões do adsorvato (H₂), faz-se então extrapolação com quatro pontos imediatamente anteriores a pressão de 1 mmHg (incluindo este) assumindo a intersecção no eixo vertical como o volume adsorvido quando a pressão tende a zero, isto é, de maneira irreversível.

A Tabela 19 informa os valores de dispersão juntamente com os valores de diâmetro médio de partícula calculados pela Equação 4 (Página 44).

Tabela 19 - Dados de quimissorção de H₂ e dispersões calculadas para os catalisadores.

Amostras	T_{redução} (K)	H₂ (cm³ g⁻¹)	Dispersão %	D_p (nm)
PtY	573	0,598	75	1,38
PtY	673	0,741	93	1,11
PtY	773	0,828	100	-
PdPtY	673	0,341	32	3,16
PtMOR	673	0,766	75	1,38
PdPtMOR	673	0,189	25	4,42
Ptβ	673	0,755	79	1,31

É importante lembrar que uma série de três diferentes temperaturas de redução foi utilizada na análise de quimissorção para escolher a melhor com respeito as suas respectivas dispersões metálicas, portanto destacando-se os valores de dispersão para PtY reduzidos a 673 K e 773 K. De fato, ao se comparar valores acima de 90%, o erro intrínseco (aproximadamente 5%) da análise faz com que os resultados tenham pouca diferença. Logo, foi escolhida a temperatura de redução igual a 673 K (dispersão igual a 93%) uma vez que nas maiores temperaturas de redução o metal pode migrar para cavidades sodalita no caso da zeólita Y (TZOU e SACHTLER, 1986), onde fica inacessível a reagentes. Sendo assim, todos os outros catalisadores foram reduzidos à temperatura de 673 K.

5.1.5 Difração de Raios-X

As Figuras 28 e 29 apresentam, respectivamente, as comparações entre os difratogramas dos catalisadores suportados em mordenita e zeólita Y.

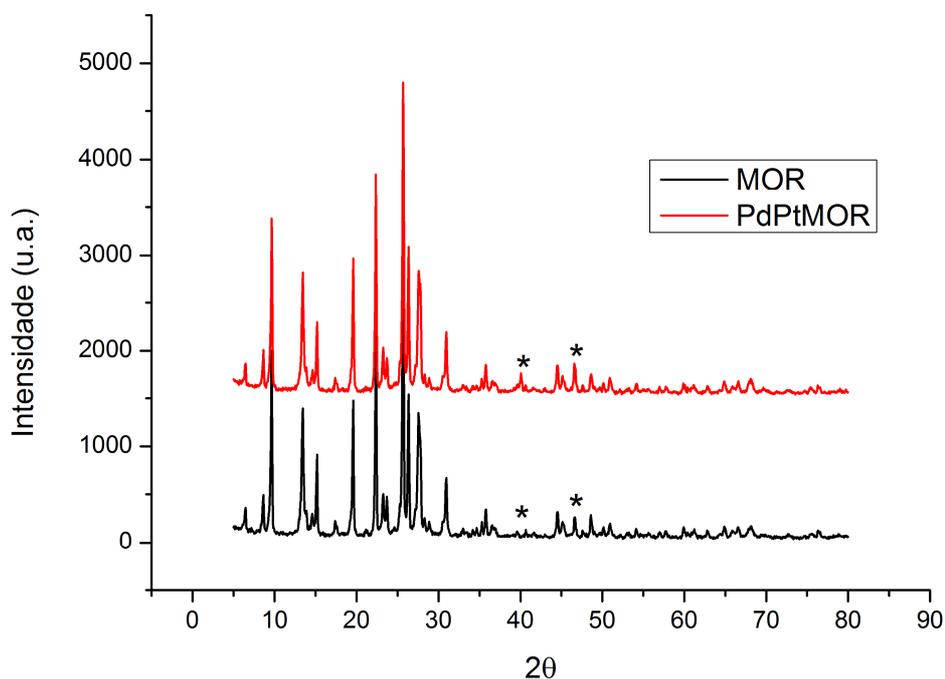


Figura 28 – Comparação entre os difratogramas de raios-X de MOR e PdPtMOR.

Segundo Xu *et al.* (2012) picos relacionados a cristais de Pd são encontrados próximos aos valores de 2θ igual a $40,1^\circ$ (1 1 1), $46,6^\circ$ (2 0 0) e $82,2^\circ$ (3 1 1) e picos relacionados a cristais de Pt são encontrados próximos aos valores de $39,7^\circ$ (1 1 1), $46,2^\circ$ (2 0 0) e $81,2^\circ$ (3 1 1). O terceiro pico é ignorado nesta análise porque a mesma só alcança até 2θ igual a 80° , porém pode-se notar os outros dois primeiros picos de Pd em PdPtMOR. Já na

amostra de PdPtY, a diferença é pequena, mas pode ser notada no gráfico expandido na Figura 29.

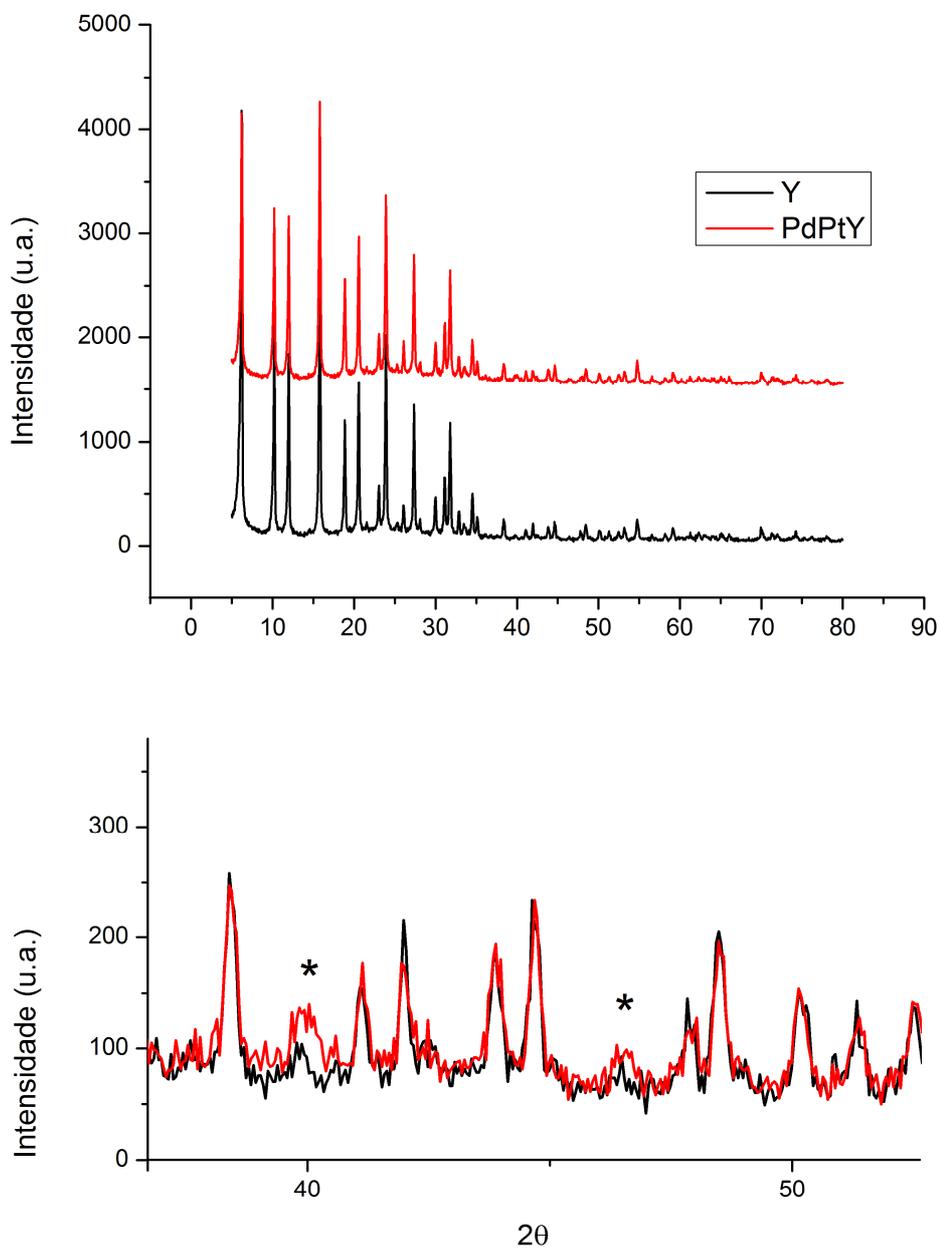


Figura 29 - Comparação entre os difratogramas de raios-X de Y e PdPtY.

Pode-se dizer que as estruturas das zeólitas não foram afetadas pelo processo de suporte do metal, visto que seus picos característicos foram

preservados. A Figura 30 mostra a comparação entre os difratogramas de Y e PtY, podendo ver que não há formação de cristais de Pt.

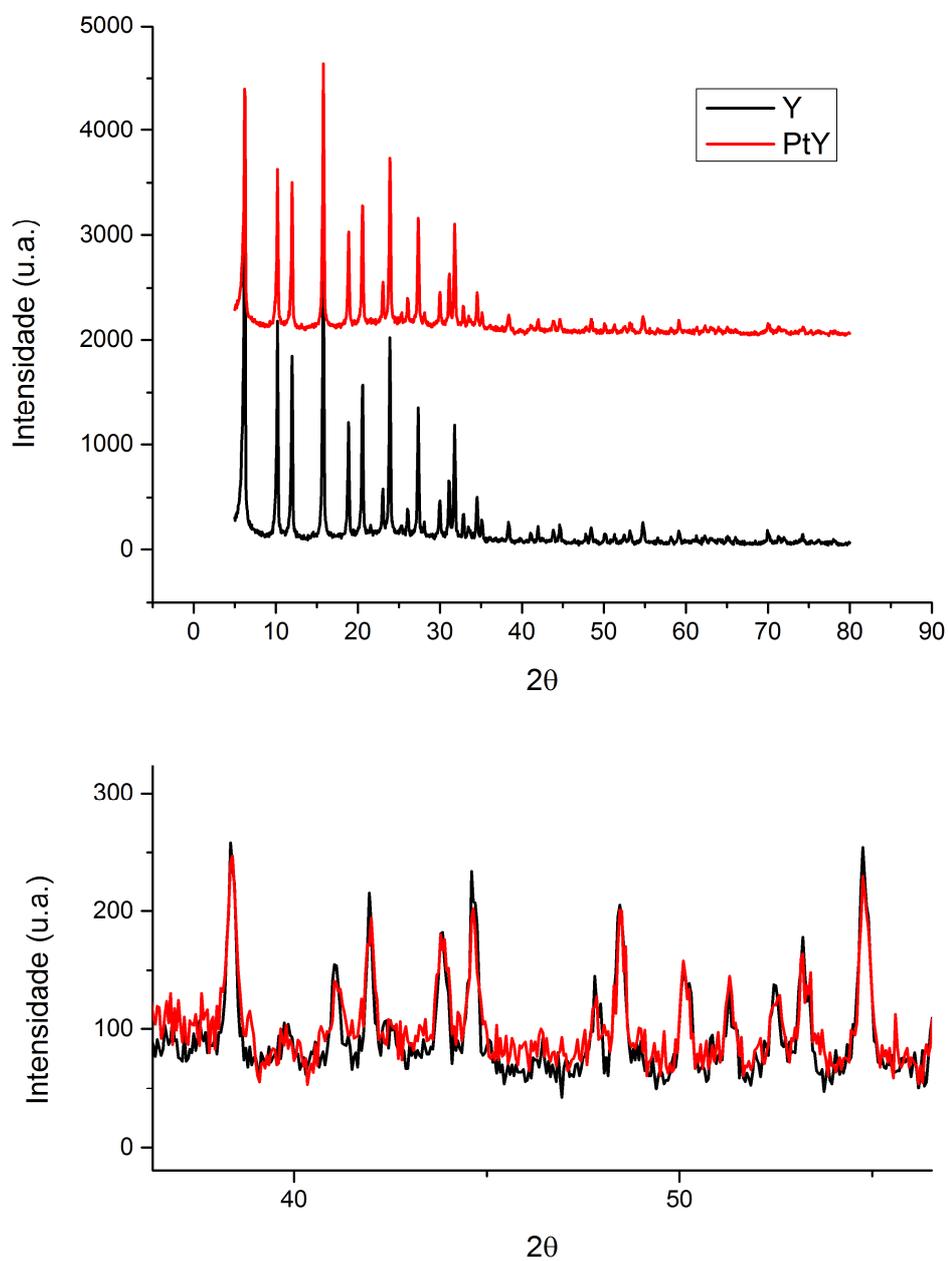


Figura 30 - Comparação entre os difratogramas de raios-X de Y e PtY

5.1.6 Análise de TPR (*Temperature-Programmed Reduction*)

As Figuras 31 e 32 apresentam, respectivamente, os gráficos de TPR das amostras de catalisadores suportados em Y e mordenita.

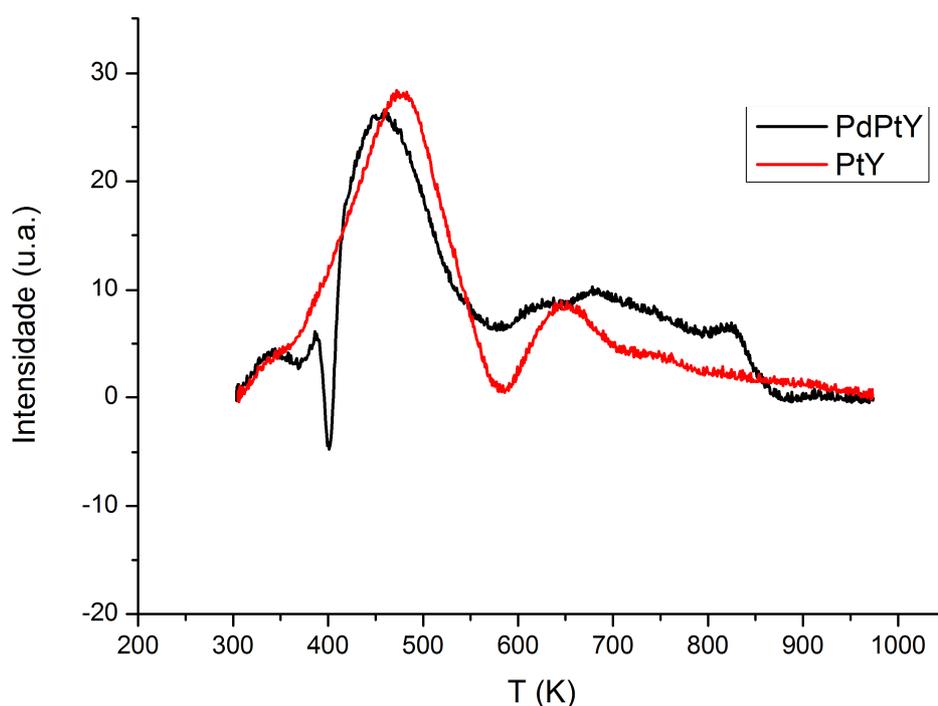


Figura 31 - Comparação entre as curvas de TPR de PdPtY e PtY.

A presença de Pd na amostra tende a migrar o maior pico de consumo de H₂ para temperaturas um pouco menores (de 475 K para 455 K), o que pode indicar formação de liga PdPt. Pode-se relacionar cada pico com a localização de metais nos diferentes canais (ou cavidades) das zeólitas. O primeiro pico, na região de aproximadamente 350 K é atribuído a redução de PtO₂ na superfície externa (YUVARAJ *et al.*, 2004), o pico principal (em 475 K) está relacionado à redução de Pt⁺⁺ nas supercavidades, enquanto o pico próximo a 700 K é atribuído a redução de Pt⁺⁺ nas cavidades sodalita. (TZOU e

SACHTLER, 1987). Pode-se concluir que a presença de Pd, além disto, aumenta a resistência à difusão de H₂ na estrutura, gerando picos sobrepostos na região de localização da cavidade sodalita.

