

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

HIDROISOMERIZAÇÃO DE N-HEXADECANO
SOBRE PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA
Pt/Al-SBA-15

Elciane Regina Zanatta

**Tese de Doutorado, submetida à
Universidade Estadual de Maringá
como parte integrante dos
requisitos para a obtenção do grau
de Doutor em Engenharia Química,
na área de concentração de
Desenvolvimento de Processos.**

Maringá - PR - Brasil
Agosto de 2016

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**HIDROISOMERIZAÇÃO DE N-HEXADECANO
SOBRE PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA
Pt/Al-SBA-15**

Elciane Regina Zanatta

Engenheira Química, UNIOESTE, 2002.

Mestre em Engenharia Química, M. Sc., UNIOESTE, 2012.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.

Tese de Doutorado, submetida à
Universidade Estadual de Maringá
como parte integrante dos requisitos
para a obtenção do grau de Doutor em
Engenharia Química, na área de
concentração de Desenvolvimento de
Processos.

Maringá - PR - Brasil

Agosto de 2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

Z27h Zanatta, Elciane Regina
 Hidroisomerização de N-hexadecano sobre peneira
 molecular mesoporosa Pt/Al-SBA-15 / Elciane Regina
 Zanatta.- - Maringá, 2016.

 143 f. : il. color., figs., tabs., gráficos.

 Orientador: Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo.
 Tese (doutorado) - Universidade Estadual de
 Maringá, Centro de Tecnologia, Departamento de
 Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em
 Engenharia Química.

 1. Engenharia Química - Conversão. 2. Engenharia
 Química- Seletividade. 3. Engenharia Química - Rota
 de Síntese. 4. Engenharia Química - Caracterização.
 4. Processos químicos- Controle. I. Arroyo, Pedro
 Augusto, orient. II. Universidade Estadual de
 Maringá. Centro de Tecnologia. Departamento de
 Engenharia Química. Programa de Pós-Graduação em
 Engenharia Química. III. Título.

CDD 21. ed. 660.2

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

Esta é a versão final da Tese de Doutorado apresentada por Elciane Regina Zanatta perante à Comissão Julgadora do Curso de Doutorado em Engenharia Química, em 26 de agosto de 2016.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo
Orientador / Presidente

Prof. Dr. Murilo Pereira Moisés
Membro

Prof. Dr. Eduardo Radovanovic
Membro

Prof. Dr. Andrelson Wellington Rinaldi
Membro

Prof. Dra. Mara Eloisa Neves Olsen Scaliante
Membro

Ao meu pai, Erni Zanatta (in memoriam).

AGRADECIMENTOS

À Deus que me conduz pelos melhores caminhos, da força e coragem de prosseguir, por ter colocado na minha vida esta oportunidade, que me fez crescer como pessoa, como professora, como pesquisadora e especialmente:

Ao meu orientador Prof. Dr. Pedro Augusto Arroyo, pela orientação, conhecimento, pelas grandes contribuições prestadas e pela paciência;

Ao DEQ/PEQ pela oportunidade de ter frequentado o programa de pós-graduação em engenharia química na área de concentração “desenvolvimento de processos”;

Aos meus familiares, que sempre acreditaram, pelo apoio, incentivo e acolhimento incondicional; Especialmente a minha mãe, Maria Onaide, que com uma simples pergunta, mudou a minha vida e mostrou que somente o conhecimento e a humildade mudam uma pessoa; E ao meu pai e herói Erni Zanatta (in memoriam);

Ao Gilnei Ricardo Malaggi, pelo amor, dedicação, apoio, sempre incentivando nas horas mais difíceis, inclusive secando as lágrimas. Não existem palavras que expressem o quanto estou grata pela sua companhia, ajuda e conselhos, sendo um dos grandes responsáveis por eu poder escrever estes agradecimentos, sinal que estamos vencendo mais esta etapa, amo você;

Aos Professores do DEQ pela assistência em diversas ocasiões e em diversos assuntos que nos orientaram no caminho da pesquisa e da vida no decorrer deste trabalho, aos quais também devo grande parte do meu conhecimento; Principalmente à Prof. Dr^a. Nadia Regina Camargo Fernandes Machado, que me incentivou a ser professora, a amar a pesquisa e a catálise, simples e sábias palavras que pavimentaram um caminho estável, seguro e muito feliz;

Aos técnicos e funcionários do DEQ que auxiliaram neste trabalho, em especial ao Fernando e ao Lauro; E principalmente ao Valmir que nunca mediu esforços para ajudar, orientar e incentivar;

Aos amigos do Laboratório de Catálise Heterogênea e Biodiesel (LCHBio) e do LATI por todas as vezes que auxiliaram e ajudaram, especialmente ao Artur, Camila, Celso, Elias, Joziane, Paola, Julia, Kemily, Lidiane, Monique, Paulinho, Rodrigo, Silvio, Carina, Grace e todos os outros que o nome eu provavelmente vou esquecer de colocar o nome aqui;

Às amigas de residência que tornaram os dias em Maringá mais suaves, ensinaram muito, cobraram pouco e compartilharam tudo. Muito obrigada Larissa, Gabriela, Patrícia, Charlene, Dayane, Camila, Matheus e a Julia;

À amiga querida Isabella, que contribuiu tecnicamente em muitos momentos, pelas conversas, pela troca de experiência, pela força de sempre, você realmente é uma pessoa muito especial;

Aos agentes de segurança interna da UEM, que por muitas madrugadas, feriados e fins de semana, às vezes com chuva e com frio, se mostraram solícitos e companheiros atendendo todas as chamadas, obrigada pela segurança proporcionada em todos os momentos;

Todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho, não somente no aspecto profissional, mas também pessoal, pela amizade e companheirismo, MUITO OBRIGADA, e tenham certeza de que fizeram parte desta história e são responsáveis por mais esta etapa que se finda.

*“Aprende que não importa o quanto você se importe,
algumas pessoas simplesmente não se importam...”*

Veronica Shoffstall

HIDROISOMERIZAÇÃO DE N-HEXADECANO SOBRE PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA Pt/Al-SBA-15

AUTORA: ELCIANE REGINA ZANATTA

ORIENTADOR: Prof. Dr. PEDRO AUGUSTO ARROYO (DEQ/UEM)

Tese de Doutorado; Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química; Universidade Estadual de Maringá; Av. Colombo, 5790, Bloco E-46, Sala 09; CEP 87020-900 – Maringá-PR-Brasil, defendida em 26 de agosto de 2016.

RESUMO

O objetivo desta pesquisa foi estudar a reação de hidroisomerização do n-hexadecano sobre catalisador bifuncional de platina suportada em uma peneira molecular mesoporosa e avaliar a conversão e seletividade a produtos mono-ramificados. A peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 foi sintetizada por três procedimentos chamados de A, B e C. Foi usado como fonte de sílcio o tetraetilortossilicato, como fonte de alumínio o isopropóxido de alumínio, como agente direcionador de estrutura o copolímero tribloco Pluronic P123 e uma solução de ácido clorídrico. O suporte mesoporoso obtido foi caracterizado por espectrometria de absorção atômica (EAA), difratometria de Raios X (DRX), medidas de adsorção/dessorção de N₂, dessorção de amônia a temperatura programada (DTP/NH₃), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) e espectroscopia de reflectância difusa no UV-Visível. Foram incorporados 0,5% m/m de platina a partir de uma solução de cloreto de tetraminplatina II (Pt(NH₃)₄Cl₂), utilizando o procedimento de impregnação incipiente a seco. As amostras de Pt/Al-SBA-15 foram, então, caracterizadas por difratometria de Raios X (DRX), adsorção e dessorção de N₂,

dessorção de amônia a temperatura programada (DTP/NH₃), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), microscopia eletrônica de transmissão (MET), redução a temperatura programada (RTP/H₂), quimissorção de H₂ e perda ao rubro (LOI). A amostra de Pt/Al-SBA-15 foi então ativada em uma unidade multipropósito e caracterizada novamente por microscopia eletrônica de transmissão (MET). Assim, a Pt/Al-SBA-15 foi avaliada frente a reação de isomerização de n-hexadecano usando um reator batelada, avaliando os parâmetros tempo e temperatura de reação. Os produtos da reação obtidos foram caracterizados por cromatografia em fase gasosa e foram determinados os parâmetros conversão do n-hexadecano e seletividade a produtos monoramificados. Os resultados alcançados permitem concluir que a síntese direta do suporte mesoporoso Al-SBA-15 é possível com a incorporação de uma quantidade significativa de alumínio, mantendo as características estruturais. O método de impregnação utilizado para o metal platina não alterou a simetria da estrutura dos poros dos catalisadores. Os resultados para conversão mostram que o tempo de reação de 30 horas é suficiente para atingir a conversão máxima de n-C₁₆, nas condições de reação utilizadas. A seletividade a metil-pentadecanos apresentou um máximo no período compreendido entre 2 e 3 horas de reação, com uma seletividade relativa de 43%, permanecendo praticamente constante com o tempo de reação. Para a temperatura de 290 °C e 5 horas de reação o catalisador A apresentou conversão de 70%, e uma seletividade a mono-ramificados de 48%, o catalisador B apresentou conversão de 31%, e uma seletividade a mono-ramificados de 90%, o catalisador C apresentou conversão de 32%, e uma seletividade a mono-ramificados de 75%, sendo, portanto, o catalisador B o mais seletivo a produtos mono-ramificados, seguido pelo catalisador C e o menos seletivo é o catalisador A. O mecanismo bifuncional clássico explica os perfis de seletividade para produtos craqueados, mono-ramificados e multi-ramificados.

Palavras-chave: conversão, seletividade, rota de síntese, caracterização.

HYDROISOMERIZATION OF n-HEXADECANE ON MESOPOROUS Pt/Al-SBA-15 MOLECULAR SIEVE

AUTHOR: ELCIANE REGINA ZANATTA

SUPERVISOR: Prof. Dr. PEDRO AUGUSTO ARROYO DEQU/UEM)

Doctoral Thesis; Chemical Engineering Post-Graduation Program; State University of Maringá; 5790 Colombo Av., B. E-46-09; Zip Code 87020-900 – Maringá-PR-Brasil, presented on 26th, august, 2016.

ABSTRACT

The objective of this research was to study the reaction of hydroisomerization n-hexadecane on bifunctional platinum catalyst supported on a mesoporous molecular sieve and check its conversion and selectivity to mono branched products. The mesoporous molecular sieve Al-SBA-15 was synthesized by three different procedures called A, B and C. Tetraethylorthosilicate was used as silica source, aluminum isopropoxide as aluminum source, as directing agent structure of the tri-block copolymer Pluronic P123 as hydrochloric acid solution and directing structure agent. The mesoporous support obtained was characterized by atomic absorption spectrometry (EAA), X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption/desorption measurements, temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD), scanning electron microscopy (SEM), nuclear magnetic resonance (NMR), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), diffuse reflectance UV-Visible spectroscopy. 0.5% m/m of platinum were incorporated using a solution of Tetraammineplatinum (II) chloride (Pt(NH₃)₄Cl₂), using the incipient wetness impregnation dry procedure. Samples of the Pt/Al-SBA-15 were then characterized by X-ray diffraction (XRD), N₂ adsorption/desorption measurements, temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD), Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR), transmission electron microscopy (TEM), temperature-

programmed reduction (TPR-H₂) and chemisorption and Loss on Ignition (LOI) of the catalyst. The sample catalyst Pt/Al-SBA-15 was then activated in a multipurpose unit and characterized again by transmission electron microscopy (TEM). Therefore, Pt/Al-SBA-15 were evaluated by the isomerization reaction of n-hexadecane in batch reaction, observing parameters such as reaction time and temperature. The products obtained of the reaction were characterized by gas chromatography and the conversion parameters of n-hexadecane and the selectivity to products mono-branched were determined. The results obtained allow concluding that the direct synthesis of Al-SBA-15 mesoporous support is possible with the incorporation of a significant amount of aluminum, maintaining the structural characteristics. The impregnation method used for platinum metal did not alter the symmetry of the pore structure of the catalysts. The results to conversion show that reaction time of 30 hours is sufficient to achieve maximum conversion of n-C₁₆ in the conditions used. The selectivity to methyl-pentadecanos reached a maximum during the period between 2 and 3 hours of reaction with a relative selectivity of 43%, and remained almost constant with reaction time. For temperature of 290 ° C and 5 hours of reaction the catalyst A has a 70% conversion and a selectivity to mono-branched 48%, the catalyst B shows a 31% conversion and a selectivity to mono-branched 90%, the catalyst C has a 32% conversion and a selectivity to mono-branched 75%, therefore the catalyst B as selective mono-branched product, followed by the catalyst C and less selective is the catalyst A. The bifunctional classic mechanism explains the selectivity profiles for cracked products, monobranched and multibranched.

Keywords: conversion, selectivity, synthesis route, characterization.

ÍNDICE

CAPÍTULO I. INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	6
II.1. TECNOLOGIA GTL (<i>GAS-TO-LIQUID</i>).....	6
II.2. PRODUTOS DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH (SFT)	7
II.3. HIDROCONVERSÃO	8
II.4. CATALISADORES PARA HIDROISOMERIZAÇÃO DE ALCANOS.....	9
II.4.1. Função ácida	10
II.4.1.1. Fonte de alumínio	10
II.4.2. Função Hidrogenante.....	12
II.4.2.1. Incorporação do metal	12
II.5. SÍLICAS MESOPOROSAS ORGANIZADAS.....	13
II.5.1. Peneira Molecular Mesoporosa SBA-15	14
II.6. PROPRIEDADES E APLICAÇÕES DO CATALISADOR Pt/Al-SBA-15.....	15
II.7. n-HEXADECANO	17
CAPÍTULO III. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
III.1. HIDROISOMERIZAÇÃO	18
III.2. MECANISMO DE HIDROISOMERIZAÇÃO	19
III.2.1. Mecanismo de Hidroisomerização de n-Parafinas de Cadeia Longa...	21
III.2.1.1. Catálise na boca dos poros (<i>pore mouth catalysis</i>)	24
III.2.1.2. Catálise chave-fechadura (<i>key lock catalysis</i>).....	25
III.3. CINÉTICA DE HIDROISOMERIZAÇÃO	27
III.3.1. Produtos da Hidroisomerização de n-Parafinas de Cadeia Longa	27

III.4. A SELETIVIDADE PARA AS REAÇÕES DE HIDROISOMERIZAÇÃO...	32
III.5. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA SELETIVIDADE A HIDROISOMERIZAÇÃO	35
III.5.1. Influência da Temperatura.....	35
III.5.2. Influência da Pressão.....	36
III.6. CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
CAPÍTULO IV. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
IV.1. SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA Al-SBA-15	38
IV.1.1. Síntese do Suporte Al-SBA-15 Pelo Procedimento A.....	39
IV.1.2. Síntese do Suporte Al-SBA-15 Pelo Procedimento B	40
IV.1.3. Síntese do Suporte Al-SBA-15 Pelo Procedimento C	40
IV.2. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE Al-SBA-15	42
IV.2.1. Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)	43
IV.2.2. Difractometria de Raios X (DRX).....	43
IV.2.3. Medidas de Adsorção/Dessorção de N ₂	44
IV.2.4. Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (DTP/NH ₃).....	45
IV.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	45
IV.2.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	46
IV.2.7. Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF).....	46
IV.2.8. Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Visível (ERD)	47
IV.3. INCORPORAÇÃO DE PLATINA AO SUPORTE	48
IV.4. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Pt/Al-SBA-15.....	49
IV.4.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	49
IV.4.2. Redução a Temperatura Programada (RTP/H ₂)	50

IV.4.3. Quimissorção de H ₂	51
IV.4.4. Perda ao Rubro (LOI)	51
IV.5. AVALIAÇÃO CATALÍTICA.....	52
IV.5.1. Ativação do Catalisador Pt/Al-SBA-15	52
IV.5.2. Caracterização do Catalisador Pt/Al-SBA-15 Após a Ativação.....	54
IV.5.3. Reação de Hidroisomerização de n-Hexadecano	54
IV.5.4. Parâmetros da Reação	58
IV.6. ANÁLISE DOS PRODUTOS DA REAÇÃO DE HIDROISOMERIZAÇÃO DO N-HEXADECANO POR CROMATOGRAFIA GASOSA	59
CAPÍTULO V. RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
V.1. SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA Al-SBA-15	62
V.1.1. Tempo Total de Síntese das Amostras de Al-SBA-15	63
V.2. CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA Al- SBA-15.....	64
V.2.1. Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)	64
V.2.2. Difratometria de Raios X (DRX)	66
V.2.3. Medidas de Adsorção/Dessorção de N ₂	69
V.2.4. Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (DTP/NH ₃)	72
V.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	78
V.2.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN).....	80
V.2.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF).....	83
V.2.8. Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Visível (ERD)	85
V.3. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Pt/Al-SBA-15	87
V.3.1. Difratometria de Raios X (DRX)	87

V.3.2. Medidas de Adsorção/Dessorção de N ₂	88
V.3.3. Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (DTP/NH ₃)	90
V.3.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)	94
V.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	95
V.3.6. Redução a Temperatura Programada (RTP/H ₂)	99
V.3.7. Quimissorção de H ₂	102
V.3.8. Perda ao Rubro (LOI)	103
V.4. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Pt/Al-SBA-15 APÓS A ATIVAÇÃO	104
V.4.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	104
V.5. ATIVIDADE CATALÍTICA DO CATALISADOR Pt/Al-SBA-15	109
V.5.1. Produtos da Reação de Hidroisomerização do n-Hexadecano	109
V.5.2. Avaliação da Conversão de n-Hexadecano	112
V.5.3. Seletividade e Produtos de Hidroisomerização	115
V.5.3.1. Influência da temperatura na seletividade em mono-ramificados	116
V.5.3.2. Seletividade em produtos multi-ramificados	118
V.5.4. Seletividade em Produtos de Craqueamento	119
V.5.5. Distribuição de Produtos Mono-Ramificados	121
V.5.6. Seletividade em Produtos de Hidroisomerização em Função da Conversão	125
 CAPÍTULO VI. CONCLUSÕES	 130
 CAPÍTULO VII. REFERÊNCIAS	 132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Reservatório produtor de petróleo e gás natural. O gás de forma associado e de forma não associado ao óleo	06
Figura 2 - Mecanismo proposto para o hidrocraqueamento e a hidroisomerização de n-alcenos sobre catalisadores bifuncionais, sendo: A) Hidrogenação-desidrogenação sobre sítios metálicos; B) Protonação-desprotonação sobre sítios ácidos; C) Adição de próton para formar íon alquilcarbônio sobre sítios ácidos; D) Desidrogenação para formar íons alquilcarbênio; E) Adsorção-dessorção competitiva de íon carbênio e alceno sobre sítios ácidos; F) Rearranjo de íons alquilcarbênio; G) Craqueamento de íons alquilcarbênio	09
Figura 3 - Mecanismo de formação da estrutura da peneira molecular mesoporosa.....	14
Figura 4 - Esquema genérico para a conversão por hidroisomerização das n-parafinas produzidas pela SFT em óleo base para lubrificantes (7-metil-pentadecano).....	18
Figura 5 - Esquema genérico para o mecanismo bifuncional de hidroisomerização (P =parafinas, O=olefinas). Reações de desidrogenação ocorrendo sobre os sítios metálicos e de isomerização e craqueamento sobre os sítios ácidos	19
Figura 6 - Esquema genérico para o mecanismo bifuncional de hidroisomerização de n-parafinas longas, ocorrendo sobre os sítios metálicos e os sítios ácidos da peneira molecular mesoporosa. A parafina é desidrogenada nos sítios metálicos (a) para produzir uma olefina (b), a qual é isomerizada pelos sítios ácidos (c)(d) em uma olefina ramificada, esta olefina ramificada é então hidrogenada para produzir uma parafina ramificada novamente nos sites metálicos (e)(f).....	20
Figura 7 - Mecanismo de hidroisomerização e hidrocraqueamento do n-hexadecano. P é parafina, O é olefina e CP é produtos de craqueamento; sendo que sub-índices MB é mono-ramificado, MTB é multi-ramificado e N é cadeia normal.	22
Figura 8 - Mecanismo de hidroconversão de parafinas lineares de cadeia longa	22

Figura 9 - Mecanismo de hidroconversão de hidrocarbonetos sobre catalisadores bifuncionais	24
Figura 10 - Modelo A de catálise na boca dos poros (<i>pore mouth</i>) para o 9-metil-uncosano.....	25
Figura 11 - Modelos de catálise chave fechadura (<i>key lock</i>) para o metil-uncosano.....	26
Figura 12 - Análises de CG/MS dos produtos de isomerização/craqueamento de n-hexadecano. Sendo: 8-metil-pentadecano (A,B) e 7-metil-pentadecano (indefinido); 6-metil-pentadecano (C); 5-metil-pentadecano (D); 4-metil-pentadecano (E); 2-metil-pentadecano (F); 3-etil-tetradecano (G); 3-metil-pentadecano (H).....	28
Figura 13 - Cromatograma de produtos de isomerização do n-hexadecano para baixas conversões, sendo que: 1) 3-Me-pentadecano; 2) 2-Me-pentadecano; 3) 4-Me-pentadecano; 4) 5-Me-pentadecano; 5) 6-Me-pentadecano; 6) 7-Me-pentadecano; 7) 8-Me-pentadecano (não definido); 8) 5-Et-tetradecano; 9) 6-Et-tetradecano; 10) 7-Et-tetradecano; 11) 4-Pro-tridecano; 12) 5-Pro-tridecano; 13) 7-Pro-tridecano; 14) 6-Pro-tridecano; 15) 5-Bu-dodecano; 16) 6-Bu-dodecano; 17) <i>n</i> -pentadecano.....	29
Figura 14 - Cromatograma de produtos de isomerização do n-hexadecano	30
Figura 15 - Cromatograma típico da mistura de produtos obtida na hidroconversão de n-hexadecano catalisada pelos sistemas Pt/H-ZSM-5 convencional e Pt/H-ZSM-5 mesoporosa	31
Figura 16 - Esquema e legenda da unidade multipropóstio utilizada para calcinação, redução e passivação das amostras de catalisador.....	53
Figura 17 - Esquema e legenda da unidade de reação de hidrocrackeamento/hidroconversão de n-hexadecano.....	56
Figura 18 - Unidade de reação de hidrocrackeamento/hidroconversão de n-hexadecano: A) Vista da unidade completa operando; B) reator e cilindro de hidrogênio acoplado na parte de trás do módulo; C) detalhes do reator, manômetro e conexões.....	57