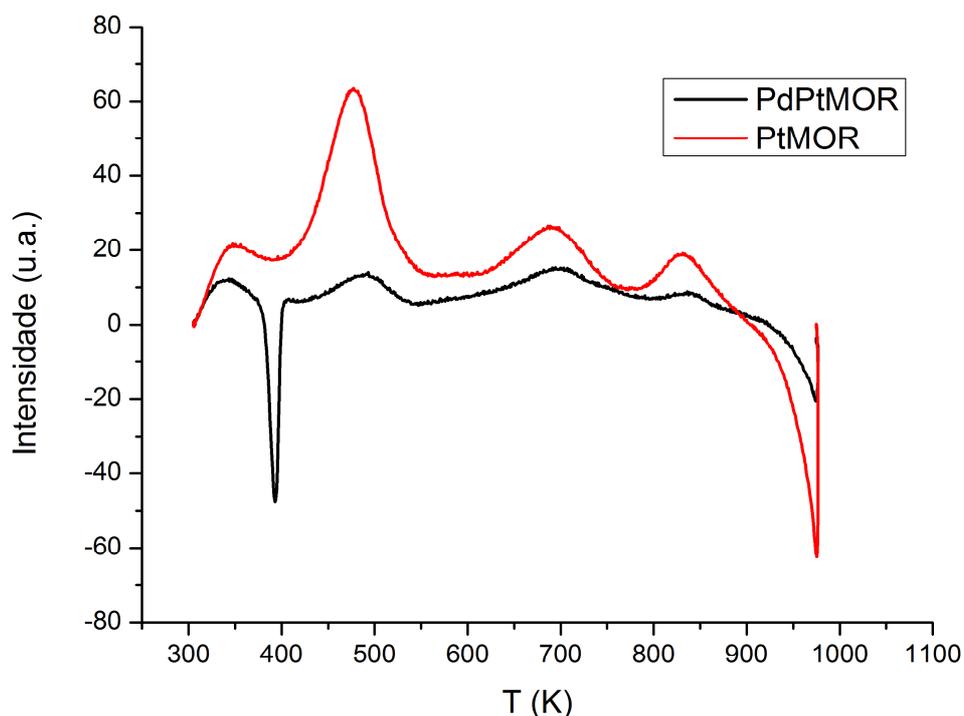


Figura 32 - Comparação entre as curvas de TPR de PdPtMOR e PtMOR.

De acordo com os gráficos apresentados, pode-se notar o pico negativo tanto em PdPtY quanto em PdPtMOR por volta de 400 K, o que pode-se afirmar ter relação à dessorção de H₂ pela decomposição da fase β -hidreto de paládio. Isto ocorre pelo fato de Pd nestas amostras ser reduzido a temperatura ambiente.

Os gráficos dos catalisadores com mordenita mostram grande pico negativo a altas temperaturas (a partir de 900 K), Neyman *et al.* (1996) relacionaram este fato a oxidação dos sítios metálicos pelos sítios protônicos da mordenita acompanhada da redução dos sítios ácidos a H₂. Assim como no PtY e PdPtY, nos catalisadores com mordenita também é possível notar a

redução de PtO_2 na superfície externa. A Figura 33 ilustra os possíveis sítios onde átomos de Pt podem se estabilizar.

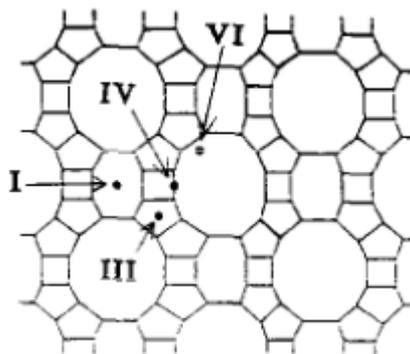


Figura 33 - Possíveis sítios de estabilização dos átomos de Pt na mordenita (LERNER et al., 1992)

Lerner *et al.* (1992) propuseram que a altas temperaturas de tratamento, os íons metálicos tendem a migrar para o sítio I da Figura 31, ou seja, os chamados side-pockets, seguidos pelos sítios VI (segundo mais estável), III e IV respectivamente. É possível notar que tanto o sítio VI quanto IV são de fácil acesso, diferentemente de I e III. Esta consideração pode ser aplicada ao gráfico da Figura 30, atribuindo o segundo, terceiro e quarto pico da Figura 30 aos sítios VI, I e III da Figura 31 respectivamente.

O gráfico dos catalisadores de Pt sobrepostos são mostrados pela Figura 34.

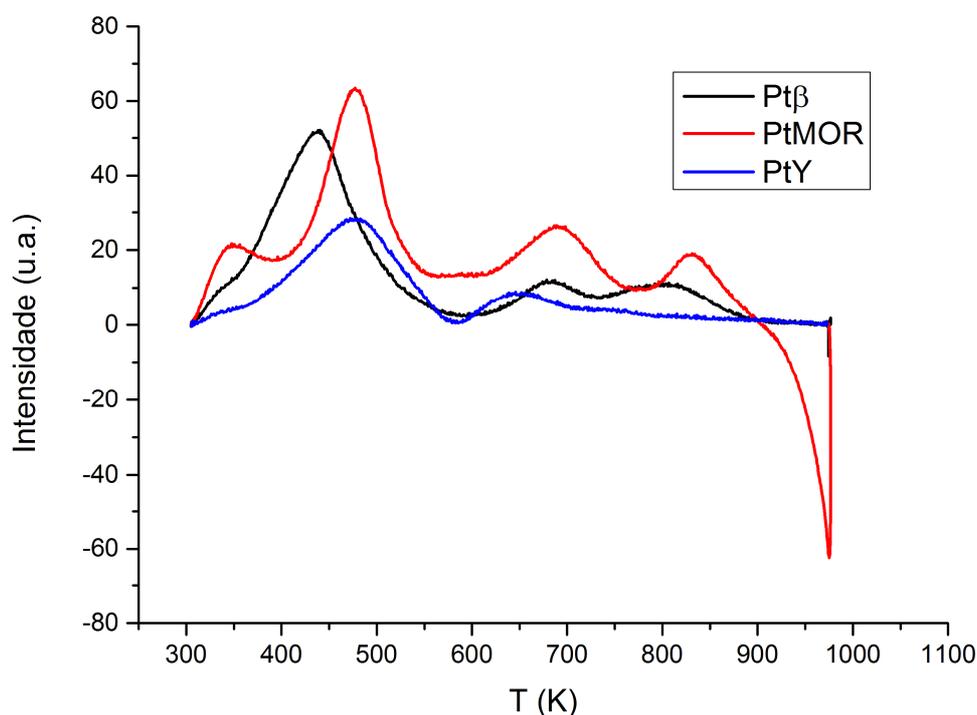


Figura 34 - Comparação entre as curvas de TPR de Pt β , PtMOR e PtY.

A amostra Pt β , assim como todas as outras, demonstra PtO₂ localizado na superfície externa da zeólita, e, analogamente a PtMOR, possui três picos positivos. Estes picos correspondem a PtO₂, Pt⁺⁺ e Pt⁺⁴ em ordem crescente de temperatura. (ROLDÁN, 2008) Pode-se atribuir o último pico a sítios bloqueados em canais de difícil acesso. (HO *et al.*, 1998)

5.1.7 FTIR de Piridina Adsorvida

Os espectros de FTIR de piridina adsorvida em PtY são apresentados na Figura 35 e, os demais, no Anexo III. As concentrações de sítios ácidos de Lewis e Brønsted foram calculadas considerando os Coeficientes de Extinção Molar Integrados $IMEC_{Brønsted} = 1,67 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ e $IMEC_{Lewis} = 2,22 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ (EMEIS, 1993).

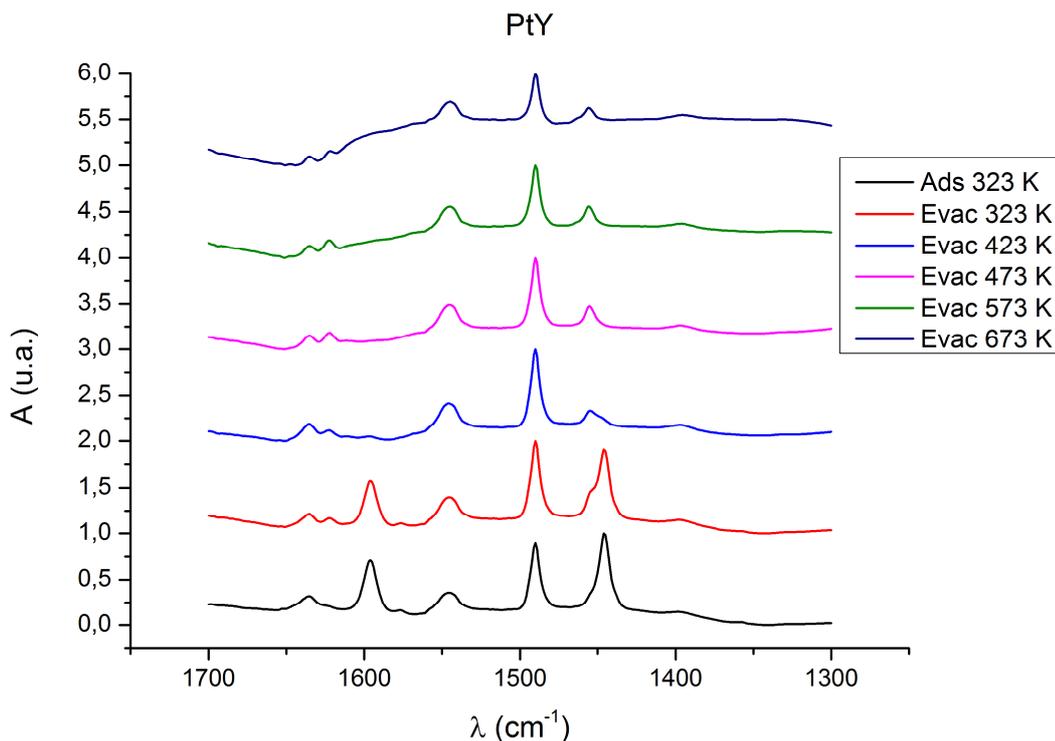


Figura 35 - Espectros de FTIR de piridina adsorvida em PtY a diferentes condições de temperatura.

Atribuem-se aos picos na faixa de 1450 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} as vibrações de piridina adsorvida nos sítios ácidos de Lewis e Brønsted respectivamente. Tomando como base os gráficos de PtY, pode-se, desconsiderar espectros obtidos em temperatura abaixo de 423 K já que é nítida a grande quantidade de piridina fisicamente adsorvida na região de 1450 cm^{-1} , fato comprovado a partir da evacuação, restando apenas o que era “ombro” nos espectros a temperaturas mais baixas.

Pode-se também, através destes resultados, comparar os valores de SAR encontrados pela análise por ICP com as somas das concentrações de sítios ácidos em cada.

A Figura 36 mostra as curvas de concentração de piridina adsorvida em sítios ácidos de Lewis e Brønsted para todas as amostras, em função da temperatura. A Tabela 22 mostra a concentração de sítios ácidos equivalente ao SAR de especificação do fabricante junto à concentração de sítios ácidos obtida pela análise de FTIR de piridina adsorvida a temperatura de 473 K.

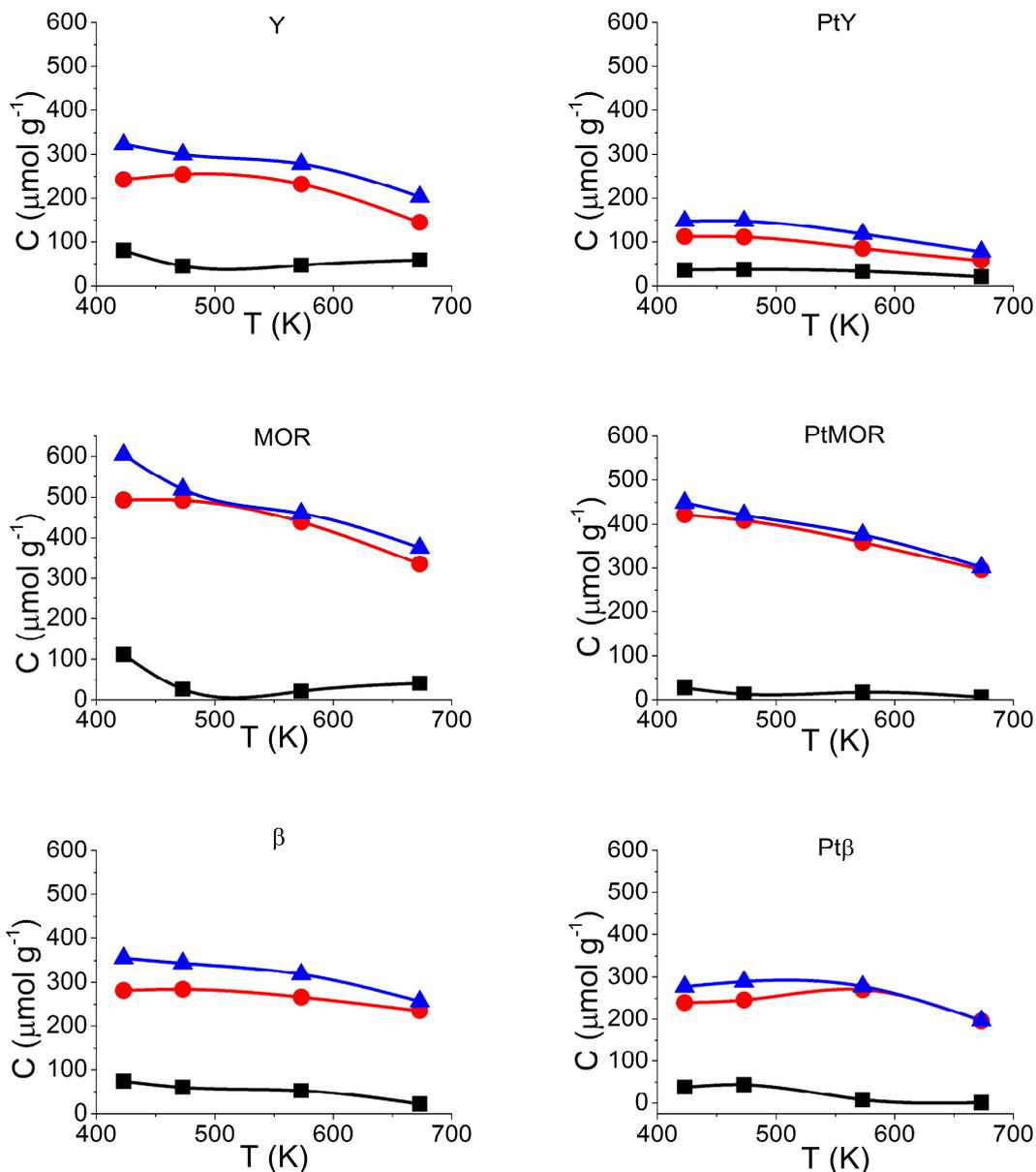


Figura 36 - Gráficos de dosagem de sítios ácidos de Lewis e Brønsted considerando o coeficiente de extinção molar de Emeis. (Azul: Concentração total de sítios ácidos; Vermelho: concentração de sítios de Brønsted; Preto: concentração de sítios de Lewis)

Tabela 18 - Concentrações de sítios ácidos calculadas por FTIR de piridina adsorvida.

Amostras	C ($\mu\text{mol g}^{-1}$) FTIR^[1]	C₄₀₀/C₂₀₀^[3]
Y	299,84	0,68
MOR	518,93	0,72
β	343,89	0,75
PtY	147,75	0,52
PtMOR	421,70	0,72
Ptβ	289,41	0,68

^[1]Concentração total de piridina adsorvida baseada na evacuação realizada a temperatura de 473 K; ^[2]Razão entre a concentração total de piridina adsorvida após evacuação a 673 e 473 K, dando noção da força dos sítios ácidos das amostras.

Os valores mostrados na Tabela 18 foram calculados com base nos valores de IMEC (*Coefficiente de Extinção Molar Integrado*) da literatura, o que não garante representatividade das amostras utilizadas. Estes resultados indicam que é possível parte do alumínio dos suportes se encontrar fora da rede da zeólita, o que necessitaria de análises de RMN (Ressonância Magnética Nuclear) para comprovar e quantificar. Outra possibilidade é os sítios ácidos situarem-se, em sua maioria, em locais inacessíveis à piridina, o que é bastante provável já que 72% do volume total da zeólita Y está inacessível a moléculas de diâmetros superiores à molécula de H₂O, (FOSTER *et al.*, 2006) (IZA^[2], 2013) muitos destes acessíveis a íons que, como já visto, podem migrar após tratamento. (ENGELHARDT, 1997). Estes resultados, no entanto, comprovam que os suportes puros estavam efetivamente na forma ácida e que a incorporação de metal diminui a concentração de sítios ácidos, tal efeito sendo mais pronunciado na zeólita Y, que coerentemente apresentou maior dispersão de Pt em relação aos outros catalisadores.

5.2 Testes catalíticos

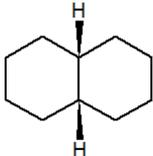
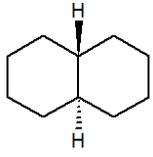
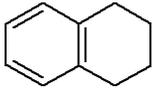
Dois regimes de escoamento foram utilizados: Leito gotejante (n-hexadecano como solvente) e reação em fase gasosa (n-heptano como solvente). Em ambos os casos, os pontos foram coletados com intervalo de tempo de 30 min (3 pontos por temperatura) e o tempo de estabilização entre as temperaturas foi de aproximadamente 35 min. Os cálculos para ratificação dos regimes de escoamento encontram-se no Anexo IV.

Outros produtos encontrados (além de produtos de hidrogenação) foram separados por famílias visto que ao realizar varredura do espectro por espectrometria de massas não se pode garantir a estrutura exata de todos compostos, apenas suas massas molares. A suposição destas estruturas é feita pelo software de acordo com o banco de dados do **NIST** (*National Institute of Standards and Technology*) dos Estados Unidos.

5.2.1 Reações com Tetralina em regime de leito gotejante.

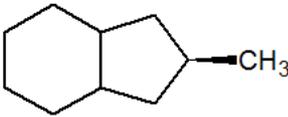
A hidrogenação de tetralina ($MM = 132 \text{ g mol}^{-1}$) forneceu como produtos principais a cis-decalina e trans-decalina ($MM = 138 \text{ g mol}^{-1}$). A Tabela 19 mostra as principais substâncias observadas no efluente do reator e seus tempos de retenção na coluna cromatográfica GC-FID.

Tabela 19 - Principais componentes do efluente do reator nos testes catalíticos com Tetralina.

Compostos	T.R. (min)	Estrutura
n-Hexadecano	13,22	
Cis-decalina	9,38	
Trans-decalina	9,73	
Tetralina	10,04	

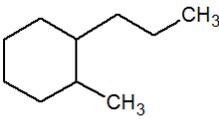
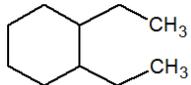
A família de produtos relacionados à isomerização da decalina é composta por biciclo-decanos, metil-biciclo-nonanos, metil-octahidro-indenos. Suas estruturas são apresentadas na Tabela 20.

Tabela 20 - Compostos isômeros da decalina encontrados na corrente de produtos da reação de tetralina.

Composto	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Estrutura
3,3,2 Bicyclo-decano	138	
3,3,1 Metil-biciclo-nonano	138	
Metil-octaidro-indeno	138	

Pôde-se detectar também compostos isômeros da tetralina, no caso, α -metil-indano (MM = 132 g mol⁻¹). Além dos compostos isômeros da decalina, também foi possível detectar alguns compostos de abertura de um anel (140 g mol⁻¹) como alquil-cicloexanos, relacionados na Tabela 21.

Tabela 21 - Compostos provenientes da abertura de um anel da decalina.

Composto	Massa Molar (g mol ⁻¹)	Estrutura
Metilpropil-cicloexano	140	
Dietil-cicloexano	140	

A Tabela 22 mostra como foram agrupados os produtos nas reações que os originaram.

Tabela 22 - Classificação dos produtos de acordo com as reações que os originaram.

Compostos	Massa Molar (g mol⁻¹)	Reação de Proveniência
Cis-decalina	138	Hidrogenação
Trans-decalina	138	Hidrogenação
Biciclo-decano	138	Isomerização da Decalina
Metil-biciclo-nonano	138	Isomerização da Decalina
Metil-octaidro-indeno	138	Isomerização da Decalina
Metil-propil-cicloexano	140	Abertura de anel da Decalina
Diethyl-cicloexano	140	Abertura de anel da Decalina

As Figuras 37, 38 e 39 mostram as curvas de conversão da tetralina utilizando os catalisadores Pt γ , PtMOR e Pt β respectivamente. Nestes gráficos os pontos agrupados encontram-se nas mesmas temperaturas. A curva de conversão da tetralina em PdPt γ encontra-se no Anexo V por ter conversão exclusivamente a hidrogenação e isomerização da decalina juntamente com a curva de conversão da tetralina em PdPtMOR, que teve conversão irrisória.

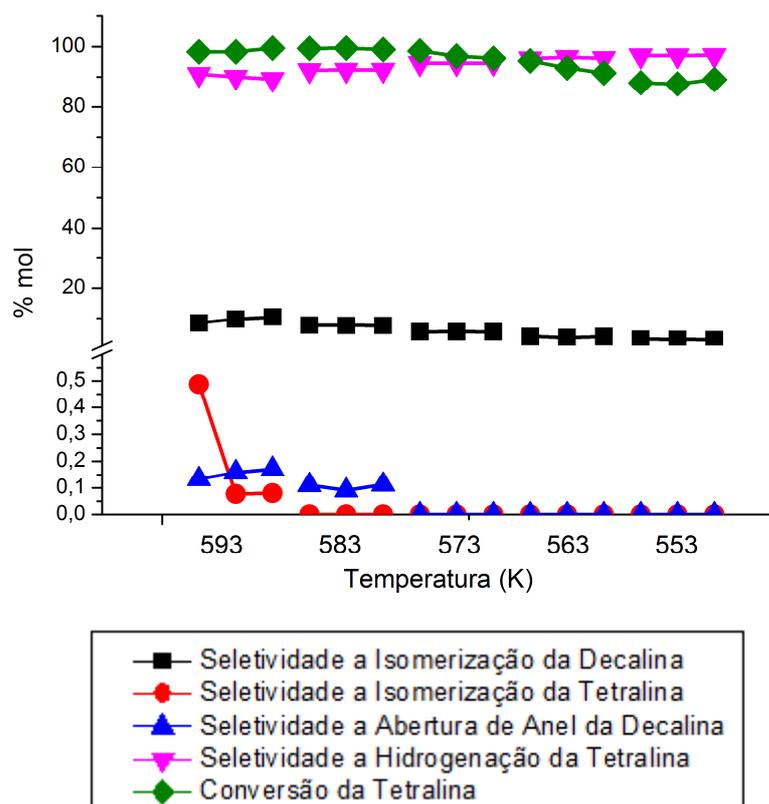


Figura 37 - Curva de conversão de Tetralina em PtY.

De acordo com os resultados obtidos na conversão da tetralina no catalisador PtY (baixa atividade para abertura de anel de decalina e conversão chegando aos 90% em mol), os testes posteriores não foram conduzidos a temperaturas abaixo de 573 K.

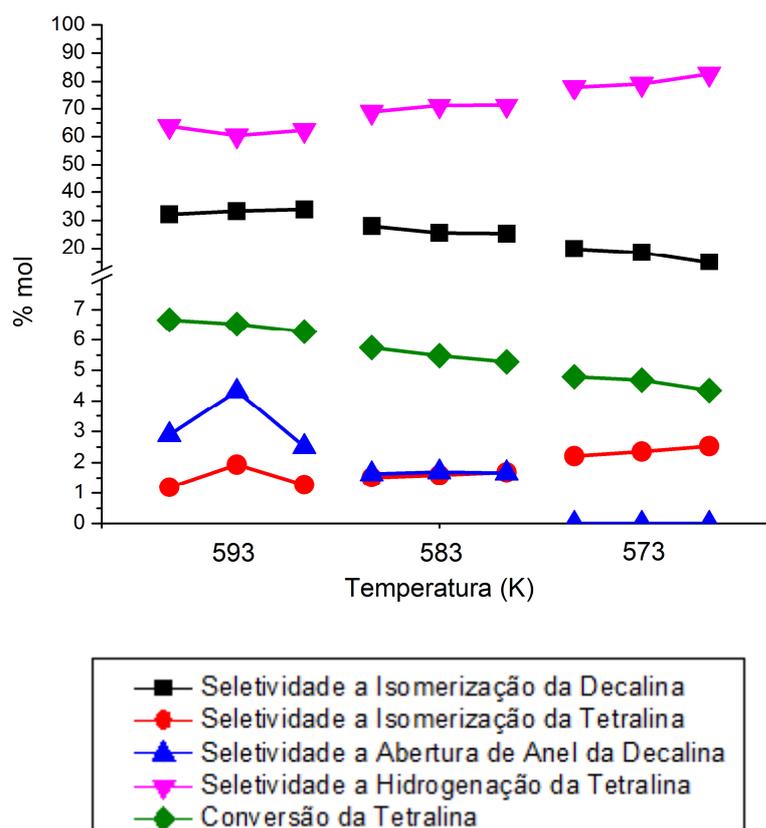


Figura 38 - Curva de conversão de Tetralina em PtMOR.

Ao comparar as duas curvas de conversão, nota-se que PtMOR tem atividade de hidrogenação muito mais baixa do que PtY, o que pode ser explicado pela possível localização dos átomos de Pt nos *side pockets* da mordenita além de concordar com a rápida desativação dos catalisadores com mordenita observados por Kubička *et al.* (2004), já que há uma ligeira queda de conversão a temperatura constante. Por outro lado, como era de se esperar pela diferença de concentração e força de sítios ácidos, PtMOR demonstra maior atividade ácida se compararmos sua seletividade a abertura de anel de decalina e isomerização da tetralina com as mesmas seletividades encontradas em PtY (6% em PtMOR contra 0,6% em PtY ambas a 593 K).

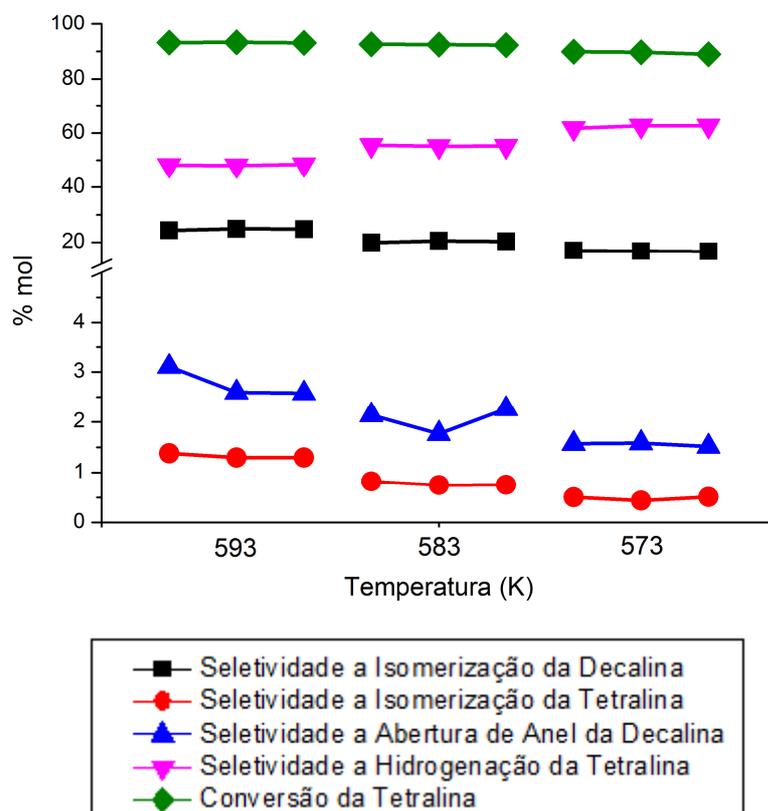


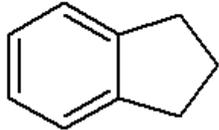
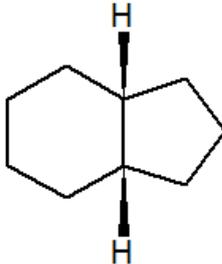
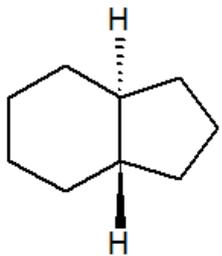
Figura 39 - Curva de conversão de tetralina em Pt β .

O catalisador Pt β demonstra o melhor desempenho até aqui, com seletividade a abertura de anel semelhante a PtMOR exceto por sustentar tal seletividade até a temperatura mais baixa estudada (573 K). Além disto, não tem o inconveniente da baixa conversão que tem PtMOR, mostrando conversões de tetralina da ordem de 90 a 93 %.

5.2.2 Reações com indano em regime de leito gotejante.

Para o indano ($MM = 118 \text{ g mol}^{-1}$), os produtos principais observados foram cis-octahidro-indeno e trans-octahidro-indeno, mostrados na Tabela 23.

Tabela 23 – Principais componentes do efluente do reator nos testes catalíticos com indano.

Composto	T.R. (min)	Estrutura
Indano	9,37	
Cis-octaidro-indeno	8,85	
Trans-octaidro-indeno	9,09	

Além destes, também se observaram produtos de isomerização do octaidro-indeno, análogos aos isômeros da decalina diferindo por uma metila, sendo em sua maioria biciclo-nonanos. Alguns produtos de abertura de anel do octaidro-indeno também foram observados como metiletil-cicloexano e trimetil-cicloexano, bem como produtos de abertura de anel do indano (preservando o aromático), exclusivamente trimetil-benzeno.

As Figuras 40, 41 e 42 mostram as curvas de conversão do indano utilizando os catalisadores PtY, PtMOR e PdPtY respectivamente, nestes gráficos foram coletados três pontos a cada temperatura, encontrando-se agrupados.

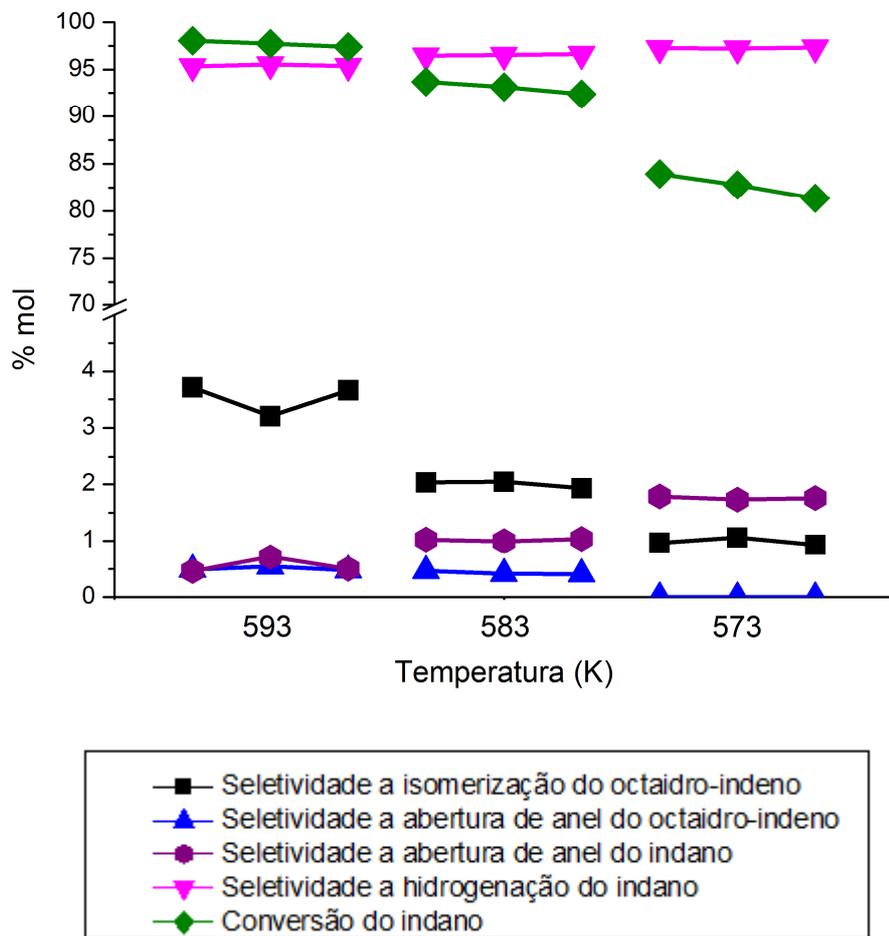


Figura 40 - Curva de conversão do indano em PtY.