Figura 19 - Cromatograma utilizado para realizar a análise e identificação da composição dos produtos obtidos da reação de hidroisomerização.	60
Figura 20 - Difratoformas de Raios X das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A, com 24 horas de cristalização e 96 horas de envelhecimento.	66
Figura 21 - Difratoformas de Raios X das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento B, com 20 horas de cristalização e 48 horas de envelhecimento.	67
Figura 22 - Difratoformas de Raios X das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento C, com 24 horas de cristalização e 48 horas de envelhecimento.	67
Figura 23 - Isotermas de fisissorção de N ₂ e distribuição do tamanho dos poros (DTP) para as amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A.	69
Figura 24 - Isotermas de fisissorção de N ₂ e distribuição do tamanho dos poros (DTP) para as amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento B.	70
Figura 25 - Isotermas de fisissorção de N ₂ e distribuição do tamanho dos poros (DTP) para as amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento C.	70
Figura 26 - Curvas de dessorção da amônia para as amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A.	74
Figura 27 - Curvas de dessorção da amônia para as amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento B.	74
Figura 28 - Curvas de dessorção da amônia para as amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento C.	75
Figura 29 - Curva de dessorção da amônia para a amostra de suporte SBA-15 sintetizado via procedimento A.	78
Figura 30 - Micrografias obtidas por Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) do suporte Al-SBA-15 sintetizados via procedimento A. Escala das imagens: 5 μm.	79
Figura 31 - Micrografias obtidas por Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) do suporte Al-SBA-15 sintetizados via procedimento B. Escala das	

imagens: 5 μm	79
Figura 32 - Micrografias obtidas por Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) do suporte Al-SBA-15 sintetizados via procedimento C. Escala das imagens: 5 μm	79
Figura 33 - RMN de ^{29}Si de amostra de suporte Al-SBA-15 sintetizada via procedimento A, B e C.....	81
Figura 34 - RMN de ^{27}Al de amostra de suporte Al-SBA-15 sintetizada via procedimento A, B e C.....	82
Figura 35 - Espectros no infravermelho (IVTF) das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A, B e C..	83
Figura 36 - Espectro no infravermelho das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A, B e C, na região de comprimento de onda de 1400 - 1700 cm^{-1} , de amostras adsorvidas com d_3 -acetonitrila, para identificação dos sítios ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (L)..	84
Figura 37 - Espectro de infravermelho das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A, B e C na região de comprimento de onda de 1400 - 1700 cm^{-1} , de amostras incorporadas com piridina para identificação dos sítios ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (L)..	84
Figura 38 - Espectros de reflectância difusa no UV-Visível (ERD) na região do ultravioleta das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A (linha preta), B (linha vermelha) e C (linha azul).....	86
Figura 39 - Difratoogramas de Raios X dos catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizada a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A (linha preta), B (linha vermelha) e C (linha azul)....	87
Figura 40 - Difratoogramas de Raios X na região de alto ângulo dos catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A (linha preta), B (linha vermelha) e C (linha azul).....	88
Figura 41 - Isotermas de fisissorção de N_2 e distribuição do tamanho dos poros (DTP) para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimento A (linha preta), B (linha vermelha) e C (linha azul).....	89

Figura 42 - Curvas de dessorção da amônia para as amostras de Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A (linha preta), B (linha vermelha), C (linha azul).....	91
Figura 43 - Separação das curvas de dessorção da amônia para a amostra de catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizadas a partir dos suportes obtidos pelo procedimento A.....	92
Figura 44 - Separação das curvas de dessorção da amônia para a amostra de catalisador Pt/Al-sba-15 sintetizadas a partir dos suportes obtidos pelo procedimento B.....	92
Figura 45 - Separação das curvas de dessorção da amônia para a amostra de catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizadas a partir dos suportes obtidos pelo procedimento C.....	93
Figura 46 - Espectro no infravermelho dos catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras de suporte obtidas pelos procedimentos A (linha preta), B (linha vermelha) e C (linha azul).....	94
Figura 47 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Pt/Al-SBA-15 sintetizada a partir das amostras de suporte obtidas pelo procedimento A, a) e b) em escala de 100 nm.....	96
Figura 48 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Pt/Al-SBA-15 sintetizada a partir das amostras de suporte obtidas pelo procedimento B, a) escala de 100 nm, b) escala 20 nm..	96
Figura 49 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Pt/Al-SBA-15 sintetizada a partir das amostras de suporte obtidas pelo procedimento C, a) escala de 100 nm, b) escala 20 nm.	96
Figura 50 - Distribuição do tamanho médio das partículas de platina, suportadas em Al-SBA-15, sintetizados a partir das amostras obtidas pelo procedimento A.....	97
Figura 51 - Distribuição do tamanho médio das partículas de platina, suportadas em Al-SBA-15, sintetizados a partir das amostras obtidas pelo procedimento B.....	98
Figura 52 - Distribuição do tamanho médio das partículas de platina, suportadas em Al-SBA-15, sintetizados a partir das amostras obtidas pelo procedimento C.....	98

Figura 53 - Separação do perfil de redução a temperatura programada (RTP/H ₂), para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras de suporte obtidas pelo procedimento A.....	100
Figura 54 - Separação do perfil de redução a temperatura programada (RTP/H ₂), para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras de suporte obtidas pelo procedimento B.....	100
Figura 55 - Separação do perfil de redução a temperatura programada (RTP/H ₂), para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras de suporte obtidas pelo procedimento C.....	101
Figura 56 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Pt/Al-SBA-15 sintetizada a partir de suporte obtido pelo procedimento A após o processo de ativação em unidade multipropósito: A) escala de 100 nm; B) escala 50 nm..	105
Figura 57 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Pt/Al-SBA-15 sintetizada a partir de suporte obtido pelo procedimento B após o processo de ativação em unidade multipropósito: A) escala de 100 nm; B) escala 50 nm..	105
Figura 58 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Pt/Al-SBA-15 sintetizada a partir de suporte obtido pelo procedimento C após o processo de ativação em unidade multipropósito: A) escala de 100 nm; B) escala 50 nm..	105
Figura 59 - Distribuição do tamanho médio das partículas de platina do catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizadas a partir do suporte obtido pelo procedimento A, após o processo de ativação em unidade multipropósito..	106
Figura 60 - Distribuição do tamanho médio das partículas de platina do catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizadas a partir do suporte obtido pelo procedimento B, após o processo de ativação em unidade multipropósito.....	106
Figura 61 - Distribuição do tamanho médio das partículas de platina do catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizadas a partir do suporte obtido pelo procedimento C, após o processo de ativação em unidade multipropósito.....	107

- Figura 62** - Cromatograma típico do produto líquido da reação de hidroisomerização da molécula modelo de n hexadecano sobre o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento A, para 1, 4, 8 e 30 horas de reação, a 55 bar e 280 °C..... 109
- Figura 63** - Cromatograma típico do produto líquido da reação de hidroisomerização da molécula modelo de n hexadecano sobre o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento B, para 1, 8, 14 e 30 horas de reação, a 55 bar e 280 °C..... 110
- Figura 64** - Cromatograma típico do produto líquido da reação de hidroisomerização da molécula modelo de n hexadecano sobre o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento C, para 1, 6, 14 e 27 horas de reação, a 55 bar e 280 °C..... 111
- Figura 65** - Conversão global da molécula modelo de n-hexadecano em função do tempo de reação para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelos procedimento A, B e C, nas temperaturas de 280, 290 e 300 °C e pressão de 55 bar..... 112
- Figura 66** - Comparação da conversão global da molécula modelo de n-hexadecano em função do tempo e da temperatura de reação para os catalisadores Pt/Al-SBA-15.. 113
- Figura 67** - Seletividade em produtos mono-ramificados em função do tempo de reação para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir do suporte obtido pelos procedimentos A (linha preta), B (linha vermelha) e C (linha azul).... 115
- Figura 68** - Comparação da seletividade em mono-ramificados, em função do tempo de reação, para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir do suporte obtido pelo procedimento A, B e C..... 117
- Figura 69** - Seletividade em produtos multi-ramificados em função do tempo de reação para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir dos suportes obtidos pelo procedimento A (linha preta), B (linha vermelha) e C (linha azul)..... 118
- Figura 70** - Seletividade em produtos de craqueamento, multi-ramificados, mono-ramificados e total de isômeros em relação ao tempo de reação para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo

procedimento A.....	119
Figura 71 - Seletividade em produtos de craqueamento, multi-ramificados, mono-ramificados e total de isômeros em relação ao tempo de reação para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento B.....	120
Figura 72 - Seletividade em produtos de craqueamento, multi-ramificados, mono-ramificados e total de isômeros em relação ao tempo de reação para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento C.....	120
Figura 73 - Seletividade relativa em produtos mono-ramificados em função do tempo de reação para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento A, a 55 bar e 280, 290 e 300 °C..	122
Figura 74 - Seletividade relativa em produtos mono-ramificados em função do tempo de reação para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento B, a 55 bar e 280, 290 e 300 °C.	123
Figura 75 - Seletividade relativa em produtos mono-ramificados em função do tempo de reação para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento C, a 55 bar e 280, 290 e 300 °C..	124
Figura 76 - Seletividade em produtos de craqueamento, multi-ramificados, mono-ramificados e total de isômeros (iso-ramificados), em relação à conversão do n-hexadecano, para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento A.....	125
Figura 77 - Seletividade em produtos de craqueamento, multi-ramificados, mono-ramificados e total de isômeros (iso-ramificados), em relação à conversão do n-hexadecano, para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento B... ..	126
Figura 78 - Seletividade em produtos de craqueamento, multi-ramificados, mono-ramificados e total de isômeros (iso-ramificados), em relação à conversão do n-hexadecano, para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento C..	127

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das frações dos produtos da SFT em leito fixo (ARGE) e em leito fluidizado com arraste (<i>Synthol</i>), em percentagem mássica	7
Tabela 2 - Resultados da hidroisomerização do n-heptano e a máxima seletividade à isômeros sobre catalisadores contendo 1% m/m de Pt	35
Tabela 3 - Características dos reagentes utilizados na síntese do suporte mesoporoso Al-SBA-15	39
Tabela 4 - Tempo e temperatura utilizados nas sínteses do suporte Al-SBA-15	42
Tabela 5 - Parâmetros da reação de hidroisomerização de n-hexadecano sob o catalisador de Pt/Al-SBA-15	59
Tabela 6 - Nomenclatura das sínteses de acordo com o lote de caracterização	62
Tabela 7 - Massa média final de sólidos obtida em cada uma das sínteses	63
Tabela 8 - Tempo total utilizado para realização das sínteses.....	64
Tabela 9 - Composição química das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas com razão Si/Al no gel de síntese igual a 10, determinadas por espectrometria de absorção atômica (EAA)	65
Tabela 10 - Propriedades texturais das peneiras moleculares Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A.....	71
Tabela 11 - Propriedades texturais das peneiras moleculares Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento B	72
Tabela 12 - Propriedades texturais das peneiras moleculares Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento C	72
Tabela 13 - Propriedades ácidas das amostras de Al-SBA-15 sintetizadas, determinado por DTP/NH ₃	76
Tabela 14 - Propriedades texturais do catalisador Pt/Al-SBA-15 que foram sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A, B e C	89
Tabela 15 - Propriedades ácidas das amostras de Pt/Al-SBA-15 determinada por	

desorção de amônia DTP/NH ₃	93
Tabela 16 - Consumo de hidrogênio e porcentagem de redução de platina das amostras dos catalisadores A, B e C	102
Tabela 17 - Quimissorção de H ₂ para as amostras de catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A, B e C	103
Tabela 18 - Perda ao rubro das amostras de partida para os catalisadores sintetizados	104
Tabela 19 - Conversão obtida em 8 horas de reação, para diferentes temperaturas ...	114
Tabela 20 - Seletividade a produtos mono-ramificado para os catalisadores Pt/Al-SBA-15, em função da temperatura de reação	128

NOMENCLATURA

a_0	Parâmetros de rede
AA	Absorção atômica
$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$	Isopropóxido de Alumínio
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	Sulfato de Alumínio
AlCl_3	Cloreto de alumínio
ARGE	Reator tubular em leito fixo da Sasol
ASF	Distribuição Anderson-Schultz-Flory.
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
Bar	Unidade de pressão (1 bar = 10^5 Pa)
BET	<i>Brunauer, Emmett e Teller</i> – equação para o cálculo da área específica de sólidos porosos
BJH	<i>Barret, Joinet e Halenda</i> – equação para determinação de parâmetros texturais de sólidos porosos
CG/MS	<i>Gas Chromatography/Mass Spectrometry</i>
CO_2	Gás carbônico (dióxido de carbono)
$d(100)$	Distância interplanar entre os planos (100)
D_p	Diâmetro de poros
ERD	Espectroscopia de reflectância difusa no UV-Visível
DRX	Difratometria de Raios X
DTP	Distribuição do tamanho dos poros
DTP/ NH_3	Dessorção de amônia a temperatura programada (DTP/ NH_3)
FTIR	<i>Fourier Transformer Infrared Spectroscopy</i> – Espectroscopia na região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF)
GTL	(em inglês: <i>Gas-to-Liquids</i>) ou GPL (em português: Gás para Líquidos)
HCC	Hidrocraqueamento
HIDW	Hidroisomerização/Hidrodesparafinação
HMS	<i>Hydrophobic molecular sieves</i>
ICP	Espectrometria de emissão atômica
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> (<i>União Internacional da Química Pura e Aplicada</i>)
LOI	<i>Loss of Ignition</i> = Perda ao Rubro ou Ignição, ou Fogo
M41S	Material mesoporoso da família MCM41
MCM	<i>Mobil composition matter</i> - material mesoporos a base de silicatos

	com estrutura hexagonal de poros
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NaAlO ₂	Aluminato de Sódio
nPt/nAl	Razão entre sítios metálicos e os sítios ácidos
P6mm	Grupo de simetria ao qual se inserem estruturas com simetria hexagonal
CPP	Ciclo propano protonado
pH	Potencial hidrogeniônico
Pluronic P123	<i>Direcionador de estrutura</i>
Pt/Al-SBA-15	Platina suportado em alumínio SBA-15
Pt/H-ZSM-22	Platina suportada em material zeolítico do tipo ZSM-22 protonado
Pt/H-ZSM-5	Platina suportada em material zeolítico do tipo ZSM-5 protonado
SA	Sítios ácidos
SAPOs	Silicoaluminophosphate
SBA-15	<i>Santa Barbara Amorphous of number fifteen</i>
S _{BET}	Área específica do sólido calculada pela equação BET
SFT	Síntese de Fischer-Tropsch
Si/Al	Razão Silício/Alumínio
SM	Sítios metálicos
TEOS	Tetraetilortossilicato
USY	<i>Ultra-Stable-Y Zeolite</i>
w	Espessura média da parede dos poros
ZSM	<i>Zeolite socony móbil</i>

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

Como o aumento crescente da demanda mundial por insumos energéticos, a produção de produtos químicos a partir do refino do petróleo tradicional está sendo diversificada utilizando processos alternativos, como a Síntese Fischer-Tropsch (SFT) (SEO et al., 2015).

A STF é uma tecnologia importante para a transformação de fontes de carbono, derivados ou não do petróleo, em combustíveis limpos, que tem atraído um grande interesse em pesquisas devido à necessidade crescente de energia dos últimos anos (SARTIPI et al., 2013). Este processo leva a formação de hidrocarbonetos de cadeia linear e alta massa molar.

A seletividade para hidrocarbonetos de faixas diferentes de massa molar pode ser até certo ponto controlada pela escolha do catalisador de SFT e condições de processo, mas a existência de uma distribuição de produtos relativamente larga é inevitável, devido à cinética característica do processo, que obedece a distribuição de Anderson-Schultz-Flory (CHEN et al., 2014). Estas n-parafinas longas precisam passar por processos de refino como a hidroisomerização para serem utilizadas.

Da hidroisomerização de alcanos C_{20}^+ originam óleos lubrificantes de alta densidade e baixo ponto de congelamento a partir de matéria prima parafínica com alto índice de solidificação. O desenvolvimento de catalisadores altamente ativos e seletivos

levou a criação de processos industriais chamados de isodesparafinação cujo principal objetivo é a hidroisomerização de alimentações com alto índice parafínico para a obtenção de produtos específicos, como também, baixar o ponto de fluidez e entupimento do óleo diesel ou ainda o ponto de fluidez para frações de óleo (GERASIMOV et al., 2015b). Os processos de isodesparafinação requerem mecanismos de reação complexos.

O mecanismo de ação dos catalisadores utilizados em hidroisomerização (HIDW) e hidrocraqueamento (HCC) químico é um mecanismo bifuncional que consiste nos seguintes passos: (1) desidrogenação das n-parafinas saturadas em olefinas pelo metal suportado (neste caso a Platina); (2) protonação das olefinas, formando íons carbênio sobre o suporte de óxido ácido (neste caso a Al-SBA-15); (3) isomerização esquelética e/ou dissociação da ligação C-C (β -cisão) dos íons carbênio sobre o óxido ácido do suporte; e, por último, (4) a hidrogenação sobre o metal nobre suportado dos íons isomerizados/craqueados para as parafinas correspondentes (SEO et al., 2015). Mecanismos de reação sobre catalisadores bifuncionais tendem a apresentar bom desempenho sobre materiais porosos.

Materiais mesoporosos, que possuem grande área específica, grande volume de poros e sistema de mesoporos ordenado estão recebendo muita atenção (MOULI et al., 2012). Reações de hidroconversão (hidroisomerização/hidrocraqueamento) requerem, muitas vezes, o emprego de peneiras moleculares com tamanho de poro na faixa de 1,5–10 nm e com grande superfície interna facilitando a difusão de hidrocarbonetos de cadeia longa (TAIB et al., 2011). Assim, dentre esta classe de sólidos que possuem tais características, pode-se destacar a SBA-15, que possui um tamanho de poro ainda maior, podendo chegar até 30 nm (ZHAO et al., 1998c). A SBA-15 possui propriedades como mesoporos altamente ordenados, hidrotêrmicamente estável, paredes grossas e área específica e volume de poros elevados, que a torna um suporte promissor para as aplicações mais variadas (RAHMAT et al., 2010).

Cabe ressaltar que os materiais de pura sílica, como a SBA-15, possuem uma estrutura molecular eletricamente neutra e, conseqüentemente, nenhum sítio ácido, restringindo assim severamente a sua aplicação direta em catálise. Como consequência, muitas pesquisas foram dedicadas ao estudo da introdução de alumínio nestas estruturas silícicas (CORMA et al., 1994; LUCA et al., 1996; CHEN et al., 1993; SCHMIDT et al., 1994).

No entanto, apenas a introdução de alumínio na estrutura da SBA-15 para geração de acidez não torna estes materiais prontamente promissores para processos de hidroconversão, como a hidroisomerização de hidrocarbonetos de cadeia longa (parafinas lineares).

Industrialmente, catalisadores de Hidroisomerização (HIDW) e Hidrocraqueamento (HCC) utilizam como base zeólitas bifuncionais, que unem as propriedades de hidrogenação/desidrogenação do metal com a força dos sítios ácidos fortes de Brønsted, que estão no centro dos principais processos de hidroconversão de frações pesadas do petróleo, como, por exemplo, a produção de base para lubrificantes e combustíveis de alta qualidade (MARTENS et al., 2013).

A hidroisomerização é o processo de conversão mais adequado para ajustar as propriedades de fluidez a frio do óleo e uma alternativa para a tradicional conversão das n-parafinas (SOUSA-AGUIAR et al., 2011).

Assim, modificações na SBA-15 devem ser realizadas no sentido de superar a limitação da ausência de acidez destes materiais e melhorar a sua atividade catalítica para hidroisomerização/hidrocraqueamento de hidrocarbonetos de cadeia longa, o que elevaria o seu potencial como catalisadores para a produção de óleo base para lubrificantes de alto desempenho (YUE et al., 2000). Dentre as modificações necessárias, a incorporação de alumínio na SBA-15 melhora a acidez a um nível moderado e a incorporação de Pt configura/acrescenta atividade de hidrogenação, que é necessária para a dissociação do H₂ e para a hidrogenação da n-olefina intermediária isomerizada, e formação da parafina ramificada (MOULI et al, 2012).

Considerando que a hidroconversão de n-parafinas de cadeia curta tem sido bastante investigada, relativamente pouco é relatado na literatura sobre o comportamento de n-parafinas com cadeia longa, como o hexadecano (n-C₁₆) (CLAUDE et al., 2001; CLAUDE e MARTENS, 2000), que são mais representativas da fração parafínica da alimentação utilizada em processo de hidroconversão.

Utilizar n-C₁₆ como molécula modelo para reações de hidroisomerização de hidrocarbonetos de cadeia longa é bastante conveniente, pois esta se apresenta líquida a temperatura ambiente. Além disso, pode ser considerada representativa de n-parafinas longas produzidas pela síntese de Fischer-Tropsch e, quando isomerizada, produz uma gama de produtos que podem ser facilmente identificados por cromatografia gasosa, que

permite avaliar o potencial industrial da isomerização esquelética da cadeia (MOTA et al., 2013). No entanto, a literatura indica que há necessidade de otimização dos catalisadores bifuncionais utilizados nos processos de HIDW, a fim de maximizar a atividade de isomerização de n-parafinas longas. Pesquisas recentes têm concentrado estudos principalmente na composição do catalisador, avaliando diferentes razões Si/Al, diferentes quantidades de Pt incorporada e a presença de mesoporosidades no suporte para as reações de hidrocraqueamento (SEO et al., 2015; ZHANG et al., 2016).

Os estudos que buscam desenvolvimento e otimização de catalisadores bifuncionais para a utilização em reações catalíticas de hidroisomerização de longos n-alcenos produzidos pela SFT justificam a necessidade de pesquisas que apresentem resultados de conversão e seletividade que possam ser aplicados industrialmente em condições de reações viáveis tecnicamente.

Diante do contexto apresentado, o objetivo desta pesquisa foi estudar a reação de hidroisomerização do n-hexadecano sobre catalisador bifuncional de Pt suportada em uma peneira molecular mesoporosa e avaliar a conversão e seletividade a produtos mono-ramificados.

Para isso foi preparado o catalisador bifuncional de Pt/Al-SBA-15 e foi avaliado o seu desempenho frente a reação de hidroisomerização de frações pesadas (n-parafinas) provenientes da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT), aqui representadas pela molécula modelo de n-hexadecano, visando à maximização da fração de produtos mono-ramificados, que se constituem como componentes base para a produção de lubrificantes de alto desempenho.

Para atender ao objetivo geral, foi necessário o desenvolvimento de algumas etapas, que se concretizaram nos objetivos específicos deste trabalho, quais sejam:

- Síntese da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 com reprodutibilidade, conforme procedimentos descritos por Wu et al. (2004) conforme descrito no artigo de referência e adaptado para reduzir o tempo total da síntese, e por Yue et al. (1999) adaptado;
- Caracterização das amostras de suporte por espectrometria de absorção atômica (EAA), difratometria de Raios X (DRX), medidas de adsorção/dessorção de N₂, dessorção de amônia a temperatura programada (DTP/NH₃), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ressonância magnética nuclear (RMN),

espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), espectroscopia de reflectância difusa no UV-Visível (ERD);

- Incorporação de 0,5% m/m de platina no suporte Al-SBA-15 e caracterização das amostras obtidas por difratometria de Raios X (DRX), adsorção e dessorção de N₂, dessorção de amônia a temperatura programada (DTP/NH₃), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF), microscopia eletrônica de transmissão (MET), redução a temperatura programada (RTP/H₂), quimissorção de H₂ e perda ao rubro (LOI);
- Avaliação catalítica das amostras de Pt/Al-SBA-15 frente reação de hidroisomerização de frações pesadas (n-parafinas) provenientes da Síntese de Fischer-Tropsch (SFT), representada pela molécula modelo de n-hexadecano, avaliando a influência da temperatura de reação na seletividade a produtos mono-ramificados.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

II.1. TECNOLOGIA GTL (*GAS-TO-LIQUID*)

As reservas de gás natural superam as de petróleo e, como resultado, é provável que se torne uma das principais fontes de produtos químicos a base de carbono para este século. As tecnologias denominadas de GTL (*gas-to-liquid*) são utilizadas para a transformação do gás natural (gás metano que é extraído das jazidas subterrâneas junto com o petróleo ou, então, de forma não associado a este), conforme esquematizado na Figura 1, por meio da síntese de Fischer-Tropsch em hidrocarbonetos/combustíveis líquidos estáveis. Este processo tem sido considerado como uma tecnologia energética alternativa para produzir óleo sintético limpo (ROSS et al., 1996).

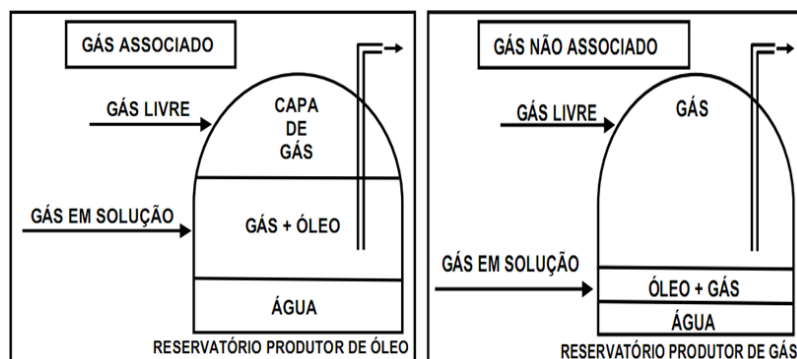


Figura 1- Reservatório produtor de petróleo e gás natural. O gás de forma associado e de forma não associado ao óleo.

Fonte: Adaptado de Braga et al (2002).

II.2. PRODUTOS DA SÍNTESE DE FISCHER-TROPSCH (SFT)

A SFT é um processo químico que produz hidrocarbonetos líquidos a partir do gás de síntese ($\text{CO} + \text{H}_2$), produzidos pela tecnologia GTL (NA e SOMORJAI, 2015), conforme apresentado na Equação 1. Estes produtos podem ser fracionados em diferentes tipos de n-alcenos, que possuem geralmente cadeias grandes e são caracterizados por serem lineares, saturados, ultra-limpas e sem presença de componentes aromáticos sulfurados ou nitrogenados.



A seletividade a hidrocarbonetos de faixas diferentes de massa molar pode ser até certo ponto controlada pela escolha do catalisador de SFT e condições de processo, mas a existência de uma distribuição de produtos relativamente larga é inevitável, devido à cinética característica do processo (distribuição de Anderson-Schultz-Flory (ASF)).

Na SFT podem ser obtidos produtos de diferentes composições, para cada tipo de catalisador e condições de reação utilizadas (CHEN et al., 2014). Como exemplo, conforme mostrado na Tabela 1, na SFT sobre catalisador de ferro fundido, utilizando duas configurações de reator diferentes, obtém-se como produtos de reação metano, hidrocarbonetos leves C_2 a C_4 , hidrocarbonetos na faixa da gasolina (C_5 a C_{11}), hidrocarbonetos na faixa do óleo diesel, óleo pesado e álcoois e cetonas diluídos e água (PICHLER, 1970).

Em paralelo com as frações nas faixas de nafta, querosene e diesel sempre são obtidos resíduos pesados constituídos basicamente de parafinas lineares de alta massa molar. Este resíduo pode ser transformado em frações mais leves via processo de hidrocrackeamento (HCC), aumentando o rendimento em frações de valor agregado mais alto (nafta, querosene e diesel).

Tabela 1 - Composição das frações dos produtos da SFT em leito fixo (ARGE) e em leito fluidizado com arraste (Synthol), em percentagem mássica.

Fração de Produtos	Processo ARGE		Processo Synthol	
	Total	Teor de olefinas	Total	Teor de olefinas
Metano	8,6	-	13,8	-
Hidrocarbonetos C ₂ a C ₄	14,0	49,0	37,3	67,8
Gasolina (C ₅ a C ₁₁)	23,8	50,0	31,9	70,0
Óleo diesel	14,7	40,0	2,5	60,0
Óleo pesado	9,1	-	2,5	-
Parafinas sólidas	26,4	-	-	-
Álcoois e cetonas ^(*)	3,4	-	10,4	-
Ácidos ^(*)	Traços	-	1,9	-

^(*)diluídos em água

Fonte: Pichler (1970).

Geralmente, catalisadores convencionais destinados à hidroisomerização são compostos de pelo menos, uma peneira molecular apropriada para isomerização de n-parafinas de cadeia longa; um material de ligação (também referido como o “material de suporte”), tais como alumina, titânia, sílica, etc; e uma ou mais substâncias ativas de hidrogenação/desidrogenação, ou seja, metais selecionados entre os grupos 6 e 8-10 da tabela periódica, especialmente platina e paládio (ZHANG et al., 2016).

II.3. HIDROCONVERSÃO

Catalisadores com alta habilidade de hidrogenação e pouca acidez são desejáveis para a hidroisomerização de hidrocarbonetos de cadeia longa, além de um equilíbrio entre a densidade e força dos sítios ácidos. Estes são parâmetros críticos para a reatividade e a seletividade (PARK e IHM, 2000) dos catalisadores bifuncionais utilizados nas reações de HIDW/HCC.

Na hidroconversão de n-alcanos, a hidroisomerização e o hidrocraqueamento acontecem simultaneamente e/ou competitivamente. Park e Ihm (2000) propuseram que um caminho para a conversão clássica de n-alcanos usando catalisadores bifuncionais pode ser descrito por um mecanismo via íons carbênio como intermediários, conforme apresentado na Figura 2.

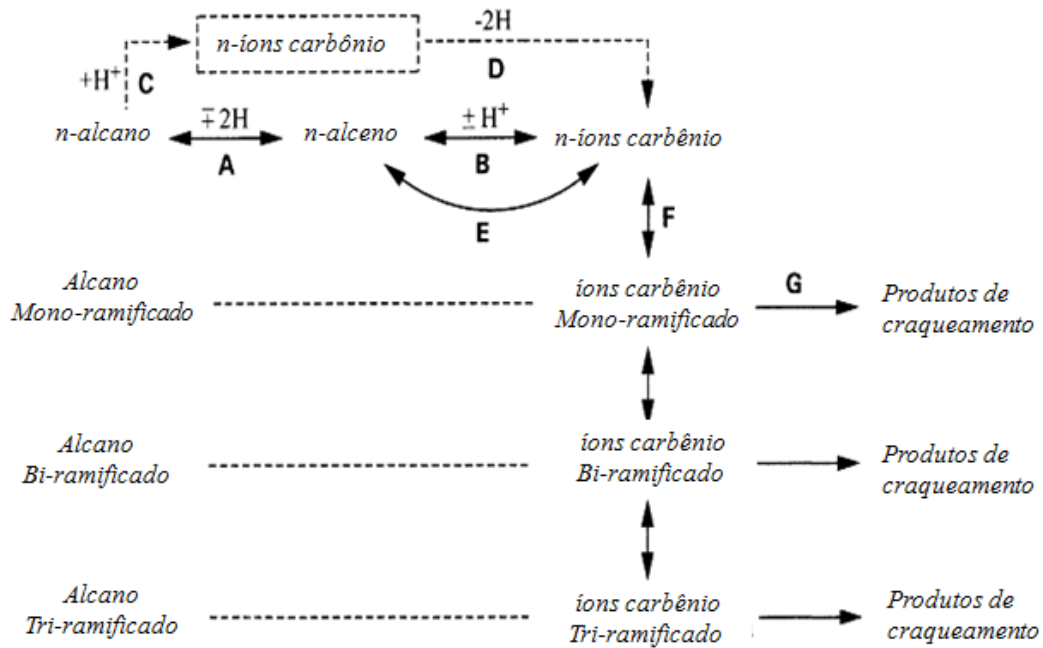


Figura 2 - Mecanismo proposto para o hidrocrackeamento e a hidroisomerização de n-alcenos sobre catalisadores bifuncionais, sendo: A) Hidrogenação-desidrogenação sobre sítios metálicos; B) Protonação-desprotonação sobre sítios ácidos; C) Adição de próton para formar íon alquilcarbônio sobre sítios ácidos; D) Desidrogenação para formar íons alquilcarbênio; E) Adsorção-desorção competitiva de íon carbênio e alceno sobre sítios ácidos; F) Rearranjo de íons alquilcarbênio; G) Craqueamento de íons alquilcarbênio.

Fonte: Park e Ihm (2000).

Além dos sítios ácidos necessários para as reações de isomerização, os catalisadores devem apresentar sítios metálicos que são responsáveis pela desidrogenação e hidrogenação dos hidrocarbonetos (SANTOS et al., 2003). Os sítios metálicos são formados pela presença de metais no suporte. Segundo Calemma et al. (2000), os metais nobres como Pt e Pd apresentam uma seletividade a isomerização dos hidrocarbonetos mais alta entre os metais de transição.

II.4. CATALISADORES PARA HIDROISOMERIZAÇÃO DE ALCANOS

Os catalisadores utilizados para a hidroisomerização de n-alcenos são semelhantes aos utilizados convencionalmente para o hidrocrackeamento do petróleo, isto é, são de natureza bifuncional, que compreende um componente metálico disperso em um suporte mesoporoso ácido. Uma vez que os n-alcenos provenientes da SFT são

livres de enxofre, o metal utilizado pode ser um metal nobre e óxidos amorfos ou cristalinos podem ser usados como suportes com função ácida. Quando o objetivo é a hidroisomerização de n-alcenos de cadeia longa e não o seu hidrocraqueamento, peneiras moleculares mesoporosas são propostas como catalisadores (MARTÍNEZ et al., 2006). A atividade de catalisadores bifuncionais de isomerização a base de peneiras moleculares mesoporosas depende de vários fatores, tais como acidez, método de incorporação do metal, tratamentos térmicos, processo de redução do metal, entre outros. Assim os catalisadores a base de sílica e alumina com moderada acidez são mais seletivos a destilados médios, mas são menos ativos que os baseados em zeólitas (MARTÍNEZ et al., 2006).

II.4.1. Função Ácida

A acidez do suporte desempenha um papel fundamental na isomerização de n-alcenos, porém, leva a uma reação de hidrocraqueamento, que é a principal reação secundária na isomerização de n-alcenos (GONG et al., 2013).

Para um processo bifuncional, a atividade de isomerização depende fortemente da acidez. Segundo Guisnet (1984), a atividade pode ser atribuída ao resultado de dois efeitos agindo em sentidos contrários, de um lado, há o aumento da força dos sítios e/ou diminuição de restrições difusivas contribuindo para o aumento de atividade e, por outro lado, há a diminuição da densidade dos sítios, tendendo a diminuir a atividade do catalisador.

II.4.1.1. Fonte de alumínio

Materiais puramente silícicos tem uma rede eletricamente neutra e, conseqüentemente, acidez de Brønsted muito baixa. Quando alumínio é incorporado na rede silícica, é esperado que o alumínio adote coordenação tetraédrica (ligação $\text{Al}(\text{OH})_4$), o que cria sítios ácidos de Brønsted (LUAN et al., 1999).

Zhao et al. (1998a) estudaram a incorporação pós síntese de alumínio utilizando três fontes diferentes: cloreto de alumínio (AlCl_3) em etanol; isopropóxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) em hexano; e solução de aluminato de sódio (NaAlO_2). Observou-se que a reação usando aluminato de sódio resultou em materiais contendo somente alumínio

tetraédricos. Isso pode ser explicado porque, provavelmente, os íons Na^+ podem balancear a carga negativa associada com a rede tetraédrica de alumínio, enquanto que as demais fontes apresentaram alumínios em outras coordenações.

Yue et al. (1999) estudaram a incorporação direta de Al (III) usando como fonte o tri-terc-butóxido e obtiveram sítios ativos de Brønsted no suporte mesoporoso Al-SBA-15.

Wu et al. (2004) estudaram a incorporação direta de Al (III). O sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) foi utilizado como fonte de Al (III). Foram obtidas razões Si/Al finais em torno de 4,7 e 4,2, conforme determinados por ICP e IDX, respectivamente, em relação à razão Si/Al inicial de 5, usando método de ajuste do pH.

Li et al. (2004) estudaram a incorporação direta de Al usando como fonte o isopropóxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) e observaram um aumento de acidez com uma diminuição da razão Si/Al do gel de síntese, e pela análise do perfil de DTP/ NH_3 também concluíram que de acordo com a temperatura de dessorção na faixa de 277°C o suporte Al-SBA-15 possui acidez moderada.

Vinu et al. (2004) estudaram a incorporação direta de Al usando várias fontes de Al, tais como o sulfato de alumínio, o nitrato de alumínio, o hidróxido de alumínio e o isopropóxido de alumínio ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$). Observou-se que o isopropóxido de alumínio aumenta a incorporação de alumínio, a localização e a coordenação na rede.

Li et al. (2005) estudaram a incorporação direta de Al usando várias fontes de Al como aluminato de sódio (inorgânico), tri-terc-butóxido de alumínio, tri-n-butóxido de alumínio e isopropóxido de alumínio (orgânico). Foi observado que as amostras preparadas com tri-sec-butóxido continham uma quantidade de Al no sólido final considerável em relação ao emprego das demais fontes.

Lin et al. (2011) estudaram a incorporação direta de Al em um meio de baixa acidez e usando como fonte de Al o sulfato de alumínio. Os autores concluíram que um aumento na ordenação estrutural ocorre com um aumento da razão Si/Al no gel de síntese, sendo que as espécies de Al exercem um papel importante na ordenação da mesoestrutura.

Desta forma, quanto mais alumínio incorporado na estrutura, menor a organização da estrutura, pois o alumínio provoca um desordenamento nas misturas de direcionador de estrutura, o que leva a um sistema de poros menos ordenados.

II.4.2. Função Hidrogenante

Como as reações de isomerização de olefinas são mais fáceis de ocorrer do que das parafinas correspondentes, a seletividade à isomerização pode ser melhorada pela adição de uma pequena quantidade de um metal disperso no catalisador. Como exemplo, o mecanismo da reação de isomerização de alcanos lineares sobre catalisadores de Pt/peneiras moleculares mesoporosas é bifuncional (ZECEVIC et al., 2015). Os sítios ácidos são responsáveis pela geração de íons carbênio, que sofrem a isomerização da cadeia, enquanto os sítios metálicos estabelecem o equilíbrio parafina/olefina e limitam a desativação dos catalisadores.

Com isto, quando um componente hidrogenante é adicionado, sua atividade, sua estabilidade e sua seletividade à isomerização aumentam (GUINET, 1984). Com o aumento do teor de metal, tanto a atividade quanto a seletividade à isomerização aumentam até atingir um limite, acima do qual não haverá melhoria alguma com a adição de mais metal sobre o suporte. Ainda, deve-se considerar que metais nobres, tais como a platina, possuem elevado custo. Portanto, a incorporação do metal nobre disperso sobre o suporte acima da quantidade ótima acarretaria apenas aumento do custo final do catalisador, sem efeito positivo na atividade e seletividade à isomerização. Por isso, a atividade, seletividade e estabilidade do catalisador bimetálico dependem do equilíbrio entre os sítios ácidos e os sítios metálicos. Este equilíbrio pode ser calculado pela razão entre o número de sítios metálicos e sítios ácidos (n_{Pt}/n_{Al}) (ALVAREZ et al., 1996).

II.4.2.1. Incorporação do metal

Para a obtenção de uma boa dispersão e distribuição macroscópica homogênea de metal no suporte, é muito importante a técnica de incorporação do metal empregado. Os métodos de impregnação mais comuns do metal em catalisadores podem ser descritos como incorporação de um metal precursor (fase ativa) no suporte por impregnação, troca iônica, co-precipitação ou deposição-precipitação (PINNA, 1998).

A impregnação é um procedimento em que um volume determinado de solução contendo o precursor de fase ativa é posto em contato com um suporte sólido e seco

para remover o solvente adsorvido (CAMPANATI et al., 2003). Por contato a solução é dirigida pela estrutura porosa do suporte, de forma que a quantidade de componente ativo incorporado no suporte depende da concentração da solução e sua penetração para dentro do suporte (WIJNGAARDEN et al., 1996).

Dependendo da quantidade da solução utilizada pode-se ter a impregnação por “umidade incipiente” ou “seca” e a impregnação “úmida” ou com excesso de solvente (CAMPANATI et al., 2003; PINNA, 1998). Na impregnação por “umidade incipiente”, o volume da solução de concentração apropriada é igual ou ligeiramente menor do que o volume total de poro do suporte (CAMPANATI et al., 2003).

Na impregnação “úmida”, um excesso de solução é utilizado. Na busca de aproveitar as propriedades da superfície do suporte e para atingir a adsorção do agente impregnante, a solução iônica de agente impregnante é mantida em contato com o suporte, com um volume determinado e em excesso. Depois de certo tempo de contato, o sólido é separado e o excesso de solvente é removido mediante secagem (CAMPANATI et al., 2003).

A impregnação do metal no suporte pode se dar por difusão ou molhamento. O tempo de impregnação precisa ser maior que o tempo de difusão. O mecanismo é capilar e conseqüentemente depende da força capilar e da molhabilidade da superfície.

II.5. SÍLICAS MESOPOROSAS ORGANIZADAS

A União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) classificou os materiais porosos em três categorias, com base no diâmetro dos seus poros: materiais microporosos (menor que 2 nm); materiais mesoporosos (2 – 50 nm); e materiais macroporosos (maior que 50 nm) (MCCUSKER et al., 2003).

Em 1932, McBain introduziu o conceito de peneira molecular, devido aos sólidos porosos serem capazes de adsorver seletivamente moléculas com base em diferenças de tamanho e de forma (GIANNETTO et al., 2000).

Em 1969 é descrita na literatura a primeira síntese de materiais mesoporosos, porém, por falta de análise que comprovassem, estes materiais foram desconsiderados (CIOLA et al., 1971).

Pesquisadores do Japão, em 1990, descobriram e denominaram a sílica mesoporosa (YANAGISAWA et al., 1990). Em 1992, pesquisadores da Mobil Oil

sintetizaram as chamadas peneiras moleculares mesoporosas constituintes da família M41S (MCM-41, MCM-48, MCM-50), com diâmetros de poros entre 1,5 e 10 nm. Os materiais com poros maiores têm apresentado áreas específicas de aproximadamente $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (KRESGE et al., 1992). Existem outras estruturas de sílica mesoporosa ordenada, porém, a SBA-15 é o foco deste trabalho.

II.5.1. Peneira Molecular Mesoporosa SBA-15

Zhao et al (1998c), da Universidade da Califórnia-Santa Bárbara-EUA relataram a síntese de uma nova família de materiais mesoporosos, com organização hexagonal, a SBA-15 (sigla do nome em inglês: Santa Barbara Amorphous number 15), que expande ainda mais os canais destes materiais para até 30 nm. Em comparação com a família M41S, a SBA-15, apesar de apresentar uma simetria cúbica hexagonal semelhante, apresenta mesoporos em diferentes tamanhos. A classe da SBA também apresenta microporosidade, que liga entre si os mesoporosos, maior diâmetro de poro e de espessura de parede, o que é favorável e contribui para uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica, além de ser de síntese mais simples e utilizar reagentes de menor custo (ZHAO et al., 1998a; ZHAO et al., 1998b).

Na Figura 3 é apresentado o mecanismo de formação da estrutura da peneira molecular mesoporosa SBA-15 descrita por Zhao et al. (2000).

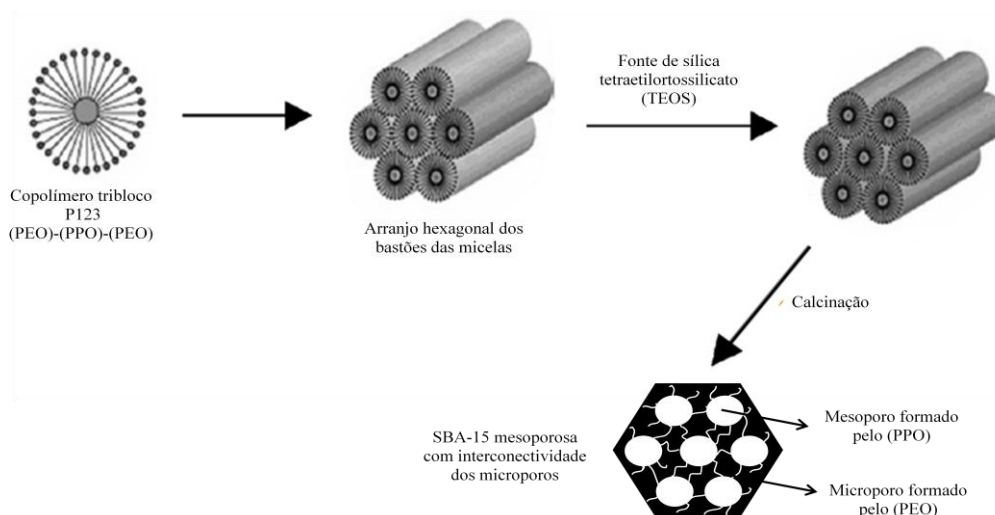


Figura 3 - Mecanismo de formação da estrutura da peneira molecular mesoporosa SBA-15.

Fonte: Adaptada de Meynen et al. (2007).

Zhao et al. (2000) relataram a formação de SBA-15 hexagonalmente ordenada com poros uniformes de até 30 nm, que foi sintetizada em meio ácido (abaixo do ponto isoelétrico da sílica, $\text{pH} < 2$) utilizando como agente direcionador da estrutura um copolímero tribloco não iônico, que apresenta um caráter anfifílico e é do tipo poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno)(PEO-PPO-PEO), chamado de Pluronic P123, da Sigma Aldrich, com fórmula estrutural $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$. Como fonte de sílica foi utilizado o tetraetilortossilicato (TEOS) e o mecanismo de formação da estrutura mesoporosa SBA-15.

Se o pH do meio reacional é maior que o ponto isoelétrico da sílica, (pH entre valores de 2-6), não ocorre a precipitação ou a formação do gel de sílica. Sílica desordenada ou amorfa pode ocorrer com um pH em torno de 7 (ZHAO et al., 1998b).

No pH do meio reacional a sílica se apresenta como precursor catiônico ($(\text{OH})_3\text{Si}(\text{OH}_2)^+$, I^+), sendo I^+ é a espécie silicato. A fração polietileno glicol do polímero pode ser protonada, gerando cargas positivas (S^0H^+), sendo que S^0 representa o surfactante não iônico. Deste modo, a interação entre o silicato e o direcionador de estrutura é intermediada pelos ânions do ácido, em uma interação Coulombica a longa distancia ($\text{S}^0\text{H}^+(\text{X}\text{I}^-)$), sendo que X^- é o anion (ZHAO et al., 1998a).

O sólido SBA-15 é um material sintetizado na forma silícica, portanto, é de uso limitado para aplicações catalíticas, por não apresentar sítios reativos, tais como os sítios ácidos de Brønsted, de Lewis ou sítios metálicos que conferem outras propriedades ao sólido. Estes, podem ser gerados pela introdução de heteroátomos na estrutura (CORMA et al., 1994).

A introdução de heteroátomos na estrutura, em condições de forte acidez, durante a síntese da SBA-15, é muito difícil. Tal fato se dá porque, sob estas circunstâncias, somente existem espécies metálicas na forma catiônica ao invés da sua forma óxida. Consequentemente, os heteroátomos não podem ser inseridos dentro das paredes mesoporosas, pela condensação com as espécies de silício (WU et al., 2004).

II.6. CATALISADOR Pt/Al-SBA-15

Catalisadores bifuncionais como a Pt/Al-SBA-15, composto por um metal, componente de hidro/desidrogenação, e uma função ácida para

isomerização/craqueamento, apresentam papel fundamental no refino do petróleo, especialmente na hidroconversão de alcanos lineares de cadeia longa, provenientes da SFT (WEISZ, 1962; DEGNAN e KENNEDY, 1993).

Isomerizar os *n*-alcanos é necessário para melhorar o número de octanos da gasolina, realçar o desempenho a baixa temperatura do óleo diesel e é essencial para a aceitabilidade de óleos lubrificantes (PARK e IHM, 2000). Alcanos ramificados têm índices de octano maior que alcanos normais.