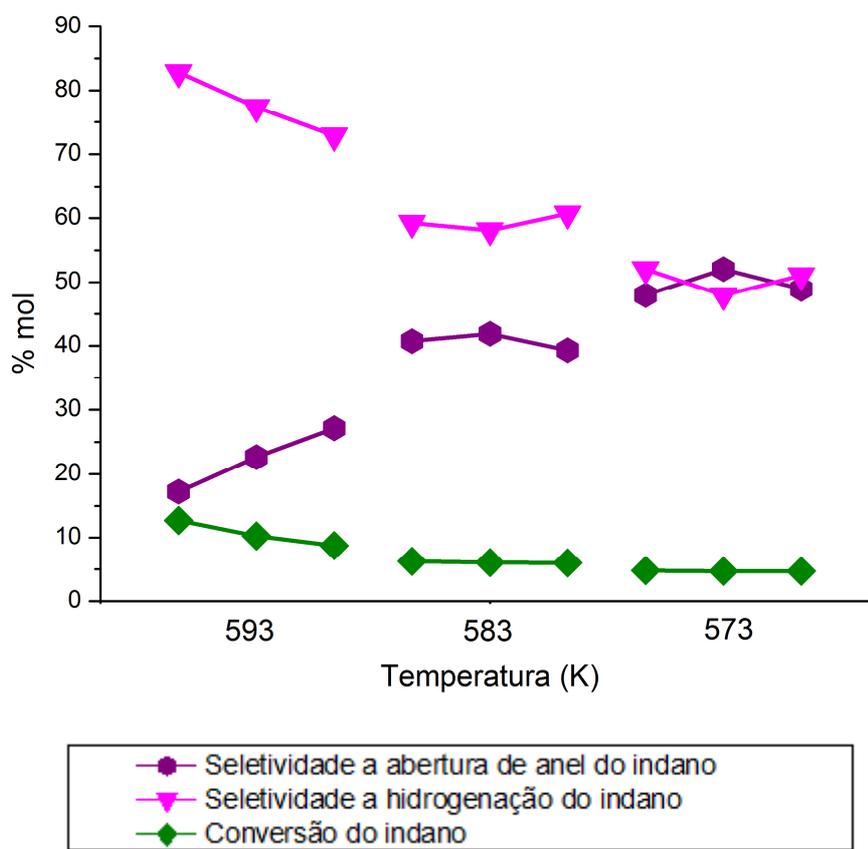


Figura 41 - Curva de conversão do indano em PdPtY.

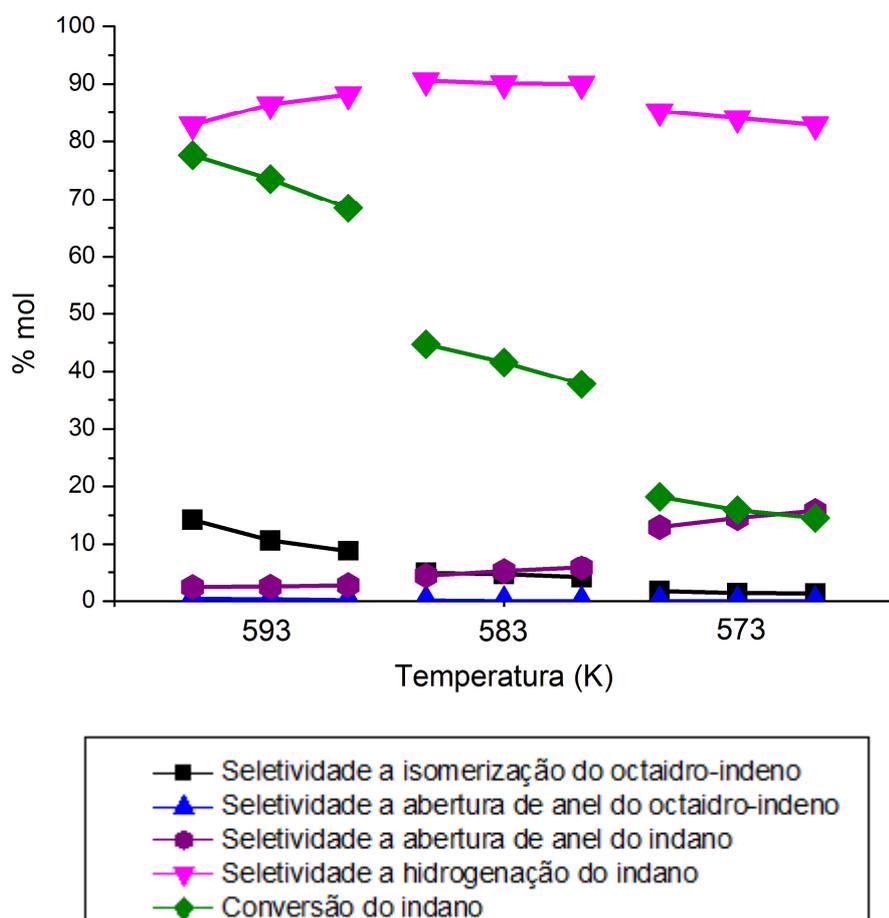


Figura 42 - Curva de conversão do indano em Pt β

De acordo com o resultado ilustrado na Figura 42, com o aparecimento de produtos de abertura do anel de cinco membros do indano, é natural que a seletividade a isomerização do octaidro-indeno decresça mesmo que a seletividade a abertura de anel do octaidro-indeno se mantenha constante pois ambos são produtos de catálise ácida.

É notável a alta seletividade a abertura de anel do indano juntamente com sua alta sensibilidade a temperatura no catalisador PdPtY (Figura 45). É possível que isto ocorra pela baixa conversão e consequentemente baixa concentração de octaidro-indenos para disputar os sítios ácidos com o indano. Além do metal em maior concentração, Pd, não ter atividade hidrogenolizante,

a baixa dispersão favorece a atividade ácida já que há maior concentração de sítios ácidos remanescentes em PdPtY do que em PtY.

5.2.3 Reações com decalina em regime de leite gotejante.

A curva de conversão de decalina em PtY se encontra no Anexo VI. As Figuras 43 e 44 mostram as curvas de conversão de decalina em PtMOR e Pt β respectivamente.

É possível notar a importância da hidrogenação antes da etapa reacional de abertura de anel (DU et al., 2005) (SANTIKUNAPORN et al., 2004) (KUBIČKA et al., 2004), já que, a baixas conversões de decalina, no início da reação já se tem boa parte de produtos de abertura de anel (12 a 16% dos produtos em PtMOR e cerca de 20% dos produtos em Pt β). Percebe-se que a seletividade a abertura de anel da decalina em PtMOR sofre queda abrupta de 593 K para 583 K, o que vai contra a suposição de localização de Pt nos *side pockets* da mordenita já que se tratam de produtos de catálise ácida. Supõe-se, portanto, que estes dois fenômenos ocorram conjuntamente.

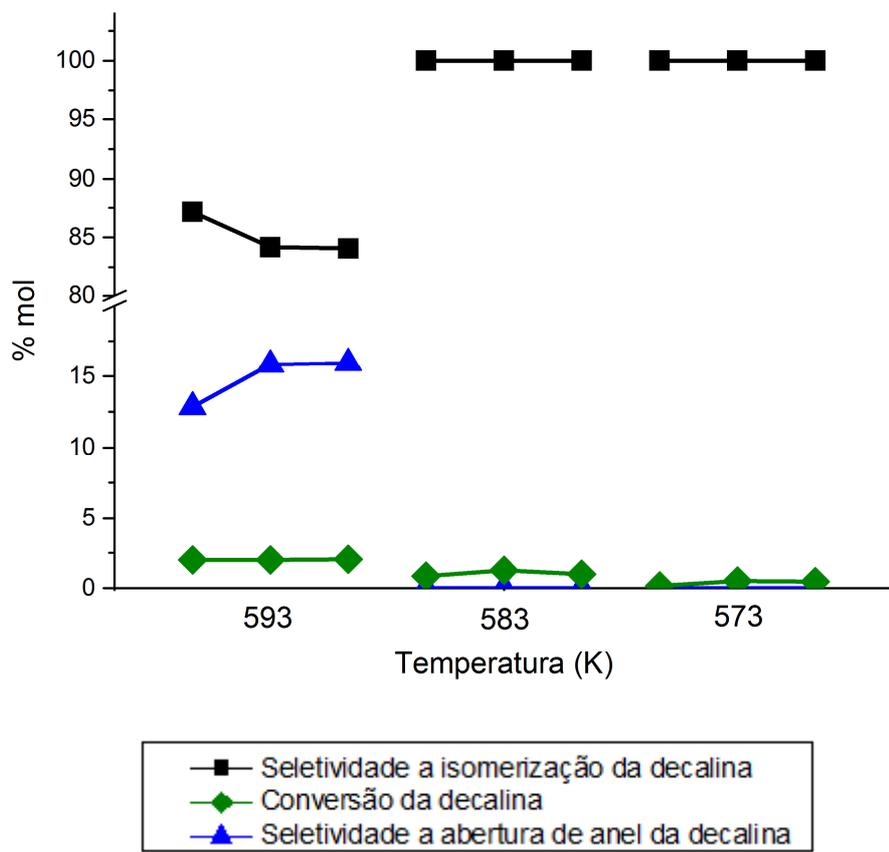


Figura 43 - Curva de conversão da decalina em PtMOR

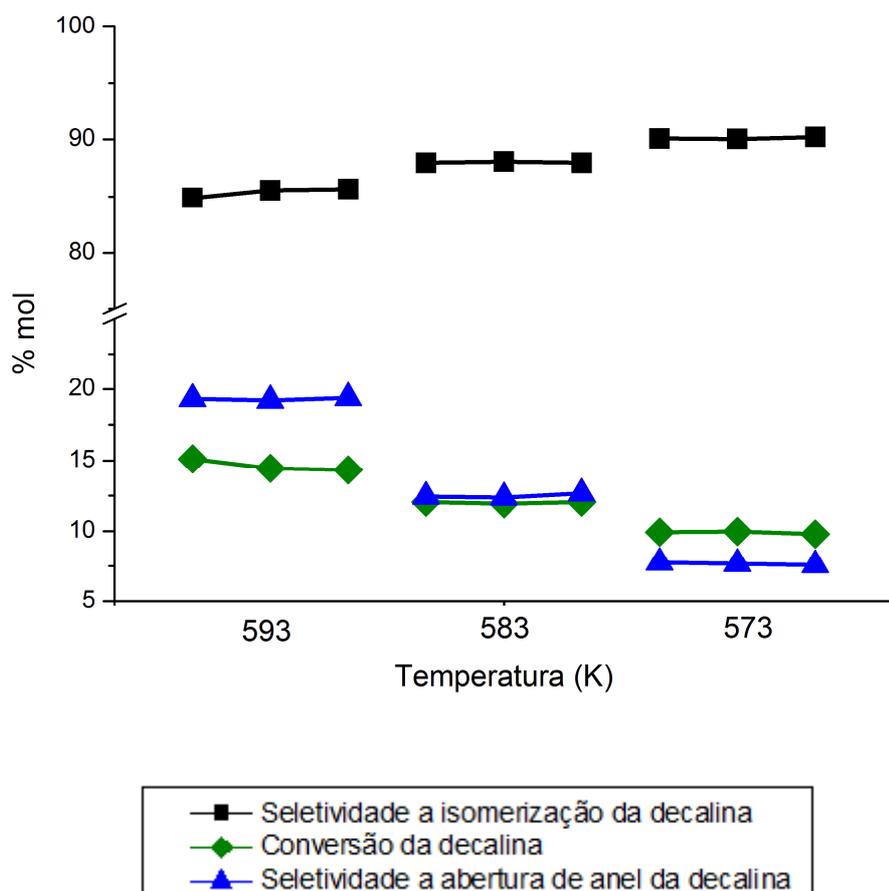


Figura 44 - Curva de conversão da decalina em Pt β .

5.2.4 Reação da tetralina em fase gasosa no catalisador Pt β .

Abrantes (2008) observou considerável abertura de anel da tetralina em catalisadores de PdPt- β e PdIr- β em reação na fase gasosa, o que motivou este trabalho a estender os testes também a escoamento em fase gasosa. Pôde-se então estimar o efeito da vaporização da carga na composição da corrente de produtos. Para isto, foi usado n-heptano como solvente no lugar de n-hexadecano, preservando todas as outras variáveis do sistema como vazões molares, pressão, temperatura e massa de catalisador.

A Figura 45 mostra a curva de conversão da tetralina na fase gasosa em Pt β .

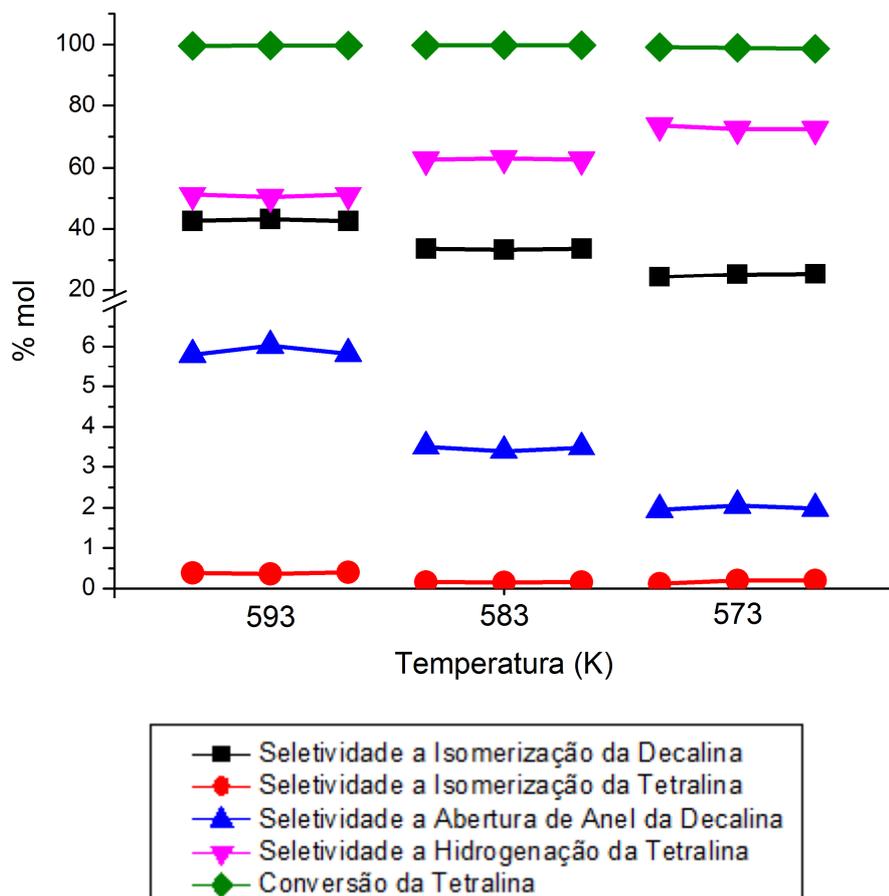


Figura 45 - Curva de conversão da tetralina em fase gasosa em Pt β .