A reação de hidroisomerização de *n*-alcanos desempenha um papel fundamental, porque permite que os pontos de fusão dos compostos parafínicos sejam diminuídos, não alterando suas massas molares. Como um exemplo das mudanças causadas por isomerização, o ponto de fusão do hexadecano é 17,9 °C e do 5-metil-pentadecano é – 34,2 °C (HUS e ROBINSON, 2006). Geralmente, os pontos de fusão das isoparafinas diminuem com o aumento do grau de ramificação, mas a extensão da diminuição depende da posição e o comprimento da ramificação. Posições de ramificação no meio da cadeia tem um efeito maior do que as ramificações mais próximas da extremidade da cadeia. Cadeia com ramificações laterais mais longas conduzem a uma diminuição maior do ponto de fusão (CALEMMA et al., 2000).

A utilização das *n*-parafinas reais produzidas pela SFT para os estudos envolvendo hidroisomerização podem levar a problemas na obtenção de dados confiáveis e reprodutíveis. Como alternativa pode-se usar algumas moléculas modelo de *n*-parafina pesadas, que estão disponíveis comercialmente e são utilizadas como reagentes devido a uniformidade de composição e apresentam um tamanho de cadeia de carbono semelhante com a fração predominante das *n*-parafinas produzidas pela SFT (SEO et al., 2015).

Considerando que a cinética de hidroconversão de *n*-parafinas, na presença de catalisadores bifuncionais, tem sido investigada em detalhe para hidrocarbonetos com cadeia de 12 carbonos ou menos (STEIJNS et al., 1981), poucos resultados de cinética estão disponíveis usando hidrocarbonetos de cadeias maiores (MARTENS e JACOBS, 1986; GERASIMOV et al., 2015a).

II.7. n-HEXADECANO

A escolha da molécula modelo n-hexadecano utilizado para a avaliação catalítica do catalisador Pt/Al-SBA-15 representa um compromisso entre ter um reagente de massa molar suficientemente elevada a ponto de ser representativa de alimentações de parafinas produzidos pela SFT (MARTINS e CARDOSO, 2006) e ter uma distribuição de produto que é suficientemente simples para ser quantificada rapidamente utilizando análise de cromatografia gasosa (GIRGIS e TSAO, 1996). A molécula de n-hexadecano apresenta-se como um líquido incolor, odor característico de petróleo, é aceitável experimentalmente em termos relativos à viscosidade, tensão superficial e pressão de vapor. Também é adequado com respeito à estabilidade e higroscopicidade. Além disso, pode ser obtido em um grau bastante puro (cerca de 95%) e pode ser encontrado disponível comercialmente como combustível de referência ASTM (HARDY et al., 1968). Também, n-hexadecano (diâmetro cinético de 0,306 x 1,975 nm) é líquido a temperatura ambiente com ponto de fusão de 17,9 °C, enquanto outras parafinas são sólidas (HUS e ROBINSON, 2006), o que pode facilitar sobremaneira os estudos cinéticos, mecanísticos e de atividade dos catalisadores utilizados para as reações de HIDW e HCC de hidrocarbonetos cadeia longa.

CAPÍTULO III

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

III.1. HIDROISOMERIZAÇÃO

A mistura de parafinas produzidas pela SFT pode ser otimizada por hidrocraqueamento ou hidroisomerização, melhorando muito o ponto de fluidez do óleo base para lubrificantes. Este produto compreende hidrocarbonetos ramificados, como mostra a Figura 4 (PÖLCZMANN et al., 2011).

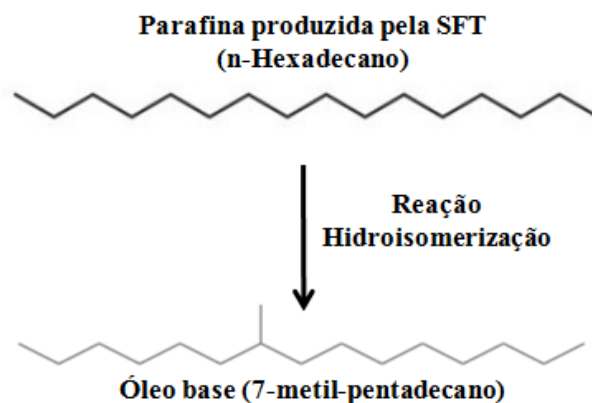


Figura 4 - Esquema genérico para a conversão por hidroisomerização das n-parafinas produzidas pela SFT em óleo base para lubrificantes (7-metil-pentadecano).

Fonte: Adaptado de Pölczmán (2011).

A hidroisomerização de n-parafinas contendo entre C₇-C₁₀ átomos de carbono, ou menos, é atrativo do ponto de vista de obtenção de gasolina com alta octanagem. A hidroisomerização de n-parafinas contendo entre C₁₀-C₄₀ torna possível melhorar as características do óleo base para lubrificantes e do diesel a baixas temperaturas (GERASIMOV et al., 2015a).

Entre os iso-hexadecanos mono-ramificados o 7-metil-pentadecano é o produto mais desejado, por manter alto o índice de viscosidade (BRENNAN, 1980). Os metil-pentadecanos, geralmente, tem um ponto de fusão baixo (PARTON et al., 1991), por isso grande interesse em sua obtenção e aplicações como óleo base para lubrificantes de última geração e alto desempenho.

III.2. MECANISMO DE HIDROISOMERIZAÇÃO

À isomerização estrutural de n-parafinas pode ocorrer por um mecanismo monofuncional sobre catalisadores metálicos (TANABE et al., 1999), ou mecanismo bifuncional (PARK e IHM, 2000; PÖLCZMANN et al., 2011; GONG et al., 2013).

Sobre os catalisadores de hidroisomerização, o mecanismo de isomerização de n-parafinas é tradicionalmente considerado como sendo do tipo bifuncional, como descrito originalmente por Weisz (1962) e Coonradt e Garwood (1964). Um esquema geral do mecanismo bifuncional para isomerização/craqueamento é apresentado na Figura 5.

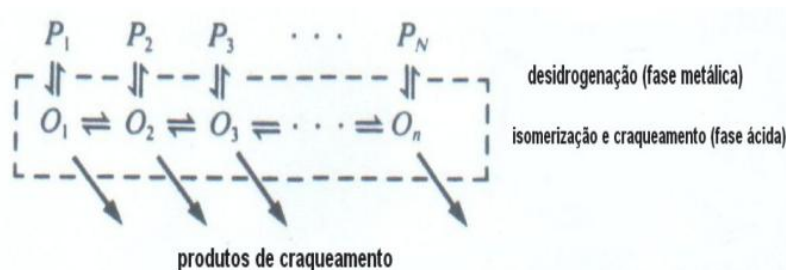


Figura 5 - Esquema genérico para o mecanismo bifuncional de hidroisomerização (P =parafinas, O=olefinas). Reações de desidrogenação ocorrem sobre os sítios metálicos e de isomerização e craqueamento sobre os sítios ácidos.

Fonte: Degnan e Kennedy (1993).

Na Figura 6 pode-se observar um esquema do mecanismo bifuncional clássico para a hidroisomerização de n-parafinas produzidas pela STF, sendo as elipses pretas a representação dos sítios metálicos de platina e os hexágonos a representação da estrutura ácida da peneira molecular mesoporosa.

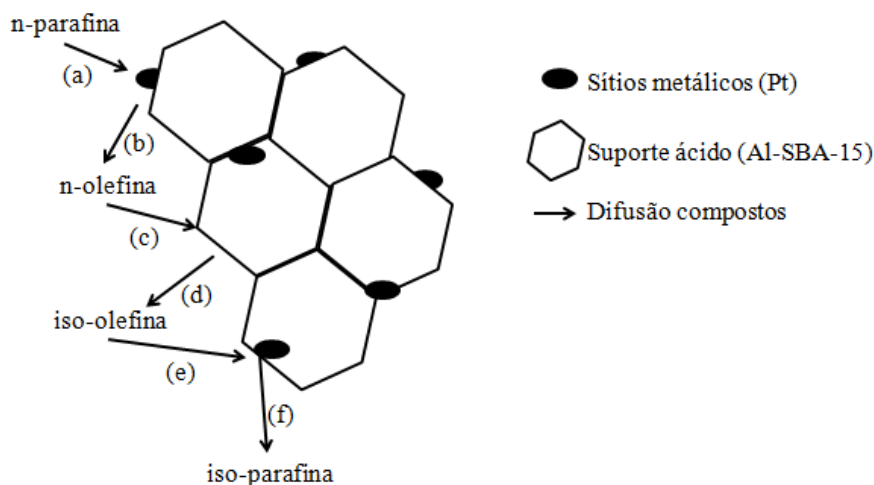


Figura 6 - Esquema genérico para o mecanismo bifuncional de hidroisomerização de n-parafinas longas, ocorrendo sobre os sítios metálicos e os sítios ácidos da peneira molecular mesoporosa. A parafina é desidrogenada nos sítios metálicos (a) para produzir uma olefina (b), a qual é isomerizada pelos sítios ácidos (c)(d) em uma olefina ramificada, esta olefina ramificada é então hidrogenada para produzir uma parafina ramificada novamente nos sítios metálicos (e)(f).

Fonte: Adaptado da descrição de Weitkamp (1982).

O mecanismo de isomerização via intermediário ciclo-propano protonado (CPP) foi inicialmente proposto por Weitkamp (1982) e explica a baixa taxa de formação do isômero 2-metil, que não poderia ser explicada pelo mecanismo de transferência de grupamentos alquil e/ou de hidretos. Este mecanismo é bem aceito e permite prever a distribuição dos diversos isômeros com base na estabilidade dos diversos íons carbênios possíveis de serem formados (GIANNETTO et al., 1986; GONG et al., 2013; PINTO et al., 2015).

O mecanismo do tipo CPP também foi utilizado por Martens et al. (1987) para prever a distribuição de isômeros na hidroisomerização do n-nonano. Os resultados experimentais obtidos sobre Pt/Y mostram que os produtos correspondem ao esperado pelo mecanismo CPP em baixas conversões. Para elevadas conversões os isômeros inicialmente formados são rapidamente equilibrados por transferências de grupamentos metila.

Blomsma et al. (1996) estudaram a conversão de n-heptano sobre Pd/H-Beta e verificaram que este mecanismo CPP é favorecido para baixos teores de fase metálica, baixa atividade da função metálica ou elevada acidez da zeólita.

Por outro lado, resultados reportados por Kuznetsov (2003) suportam o modelo bifuncional clássico, com modificações para o papel da fase metálica, chamado de “modelo clássico não trivial”. Este autor estudou a reação de hidroisomerização do n-octano sobre Pt/Al₂O₃ e HY. Foi proposto que a função metálica teria o papel de reduzir a taxa de craqueamento mantendo uma baixa concentração de olefinas.

A importância do estudo do mecanismo da reação é explicar o efeito da acidez do suporte sobre a seletividade e desta forma direcionar estas características para as funções com maior seletividade a óleo base para lubrificantes, ou seja, produtos mono-isomerizados.

III.2.1. Mecanismo de Hidroisomerização de n-Parafinas de Cadeia Longa

De acordo com o mecanismo bifuncional, a hidroisomerização e hidrocrackeamento de n-parafinas ocorrem por meio de uma série de reações consecutivas, em que os produtos de craqueamento são formados principalmente por cisão na posição beta de alcanos di e multi-ramificados, pois estas moléculas podem craquear de acordo com o modo de cisão beta mais favorável energeticamente, não permitido para os alcanos lineares e mono-ramificados (SEO et al., 2015). A ocorrência de reações consecutivas e a alta tendência ao craqueamento do alcano multi-ramificado podem explicar porque é difícil obter seletividades elevadas em isômeros multi-ramificados. Geralmente, estes são os componentes mais desejáveis para a fabricação de óleo base para lubrificante, devido ao melhoramento do ponto de fluidez, conforme

discutido anteriormente. Em concordância com isto, Girgis e Tsao (1996) propuseram que o mecanismo de hidroisomerização/hidro craqueamento do n-hexadecano é composto por reações de isomerização e craqueamento das olefinas irreversíveis e que apenas os íons carbênio multi-ramificados são craqueados, conforme representado na Figura 7.

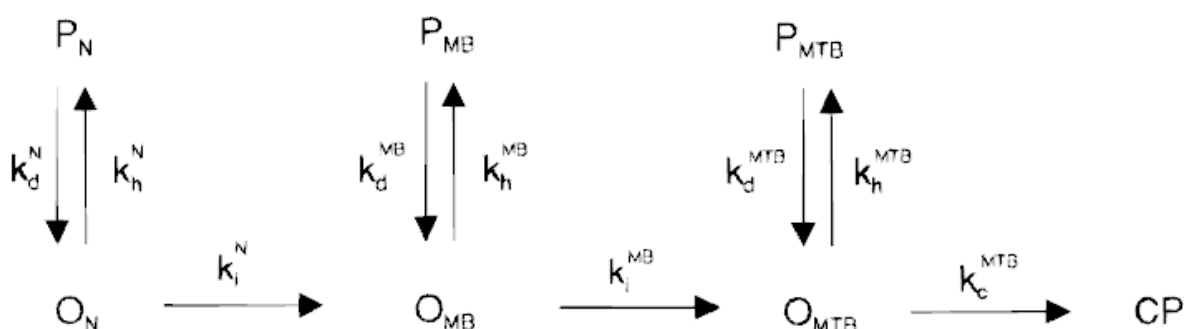


Figura 7 - Mecanismo de hidroisomerização e hidro craqueamento do n-hexadecano. P é parafina, O é olefina e CP é produtos de craqueamento; sendo que sub-índices MB é mono-ramificado, MTB é multi-ramificado e N é cadeia normal.

Fonte: Girgis e Tsao (1996).

Calemma et al. (2004) estudaram a hidroisomerização e hidro craqueamento de n-parafinas de cadeia longa, utilizando as parafinas n-C₂₈, n-C₃₆ e n-C₄₄, sobre catalisador 0,3% Pt/sílica-alumina amorfa. Para estes hidrocarbonetos lineares foi proposto o mecanismo de hidroconversão apresentado na Figura 8.

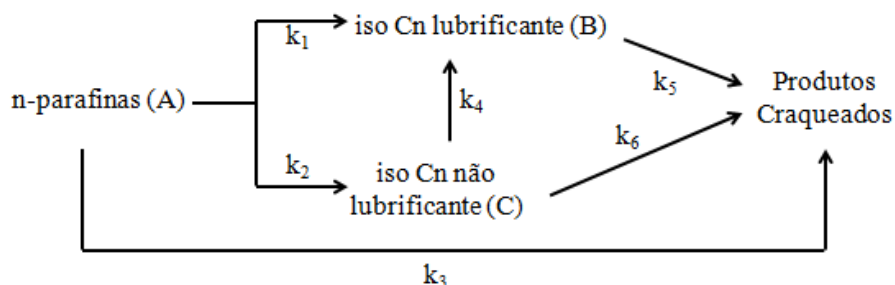


Figura 8 - Mecanismo de Hidroconversão de parafinas lineares de cadeia longa.

Fonte: Adaptado de Calemma et al.(2004).

Assim, para o mecanismo de hidroisomerização foi proposto que a conversão de n-parafinas ocorre por meio de três reações competitivas (k_1 , k_2 , k_3), que conduzem diretamente à formação de produtos de craqueamento e dois pseudo-componentes chamados iso- C_n lubrificantes, que são isoparafinas com ponto de fusão muito baixo, para servirem como óleo lubrificante, e iso- C_n não lubrificantes, que são isoparafinas com ponto de fusão muito alto, que as tornam inapropriadas para óleo lubrificante.

Durante a reação, as iso- C_n não lubrificantes são convertidas em iso- C_n lubrificantes por reações seqüenciais de hidroisomerização (k_4). Estes dois pseudo-componentes sofrem outras reações levando aos produtos de craqueamento (k_5 , k_6). Além disso, Calemma et al. (2004) também observaram que os valores para as velocidades específicas de reação diminuem significativamente com o aumento da cadeia, enquanto a energia de ativação para a reação não sofre variação significativa. Foi observado, ainda, um decréscimo na seletividade a isoparafinas e pseudo-componentes iso- C_n lubrificantes para os hidrocarbonetos de cadeias mais longas. Por outro lado, a temperatura de reação não teve um efeito significativo sobre a seletividade máxima observada para estes dois componentes.

Mais recentemente, Zecevic et al. (2015) propusera um mecanismo geral para a conversão seletiva de hidrocarbonetos sobre catalisadores bifuncionais, conforme apresentado na Figura 9.

Em reações normais, os alcenos intermediários devem se difundir a partir do sítio metálico de platina até o sítio ácido. Isso ocorre também com os isômeros intermediários, se as distâncias entre os sítios forem grandes e a difusividade baixa, os gradientes de concentração e a atividade catalítica tendem a diminuir. Se as distâncias entre os sítios metálicos e ácidos forem grandes, os isômeros intermediários podem sofrer reações secundárias dando origem a gás leve e coque. Estes pesquisadores concluíram, então, que quanto mais próximos estiverem os sítios metálicos e os sítios ácidos mais alta a seletividade à isômeros ramificados com o catalisador bifuncional (ZECEVIC et al., 2015).

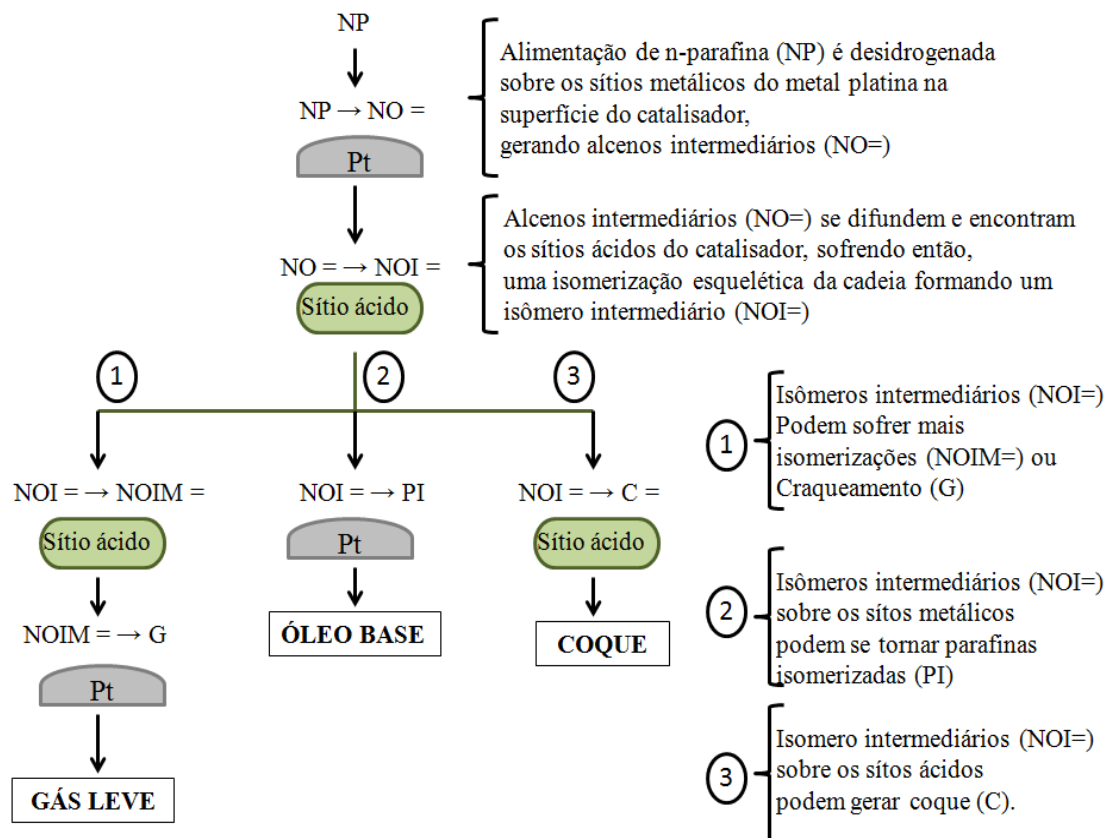


Figura 9 - Mecanismo de hidroconversão de hidrocarbonetos sobre catalisadores bifuncionais.

Fonte: Adaptado de Zecevic et al (2015).

Mecanismos propostos por Claude e Martens (2000) para a hidroisomerização merecem destaque por conseguirem explicar a formação de alcanos com ramificações nas extremidades da cadeia, ramificações mais ao centro e multi-ramificações que os mecanismos clássicos não preveem.

III.2.1.1. Catálise na boca dos poros (*pore mouth catalysis*)

De acordo com o mecanismo de “catálise na boca dos poros”, não ocorreria a difusão de reagentes ou produtos pelos microporos do catalisador. O n-alcano de cadeia longa penetraria somente parcialmente nos poros, levando a uma formação de isômeros

com ramificação do tipo 2-metil ou 3-metil. A Figura 10 ilustra a catálise na boca dos poros para o 9-metil-uncosano (C_{21}).

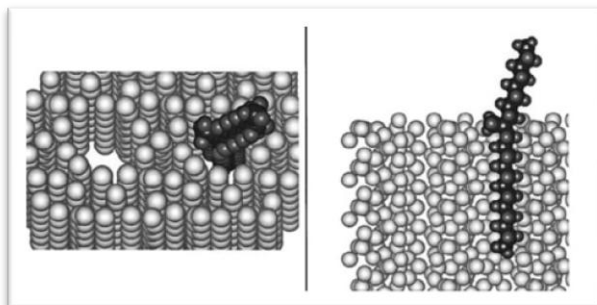


Figura 10 - Modelo A de catálise na boca dos poros (*pore mouth*) para o 9-metil-uncosano.

Fonte: Claude e Martens (2000).

Para a proposta deste mecanismo, o 9-metil-uncosano foi selecionado para a modelagem molecular da fisissorção de metil alcanos pesados na superfície catalítica. A molécula de 2-metil-uncosano foi construída assumindo ligações de comprimento padrão e ângulo de ligações de sua estrutura otimizada em vácuo. Posteriormente, foi encaixada dentro do anel de oxigênio que representa a estrutura do catalisador, no caso a ZSM-22, de acordo com o modelo de boca dos poros, com a ramificação metil na boca do poro. O 3-metil uncossano foi obtido por meio da redução da cadeia dentro do poro e alongamento da cadeia fora do poro. Este procedimento foi repetido para gerar todos os outros isômeros posicionais e a menor parte da cadeia principal sempre foi localizada fora do poro do catalisador (CLAUDE e MARTENS, 2000). Como resultado desta pesquisa, foi possível concluir que o mecanismo proposto de catálise na boca dos poros leva a formação de ramificações nas extremidades da cadeia do n-alceno.

III.2.1.2. Catálise chave-fechadura (*key lock catalysis*)

Claude e Martens (2000) propuseram o segundo mecanismo para hidroisomerização denominado de catálise “chave fechadura”, no qual a adsorção

favorável ocorre quando as duas extremidades da n-parafina longa penetram em poros diferentes, favorecendo a ocorrência de ramificações no centro da molécula. As propostas de mecanismo foram suportadas por cálculos teóricos de formas preferenciais de adsorção de n-parafinas sobre a zeólita ZSM-22 (CLAUDE e MARTENS, 2000).

As moléculas de metil-uncosano foram ancoradas em várias posições alternativas sobre a superfície do sólido, a fim de encontrar outras posições enérgicas favoráveis. Cinco modos adicionais de interação que foram encontrados para baixas energias potenciais são indicados na Figura 11. Todos estes modelos de catálise correspondem ao tipo de mecanismo de adsorções tipo chave-fechadura e são ilustrados com seus isômeros específicos metil-uncosano (CLAUDE e MARTENS, 2000).

Para a primeira ilustração 11.1, é apresentado o modelo B de catálise chave fechadura (*key lock*) para o 11-metil-uncosano, para a 11.2 é o modelo C de catálise para o 7-metil-uncosano. Para a 11.3, é apresentado o modelo D de catálise para o 7-metil-uncosano e na 11.4 modelo E de catálise para o 9-metil-uncosano. O modelo F de catálise para o 10-metil-uncosano é apresentado na 11.5.

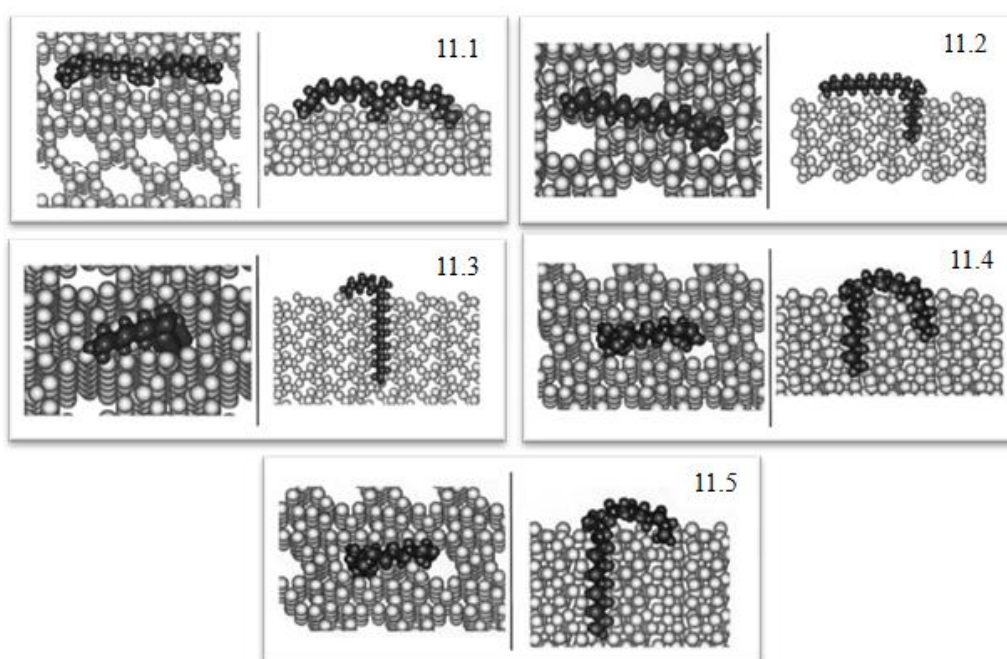


Figura 11 - Modelos de catálise chave fechadura (*key lock*) para o metil-uncosano.

Fonte: Claude e Martens (2000).

A tendência da interação potencial é diminuir conforme o grupo metil se aproxima do centro da cadeia, por exemplo, para o 2-metil-uncosano a interação potencial é de -295 kJ mol^{-1} , enquanto que para o 11-metil-uncosano é de -110 kJ mol^{-1} (CLAUDE e MARTENS, 2000). Desta forma, foi possível concluir que o mecanismo proposto de catálise chave fechadura leva a formação de ramificações mais ao centro da cadeia do n-alcano.

III.3. CINÉTICA DE HIDROISOMERIZAÇÃO

Os estudos sobre a cinética de hidroisomerização de n-parafinas tem reforçado o papel dos efeitos difusivos, que, por sua vez, são fortemente influenciados pela estrutura e denominados adsorção competitiva e “*single file diffusion*”.

Para a adsorção competitiva, Denayer et al. (1997) estudaram a hidroisomerização/hidroconversão de uma mistura de n-C₆, n-C₇, n-C₈ e n-C₉ sobre Pt-HY. A conversão preferencial das n-parafinas longas ocorre devido ao aumento da taxa de adsorção com o aumento da cadeia, ao invés de diferenças intrínsecas nas velocidades de reação. Foi determinado que os parâmetros de adsorção de Langmuir aumenta exponencialmente, enquanto as constantes cinéticas aumentam de maneira aproximadamente linear com o aumento do comprimento da cadeia do hidrocarboneto.

“*Single file diffusion*” é um mecanismo proposto para sólidos com sistemas de poros unidimensionais, especialmente operando a baixas temperaturas. Segundo esta proposta, a baixas temperaturas a adsorção nos poros é elevada, ocasionando que somente os sítios localizados na boca dos poros contribuem de maneira significativa para a velocidade de reação observada. Em temperaturas elevadas, a adsorção é menos significativa e, conseqüentemente, aumenta a contribuição dos sítios ácidos localizados no interior dos poros (CLAUDE e MARTENS, 2000).

III.3.1. Produtos da Hidroisomerização de n-Parafinas de Cadeia Longa

Girgis e Tsao (1996) estudaram a influência da relação sítio metálico/sítio ácido na hidroisomerização e hidrocraqueamento de n-hexadecano sobre Pt suportada em zeólita, sílica-alumina e MCM-41. Os produtos de reação foram analisados por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG/MS), conforme o cromatograma mostrado na Figura 12, na qual podem ser observados alguns isômeros.

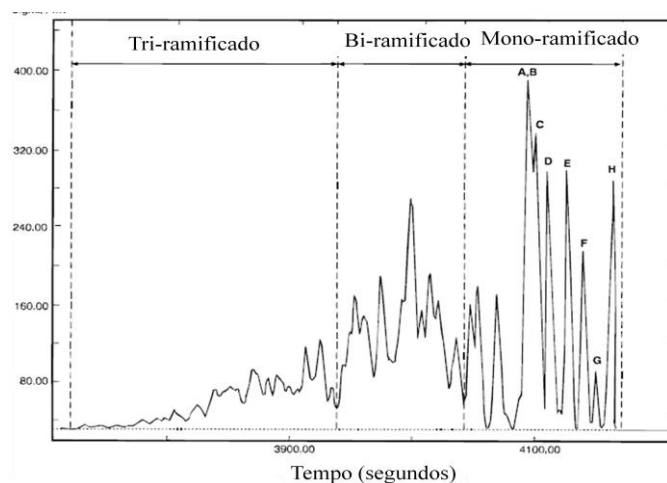


Figura 12 - Análises de CG/MS dos produtos de isomerização/craqueamento de n-hexadecano. Sendo: 8-metil-pentadecano (A,B) e 7-metil-pentadecano (indefinido); 6-metil-pentadecano (C); 5-metil-pentadecano (D); 4-metil-pentadecano (E); 2-metil-pentadecano (F); 3-etil-tetradecano (G); 3-metil-pentadecano (H).

Fonte: Girgis e Tsao (1996).

Para a identificação dos isômeros de n-hexadecano o cromatograma foi dividido em três grupos, com base nas mudanças em suas áreas relativas a diferentes conversões. O primeiro grupo incluiu seis grandes picos e quatro menores. Os três picos menores antes de alguns dos picos maiores foram atribuídos (CG/MS) aos etiltetradecanos, tomando como base o pico do 3-etiltetradecano. Desta forma, as combinações no primeiro grupo são espécies mono-ramificadas (metilpentadecanes ou etiltetradecanes). Os isômeros mono-ramificados são produtos primários, o que é consistente com resultados anteriores que utilizaram n-octano, n-decano e n-dodecano como reagentes (STEIJNS et al., 1981; BALTANAS et al., 1983). Este primeiro grupo é o de maior interesse, pois é com estes produtos mono-ramificados que se obtém o óleo base para lubrificantes.

Análises de GC/MS também mostraram que os segundo e terceiro grupos de isômeros do n-hexadecano consistiram em espécies bi-ramificadas (dimetiltetradecanos e metileiltridecanos) e espécies tri-ramificadas (trimetiltridecanos e dimetileildodecanos), respectivamente. Espécies ainda mais ramificadas podem estar presentes no terceiro grupo, devido à provável sobreposição de picos cromatográficos.

Posteriormente, Calemma et al. (2000) investigaram a hidroisomerização e hidrocraqueamento de n-alcenos de cadeia longa (C_{16} , C_{28} e C_{36}), utilizando catalisadores de Pt/Sílica-alumina amorfa. De forma geral, a conversão de n- C_{16} , n- C_{28} e n- C_{36} conduziram à formação de uma mistura de isômeros C_{16} , C_{28} e C_{36} como produto principal, junto com combinações produtos de craqueamento compostas de n-alcenos com comprimentos de cadeia menores que seus respectivos isômeros. No caso dos testes de conversão do n- C_{16} , as análises de GC/MS de alta resolução mostraram que a mistura de iso- C_{16} foi formada, principalmente, de isômeros mono-ramificados com grupamento metílico (Me), etílico (Et), propílico (Pro) e butílico (But), em diferentes posições na cadeia parafínica. O cromatograma obtido é apresentado na Figura 13.

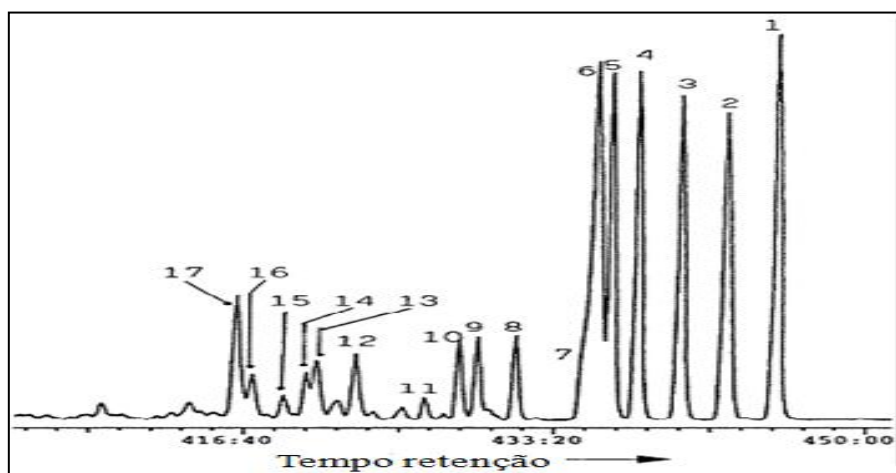


Figura 13 - Cromatograma de produtos de isomerização do n-hexadecano para baixas conversões, sendo que: 1) 3-Me-pentadecano; 2) 2-Me-pentadecano; 3) 4-Me-pentadecano; 4) 5-Me-pentadecano; 5) 6-Me-pentadecano; 6) 7-Me-pentadecano; 7) 8-Me-pentadecano (não definido); 8) 5-Et-tetradecano; 9) 6-Et-tetradecano; 10) 7-Et-tetradecano; 11) 4-Pro-tridecano; 12) 5-Pro-tridecano; 13) 7-Pro-tridecano; 14) 6-Pro-tridecano; 15) 5-Bu-dodecano; 16) 6-Bu-dodecano; 17) n-pentadecano.

Fonte: Calemma et al. (2000).

A classe de isômeros mono-metílicos forma mais que 90% do iso-C₁₆, enquanto que em níveis de conversão mais altos foi observada uma diminuição na concentração de isômeros mono-ramificados e um aumento relativo na concentração de isômeros bi-ramificados.

Bauer et al. (2014) estudaram a hidroisomerização do n-hexadecano sobre catalisador Pt-Pd/H-Beta, como mostrado na Figura 14 os produtos líquidos da reação de hidroisomerização foram analisados por cromatografia gasosa, apresentando uma distribuição de produtos mono-ramificados, multi-ramificados e produtos craqueados (tamanho de cadeia menor que C₁₃).

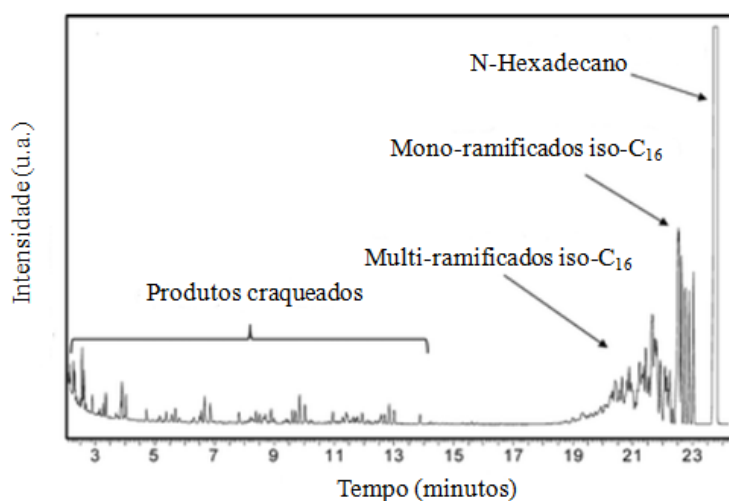


Figura 14 - Cromatograma de Produtos de Isomerização do n-hexadecano.

Fonte: Adaptado de Bauer et al. (2014).

Estes pesquisadores concluíram que o catalisador bifuncional Pt-Pd/H-Beta, levemente ácido (razão Si/Al de 12,5 e 25), apresenta uma baixa atividade de hidrocrackeamento (menor que 10%) e um rendimento de 25% em peso para produtos mono-ramificados e 45% em peso para produtos multi-ramificados, para uma conversão de 80% do reagente n-hexadecano. Também possui uma alta estabilidade, assim como produtos mono-ramificados e os produtos multi-ramificados são formados pelas reações primárias. E que a grande quantidade de produtos multi-ramificados em relação ao mono-ramificados é possivelmente atribuído aos olefínicos intermediários terem um

tempo médio de residência relativamente longo dentro dos poros do catalisador, antes de serem hidrogenados e dessorvidos. Assim, estes intermediários estão sujeitos a transformações adicionais sobre os sítios ácidos que conduzem a mais isômeros com múltiplas ramificações, mas não a um craqueamento significativo.

Christensen et al. (2004) realizaram a hidroconversão de n-hexadecano sobre catalisadores H-ZSM-5 convencionais (de microporos médios), H-ZSM-5 mesoporosa e ambos os sistemas, contendo 1% de Pt, utilizando um reator Parr operado em batelada. Um cromatograma típico apresentando a distribuição de produtos de reação obtida na hidroconversão de n-hexadecano é apresentado na Figura 15.

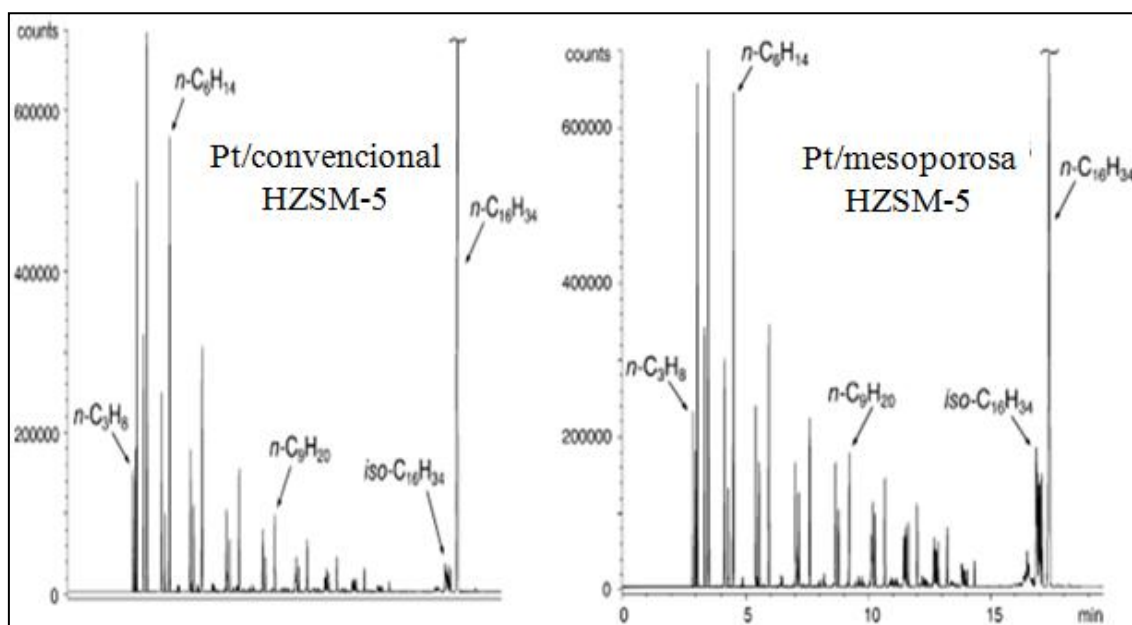


Figura 15 - Cromatograma típico da mistura de produtos obtida na hidroconversão de n-hexadecano catalisada pelos sistemas Pt/H-ZSM-5 convencional e Pt/H-ZSM-5 mesoporosa.

Fonte: Christensen et al. (2004).

Observou-se que a zeólita H-ZSM-5 convencional favoreceu os produtos de craqueamento em detrimento da isomerização de n-hexadecano. Por outro lado, a H-ZSM-5 mesoporosa mostrou uma conversão de n-hexadecano três vezes mais alta do que a zeólita convencional. Desta forma, encontrou-se a seguinte ordem decrescente de

atividade: Pt/H-ZSM-5 mesoporosa > Pt/H-ZSM-5 convencional > H-ZSM-5 mesoporosa > H-ZSM-5 convencional. As zeólitas mesoporosas contendo Pt sem a presença de sítios ácidos de Brønsted, praticamente, não apresentaram atividade para a hidroconversão de n-hexadecano, mostrando que esta reação depende diretamente da acidez do catalisador. Estes resultados também mostraram um efeito pronunciado da presença de mesoporosidade sobre a hidroconversão de n-hexadecano.

Park e Ihm (2000) investigaram a atividade catalítica de seis peneiras moleculares diferentes, usadas como suportes de catalisadores bifuncionais com 0,5% de platina na hidroisomerização de n-hexadecano em um reator Parr. Verificou-se que o catalisador Pt/Al-MCM-41 mostrou a maior seletividade aos isômeros mono-ramificados de hexadecano e seletividade elevada a iso-hexadecanos multi-ramificados para conversões moderadas (37 – 45%). Isto foi atribuído ao fato do catalisador Pt/Al-MCM-41 possuir mesoporos, fraca acidez e uma alta dispersão de Pt.

III.4. A SELETIVIDADE PARA AS REAÇÕES DE HIDROISOMERIZAÇÃO

Denomina-se seletividade de forma as transformações catalíticas que ocorrem nos poros dos materiais, as quais dependem do tamanho e da forma das moléculas reagentes. Este tipo de seletividade também é conhecido como: efeitos de peneira molecular, pois é uma propriedade das peneiras moleculares (GERASIMOV et al., 2015b) e pode influenciar de forma significativa a seletividade aos produtos de HIDW.

Degnan (2003) descreveu três teorias aceitas para a seletividade de forma. A primeira é a seletividade de forma ao reagente, a qual é o resultado da diferença nas taxas de difusão das moléculas de reagentes diferentes. Moléculas volumosas podem apresentar limitação significativa de difusão durante a adsorção e algumas vezes podem até mesmo não penetrar no catalisador. Assim, o caso extremo da seletividade de forma para o reagente é a exclusão de moléculas de reagente maiores que a abertura do poro do catalisador.

A segunda que é a seletividade de forma aos produtos, é o resultado da diferença na taxa de difusão dos produtos no catalisador. A mistura de reação contém mais produtos que se difundem a partir dos poros mais facilmente. No caso extremo, a

difusão das moléculas de produtos mais volumosas é limitado de tal maneira que estes terminam envolvidos em reações secundárias, formando moléculas mais pequenas.

Por fim, a terceira é a seletividade de forma ao estado de transição, caracterizado pela baixa capacidade de formação dos produtos com estado de transição mais volumosos no interior dos poros do catalisador.

A seletividade aos produtos de hidroisomerização também depende de outros parâmetros. Assim os catalisadores bifuncionais ideais devem apresentar um equilíbrio entre as propriedades ácidas e metálicas. A violação do equilíbrio ideal entre as propriedades ácidas e metálicas do catalisador, abaixamento de pressão, aumento de temperatura e da razão entre hidrogênio e reagente no processo diminuem a atividade do catalisador bifuncional ideal. Os venenos catalíticos também podem afetar o equilíbrio entre os sítios metálicos e os sítios ácidos do catalisador e, conseqüentemente, a sua atividade e seletividade (BOUCHY et al., 2009).

A seletividade das reações de hidroisomerização e sua correlação com a força ácida ainda é discutida na literatura. Alguns autores defendem o conceito de que o aumento da força ácida favorece a seletividade à isômeros (HOCHTL et al., 1999; ZHANG e SMIRNIOTIS, 1999) e outros autores defendem a proposição de que o aumento da força ácida reduz a seletividade à isômeros (TIELEN et al., 1985; CORMA et al., 1997; PARK e IHM, 2000). Por outro lado, existem autores que defendem a proposição de que o aumento da força ácida não afeta a relação entre as seletividades de craqueamento à isomerização (GOPAL e SMIRNIOTIS, 2004; CLAUDE e MARTENS et al., 2000).

Os sítios ácidos e metálicos do catalisador devem estar posicionados rigorosamente próximos um do outro, para evitar a limitação da velocidade de reação pela taxa de transferência das olefinas (ZECEVIC et al., 2015). A influência das propriedades do catalisador, tais como dispersão, força e densidade de sítios ácidos, distribuição do tamanhos dos poros ou as propriedades dos ligantes exercem, portanto, influência significativa na seletividade da reação de hidroisomerização (CALEMMA, et al., 2000). Quanto a razão entre os sítios ácidos e os sítios metálicos presentes no material, Gianneto et al. (1986) e Alvarez et al. (1996) relatam que no catalisador bifuncional denominado de “ideal” assume-se que a fase metálica esteja presente em tal quantidade que permite a obtenção de um rápido equilíbrio entre parafinas e olefinas.

Desta forma, a etapa lenta de reação é o rearranjo do carbocátions sobre os sítios ácidos, levando à ruptura da ligação C-C (hidrocraqueamento) ou o rearranjo estrutural (isomerização).

Sobre a força dos sítios ácidos, presume-se que a etapa limitante nas reações de hidroisomerização sobre catalisadores com atividade da função metálica suficiente passa a ocorrer sobre os sítios ácidos. Nesta situação, o aumento da acidez acarreta aumento da atividade.

O tempo de residência dos produtos intermediários olefínicos dentro dos poros do catalisador e a baixa densidade dos sítos ácidos também influenciam na seletividade a mono-ramificados (BAUER et al., 2014).

Vários autores defendem o ponto de vista de que os fatores estruturais, e não a acidez, governam a seletividade das reações de hidroisomerização (PATRIGEON et al., 2000; RAYBAUD et al., 2001; CHICA et al., 2001; MERIAUDEAU et al., 1999).

A importância da estrutura tem sido relatada para a hidroisomerização de n-parafinas sobre a zeólita ZSM-22 (PATRIGEON et al., 2000; SOUVERIJNS et al., 1998; CLAUDE e MARTENS, 2000). A zeólita ZSM-22 é uma zeólita de poros médios paralelos e ligeiramente elípticos (0,45 x 0,55 nm). Esta zeólita se destaca por apresentar uma elevada seletividade para formação de isômeros, em particular mono-ramificados, quando comparada com outras zeólitas em condições similares.

Souverijns et al. (1998) estudaram a impregnação de 0,5% de Pt sobre a H-ZSM-22, frente à hidroisomerização do alcano linear heptadecano, e obtiveram elevada seletividade à isomerização da cadeia e baixo craqueamento, devido à entrada parcial da molécula do alcano no poro do catalisador, evitando assim a sua quebra pelo mecanismo de cisão- β .