Primeiramente, as conversões não saem da faixa dos 100%, o que já faz muita diferença em relação ao mesmo processo em regime de leito gotejante que tem conversão de até 88% a temperatura de 573 K. Além disto, o processo em fase gasosa tem rendimento (produto da seletividade com a conversão) de 6% em produtos de abertura de anel da decalina contra aproximadamente 2,8% no processo em leito gotejante a temperatura de 593 K, isto é, mais do que o dobro.

É importante lembrar que o processo em leito gotejante a temperatura de 593 K tem apenas 12% da carga (n-hexadecano + tetralina) na fase líquida, estes 12% são responsáveis pela queda de mais da metade da concentração dos produtos de abertura de anel. Os dados de vaporização da carga nos diferentes reagentes se encontram no Anexo II.

5.3 Comparações entre resultados por catalisador

Nesta seção, são apresentadas as comparações de rendimento dos catalisadores para produtos de abertura de anel do produto hidrogenado em cada reagente utilizado. Rendimento, neste caso, diz respeito à conversão multiplicada pela seletividade.

Exemplificando:

Caso 1) Seletividade a abertura de anel = 90%

Conversão total = 1%

Rendimento = 0,9%

Caso 2) Seletividade a abertura de anel = 5%

Conversão = 90%

Rendimento = 4,5%

Importa que o Caso 2 se torna mais interessante para a reação de abertura de anel por ter maior concentração destes compostos na corrente de produtos. As Figuras 46, 47 e 48 ilustram os gráficos de abertura de anel dos hidrogenados nas reações com tetralina, indano e decalina respectivamente.

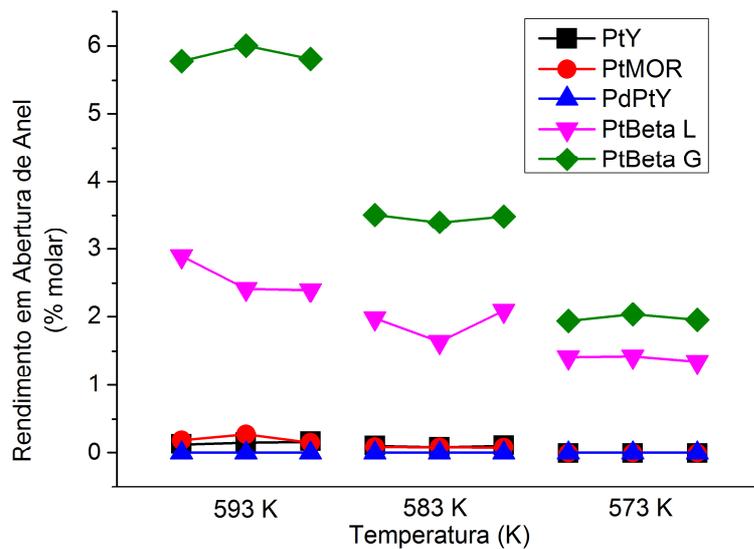


Figura 46 - Gráfico de rendimento de abertura de anel dos produtos hidrogenados na reação com tetralina.

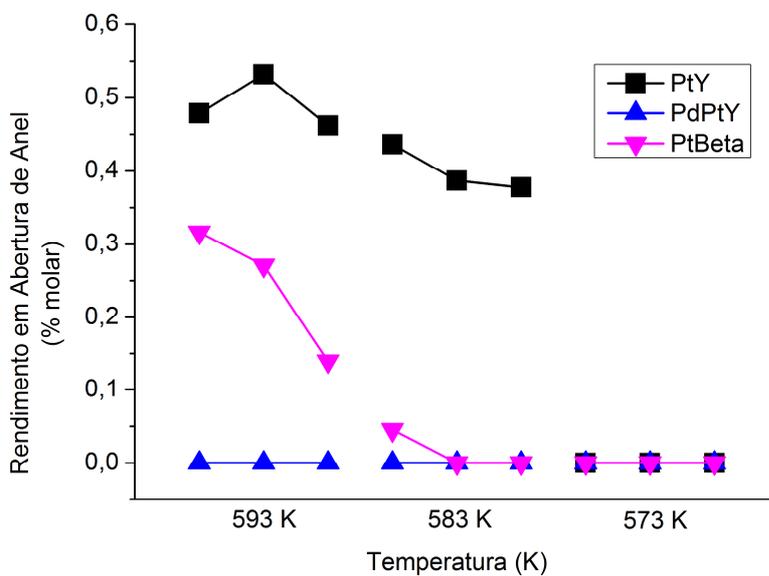


Figura 47 - Gráfico de rendimento de abertura de anel dos produtos hidrogenados na reação com indano.

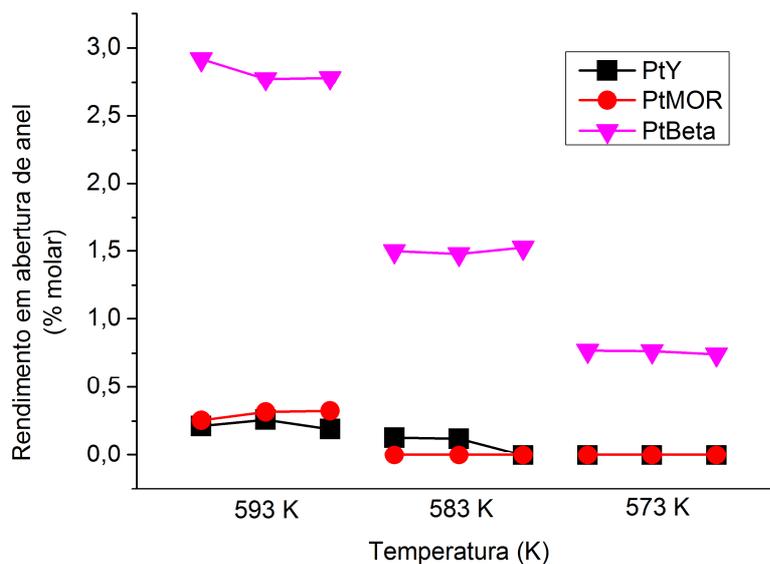


Figura 48 - Gráfico de rendimento de abertura de anel dos produtos hidrogenados na reação com decalina.

Primeiramente, na Figura 46, nota-se a grande diferença entre Pt β em regime de leito gotejante (12% molar na fase líquida) e o mesmo catalisador em regime de fase gasosa, sendo média de 5,7% e 2,7% respectivamente a 593 K, diferença que diminui a medida que a temperatura também diminui.

Por outro lado, a Figura 47 ilustra o qual baixo são os rendimentos de abertura de anel dos hidrogenados na reação com indano, neste caso o catalisador Pt β mostra baixo rendimento, inferior inclusive ao rendimento de PtY, resultado bastante diferente das reações com tetralina. A Figura 48 corrobora o bom rendimento de Pt β mesmo em fase líquida para reações com tetralina, sendo pouco importante a carga estar já hidrogenada visto que foram obtidos resultados semelhantes para os catalisadores com alta conversão.

6. *Conclusões*

A partir dos resultados expostos e discutidos no Capítulo 5, destacam-se as seguintes conclusões:

- Foi possível visualizar os picos de Pd por difração de raios-X nas mesmas regiões reportadas pela literatura, o que pode ser indícios da não formação de liga metálica PdPt já que no caso da formação de liga, os picos seriam vistos em valores intermediários entre os de Pd e Pt.
- O catalisador PtY apresenta a maior atividade de hidrogenação, seguido por Pt β , PdPtY, PtMOR e PdPtMOR. Quanto à abertura de anel Pt β apresenta a maior atividade, seguido por PtMOR e PtY. Em termos de rendimento, Pt β teve o melhor desempenho entre todos os catalisadores supondo-se melhoria de desempenho o possível aumento do número de cetano via hidrogenação e abertura de anel conjuntamente.
- Catalisadores suportados em mordenita parecem, de fato, serem desativados rapidamente vide o desempenho de PtMOR na reação com decalina. Se a atividade fosse exclusivamente problemas de localização de Pt nos side pockets da mordenita, não haveria queda tão brusca na concentração de produtos de abertura de anel visto que estes são originados por catálise ácida.
- O anel de cinco membros do indano é um importante foco para reações de abertura de anel precedendo a hidrogenação. Pode-se supor que isto ocorre devido a maior tensão deste anel, acarretando em menor estabilidade para o composto.
- Como reportado na literatura, a etapa de hidrogenação é realmente importante para posterior etapa de abertura de anel da tetralina, vide o desempenho de Pt β na conversão da tetralina e decalina. Em ambos os casos, tem-se aproximadamente 3% em

rendimento sendo diferentes apenas a seletividade o que é um bom motivo para crer que tratem-se de reações em série. Tal importância não é tão considerável no caso do indano, sendo detectados produtos de abertura de anel sem prévia hidrogenação, no caso trimetil-benzenos.

- Tanto o rendimento de abertura de anel quanto o de hidrogenação são fortemente dependentes do regime de escoamento do reator, sendo uma pequena quantidade de líquido suficiente para diminuir a menos da metade o rendimento de abertura de anel e baixar a conversão total de 100% para 93% na mais alta temperatura estudada.
- Tetralina é pouco sensível a catalise ácida se comparada ao indano, já que não foi possível observar produtos de abertura de anel ou craqueamento da tetralina.

7. Referências Bibliográficas

- ABRAMS D.S., PRAUSNITZ J.M. **Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems.** *AIChE J.*, 21(1), p. 116–128, 1975.
- ABRANTES, L. T., **Catalisadores de Pd-Ir e Pd-Pt para melhoria do índice de cetano em diesel.** Projeto final de curso, IQ-UFRJ, 2008.
- AIKEN III, J. D., FINKE, R., G. **A review of modern transition-metal nanoclusters: their synthesis, characterization, and applications in catalysis.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 145, p. 1-44, 1999.
- ANDERSON, M. W., KLINOWSKI, J. **Use of Hammett indicators for the study of acidity of zeolite catalysts.** *Zeolites*, v. 6, p. 150-153, 1986.
- ARRIBAS, M. A., MARTÍNEZ, A. **The influence of zeolite acidity for the coupled hydrogenation and ring opening of 1-methylnaphthalene of Pt/USY catalysts.** *Applied Catalysis, A*: 230, p. 203-217, 2002.
- BAERLOCHER, C., McCUSTER, L. B., OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types.** 6th Ed, p. 1, 2007.
- BARRETT, E. P., JOYNER, L. G., HALENDA, P. P. **The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms.** *Journal of American Society*, v. 73, 1951.
- BATAMACK, P., DORÉMIEUX-MORIN, C., VINCENT, R., FRAISSARD, J. **Acidity of partially and non-dealuminated HY zeolites measured by 4-K broad-line and 300-K high-resolution magic-angle spinning ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy: synergy between Brønsted and Lewis acid sites.** *Microporous Materials*, v. 2, p. 515-524, 1994.
- BENNETT, R. N., ELKINS, G. J., WANLESS, G. J. **Despite success, S. E. Asia oil hunt started.** *Oil and Gas J.* 3, p. 69, 1975.
- BLYHOLDER, G. **Metal-support interaction: A theoretical approach.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 119, p. 11-17, 1997.

BORONAT, M., CORMA, A., **Are carbenium and carbonium ions reaction intermediates in zeolite-catalyzed reactions?** *Applied Catalysis, A: General* 336, p. 2-10, 2008.

BRUNAUER, S., EMMETT, P. H., TELLER, E. **Adsorption of gases in multimolecular layer.** *Journal of American Chemical Society*, v. 60, 1938.

CALEMMA, V., FERRARI, M., RABL, S., WEITKAMP, J. **Selective ring opening of naphthenes: From mechanistic studies with a model feed to the upgrading of a hydrotreated light cycle oil.** *Fuel*, v. 111, p. 763-770, 2013.

CHALLEN, B., BARANESCU, R. **Diesel Engine Reference Book.** Woburn - Massachusetts, Butterworth-Heinemann, 1999.

COLLINS, S. J., O'MALLEY, P. J. **Electronic structure studies of carbonium ions and their formation within acidic zeolites.** *Topics in Catalysis*, v. 6, p. 151-161, 1998.

CORMA, A. **Solid acid catalysts.** *Current Opinion in Solid State & Materials Science*, v. 2, p. 63-75, 1997.

CORMA, A., MARTÍNEZ, A. **Zeolites in refining and petrochemistry.** *Studies in Surface Science and Catalysis*. v. 157, p. 337-366, 2005.

CORMA, A., MOLINER, M., CANTÍN, A., DÍAZ-CABAÑAS, M. J., JORDÁ, J. L., ZHANG, D., SUN, J., JANSSON, K., HOVMÖLLER, S., ZOU, X. **Synthesis and Structure of Polymorph B of Zeolite Beta.** *Chem. Mater.*, v. 20, p. 3218-3223, 2008.

CSICSERY, S. M. **Shape-selective catalysis in zeolites.** *Zeolites*, v. 4, p. 202, 1984.

DEGNAN, JR. T. F. **Application of zeolites in petroleum refining.** *Topics in Catalysis*, v. 13, p. 349, 2000.

DEUTSCHMANN, O., KNOZINGER, H., KOCHLOEFL, K., TUREK, T.,
Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, Wiley-VCH Verlag GmbH &
Co. KGaA, Weinheim, 2009.

D'IPPOLITO, S., ESPECEL, C., VIVIER, L., EPRON, F., PIECK, C. L.
**Influence of the Brønsted acidity, SiO₂/Al₂O₃ ratio and Rh-Pd content on
the ring opening. Part II. Selective ring opening of methylcyclohexane.**
Applied Catalysis A: General xxx (Article in press), 2013.

DU, H., FAIRBRIDGE, C., YANG, H., RING, Z. **The chemistry of selective
ring-opening catalysts.** *Applied Catalysis, A* 294, p 1-21, 2005.

EMEIS, C. A. **Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for
Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts.**
Journal of Catalysis. v. 141, p. 347-354, 1993.

ENGELHARDT, G. **Cation location in dehydrated zeolite NaY revisited: Si
position is displaced from the center of the hexagonal prism.** *Microporous
Materials*, v. 12, p. 369-373, 1997.

FARO JR., A. C., RODRIGUES, V. O. **Pulse reaction studies of gallium
modified H-ZSM5 catalysts with propane.** *Studies in Surface Science and
Catalysis*, v. 174, Part B, p. 1155-1158, 2008.

FERINO, I., MELONI, D., MONACI, R., ROMBI, E., SOLINAS, V. **Conversion
of sec-butylbenzene over H-beta zeolites.** *Journal of Molecular Catalysis. A:
Chemical* 192, p. 171-187, 2003.

FIGUEIREDO, J. L., RAMÔA RIBEIRO, F. **Catálise Heterogênea.** Lisboa,
Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FLANAGAN, T. B., CLEWLEY, J. D., NOH, H., BARKER, J., SAKAMOTO, Y.
Hydrogen-induced lattice migration in Pd-Pt alloys. *Acta mater*, v. 46, n. 6,
p. 2173-2183, 1998.

FOSTER, M. D., RIVIN, I., TREACY, M. M. J., FRIEDRICH DELGADO, O. **A geometric solution to the largest-free-sphere problem in the zeolite frameworks.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 90, p. 32-38, 2006.

FOUCHE, V., MAGNOUX, P., GUISET, M. **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*, v. 58, p. 189-198, 1990.

FROMENT, G. F., BISCHOFF K. B. **Chemical Reactor Analysis and Design.** New York, John Wiley & Sons, 1979.

GUIDOTTI, T., L. **The higher oxides of nitrogen: Inhalation Toxicology.** *Environmental Research*, v.15, p. 443, 1978.

GOVINDHAKANNAN, J., MOULI, K. C., PHOENIX, A., FAIRBRIDGE, C. F., DALAI, A. K. **Thermodynamic equilibrium analysis of ring opening of decalin.** *Fuel*, v. 97, p. 400-410, 2012.