Claude e Martens (2000) estudaram a impregnação de 0,3% de tetraminoplatina com estado de oxidação Pt^+ e Pt^{2+} sobre a H-ZSM-22, concluindo que atividade catalítica sobre alcanos de cadeia longa mono-ramificados leva a uma distribuição bimodal com dois máximos em C_2 e outro entre $C_5 - C_{11}$.

Patrigeon et al. (2000) estudaram a reação de hidroisomerização do n-heptano (C_7) a pressão atmosférica e temperaturas entre 190 a 260 °C sobre diversas zeólitas

contendo 1% m/m de Pt. Dentre as zeólitas testadas, a H-EU teve menor seletividade, o que foi associado à sua estrutura mais restrita, como pode ser verificado na Tabela 2.

Tabela 2 - Resultados da hidroisomerização do n-heptano e a seletividade à isômeros sobre catalisadores contendo 1% m/m de Pt.

Zeólita	Dimensões (nm)	T (°C)	X (%)	i-C ₇ (%m/m)	Craq. (%m/m)	Mono. (%m/m)
H-Y	0,74	210	83	73	10	50.5
H-Beta	0,76 x 0,64 + 0,55 x 0,55	230	83	73	10	53
HZSM-22	0,44 x 0,55	240	84	78	6	73
H-EU	0,41 x 0,57	220	82	59	23	49

Fonte: Patrigeon et al.(2000)

Os bons resultados observados sobre a zeólita ZSM-22 foram explicados com base na proposição do mecanismo *pore mouth catalysis*, como descrito anteriormente.

III.5. INFLUÊNCIA DAS CONDIÇÕES OPERACIONAIS NA SELETIVIDADE A HIDROISOMERIZAÇÃO

O efeito da variação da pressão e da temperatura de reação sobre a atividade e, principalmente, a seletividade em isômeros é de grande importância para a escolha correta dos catalisadores e/ou desenvolvimento de novos processos.

III.5.1. Influência da Temperatura

Patrigeon et al. (2000) observaram que o aumento da temperatura (em 10 °C) reduz a seletividade em isômeros na hidroisomerização do n-heptano sobre Pt(1%)HZSM-22 e Pt(1%)HEU-1, mas não afeta o rendimento sobre Pt/HY, Pt/H-Beta ou Pt/argila. Os autores propuseram que em estruturas de poros mais restritos (EU-1 e ZSM-22), a redução da temperatura favoreceria o mecanismo de transferência do grupo metila (2-metil-hexano \Leftrightarrow 3-metil-hexano), em detrimento do mecanismo de formação

de isômeros multiramificados (mecanismo CPP), reduzindo conseqüentemente os produtos craqueados, que são considerados oriundos preferencialmente de produtos multiramificados. Em estruturas de poros grandes não haveria competição entre os mecanismos de transferência do grupo metila (“*metil-shift*”) ou via rearranjo do ciclopropano protonado (CPP).

Corma et al. (1997) observaram que a máxima seletividade em isômeros, na conversão do n-decano sobre Pt/sílicas-aluminas, diminuiu com o aumento da temperatura de reação, mostrando que os resultados relatados indicam que a influência da temperatura sobre a seletividade à isômeros é fortemente dependente da estrutura da zeólita.

III.5.2. Influência da Pressão

O aumento da pressão acarreta a redução da atividade de hidroisomerização sobre zeólitas. Por sua vez, o efeito da variação da pressão sobre a seletividade é menos investigado. Chao et al. (2000) estudaram a reação de hidroconversão do n-heptano sobre Pt (0,36 – 1,0% m/m)/Mordenita (com razão Si/Al de 5, 17,5 e 112) e Pt (0,36 – 1,0%)/Beta (com razão Si/Al=11 e 200) e o efeito da variação da pressão entre 1 a 40,8 atm. A temperatura de operação variou entre 210 a 340 °C e a relação H₂/hidrocarboneto foi de 15 ou 8 mol mol⁻¹. Os resultados obtidos mostram que sobre Pt/Mordenita o aumento da pressão reduziu a atividade e aumentou a seletividade para isômeros. No entanto, o efeito foi pouco pronunciado para o caso da zeólita de menor densidade de sítios ácidos (Si/Al =37). Segundo os autores, o efeito da pressão poderia estar associado com a ativação dos sítios ácidos em promover reações de transferência de H para os íons carbênios adsorvidos.

Kim et al. (2014) estudaram o efeito da conversão do reagente n-dodecano sobre Pt/SAPO-11, sobre a seletividade à isômeros, sabendo-se que a diferença entre a energia de ativação para a hidroisomerização e do craqueamento são insignificante, a seletividade a produtos isomerizados é dependente principalmente da conversão do reagente, e não das condições operacionais da reação como pressão e temperatura (STEIJNS et al., 1981, CHICA et al., 2001).

III.6. CONCLUSÕES DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Pode-se concluir que os dados teóricos e experimentais sobre os determinados temas discutidos são bastante contraditórios e estudos adicionais são necessários para determinar inequivocamente o papel das superfícies tanto interior quanto exterior dos sólidos utilizados como catalisadores em reações de transformação catalítica de alcanos, tais como a hidroisomerização (GERASIMOV et al., 2015a).

Um grande número de publicações apareceram ao longo dos anos e foram dedicados tanto aos mecanismos como aos catalisadores de hidroisomerização de parafinas. Teorias que descrevem as tendências destas reações foram desenvolvidas. Foram criados processos industriais de hidroisomerização de parafinas de cadeia longa. No entanto, um número grande de desafios persistem neste campo de pesquisa (GERASIMOV et al., 2015b).

A literatura disponível ainda é muito deficiente em relação às características dos sólidos que devem ser aplicados a hidroisomerização de alcanos de cadeia longa (GONG et al., 2013), existem poucos estudos que relatam a utilização do suporte Al-SBA-15 em hidroisomerização, e os que existem não fazem referências às variações nos parâmetros de reação como temperatura e pressão, mas relatam as variações de composição do suporte e seus efeitos no resultado final da seletividade da reação de HIDW.

Está lacuna é justificada pela complexidade tanto da síntese do suporte mesoporoso quanto da reação catalítica. Desta forma, a necessidade de uma pesquisa que avalie os parâmetros do suporte mesoporoso Al-SBA-15 e o seu potencial na seletividade à isômeros mono-ramificados e também a necessidade de se ter um suporte que não favoreça o craqueamento, e que possam vir a ser aplicados industrialmente de forma alternativa aos atuais catalisadores disponíveis, justificam esta pesquisa.

CAPÍTULO IV

MATERIAIS E MÉTODOS

IV.1. SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA Al-SBA-15

Os procedimentos utilizados para a síntese da peneira molecular mesoporosa foram baseado nos métodos descritos por Yue et al. (1999) e Wu et al. (2004).

O método descrito por Yue et al. (1999) contemplava um tempo de cristalização de apenas 1 hora, porém, este tempo não foi suficiente para a formação da estrutura mesoporosa característica da SBA-15. Assim, foi adaptado o tempo de cristalização deste método para 24 horas, para melhorar as propriedades do sólido final obtido.

O método descrito por Wu et al. (2004) tem um tempo de envelhecimento de 48 horas, seguido de correção do pH para a faixa de 7,4 – 7,8 e novo envelhecimento por mais 48 horas, totalizando um tempo total reservado somente para o envelhecimento de 96 horas. Este procedimento foi adaptado para diminuir o tempo total da síntese, preparando-se simultaneamente duas soluções e depois do contato destas, por 20 horas, houve a correção do pH seguido por um período de envelhecimento de 48 horas. Desta forma, um período de envelhecimento de 48 horas foi eliminado, tornando a síntese mais rápida.

Na Tabela 3 são apresentados os principais reagentes que foram utilizados na síntese do suporte Al-SBA-15.

Tabela 3 - Características dos reagentes utilizados na síntese do suporte mesoporoso Al-SBA-15.

Regente	Fórmula molar	Massa molar (g mol ⁻¹)	Pureza (%)	Fornecedor
Ácido Clorídrico (P.A)	HCl	36,46	36,5-40	Nuclear
Tetraetilortosilicato	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	208,33	98	Sigma-Aldrich
Isopropóxido de alumínio	C ₉ H ₂₁ AlO ₃	204,25	98	Acrös Organics
P-123	EO ₂₀ PO ₇₀ EO ₂₀	-	99	Sigma-Aldrich
Hidróxido de amônio	NH ₄ OH	35,05	30	Nuclear

IV.1.1. Síntese do Suporte Al-SBA-15 pelo Procedimento A

O procedimento A foi baseado no trabalho de Wu et al. (2004). Assim, em um recipiente de Teflon com tampa foram dissolvidos o Pluronic P123 em 125 mL de uma solução de ácido clorídrico (2 mol L⁻¹), por 12 horas, a temperatura ambiente. Após esse tempo, a temperatura foi elevada para 40 °C por 4 horas e, então, adicionou-se TEOS e agitou-se por mais 4 horas. Adicionou-se o isopropóxido de alumínio e agitou-se por 20 horas. A suspensão foi transferida para autoclaves de inox revestidas de Teflon, cujo enchimento foi de 2/3 do volume. As autoclaves foram mantidas em estufa a 100 °C, por 48 horas. Após esse tempo, as autoclaves foram retiradas da estufa e resfriadas. A solução resultante foi transferida para um béquer de Teflon, em que foi corrigido o pH da solução para 7,5 com hidróxido de amônio (NH₄OH) concentrado. A suspensão foi colocada novamente nas autoclaves de inox, por mais 48 horas, a 100 °C. Em seguida, o sólido obtido foi filtrado, lavado com 1000 mL de água desionizada e seco em estufa a 100 °C, por 12 horas. A amostra obtida foi triturada em gral com pistilo e calcinadas em ar a 500 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, com patamar de aquecimento de 6 horas.

Foram realizadas 15 sínteses para o procedimento A. Em média, cada síntese rendeu aproximadamente 2,35 gramas de amostra. As primeiras cinco sínteses foram caracterizadas individualmente para observar a reprodutibilidade. A partir da quinta síntese, as amostras foram caracterizadas em grupos de 5 sínteses. O tempo total de cada uma das sínteses foi de 164 horas.

A síntese da SBA-15, para comparação, foi realizada conforme descrito anteriormente, sem a adição do isopropóxido de alumínio.

IV.1.2. Síntese do Suporte Al-SBA-15 pelo Procedimento B

O procedimento A foi adaptado para se reduzir o tempo total da síntese. Deste modo, preparou-se primeiramente a solução 01: em um recipiente de Teflon com tampa foram dissolvidos o Pluronic P123 em 100 mL de ácido clorídrico (2 mol L^{-1}), por 4 horas, a temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Paralelamente, uma segunda solução (solução 02) foi preparada da seguinte maneira: em um béquer de Teflon adicionaram-se o TEOS, o isopropóxido de alumínio e 10 mL de ácido clorídrico (2 mol L^{-1}). A suspensão foi agitada por 4 horas, a temperatura ambiente. Após, adicionou-se a solução 02 gota a gota na solução 01 e agitou-se por 20 horas, a $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Após as 20 horas, o pH foi corrigido para 7,5 com hidróxido de amônio (NH_4OH) concentrado. A suspensão foi transferida para autoclaves de inox revestidas de Teflon, cujo enchimento foi de $2/3$ do volume. As autoclaves foram mantidas em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, por 48 horas. O sólido obtido foi filtrado, lavado com 1000 mL de água desionizada e seco em estufa a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, por 12 horas. A amostra obtida foi triturada em gral com pistilo e calcinada em ar, a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, por 6 horas.

Foram realizadas 15 sínteses com o mesmo procedimento. Em média, cada síntese rendeu aproximadamente 2,55 gramas de amostra.

O tempo total da síntese foi de 96 horas. Pode-se observar que houve uma redução no tempo total de síntese do procedimento citado por WU et al. (2004) em cerca de 68 horas, ou seja 41% de redução.

IV.1.3. Síntese do Suporte Al-SBA-15 pelo Procedimento C

O procedimento C foi baseado no trabalho de Yue et al. (1999) e o tempo de cristalização foi adaptado para a formação da estrutura. Foram preparadas duas soluções: para a solução (1), em um recipiente de Teflon, foram misturados o isopropóxido de alumínio, o TEOS e 10 mL de solução de HCl ($\text{pH} = 1,5$). A mistura

permaneceu sob agitação por 3 horas, a temperatura ambiente. Para a solução (2) foram misturados o Pluronic P123 e 150 mL de solução de HCl (pH = 1,5). Esta solução (2), previamente agitada por 3 horas, a 40 °C, foi adicionada gota a gota à solução (1). A suspensão permaneceu sob agitação, por 24 horas. A mistura foi transferida para autoclaves de inox revestidas de Teflon, por 48 horas, a 100 °C. O sólido obtido foi filtrado a vácuo, lavado com 1000 mL de água desionizada e seco em estufa a 100 °C, por 12 horas. A amostra seca foi, então, triturada em pistilo e calcinada em ar a 550 °C, com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹, por 4 horas.

Foram realizadas 26 sínteses. Em média, cada síntese rendeu aproximadamente 2,37 gramas de amostra, sendo que as amostras foram caracterizadas em grupos de 5 sínteses após a quinta síntese, conforme o procedimento A.

A Tabela 4 apresenta os padrões de tempo e temperatura para a etapa de diluição, cristalização, envelhecimento, secagem, calcinação e rampa de aquecimento, que foram utilizados para cada síntese da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15.

As amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas de acordo com o procedimento de Wu et al. (2004) foram chamadas de procedimento A.

As sínteses com o procedimento de Wu et al. (2004) adaptado foi chamado de procedimento B.

Na síntese realizada de acordo com o que foi citado por Yue et al. (1999) não foi possível obter bons resultados, e assim foi feita uma adaptação ao procedimento que foi chamado de procedimento C.

Tabela 4 - Tempo e temperatura utilizados nas sínteses do suporte Al-SBA-15.

Etapas de Síntese	A	B	Yue et al. (1999)	C
Tempo diluição inicial (horas)	12	4	3	3
Temperatura diluição inicial (°C)	Temperatura ambiente	40	40	40
Tempo diluição secundária (horas)	4	-	-	-
Temperatura diluição secundária (°C)	40	-	-	-
Tempo cristalização (horas)	24	20	1	24
Temperatura cristalização (°C)	40	40	40	40
Tempo envelhecimento (horas)	96	48	48	48
Temperatura envelhecimento (°C)	100	100	100	100
Tempo secagem (horas)	12	12	12	12
Temperatura secagem (°C)	100	100	100	100
Tempo calcinação (horas)	6	6	4	4
Temperatura calcinação (°C)	500	500	550	550
Rampa calcinação (°C min ⁻¹)	5	5	1	1

IV.2. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE Al-SBA-15

O suporte Al-SBA-15 foi caracterizado por espectrometria de absorção atômica (EAA), difratometria de Raios X (DRX), adsorção/dessorção de N₂, dessorção de amônia a temperatura programada (DTP/NH₃), microscopia eletrônica de varredura (MEV), ressonância magnética nuclear (RMN), espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) e espectroscopia de reflectância difusa no UV-Visível (ERD).

IV.2.1. Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)

Os teores de alumínio efetivamente incorporados nos suportes foram determinados por espectrometria de absorção atômica (EAA) e, assim, a razão molar Si/Al global das amostras sintetizadas foi efetivamente determinada.

As análises foram realizadas utilizando-se um equipamento Varian 50B, disponível no Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM).

Antes da leitura do teor de Si e Al no equipamento foi necessário fazer a abertura da amostra. Assim, aproximadamente 0,2 gramas da amostra foi digerida com 0,5 mL de água régia ($\text{HNO}_3:\text{HCl}$ a 1:3, PA, Merck) e 3,0 mL de ácido fluorídrico (PA, Merck), sendo a suspensão aquecida até solução se tornar límpida. O material foi resfriado e, em seguida, foram adicionados 10 mL de água, 5,0 mL de H_3BO_3 (PA, Merck) a 4% e 1,0 mL de ácido clorídrico. Após novo aquecimento, o material foi resfriado, transferido e diluído em balões volumétricos de 100 mL. Após a abertura das amostras, estas foram diluídas em água desionizada para que estivessem na faixa de leitura do equipamento (0,3 – 250 ppm para o Al e 3 – 400 ppm para a Si).

As condições utilizadas para a determinação dos teores de Al e Si foram: lâmpada de cátodo oco para leitura de sílica e alumínio (Varian); chama de ar/acetileno; corrente da lâmpada de 7 mA; comprimento de onda de 240,7 nm; fenda de 0,2 nm; e os padrões para a construção da curva de calibração do equipamento: para sílica soluções com 100, 200, 300 e 400 mg L^{-1} de Si, e para o alumínio soluções com 50, 100, 150, 200 e 250 mg L^{-1} de Al, preparadas a partir da solução padrão Si e Al, 1000 mg L^{-1} da SPECSOL®.

IV.2.2. Difratometria de Raios X (DRX)

As amostras de Al-SBA-15 foram analisadas por difratometria de Raios X, com o objetivo de verificar a formação da estrutura mesoporosa hexagonal proposta por Zhao et al. (1998a) e o tamanho da cela unitária para as peneiras moleculares mesoporosas do tipo SBA-15.

Os difratogramas de Raios X a baixo ângulo das amostras de Al-SBA-15 foram obtidas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM), utilizando-se um difratômetro Bruker D8-Advance, com radiação Cu-K α , varredura 2 θ de 0,5 a 5° com *step* de 0,01° e velocidade de 2s/*step*. O equipamento constituído de fonte de alta tensão e sistema de detecção, utilizando radiações de CuK α ($\lambda = 0,15406$ nm), filtro de níquel, voltagem de 30 W e corrente de tubo de 30 mA. A abertura da fenda foi de 0,15° e o feixe foi defasado em relação à amostra, com velocidade de 0,5 °C min⁻¹.

A partir das distâncias interplanares $d(100)$, obtidas nos difratogramas de raios X de cada uma das amostras, foram determinados os parâmetros de rede (a_0) de cada amostra, por meio da Equação 2. O parâmetro de rede pode ser entendido como o somatório do diâmetro médio de poros (D_p) e a espessura média da parede dos poros (w) da peneira molecular.

$$a_0 = \frac{2d(100)}{\sqrt{3}} \quad (2)$$

Antes das análises as amostras foram secas em estufa por 12 horas.

IV.2.3. Medidas de Adsorção/Dessorção de N₂

As medidas de adsorção/dessorção de N₂ foram realizadas nas amostras de Al-SBA-15 para a determinação das áreas específicas, volumes dos poros e tamanho e distribuição dos poros a partir das isotermas de adsorção/dessorção de N₂ obtidas.

As análises foram realizadas no Departamento de Engenharia Química (DEQ/UEM), em um equipamento Micromeritics ASAP 2020C.

Antes da análise, aproximadamente 100 mg das amostras foram submetidas a um pré-tratamento a 300 °C, sob vácuo, durante 3 horas, para garantir a secagem completa. A adsorção e a dessorção de nitrogênio foram realizadas a temperatura do N₂ líquido (-196 °C). As isotermas de adsorção/dessorção foram obtidas em uma faixa de pressão relativa (P/P_0) de 0,01 a 0,99. A área específica foi determinada pelo método *BET*, enquanto os dados de área e volume de mesoporos e distribuição dos tamanhos de poros foram obtidos por meio do método *BJH*.

IV.2.4. Dessorção de Amônia a temperatura Programada (DTP/NH₃)

Foram realizadas análises de dessorção de amônia a temperatura programada (DTP/NH₃) em todas as amostras, com o objetivo de avaliar as características de acidez das amostras sintetizadas, por essa ser uma característica importante para catalisadores bifuncionais.

As análises de DTP/NH₃ foram realizadas no Laboratório de Catálise do Departamento de Engenharia Química da UEM, utilizando-se um equipamento ChemBet 3000 da Quantachrome. Antes da adsorção de amônia, as amostras foram ativadas, primeiramente, utilizando 90 mL min⁻¹ de nitrogênio a 300 °C e, em seguida, utilizando 90 mL min⁻¹ uma mistura H₂/N₂ a 500 °C, ambos por 1 hora e com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹. Após o pré-tratamento, o leito contendo a amostra foi resfriado e mantido a 100 °C, sendo a adsorção de amônia realizada nesta temperatura, utilizando uma vazão de 75 mL min⁻¹ de uma mistura de 10% de amônia em nitrogênio, por 30 minutos. Após o processo de adsorção, passou pelo leito 90 mL min⁻¹ nitrogênio, por 1,5 horas. Os perfis de dessorção foram tomados sob fluxo de nitrogênio pelo leito, no intervalo de 100 °C a 700 °C, com rampa de 10 °C min⁻¹. A acidez, em moles de NH₃ nas CNTP por grama de catalisador foi calculada pela integração do perfil de dessorção.

As propriedades ácidas das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas pelos procedimentos A, B e C e determinada por dessorção de amônia DTP/NH₃, foram analisadas por deconvolução com o auxílio do *Software OriginPro 8.5.1*.

IV.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises por microscopia eletrônica de varredura foram realizadas para as amostras de Al-SBA-15, com o intuito de visualizar a morfologia da superfície, contorno e tamanho dos grãos.

As imagens foram obtidas no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM) utilizando-se um microscópio Shimadzu SuperScan SS-550.

Previamente à análise, as amostras foram aderidas em porta amostra de alumínio utilizando uma fita adesiva dupla-face condutora. Após, as amostras foram recobertas com uma camada delgada (algumas dezenas de nanômetros) de ouro pelo processo de metalização por *sputtering*, em um aparelho Shimadzu IC-50. Foram obtidas imagens em diferentes ampliações.

IV.2.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

As amostras de Al-SBA-15 antes da impregnação do metal foram analisadas por ressonância magnética nuclear de ^{29}Si no estado sólido, com polarização cruzada e rotação no ângulo mágico (CP/MAS) no Departamento de Química (DQI/UEM) com o objetivo de estudar a natureza da acidez catalítica do sólido pela ordenação dos átomos de Al e Si na estrutura. As amostras foram colocadas em um rotor de zircônia de 7 mm com tampa de Kelf e analisadas em um espectrômetro de RMN Varian, modelo Mercury Plus BB, operando a 300 MHz. Os deslocamentos químicos foram obtidos em ppm, tendo como referência externa o caulim ($\delta = -91,16$ ppm).

IV.2.7. Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF).

A técnica de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) foi utilizada para identificar a natureza da incorporação do alumínio na estrutura da Al-SBA-15.

As amostras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho (IVTF) utilizando um Espectrofotômetro infravermelho com transformada de Fourier (IVTF) BOMEN, mod. MB-100C26.

As amostras foram analisados na forma de pastilhas de KBr, contendo aproximadamente 1% em massa de amostra. O KBr foi seco por 24 horas em estufa a 180 °C, sendo que foram usados aproximadamente 0,001 gramas de catalisador para 0,199 gramas de KBr. A resolução utilizada na obtenção dos espectros foi de 4 cm^{-1} . Antes de executar uma varredura de espectro de uma amostra faz-se a varredura do

“background” que serve como uma prova em branco para eliminar as interferências do ambiente, como a presença de umidade e CO₂. Os espectros foram obtidos entre 4000 a 400 cm⁻¹ (2,5 – 25 μm).

As amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas por diferentes procedimentos também foram saturadas com moléculas-sonda de piridina e d₃-acetonitrila (CD₃CN). As amostras foram inicialmente aquecidas a 200 °C, por 1 hora, em mufla para secagem. Após as amostras foram resfriadas a temperatura ambiente. Foi pesado 0,1 grama das amostras sintetizadas pelos procedimentos A, B e C, para cada molécula-sonda utilizada. Foram depositadas em eppendorf contendo 1 mL de piridina e 1 mL de d₃-acetonitrila respectivamente, por 24 horas, sendo que o eppendorf foi fechado e agitado manualmente. Após as moléculas-sonda foram removidas por evaporação a 100 °C, por 1 hora, em estufa. Todos os procedimentos foram realizados em capela de exaustão de gases.

IV.2.8. Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Visível (ERD)

A análise por espectroscopia na região do UV-Visível foi realizada para comparar as características de absorção das moléculas de alumínio na região do ultravioleta e no visível (UV-vis), as quais dependem das transições eletrônicas dos átomos presentes nos sistemas estudados. Frequentemente utiliza-se a comparação do espectro de um composto puro que contenha os mesmos grupos cromóforos ou os mesmos átomos constituintes, que absorvam radiação na mesma região que o composto em estudo, para identificar a ocorrência da complexação com íons metálicos.

As leituras de absorbância foram realizadas em um espectrofotômetro Lambda 1050, UV/VIS/NIR da Perkin Elmer com detector de esfera integrada.

Os espectros de absorção foram realizados no intervalo de comprimento de onda de 200 – 800 nm, com uma velocidade de varredura de 200 nm s⁻¹. As amostras sólidas de suporte foram preparadas por pastilhamento de 1 mm a 3 toneladas.

IV.3. INCORPORAÇÃO DE PLATINA AO SUPORTE

Foram impregnados 0,5% m/m de platina ao suporte Al-SBA-15, a partir de uma solução 10% de Pt em massa (cloreto de tetraaminplatina (II), $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$). O método de impregnação escolhido foi o incipiente (a seco), para que houvesse uma minimização da perda de metal durante o processo de incorporação deste no suporte. A massa de solução de platina foi calculada a partir das equações 3 e 4.

O cálculo da concentração da solução contendo a quantidade de metal necessária para a incorporação é dado pela Equação 3:

$$C_{\text{solução}} = \frac{\frac{m_{\text{precursor}}}{M_{\text{precursor}}}}{V_p \cdot m_{\text{suporte}}} \quad (3)$$

sendo:

$C_{\text{solução}}$ a concentração da solução (mol cm^{-3});

$m_{\text{precursor}}$ a massa do precursor metálico (Pt)(g);

$M_{\text{precursor}}$ a massa do sal precursor (g);

V_p o volume de poros dos suporte (cm^3);

M_{suporte} a massa do suporte (g);

Como exemplo, a massa da solução de platina ($m_{\text{precursor}}$) necessária para se obter um teor de 0,5% no suporte mesoporoso Al-SBA-15 pode ser calculado pela Equação 4:

$$0,5 \% \text{ Pt}_{(m/m)} = \frac{m_{\text{Pt}}}{m_{\text{Pt}} + m_{\text{suporte}}} \quad (4)$$

sendo:

m_{Pt} a massa de platina (g);

m_{suporte} a massa do catalisador (g);

As amostras obtidas após a incorporação de 0,5% m/m de platina foram denominadas de catalisadores de Pt/Al-SBA-15.

IV.4. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Pt/Al-SBA-15

O catalisador Pt/Al-SBA-15, ou seja, o suporte Al-SBA-15 com a incorporação do metal Pt, foi caracterizado por todas as técnicas descritas anteriormente mais microscopia eletrônica de transmissão (MET), redução a temperatura programada (RTP/H₂), quimissorção de H₂ e perda ao rubro (LOI) do catalisador.

E após a ativação da amostra de catalisador para a reação, o mesmo foi caracterizado por microscopia eletrônica de transmissão (MET).

IV.4.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas para as amostras de Pt/Al-SBA-15 após a impregnação do metal com o objetivo de se obter as imagens das nanopartículas, para que fossem realizadas as medições necessárias, tal como a distribuição de tamanho médio das partículas de metal em cada procedimento de síntese.

Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM-1400 disponível no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM).

Para a análise foi preparada uma pequena quantidade de suspensão de 0,1 grama de catalisador Pt/Al-SBA-15 em 5 mL álcool isopropílico. Após o preparo, a suspensão permaneceu por duas horas em um aparelho de ultrassom para que ocorresse a máxima dispersão das partículas no meio. A suspensão obtida apresentou uma coloração acinzentada. Logo após, uma gota da solução foi depositada cuidadosamente sobre uma grade de cobre (0,3 cm de diâmetro e 200 mesh), recoberta com um filme de carbono contida sobre uma placa de Petri. As grades preparadas para análise foram secas por 12 horas a temperatura ambiente, e posteriormente, foram inseridas no microscópio para se

obter as imagens. Os histogramas de distribuição de tamanho de partículas foram obtidos pela medição de aproximadamente 900 partículas, utilizando-se o *software* ImageJ e a distribuição do tamanho das partículas de platina suportadas em Al-SBA-15 sintetizadas via os diferentes procedimentos foi realizado usando o *software* OriginPro 8.5.1.

IV.4.2. Redução a Temperatura Programada (RTP/H₂)

As medidas de redução a temperatura programada são aplicadas, principalmente na catálise, para a medida do consumo de hidrogênio, o qual é associado à redução da espécie de Pt presente na amostra. Esse sistema é submetido a um aumento de temperatura, que ocorre de forma linear.

Os perfis de RTP/H₂ mostram o consumo de hidrogênio em função da temperatura. Com o resultado desta técnica, é possível verificar a temperatura máxima de redução, além do consumo total de hidrogênio.

As análises foram realizadas em um equipamento da Autochem II 2920 V4.05 da marca Micrometics. O padrão de procedimento usado para a análise de RTP/H₂ foi o mesmo utilizado por Mendoza *et al.* (2011). Desta forma, iniciou-se com a etapa de purificação do fluxo de gás nitrogênio (gás inerte), ou seja, eliminação de qualquer traço de oxigênio e água. Para isso, a amostra foi deixada a 350 °C por 1 hora sob o fluxo de gás inerte He, a uma vazão de 20 mL min⁻¹. Após essa etapa, a amostra foi resfriada a temperatura ambiente com um fluxo de gás 10% de H₂ em Ar, também a vazão de 20 mL min⁻¹. Em seguida, a temperatura foi programada para 400 °C, obedecendo a uma rampa de 10 °C min⁻¹ e sob um fluxo de gás 10% de H₂ em Ar. A partir do momento que essa temperatura alcançou a condição necessária para redução, o consumo de hidrogênio foi observado, e, então, foi medido com detector. Cada pico máximo obtido no perfil representa um processo de redução distinto.

IV.4.3. Quimissorção de H₂

As medidas de quimissorção de H₂ foram utilizadas para medir a área metálica das amostras, que podem fornecer uma medida do número de sítios ativos existentes na superfície do catalisador e a dispersão do metal.

As análises foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020C, disponível no LATI/DEQ/UEM.

A secagem preliminar da amostra foi realizada em corrente de He, por 30 minutos, a 110 °C, a uma taxa de 10 °C min⁻¹. Em seguida, foi aplicado um fluxo de H₂, por 10 minutos, a 100 °C, e a temperatura foi aumentada até 400 °C, a uma taxa de 10 °C min⁻¹, sob corrente de H₂. A redução foi realizada então a 400 °C por um período de 4 horas. Diminuiu-se, então, a temperatura até 35 °C e foi realizada mais uma etapa de evacuação, durante uma hora. Após isso, as isotermas foram obtidas a uma temperatura de 35 °C, na faixa de 100 a 450 mmHg.

IV.4.4. Perda ao Rubro (LOI)

A perda ao rubro do catalisador Pt/Al-SBA-15 foi determinada com o objetivo de pesar com exatidão as massas secas dos catalisadores que seriam usados posteriormente. Inicialmente, os cadinhos foram tratados em mufla a 815 °C, durante uma hora. Depois, foram esfriadas em dessecador até a temperatura ambiente. Estes foram pesados, sendo, então, adicionado cerca de 0,1 grama de amostra. Os cadinhos contendo as amostras pesados foram novamente levados à mufla e calcinados a 815 °C, por uma hora, utilizando-se uma rampa de aquecimento de 5 °C min⁻¹, a partir da temperatura ambiente. As análises foram realizadas em duplicata. Em seguida, as amostras foram levadas ao dessecador vazio e depois de fria foram pesadas em balança analítica.

A LOI da amostra foi determinada a partir da média aritmética da perda de massa observada após o tratamento térmico.

IV.5. AVALIAÇÃO CATALÍTICA

IV.5.1. Ativação do Catalisador Pt/Al-SBA-15

As amostras de catalisador Pt/Al-SBA-15, cujos suportes foram sintetizados via procedimento A, B e C foram ativadas em batelada seguindo-se as etapas de calcinação, redução e passivação em uma unidade multipropósito. A Figura 16 apresenta a unidade multipropósito localizada no laboratório LCHbio DEQ/UEM, utilizada, na qual foram realizadas as seguintes etapas:

a) Etapa de calcinação do catalisador

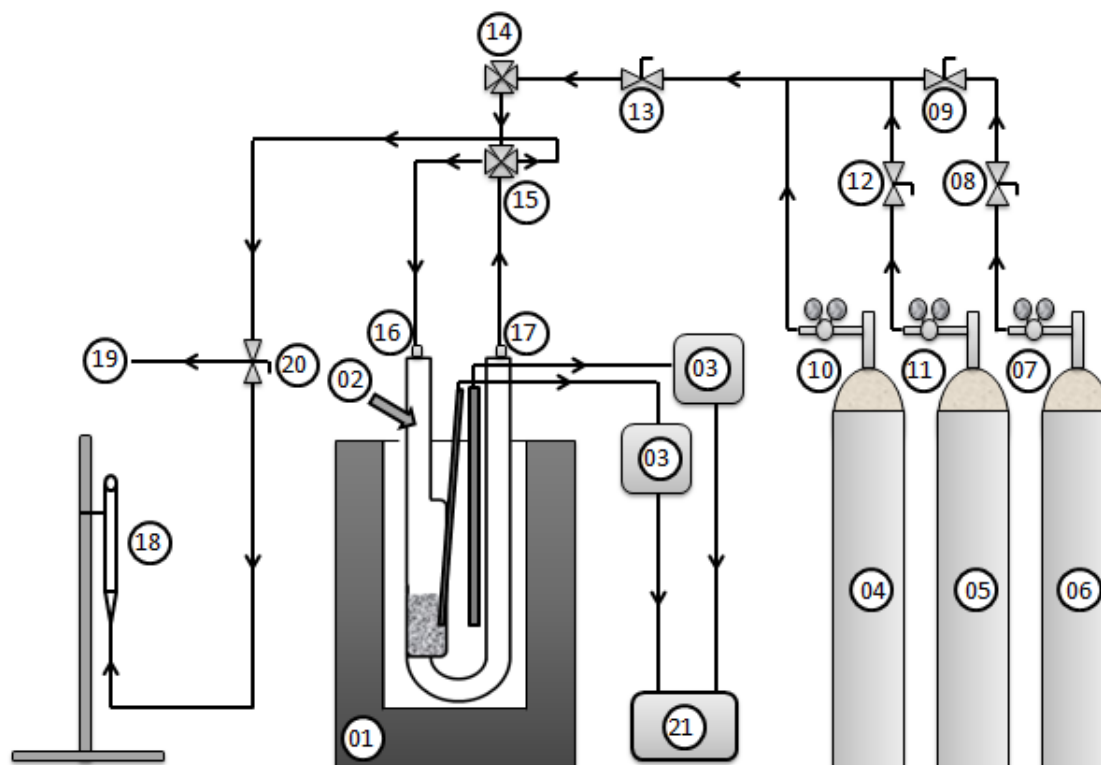
A etapa de calcinação foi realizada em uma unidade multipropósito.

As amostras dos catalisadores Pt/Al-SBA-15 foram previamente compactadas, utilizando-se um pastilhador de aço inox, e maceradas em gral e pistilo, posteriormente peneiradas para que ficassem com uma granulometria homogênea entre 0,297 e 0,500 mm (35 e 50 mesh).

O catalisador foi colocado sobre a placa porosa do reator U, que foi cuidadosamente conectado à unidade multipropósito, usando os anéis de vedação (tipo O-Ring) nas duas extremidades do reator. A etapa de calcinação foi realizada iniciando com um pré-tratamento da amostra por 30 minutos, com vazão de N₂ de 50 mL min⁻¹, a temperatura ambiente. Depois, por 6 horas a 500 °C, com uma vazão de N₂ de 50 mL min⁻¹, na qual foi utilizada uma rampa de aquecimento de 1 °C min⁻¹. Após, o reator foi resfriado até a temperatura ambiente com a mesma vazão de gás N₂.

b) Etapa de redução do catalisador Pt/Al-SBA-15

A etapa de redução foi realizada na sequência da etapa de calcinação, na mesma unidade multipropósito. A etapa de ativação foi realizada por 6 horas, a 500 °C, com um fluxo de H₂ de 50 mL min⁻¹, sendo utilizada uma rampa de aquecimento de 1 °C min⁻¹. Após foi resfriado até a temperatura ambiente com a mesma vazão de gás H₂. A vazão do gás foi controlada manualmente com o auxílio de um bolímetro.



01) Forno da unidade	12) Válvula norgren de hidrogênio
02) Reator de vidro em formato de U	13) Válvula de controle de vazão dos gases no reator U
03) Conjunto de tempares (reator e forno)	14) Primeira válvula cruzeta de acesso ao reator U
04) Cilindro de gás 0,5% de O ₂ em N ₂	15) Segunda válvula cruzeta de acesso ao reator U
05) Cilindro de gás hidrogênio	16) Entrada do reator U
06) Cilindro de gás nitrogênio	17) Saída do reator U
07) Válvula do cilindro de gás nitrogênio	18) Medidor de vazão dos gases no reator U
08) Válvula norgren de nitrogênio	19) Linha de descarte externo
09) Válvula nitrogênio abre e fecha	20) Válvulas de acesso ao medidor de vazão dos gases do reator U
10) Válvula abre e fecha de gás 0,5% de O ₂ em N ₂	21) Controlador temperatura do forno
11) Válvula abre e fecha de gás hidrogênio	

Figura 16 - Esquema e legenda da unidade multipropósito utilizada para calcinação, redução e passivação das amostras de catalisador.

c) Etapa de passivação do catalisador

A etapa de passivação foi realizada na sequência da etapa de redução, na mesma unidade multipropósito.

A etapa de passivação foi realizada por 8 horas, a temperatura ambiente, com uma vazão de 2 mL min⁻¹, de 0,5% de O₂ em 99,5% de N₂. A etapa de passivação foi realizada para garantir um armazenamento, transporte e posterior utilização do catalisador Pt/AL-SBA-15 na reação de HIDW do n-hexadecano.

IV.5.2. Caracterização do Catalisador Pt/Al-SBA-15 Após a Ativação

As análises de microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras após a ativação do catalisador Pt/Al-SBA-15 foram realizadas com o objetivo de se obter imagens e verificar se o processo de ativação causou algum tipo de alteração na organização das nanopartículas suportadas e na distribuição de tamanho médio das partículas de metal em cada procedimento de síntese.

Foi utilizado um microscópio eletrônico de transmissão JEOL modelo JEM-1400 disponível no Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COMCAP/UEM). Os demais procedimentos de preparo das amostras de catalisador Pt/Al-SBA-15 segue o mesmo descrito anteriormente.

Para estimar o diâmetro médio das partículas de platina incorporadas ao suporte, foram contadas cerca de 900 partículas nas imagens de TEM disponíveis para cada procedimento (pontos pretos nas imagens).

IV.5.3. Reação de Hidroisomerização de n-Hexadecano

Após as etapas de calcinação, redução e passivação do catalisador na unidade multipropóstio as amostras foram removidas do reator U, pesadas e transferidas para o reator Parr, que foi devidamente fechado e conectado ao sistema de controle e ao cilindro de hidrogênio, conforme apresentado na Figura 17.

As amostras de catalisador foram avaliadas na reação de hidroconversão da molécula modelo de n-hexadecano, que foi realizada em batelada, seguindo-se as etapas de reativação *in situ* e reação propriamente dita.

a) Etapa de reativação do catalisador *in situ* no reator Parr.

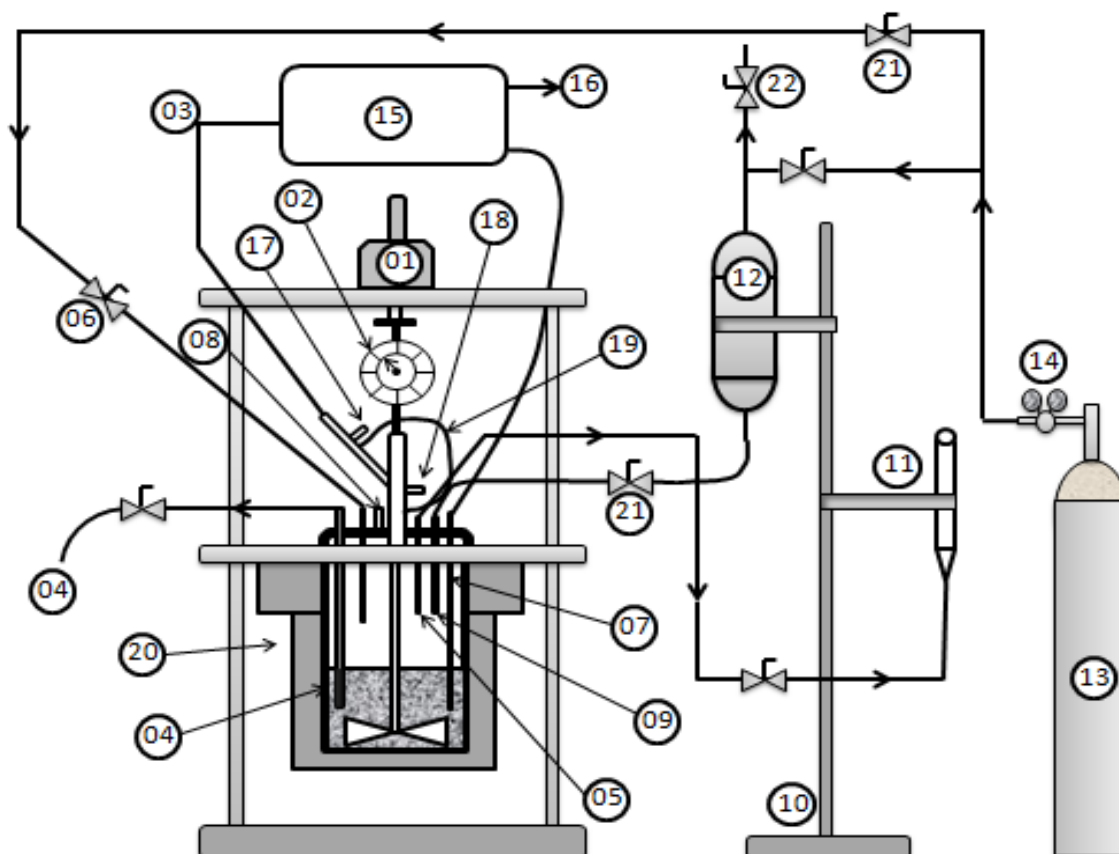
A etapa de reativação *in situ* do catalisador Pt/Al-SBA-15 foi realizada por 1,5 horas, a 150 °C, e 6 horas, a 300 °C com a vazão de H₂ de 100 mL min⁻¹, a uma pressão de 5 bar.

b) Etapa de reação do catalisador no reator Parr.

No final da etapa de reativação *in situ* do catalisador, as válvulas de entrada e saída de hidrogênio para o reator foram fechadas, tomando-se o cuidado de deixar o reator com uma pressão em torno de 5 bar.

No procedimento de enchimento do cilindro de n-hexadecano, 50 mL do reagente foram carregados no cilindro de aço inox acoplado ao reator, com auxílio de uma seringa de 20 mL com agulha metálica. Depois de realizado carregamento do tanque pulmão (cilindro de n-hexadecano), foram realizadas dez purgas com hidrogênio, em intervalos de 5 min, por pressurização deste cilindro a 75 bar. No final das purgas o reagente estava isento da presença de oxigênio e pronto para ser descarregado dentro do reator.

O cilindro contendo o reagente foi pressurizado (75 bar) e descarregado dentro do reator pela abertura da válvula correspondente. Imediatamente, a agitação foi ligada e ajustada a 800 rpm, sendo, em seguida, a pressão do reator ajustada a 55 bar com H₂. Quando a temperatura atingiu 280, 290 ou 300 °C, iniciou-se a contagem do tempo de reação. As alíquotas de amostras foram retiradas em tempos determinados, utilizando-se a válvula de retirada de amostra líquida. Antes da coleta de cada amostra em um vial, foi descartada uma alíquota correspondente à quantidade de amostra coletada, a fim de realizar a limpeza do ponto de coleta.



01) Agitador magnético	12) Reservatório pulmão de reagente
02) Manômetro do reator Parr	13) Cilindro de gás hidrogênio
03) Conexão do cabo de pressão (Conecta ao 15)	14) Válvula do cilindro de gás hidrogênio
04) Coletor de amostra com filtro	15) Painel de controle do reator Parr
05) Válvula de alívio de pressão	16) Tomada 220 Volts
06) Entrada de gás hidrogênio no reator Parr	17) Entrada da água de refrigeração vinda do resfriador
07) Termopar (Conecta ao número 15)	18) Saída da água de refrigeração
08) Válvula de segurança do reator Parr	19) Reciclo da água de resfriamento
09) Entrada de reagente do tanque pulmão	20) Reator Parr
10) Suporte universal para tanque pulmão e medidor de vazão do hidrogênio.	21) Válvulas abre e fecha
11) Medidor de vazão do hidrogênio	22) Alívio do tanque pulmão de reagente

Figura 17 - Esquema e legenda da unidade de reação de hidrocrackeamento/hidroconversão de n-hexadecano.

Na Figura 18 é possível observar a unidade de hidroisomerização montada e operando durante a realização de um teste catalítico. Na Figura 18A, pode-se observar a unidade de controle ao lado direito da imagem, a qual é responsável pelo controle da agitação e da temperatura dentro do reator Parr. Na Figura 18B, do lado direito, pode-se observar o tanque pulmão utilizado para armazenar o reagente n-hexadecano e a linha de descarregamento no reator e sua respectiva válvula. Na Figura 18C, pode-se observar

o manômetro utilizado no controle da pressão interna do reator Parr e as mangueiras de água gelada (2 °C) utilizadas no resfriamento do reator Parr durante a operação.



Figura 18 - Unidade de reação de hidrocraqueamento/hidroconversão de n-hexadecano: A) Vista da unidade completa operando; B) reator e cilindro de hidrogênio acoplado na parte de trás do módulo; C) detalhes do reator, manômetro e conexões.

IV.5.4. Parâmetros da Reação

Os parâmetros reacionais utilizados para a avaliação do catalisador Pt/Al-SBA-15 frente a hidroisomerização de n-C₁₆ são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5 - Parâmetros da reação de hidroisomerização de n-hexadecano sob o catalisador de Pt/Al-SBA-15.

Teste	Catalisador Pt/Al-BA-15	Massa Catalisador (g)	Massa n-C ₁₆ * (g)	Velocidade de agitação (rpm)	Tempo (h)	Pressão (bar)	T (°C)
1	A	2,0418	39,3154	800	30	55	290
	B	2,0506	39,4242	800	30	55	290
	C	2,0508	39,4390	800	30	55	290
2	A	1,9986	38,4412	800	30	55	280
	B	2,3394	44,9866	800	30	55	280
	C	2,2234	42,7518	800	30	55	280
3	A	2,2648	43,5528	800	30	55	300
	B	2,2764	43,7778	800	30	55	300
	C	2,2266	42,8232	800	30	55	300

*Razão massa de catalisador/massa de n-C₁₆ = 0,052 para todos os testes.