HIGGINS, J. B., LaPIERRE, R. B., SCHLENKER, J. L., ROHRMAN, A. C., WOOD, J. D., KERR, G. T., ROHRBAUGH, W. J. **The framework topology of zeolite beta.** *Zeolites*, v. 8, p. 446-458, 1988.

HTUN, M. M. H., HTAY, M., M., LWIN, M., Z. **Preparation of zeolite (NaX, Faujasite) from pure silica and alumina sources.** *International Conference on Chemical Processes and Environmental issues (ICCEEI'2012)* July 15-16, p. 212, 2012.

IZA (International Zeolite Association), Mordenite Datasheet. Disponível em <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Mordenite/mordenite.html>. Acesso em 18 de setembro de 2013.

IZA[2] (International Zeolite Association), Framework type – FAU. Disponível em http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_vol.xsl?db=freesphere&-lay=volumes&FNcode=FAU&-find. Acesso em 22 de setembro de 2013.

- JAKSIC, M. M. **Volcano plots along the periodic table, their causes and consequences on electrocatalysis for hydrogen electrode reactions.** *J. New Mat. Electrochem. Systems*, v. 3, p. 167-182, 2000.
- KELLY, T. G., CHEN, J. G. **Metal overlayer on metal carbide substrate: unique bimetallic properties for catalysis and electrocatalysis.** *Chem. Soc. Rev.*, v. 41, p. 8021-8034, 2012.
- KUBIČKA, D., KUMAR, N., MÄKI-ARVELA, P., TIITTA, M., NIEMI, V., SALMI, T., MURZIN, D. YU. **Ring opening of decalin over zeolites I. Activity and selectivity of proton-form zeolites.** *Journal of Catalysis*, v. 222, p. 65-79, 2004.
- KUBIČKA, D., KUMAR, N., MÄKI-ARVELA, P., TIITTA, M., NIEMI, V., SALMI, T., MURZIN, D. YU. **Ring opening of decalin over zeolites II. Activity and selectivity of platinum-modified zeolites.** *Journal of Catalysis*, v. 227, p. 313-327, 2004.
- LENOI, C., ROHR, F., ALLAHVERDIEV, A., STÖCKER, M., RUIZ, P. **Deactivation of Pt/Mordenite (MOR) during the hydroisomerisation of n-pentane.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 154, p. 2371-2379, 2004.
- LERCHER, J. A., VAN SANTEN, R. A., VINEK, H. **Carbonium ion formation in zeolite catalysis.** *Catalysis Letters*, v. 27, p. 91-96, 1994.
- LERNER, B. A., CARVILL, B. T., SACHTLER, W. M. H. **Microgeometry of Pt/mordenite and stereoselectivity of methylcyclopentane ring-opening catalysis.** *Journal of Molecular Catalysis*, v. 77, p. 99-108, 1992.
- LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas** (Tradução da 3ª Edição Norte Americana), Edgard Blüchler, 2000.
- LING-WEN, H., CHIN-PEI, H., JYH-FU, L., IKAI, W., CHUIN-TIH, Y. **Reduction of platinum dispersed on dealuminated beta zeolite.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 136, p. 293-299, 1998.

LIPPENS, B. C., de BOER, J. H. **Studies on pore systems in catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 4, 1965.

LOBO, R. F. Introduction to structural chemistry of zeolites. In: AUERBACH, S. M.; CARRADO, K. A., DUTTA, P. K. **Handbook of zeolite science and technology.** New York: Mark-Basel Inc., 2003, passim.

LÖEWENSTEIN, W. **The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates.** *American Mineralogist*, v.39, p. 92, 1954.

LOPES, C. C. **Utilização de catalisadores de Pd-Pt suportados em zeólitas na hidrogenação de hidrocarbonetos aromáticos.** *Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.* Dissertação de Mestrado, 2011.

MARY, G., CHAOUKI, J., LUCK, F. **Trickle-Bed Laboratory Reactors for Kinetic Studies.** *International Journal of Chemical Reactor Engineering*. v. 7, 2009.

MAXWELL, I. E., STORK, W. H. J. **Hydrocarbon processing with zeolites.** *Studies in Surface Science and Catalysis*, v. 137, p. 747, 2001.

MELIUS, C. F., **On the role of d electrons in chemisorptions and catalysis on transition metal surfaces.** *Chemical Physical Letters*, v. 39, p. 287-290, 1976.

MELO, A. C. R. (2010). **Craqueamento térmico e termocatalítico do óleo de girassol sobre materiais micro e mesoporosos.** *Programa de Pós-graduação em Química. Natal, UFRN.* Tese de Doutorado.

MURPHY, J. M., TAYLOR, J. D., McCORMICK, R. L. **Compendium of experimental cetane number data.** *National Renewable Energy Laboratory – Subcontractor Report, NREL/SR-540-36805*, 2004.

MURZIN, D. YU., KUBICKA, D., SIMAKOVA, I. L., KUMAR, N., LAZUEN, A., MÄKI-ARVELA, P., TIITTA, M., SALMI, T. **Decalin Ring Opening Reactions on Ruthenium-Containing Zeolite MCM-41.** *Petroleum Chemistry*, Vol 49, n 1, p. 90-93, 2009.

- NEYMAN, K. M., PACCHIONI, G., RÖSCH, N. **Recent Developments and Applications of Modern Density Functional Theory.** *Theoretical and Computational Chemistry*. v. 4, p. 569-619, 1996.
- NOH, H., FLANAGAN, T. B., SONODA, T., SAKAMOTO, Y. **Solubility and thermodynamics of hydrogen in homogeneous f.c.c Pd-Pt alloys.** *Journal of Alloys and Compounds*, v. 228, p 164-171, 1995.
- OECD/IEA (International Energy Agency), **World Energy Outlook 2012.** p. 60 - 2012
- ONYESTYÁK, Gy., PÁL-BORBÉLY, G., BEYER, H. K. **Cyclohexane conversion over H-Zeolite supported platinum.** *Applied Catalysis A: General* 229, p. 65–74, 2002.
- OPREA, C., POPESCU, V., BIRGHILA, S. **New study about the modified mordenites.** *Romanian Journal of Physics*, v. 53, p. 231, 2008.
- PAVLOV, M. L., BASIMOVA, R. A., TRAVKINA, O. S., RAMADAN, A. K., IMASHEVA, A. A. **Improvement of synthesis methods of powdery mordenite type zeolite.** *Electronic scientific journal "Oil and Gas Business"*, v. 2, p. 459, 2012.
- PENG, D-Yu., ROBINSON, D. B. **A New Two-Constant Equation of State.** *Ind.Eng.Chem., Fundam.*, v.15, n.1, 1976.
- PEREGO, C., PERATELLO, S. **Experimental methods in catalytic kinetics.** *Catalysis Today*, v. 52, p. 133-145, 1999.
- RABL, S., SANTI, D., HAAS, A., FERRARI, M., CALEMMA, V., BELLUSSI, G., WEITKAMP, J. **Catalytic ring opening of decalin on Ir- and Pt-containing zeolite Y – Influence of the nature of the charge-compensating alkali cations.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 146, p. 190, 2011.
- RENON H., PRAUSNITZ J. M. **Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures.** *AIChE J.*, 14(1), p.135–144, 1968.

RIGUTTO, M. S., VEEN, R., HUVE, L. **Zeolites in hydrocarbon processing.** *Introduction to Zeolite Science and Practice.* 3rd Ed, p. 855-913, 2007.

ROCHA, A. S. **Hidrogenação de Benzeno em Catalisadores à base de Molibdênio Carburado Suportado em Zeólitas Y.** *Programa de Físico-Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.* Tese de Doutorado, 2004.

RODRIGUES, V. O. **Estudo das reações de aromatização do propano em catalisadores de gálio suportados em zeólitas HZSM5.** *Programa de Pós-Graduação em Química, Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ.* Tese de Doutorado, 2010.

ROLDÁN, R., BEALE, A. M., SÁNCHEZ-SÁNCHEZ, M., ROMERO-SALGUERO, F. J., JIMÉNEZ-SANCHIDRIÁN, C., GÓMEZ, J. P., SANKAR, G. **Effect of the impregnation order on the nature of metal particles of bi-functional Pt/Pd-supported zeolite Beta materials and on their catalytic activity for the hydroisomerization of alkanes.** *Journal of Catalysis*, v. 254, p. 12-26, 2008.

SACHTLER, W. M. H., HUANG, Y-Y. **Metal/overlayer and encaged carbonyl cluster catalysis.** *Applied Catalysis A: General* 191, p. 35-44, 2000.

SAGARZAZU, A., GONZÁLEZ, G. **Influence of TEA₂O/SiO₂ ratio on the polymorph formation and crystallization of zeolite beta.** *Materials Chemistry and Physics*, v. 138, p 640-649, 2013.

SANTI, D., HOLL, T., CALEMA, V., WEITKAMP, J. **High-performance ring-opening catalysts based on iridium-containing zeolite Beta in the hydroconversion of decalin.** *Applied Catalysis A: General* 455, p. 46-57, 2013.

SANTIKUNAPORN, M., HERRERA, J. E., JONGPATIWUT, S., RESASCO, D. E., ALVAREZ, W. E., SUGHRUE, E. L. **Ring opening of decalin and tetralin on HY and Pt/HY zeolite catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 228, p. 100-113.

- SOMORJAI, G. A. **Introduction to Surface Chemistry and Catalysis**. New York - NY, John Wiley & Sons, 1994.
- SU, B.-L., NORBERG, V. **Characterization of the Brønsted acid properties of H(Na)-Beta zeolite by infrared spectroscopy and thermal analysis**. *Zeolites*, v. 19, p. 65, 1997.
- TZOU, M. S., SACHTLER, W. M. H. **Formation and growth mechanisms of Pt particles in Y zeolites**. *Catalysis*, p. 233-241, 1987.
- VALDÉS, H., TARDÓN, R. F., ZAROR, C. A. **Role of surface hydroxyl groups of acid-treated natural zeolite on the heterogeneous catalytic ozonation of methylene blue contaminated waters**. *Chemical Engineering Journal*, v. 211-212, p. 390, 2012.
- VAN SANTEN, R. A., KRAMER, G. J. **Reactivity theory of zeolitic Brønsted acidic sites**. *Chemical Reviews*, v. 95 (3), p. 637, 1995.
- VAN SANTEN, R. A. Molecular Catalytic Kinetics Concepts. In: CYBULSKI, A., MOULIJN, J. A., STANKIEWICZ. **Novel Concepts in Catalysis and Chemical Reactors: Improving the Efficiency for the Future**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, p. 1-30, 2010.
- VILLEGAS, J. I., KUBIČKA, D., KARHU, H., ÖSTERHOLM, H., KUMAR, N., SALMI, T., MURZIN, D. YU. **On the mutual interactions between noble metal crystallites and zeolitic supports and their impacts on catalysis**. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 264, p. 192–201, 2007.
- VINCENT, M. J., GONZALEZ R. D. **A Langmuir-Hinshelwood model for a hydrogen transfer mechanism in the selective hydrogenation of acetylene over Pd/ γ -Al₂O₃ catalyst prepared by the sol-gel method**. *Applied Catalysis A: General* 217, p. 143-156, 2001.
- VISWANADHAM, N., KUMAR, M. **Effect of dealumination severity on the pore size distribution of mordenite**. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.92, p. 31, 2006.

WANG, W., YANG, Y., LUO, H., LIU, W. **Amorphous Co–Mo–B catalyst with high activity for the hydrodeoxygenation of bio-oil.** *Catalysis Communications*, v.12, p. 436, 2011.

WULFERS, M. J., TZOLOVA-MÜLLER, G., VILLEGAS, J. I., MURZIN, D. Y., JENTOFT, F. C. **Evolution of carbonaceous deposits on H-mordenite and Pt-doped H-mordenite during n-butane conversion.** *Journal of Catalysis*, v. 296, p. 132-142, 2012.

XU, J., OUYANG, L., DA, G-J., SONG, Q-Q., YANG, X-J., HAN, Y-F. **Pt promotional effects on Pd-Pt alloy catalysts for hydrogen peroxide synthesis directly from hydrogen and oxygen.** *Journal of Catalysis*, v. 285, p.74-82, 2012.

YU, Z., WANG, Q., CHEN, L., DENG, F., **Brønsted/Lewis Acid Sites Synergy in H-MCM-22 Zeolite Studied by ¹H and ²⁷Al DQ-MAS NMR Spectroscopy.** *Chin. J. Catal.*, v. 33, p. 129–139, 2012.

YUVARAJ, S., CHANG, T-H., YEH, C-T. **Segregation of platinum from mordenite channels on calcinations and reduction pretreatments.** *Journal of Catalysis*, v. 221, p. 466-473, 2004.

ZHENG, A., HUANG, S-J., WANG, Q., ZHANG, H., DENG, F., LIU, S-B., **Progress in development and application of solid-state NMR for solid acid catalysis.** *Chin. J. Catal.*, v. 34, p. 436-491, 2013.

ZHIJIAN, T., DONGBAI, L., LIWU, L. **Research and Development of Hydroisomerization and Hydrocracking Catalysts in Dalian Institute of Chemical Physics.** *Chin J Catal*, 2009, 30(8): p. 705–710, 2009.

Anexos

Anexo I – Fluxograma da Unidade Reacional Microactivity-Reference (PID Eng&Tech)

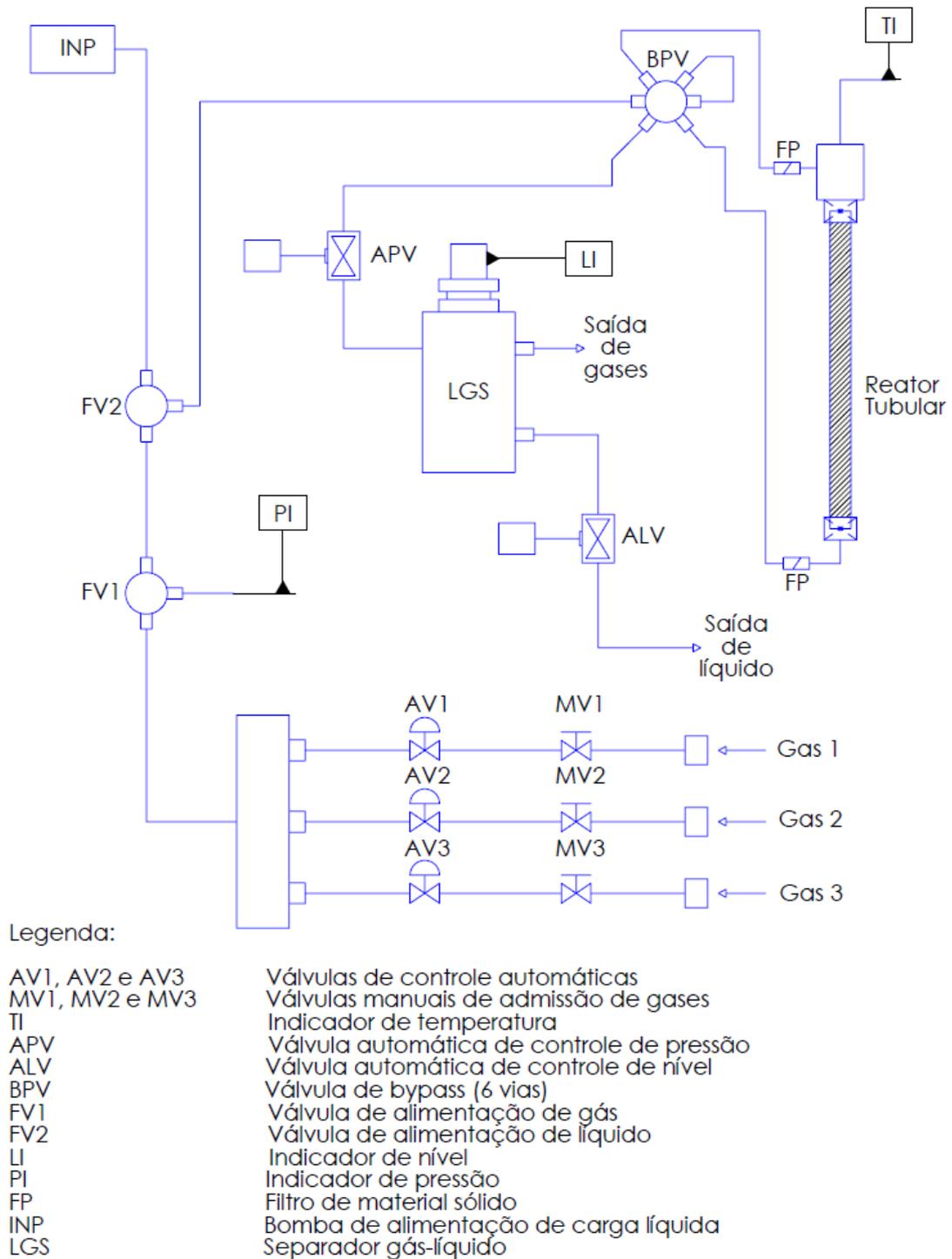


Figura 50 - Fluxograma da Unidade Microactivity-Reference.

Anexo II – Considerações Termodinâmicas e resultados de vaporização das cargas.

Um dos objetivos do projeto é estudar o processo de hidrotreatamento com parte da carga ainda em fase líquida. Para isto foi necessário utilizar modelos termodinâmicos mais sofisticados com a finalidade de estimar o percentual de carga na fase líquida principalmente porque a considerável vazão de hidrogênio (carga gasosa) é um agente de grande contribuição para vaporização da carga, e contrariamente, com baixa vazão de hidrogênio têm-se baixa taxa de reação de hidrogenação.

Logo, foi utilizado o modelo de atividade para fase líquida conhecido como UNIQUAC (**UNI**versal **QU**asi-**C**hemical) (ABRAMS e PRAUSNITZ, 1975), considerado um modelo de malhas de aproximação de primeira ordem da interação de superfícies moleculares utilizando elementos de termodinâmica estatística, desprezando a influência da concentração local em um volume de controle infinitesimal no volume de controle infinitesimal vizinho e conseqüentemente nos outros volumes vizinhos. Tal influência é levada em consideração no modelo NRTL (*Non-random Two-Liquid*) (RENON e PRAUSNITZ, 1968), porém não foi necessário o uso de NRTL já que este melhor se adéqua a soluções iônicas além de ser relativamente complicado a busca dos parâmetros da equação NRTL.

A equação UNIQUAC considera energia livre de Gibbs em excesso como a soma de um termo combinatorial (g^c) que contribui com parâmetros geométricos (forma e tamanho) das moléculas; e um termo residual (g^r) que contribui com as interações moleculares. Este conceito não é considerado em NRTL e é também motivo para escolha do modelo UNIQUAC em vez do modelo NRTL.

$$\frac{G^E}{RT} = g = g^c + g^r$$

Conseqüentemente, o logaritmo neperiano da atividade de um composto “i” também se dividirá em combinatorial e residual:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R$$

Que se desmembram em:

$$\ln \gamma_i^C = 1 - J_i + \ln J_i - 5q_i \left(1 - \frac{J_i}{L_i} + \ln \frac{J_i}{L_i} \right)$$

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left(1 - \ln \left(\frac{\sum_j q_j x_j \tau_{ji}}{\sum_j q_j x_j} \right) - \sum_j \frac{q_j x_j \tau_{ij}}{\sum_k q_k x_k \tau_{kj}} \right)$$

Onde:

$$J_i = \frac{r_i}{\sum_j r_j x_j}$$

$$L_i = \frac{q_i}{\sum_j q_j x_j}$$

$$\ln \tau_{ij} = A_{ij} + \frac{B_{ij}}{T} + C_{ij} \ln T + D_{ij} T^2 + \frac{E_{ij}}{T^2}$$

E: r = Volume molecular relativo

q = Área molecular superficial relativa

x = Fração molar do composto na mistura

Para estimar estes parâmetros sem a necessidade de dados experimentais, utilizou-se o método conhecido como UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*). Neste método, a mistura líquida é considerada uma solução das unidades estruturais (chamadas subgrupos) a partir das quais as moléculas são formadas em vez de uma solução das próprias moléculas de maneira que se possa constituir uma grande variedade de moléculas com um pequeno número de subgrupos. Estes subgrupos são identificados pela letra k com volume relativo J_k e área superficial relativa L_k . Tais parâmetros (r e q) dos quais dependem J_k e L_k são apresentados na Tabela 24, e os parâmetros de interação apresentam-se nas Tabelas 25 e 26.

Tabela 24 – Parâmetros “ r ” e “ q ” usados no modelo UNIQUAC.

Compostos	r	q
Tetralina	5,55310	4,00000
Indano	6,62792	5,56001
Decalina	7,59481	6,33421
Hidrogênio	0,409200	0,475490
n-hexadecano	11,2430	9,25590
n-heptano	5,17420	4,39580

As Tabelas 29 e 30 apresentam os valores dos parâmetros de interação molecular A_{ij} e B_{ij} .

Tabela 25 - Parâmetros de interação molecular A_{ij} para o modelo UNIQUAC.

	n-C7	n-C16	H2	Tetralina	Decalina	Indano
n-C7	-	-	11,558	-68,234	346,935	-
n-C16	-	-	19,257	-216,222	-44,237	476,527
H2	446,389	-16,564	-	711,316	569,159	767,005
Tetralina	78,826	249,284	11,558	-	517,461	-
Decalina	-	81,927	11,558	-452,470	-	-
Indano	-	-373,453	11,558	-	-	-

Compostos “i” listados na primeira coluna e compostos “j” listados na primeira linha.

Tabela 26 - Parâmetros de interação molecular B_{ij} para o modelo UNIQUAC.

	n-C7	n-C16	H2	Tetralina	Decalina	Indano
n-C7	-	-	-0,169	0	0	-
n-C16	-	-	-0,989	0	0	0
H2	-0,001	-0,003	-	-0,001	-0,001	-0,001
Tetralina	0	0	-0,169	-	0	-
Decalina	-	0	-0,169	0	-	-
Indano	-	0	-0,169	-	-	-

Compostos “i” listados na primeira coluna e compostos “j” listados na primeira linha.

Para a fase vapor, foi utilizada a equação de estado de Peng Robinson (PENG e ROBINSON, 1976) cujos parâmetros são apresentados na Tabela 27, expressa em termos de pressão crítica e temperatura crítica, fator acêntrico e apresentada a seguir:

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a\alpha}{V_m^2 + 2bV_m - b^2}$$

Onde:

$$a = \frac{0,45724R^2T_c^2}{p_c}$$

$$b = \frac{0,07780RT_c}{p_c}$$

$$\alpha = \left(1 + (0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2)(1 - T_r^{0,5})\right)^2$$

E: $p_c \equiv$ Pressão crítica

$T_c \equiv$ Temperatura crítica

$T_r \equiv$ Temperatura reduzida; razão entre T_c e T .

$V_m \equiv$ Volume molar.

$R \equiv$ Constante universal dos gases.

$T \equiv$ Temperatura do sistema

A Tabela 28 apresenta as percentagens de vaporização de cada composto nas temperaturas utilizadas no processo.

Tabela 27 - Parâmetros de Peng Robinson para os reagentes utilizados nos testes reacionais

Compostos	T_{crítica} (K)	p_{crítica} (bar)	Fator acêntrico (ω)
Tetralina	720,15	36,2	0,3277
Indano	659,557	35,5153	0,42874
Decalina	702,2	32	0,2860
Hidrogênio	33,44	13,155	-0,12009
N-hexadecano	717	14,2056	0,76498
N-heptano	540,158	27,3638	0,34979

Tabela 28 - Percentagem molar de carga vaporizada em cada uma das moléculas utilizadas nos testes reacionais

T (K)	n-C16 + Tetralina	n-C16 + Decalina	n-C16 + Indano	n-C7 + Tetralina
553	41,6 %	-	-	-
563	50,4 %	-	-	-
573	60,8 %	64,4 %	69,2 %	100 %
583	73,2 %	77,2 %	81,2 %	100 %
593	88,4 %	92,8 %	96 %	100 %

Anexo III – Gráficos de FTIR de Piridina Adsorvida para zeólita Y, mordenita, zeólita β , Pt β e PtMOR.

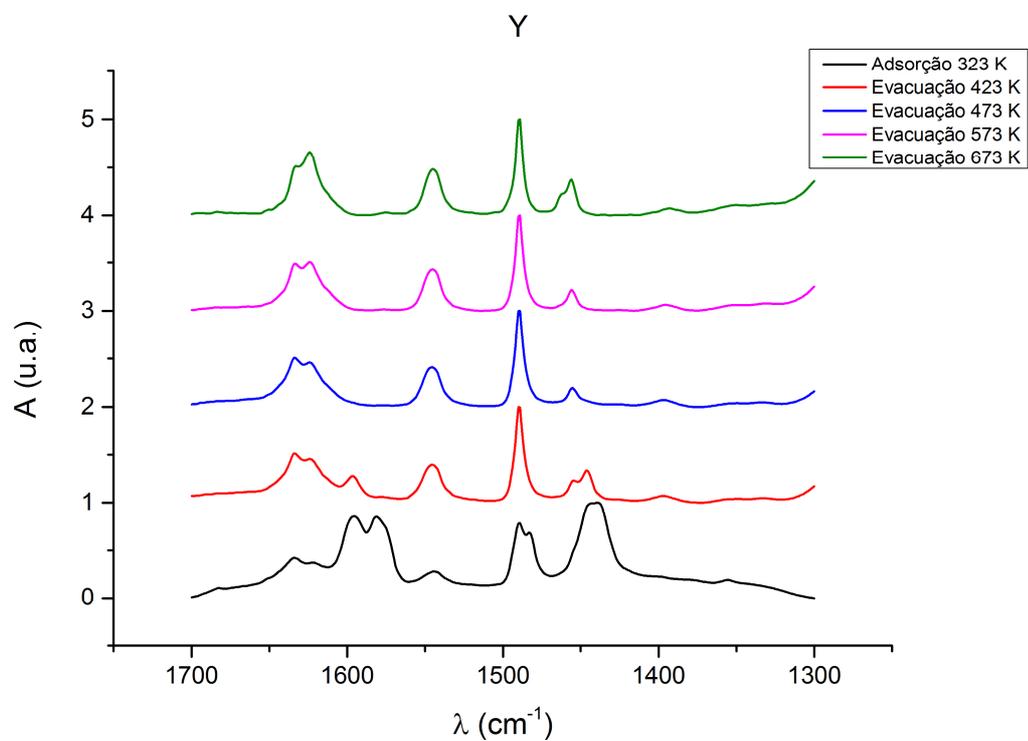


Figura 49 - FTIR de Piridina Adsorvida em zeólita Y.

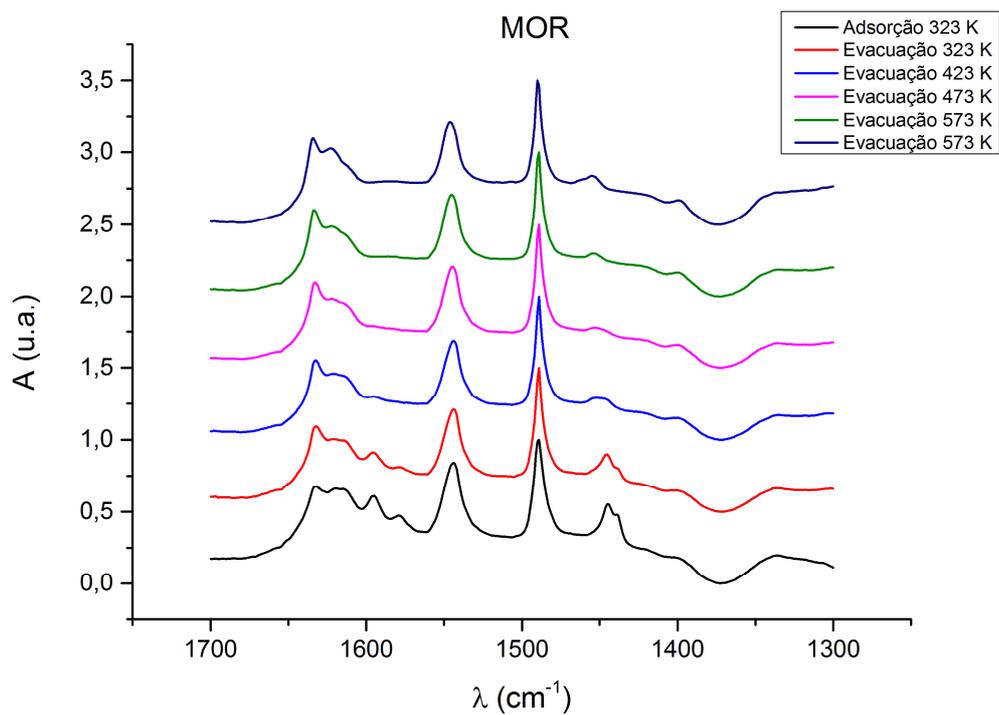


Figura 50 - FTIR de Piridina Adsorvida em mordenita.

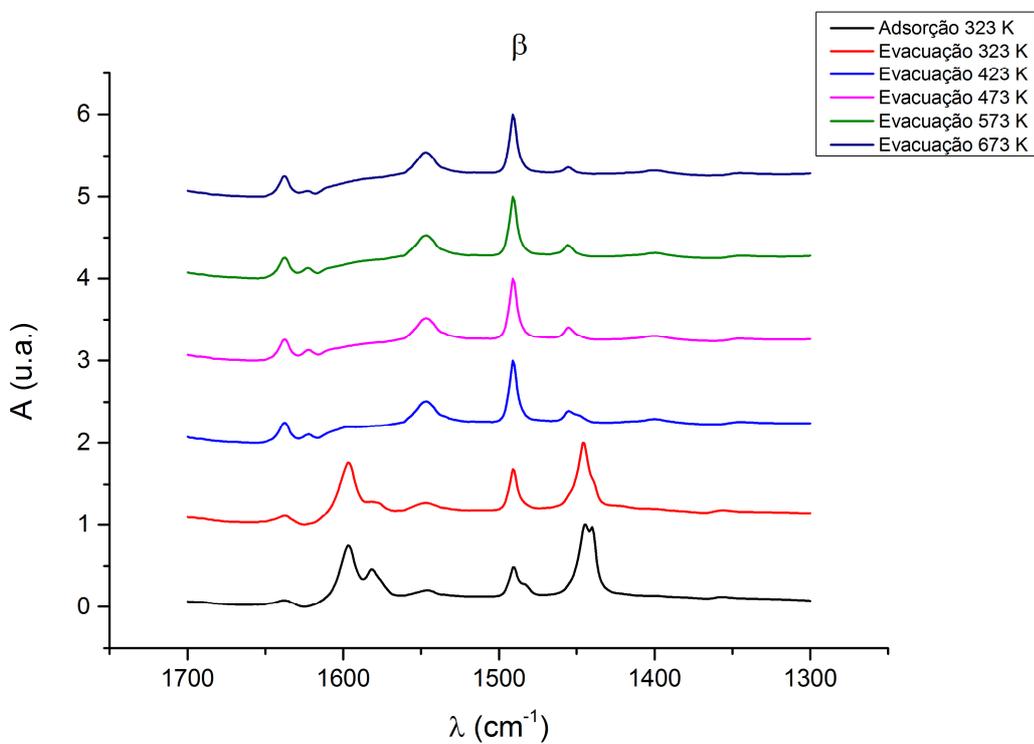


Figura 51 - FTIR de Piridina Adsorvida em zeólita β.

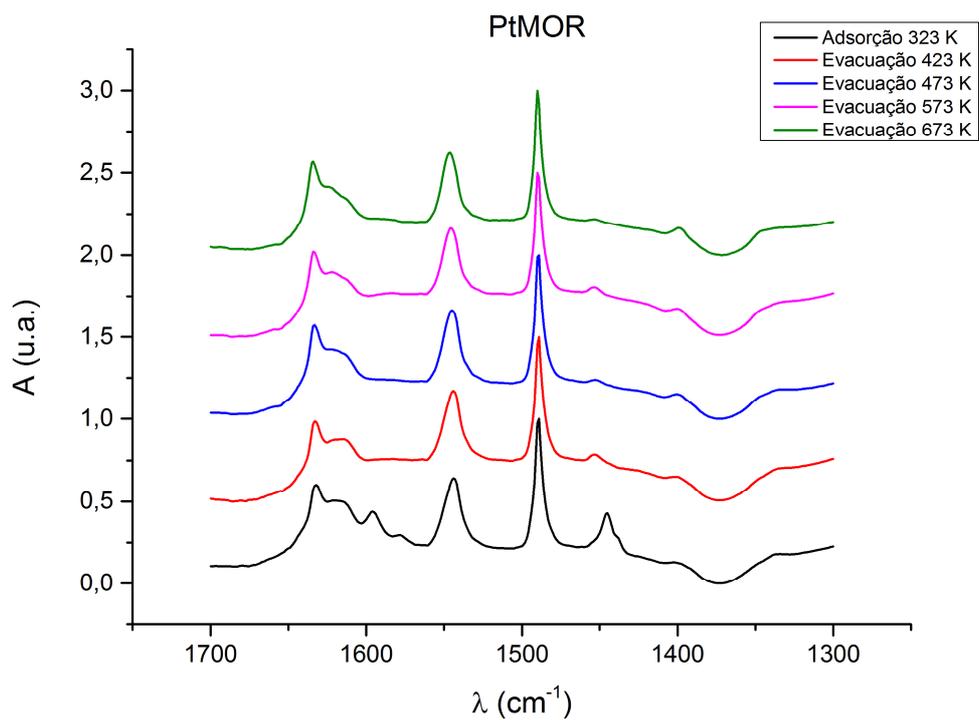


Figura 52 - FTIR de Piridina Adsorvida em PtMOR.

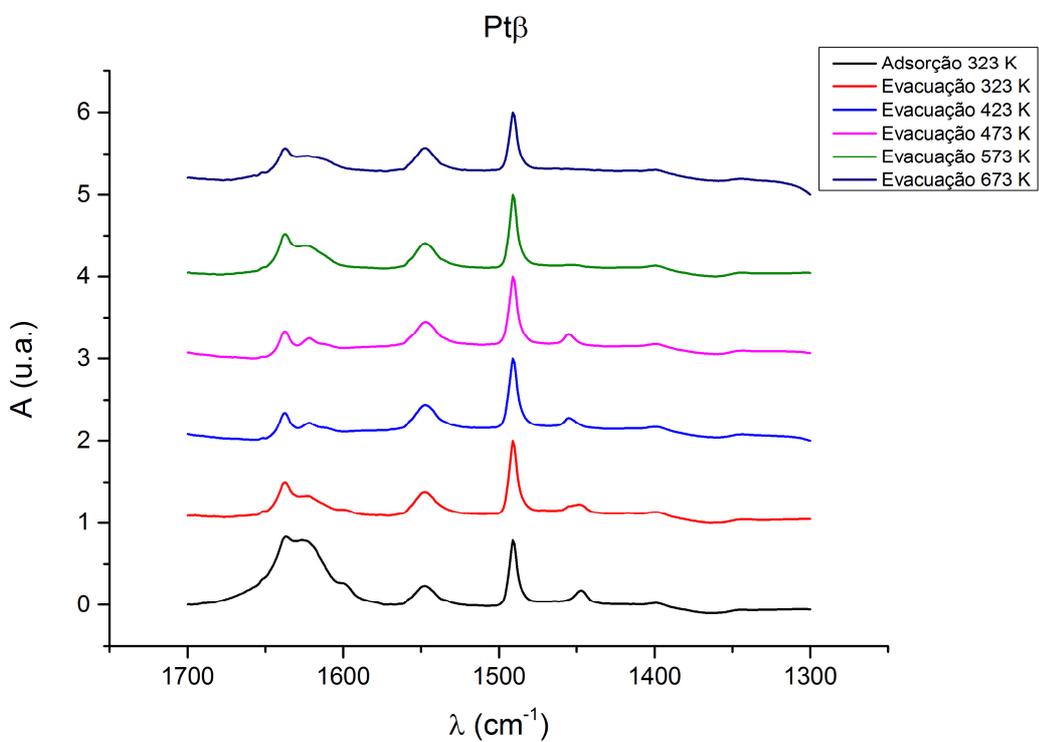


Figura 53 - FTIR de Piridina Adsorvida em Ptβ.

Anexo IV – Determinação do regime de escoamento.

Tabela 29 - Números de Reynolds para cargas na fase vapor e na fase líquida em todas as temperaturas utilizadas.

n-C16 + Tetralina	Re G	Re L
593 K	430,5	0,093
583 K	411,64	0,085
573 K	393,31	0,079

n-C16 + Indano	Re G	Re L
593 K	445,43	0,093
583 K	427,44	0,086
573 K	410,06	0,081

n-C16 + Decalina	Re G	Re L
593 K	452,04	0,100
583 K	434,70	0,092
573 K	417,55	0,086

A Figura 54 mostra a região das condições do sistema dentro do gráfico de regimes de escoamento em função dos números de Reynolds para fase vapor e líquida, ratificando o regime de leito gotejante (*Tricke Flow* no gráfico).

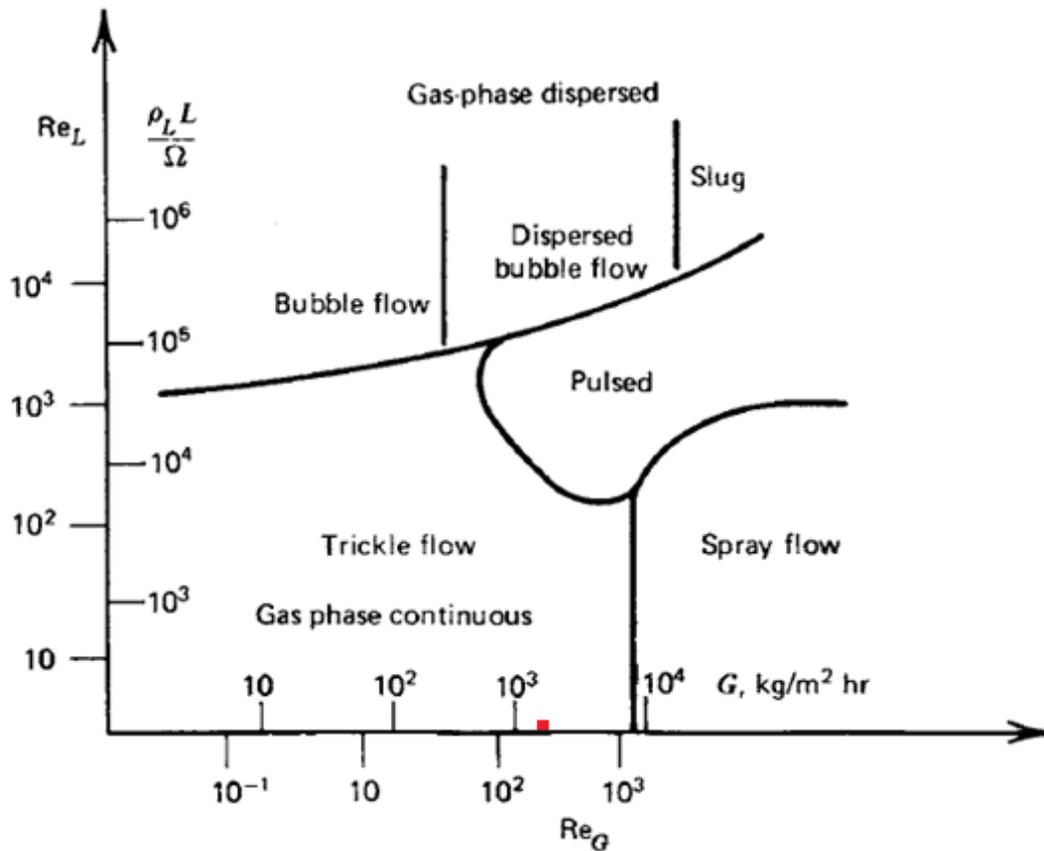


Figura 54 - Localização da região de escoamento (ponto vermelho) do sistema no gráfico em função do número de Reynolds.

Anexo V – Curva de conversão de tetralina em PdPtY e PdPtMOR.

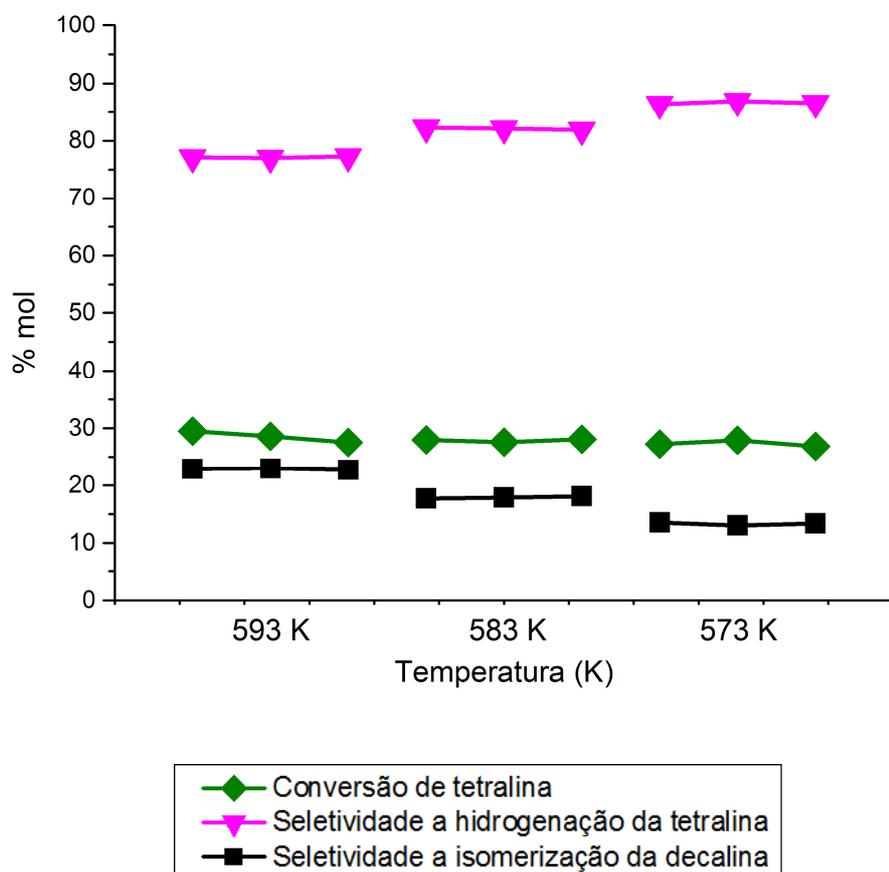


Figura 55 - Curva de conversão de tetralina em PdPtY.

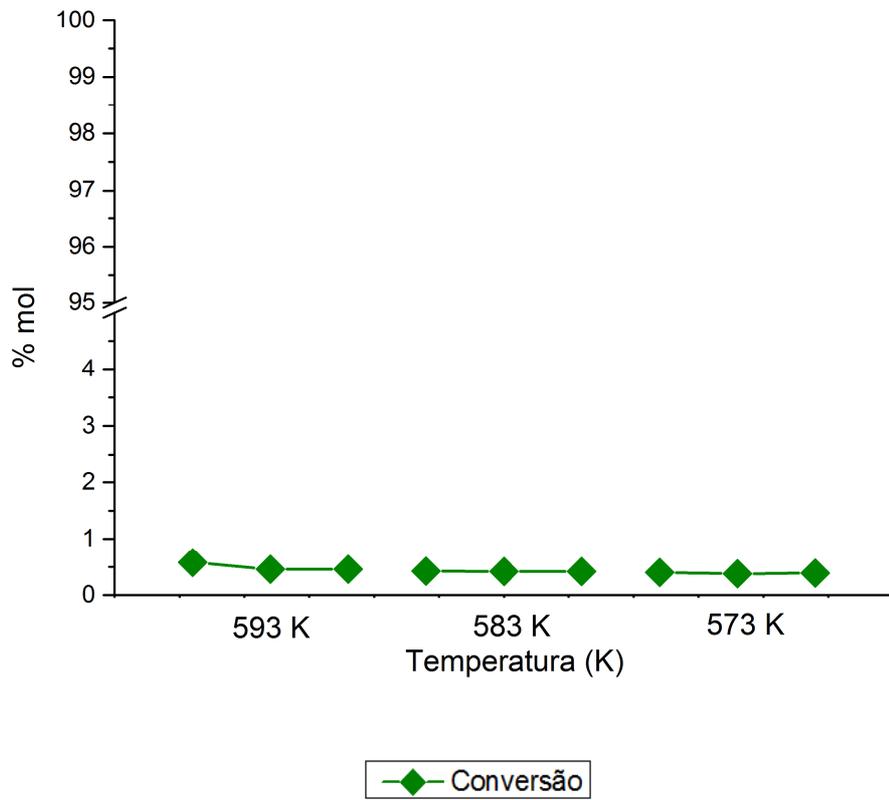


Figura 15 - Curva de conversão de tetralina em PdPtMOR.

Anexo VI - Curva de conversão da decalina em PtY

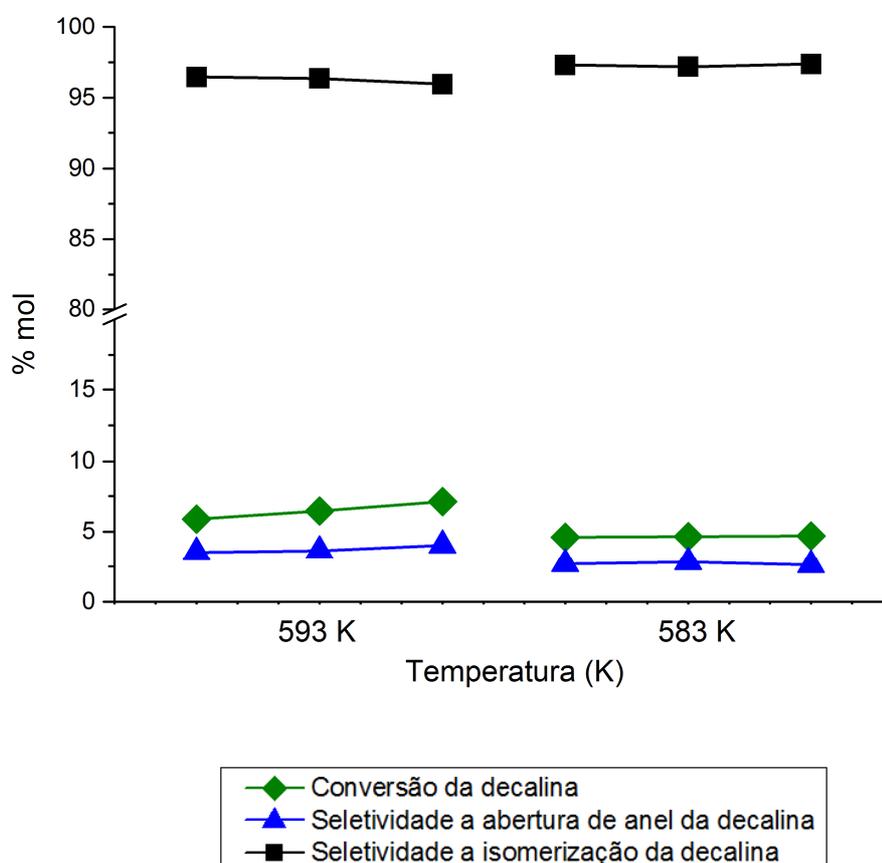


Figura 57 - Curva de conversão da decalina em PtY.