Os parâmetros de reação escolhidos são próximos aos utilizados em outros trabalhos, tais como Mendoza et al. (2011), que utilizaram com 7,1 x 10⁶ Pa (71 bar), 1030 rpm e 290 °C na hidrogenação do naftaleno sobre Pt/Al-SBA-15, Mouli et al. (2012), que utilizaram com 5500 kPa (55 bar), 500 rpm e 350 °C, e usou uma razão de 22 (razão de 0,045) para a massa de reagente/massa de catalisador, na tentativa de melhorar o índice de alcanos na abertura de anéis de naftaleno sobre catalisadores de Pt/Al-SBA-15, e Seo et al (2015), que utilizaram 60 bar, 400 °C e 0,6 gramas de catalisador para 18 gramas de reagente (razão de 0,033), usando a Pt/Al-SBA-15 como

catalisador de hidrocraqueamento para a mistura de parafinas $C_{21} - C_{34}$ em frações de diesel e gasolina.

Estes valores para os parâmetros também foram escolhidos baseado no trabalho anterior do grupo de pesquisa que visou à hidroisomerização da molécula modelo de n-hexadecano (FERREIRA et al., 2009), que trabalharam com 35 bar de pressão, 1200 rpm e 290 °C.

IV.6. ANÁLISE DOS PRODUTOS DA REAÇÃO DE HIDROISOMERIZAÇÃO DO n-HEXADECANO POR CROMATOGRAFIA GASOSA

Os produtos de reação foram analisados em um cromatógrafo a gás CP-3800 Varian, com uma coluna capilar DB-1 de 30 m. A temperatura do injetor e detector foram de 230 °C e de 220 °C, respectivamente.

A programação utilizada permanece a 70 °C, por 8 min, seguida de aquecimento a 200 °C, com taxa de 10 °C min^{-1} , permanecendo nesta temperatura por 10 min. O tempo total de análise foi de aproximadamente 31 min.

Foram utilizados os métodos de normalização de área para o tratamento dos dados obtidos por cromatografia.

Esse método se baseia na porcentagem de área relativa de um determinado componente em relação à área total de todos os componentes que eluíram da coluna.

Os compostos foram identificados por comparação do tempo de retenção baseados em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa (FERREIRA et al., 2009).

A Figura 19 A e B, apresenta um cromatograma típico utilizado para realizar a identificação e quantificação dos produtos de reação, conforme determinados por cromatografia gasosa.

Com essa indentificação foi possível determinar a conversão de n-hexadecano e a seletividade aos produtos de reação mono-ramificados, além da distribuição a partir da seletividade relativa aos produtos mono-ramificados: 2-metil-pentadecano, 3-metil-

pentadecano, 4-metil-pentadecano, 5-metil-pentadecano e 7-metil-pentadecano (Figura 19A).

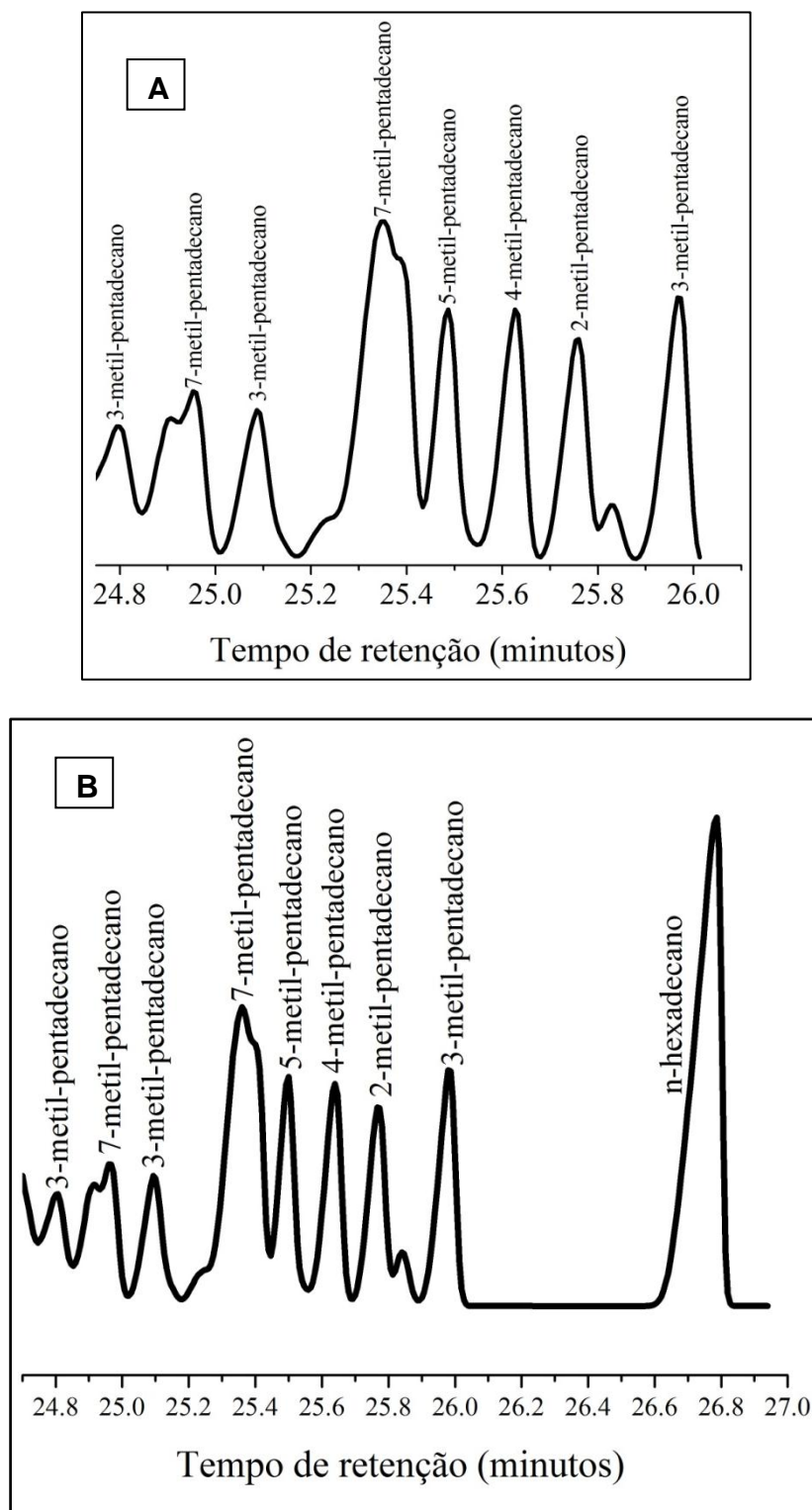


Figura 19. Cromatograma utilizado para realizar a análise e identificação da composição dos produtos obtidos da reação de hidroisomerização.

Também é possível observar no canto direito da Figura 19B, a presença do pico referente ao reagente n-Hexadecano não reagido presente nos produtos da reação. A sequência dos produtos da direita para a esquerda é: n-hexadecano não reagido, 3-metil-pentadecano, 2-metil-pentadecano, 4-metil-pentadecano, 5-metil-pentadecano, 7-metil-pentadecano, 3-metil-pentadecano, 7-metil-pentadecano e 3-metil-pentadecano.

Estes cromatogramas utilizados para identificação estão de acordo com os difratogramas reportados por Calemma et al. (2000).

A partir das análises cromatográficas dos produtos líquidos da reação de hidroisomerização foi possível calcular os parâmetros:

a) Cálculo da conversão do n-hexadecano:

$$\text{conversão } n - C_{16}(\%) = 100 - \left(\frac{\text{área pico } C_{16} \text{ não reagido}}{\text{área total amostra}} \cdot 100 \right) \quad (5)$$

b) Cálculo da seletividade em produtos de reação mono-ramificados:

$$\begin{aligned} & \text{Seletividade a produtos mono - ramificados (\%)} \\ & = \left(\frac{\text{soma das áreas dos picos de todos os mono - ramificados}}{\text{área total} - \text{área do } n - C_{16} \text{ não reagido}} \cdot 100 \right) \quad (6) \end{aligned}$$

c) Cálculo da distribuição dos produtos (seletividade relativa em produtos mono-ramificados):

$$\text{Seletividade relativa (\%)} = \left(\frac{\text{área do isômero}}{\text{soma das áreas de todos os isômeros}} \cdot 100 \right) \quad (7)$$

CAPÍTULO V

RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1. SÍNTESE DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA Al-SBA-15

Na Tabela 6 são apresentadas as nomenclaturas que foram utilizadas para cada uma das sínteses das amostras de Al-SBA-15.

Tabela 6 - Nomenclatura das sínteses de acordo com o lote de caracterização.

Procedimento	Lote	Síntese
A	Lote A01	A1 A2 A3 A4 A5
	Lote A02	A6 A7 A8 A9 A10
	Lote A03	A11 A12 A13 A14 A15
B	Lote B01	B1 B2 B3 B4 B5
	Lote B02	B6 B7 B8 B9 B10
	Lote B03	B11 B12 B13 B14 B15
C	Lote C01	C1 C2 C3 C4 C5
	Lote C02	C6 C7 C8 C9 C10
	Lote C03	C11 C12 C13 C14 C15
	Lote C04	C16 C17 C18 C19 C20
	Lote C05	C21 C22 C23 C24 C25
	Lote C06	C26

Assim, a rota de síntese proposta por Wu et al. (2004), foi chamada de procedimento A e a sua adaptação de procedimento B, e a rota proposta por Yue et al. (1999) adaptado, foi chamado de procedimento C.

Na Tabela 7, é apresentado o total de amostras sintetizadas em cada procedimento utilizado, assim como o tempo de cristalização, a massa total de amostra e a massa média final de sólidos obtida em cada síntese.

Tabela 7 - Massa média final de sólidos obtida em cada uma das sínteses.

Procedimento	Total de Amostras	Tempo cristalização (horas)	Massa total de amostra (gramas)	Média por síntese (gramas)
A	15	40	35,25	2,35
B	15	24	38,25	2,55
C	26	26	61,62	2,37

No total foram realizadas 15 sínteses individuais para os procedimentos A e B, o rendimento de cada síntese foi em torno de 2,35 e 2,55 gramas, portanto, a quantidade total de suporte Al-SBA-15 obtido foi de aproximadamente 35,25 e 38,25 gramas para cada procedimento, respectivamente.

Para o procedimento C, foram realizadas 26 sínteses com um rendimento médio de 2,37 gramas casa síntese, totalizando no final aproximadamente 61,62 gramas de suporte mesoporoso Al-SBA-15. A mistura das amostras foi realizada devido a similaridade das características o que possibilitou a formação de lotes para a caracterização, o que é conveniente experimentalmente.

V.1.1. Tempo Total de Síntese das Amostras de Al-SBA-15

A Tabela 8 apresenta o tempo total da síntese das amostras de Al-SBA-15, realizadas de acordo com o procedimento A, B e C, e o tempo com os procedimentos já

adaptados para melhorar as características do sólido e diminuir o tempo total da síntese, respectivamente.

Tabela 8 - Tempo total utilizado para realização das sínteses.

	Procedimento			
	A	B	Yue et al. (1999)	C
Tempo total síntese (horas)	164	96	81	104

Pode-se observar que houve uma redução no tempo total de síntese pelo procedimento de Wu et al. (2004) em cerca de 64 horas, ou seja, 41% de redução (procedimento B).

No procedimento utilizado por Yue et al. (1999) o tempo total utilizado na cristalização após a inserção do alumínio foi de 1 hora. As amostras reproduzidas com esse tempo não houve a formação da estrutura, e, o tempo total da cristalização foi aumentado em 23 horas, passando, portanto para 24 horas de cristalização (procedimento C).

V.2. CARACTERIZAÇÃO DA PENEIRA MOLECULAR MESOPOROSA Al-SBA-15

V.2.1. Espectrometria de Absorção Atômica (EAA)

Análises de espectrometria de absorção atômica (EAA) foram realizadas para a determinação da composição química de todas as amostras sintetizadas e os resultados são apresentados na Tabela 9, bem como a razão Si/Al do gel de síntese das amostras.

Tabela 9 - Composição química das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas com razão Si/Al no gel de síntese igual a 10, determinadas por (EAA).

Procedimento A		Procedimento B		Procedimento C	
Síntese	Razão Si/Al	Síntese	Razão Si/Al	Síntese	Razão Si/Al
A1	15	B1	16	C1	24
A2	19	B2	14	C2	29
A3	16	B3	15	C3	26
A4	18	B4	15	C4	27
A5	14	B5	16	C5	24
Lote A02	19	Lote B02	14	Lote C02	23
Lote A03	16	Lote B03	15	Lote C03	29
-	-	-	-	Lote C04	26
-	-	-	-	Lote C05	27
-	-	-	-	Lote C06	24

A razão Si/Al presente no gel das misturas reacionais foi de 10 e verificou-se que os resultados obtidos para as amostras de Al-SBA-15 foram relativamente próximos ao desejado, que era a incorporação total do alumínio na estrutura para o procedimento A e B, o que não ocorre para o procedimento C.

Também é possível observar que não ocorreu diminuição da relação molar Si/Al nas amostras que foram sintetizadas via procedimento B, quando comparado ao procedimento A, indicando que o novo processo não influenciou na quantidade de alumínio incorporado, considerando procedimento de adição idênticos.

A incorporação de átomos de alumínio via procedimento C foi menor quando comparado com o procedimento A e B. Isso provavelmente ocorre porque o procedimento C é realizado em meio ácido (pH = 1,5) e a solubilidade alta dos cátions metálicos nestas condições de pH, dificulta a introdução do alumínio na estrutura mesoporosa (LUAN et al., 1999).

Os resultados também mostram que o método de ajuste de pH descrito por Wu et al. (2004), ou seja, procedimento A, é eficiente para evitar a lixiviação das espécies de

alumínio das amostras de suporte Al-SBA-15 preparadas em sínteses sob condições ácidas.

V.2.2. Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de Raios X de ângulo pequeno ($0,5 < \theta < 5$) das amostras de suporte Al-SBA-15 calcinadas são apresentados nas Figuras 20, 21 e 22 para os procedimentos A com 24 horas de cristalização, procedimento B com 20 horas de cristalização e procedimento C com 24 horas de cristalização, respectivamente. As réplicas foram realizadas com o objetivo de verificar a reprodutibilidade das amostras sintetizadas.

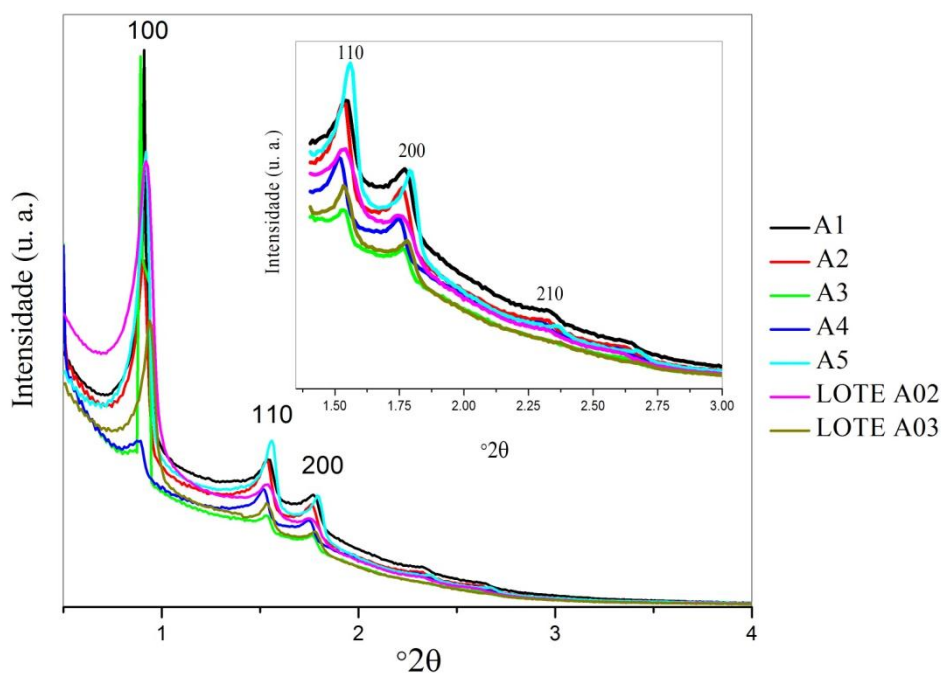


Figura 20 - Difratogramas de Raios X das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A, com 24 horas de cristalização e 96 horas de envelhecimento.

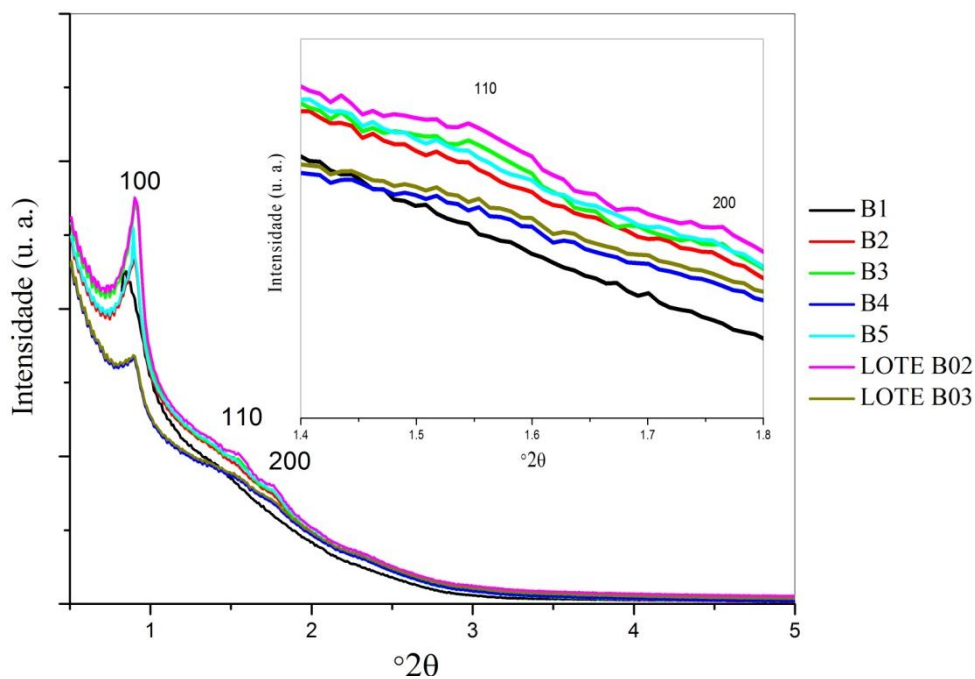


Figura 21 - Difratoogramas de Raios X das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento B, com 20 horas de cristalização e 48 horas de envelhecimento.

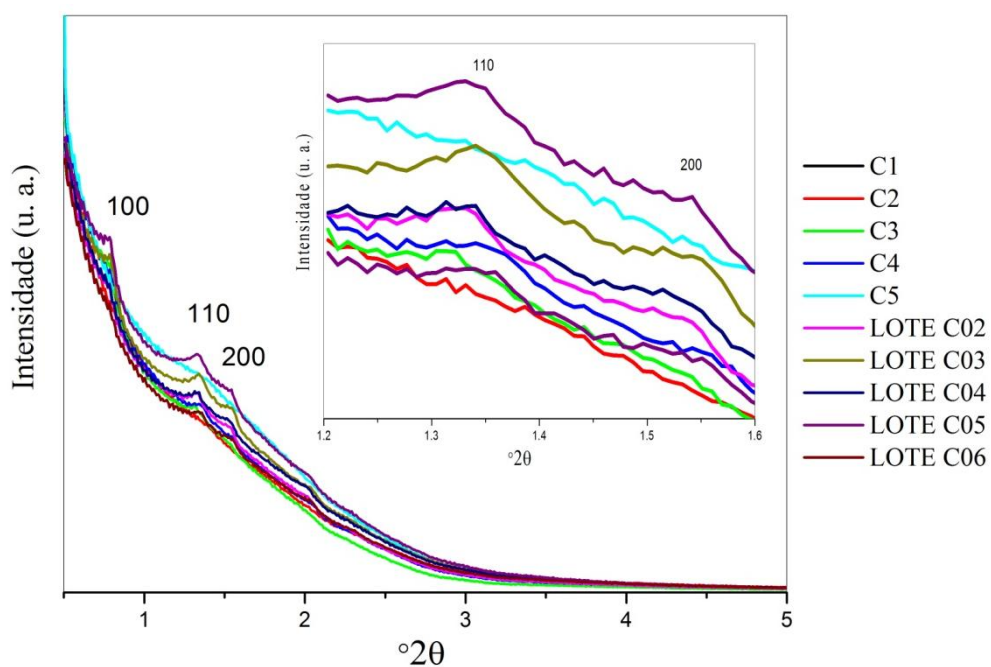


Figura 22 - Difratoogramas de Raios X das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento C, com 24 horas de cristalização e 48 horas de envelhecimento.

A síntese da peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 pôde ser comprovada por meio dos difratogramas de Raios X apresentados, para todos os procedimentos. Estes difratogramas são similares aos apresentados por Wu et al. (2004) e Yue et al. (1999) nos procedimentos originais. Praticamente, as amostras de todos os procedimentos apresentam três picos bem definidos, que são indexados aos planos cristalográficos (100), (110) e (200). Estes planos de acordo com Zhao et al. (1998a) são característicos de estruturas hexagonais. Além dos planos anteriormente mencionados, o plano (210) aparece no difratograma de Raios X do procedimento A, o que é um indicativo da simetria hexagonal do suporte Al-SBA-15 sintetizado com elevado grau de organização (ZHAO et al., 1998c).

Pode-se observar, também, nos difratogramas, que o procedimento A leva a uma maior ordenação estrutural, quando comparado aos procedimentos B e C. Isto é explicado pelo fato de que a elevados tempos de cristalização pode ocorrer, em alguns casos, o colapso da estrutura mesoporosa (HABIB et al., 2006), o tempo de diluição do P123 também influencia na formação da estrutura mesoporosa.

De fato, a presença de estruturas formadas por canais hexagonais bem ordenados fornece difratogramas com mais picos dos que os difratogramas formados por estruturas em que os canais estão dispostos desordenadamente (BECK e VARTULI, 1996).

O parâmetro de rede (a_0), que representa a soma do diâmetro médio dos poros (D_p) do material e a espessura média da parede de sílica (w) foi obtido a partir do valor da distância interplanar no plano (100). Os valores obtidos para o parâmetro de rede ficaram em torno de 10,5 nm para todos os procedimentos. Isto indica que os resultados são muito próximos aos relatados por Lin et al. (2011), que obtiveram valores em torno de 11-12, para o mesmo tipo de sólido, que é característica de estrutura Al-SBA-15 com alto grau de ordenamento.

É importante notar que os diferentes procedimentos de síntese têm pouca ou nenhuma influência sobre o parâmetro de cela unitária, que foi calculado sobre o primeiro pico de difração, embora a intensidade dos picos esteja variando bastante de um procedimento para o outro.

A presença do alumínio diminui o grau de organização da estrutura do suporte Al-SBA-15, conforme evidenciado nos difratogramas, pelo desaparecimento dos picos

de difração (110) e (200). Assim, com a permanência do pico de difração (100) pode-se confirmar a manutenção da estrutura mesoporosa do composto (ABBASPOUR et al., 2012).

V.2.3. Medidas de Adsorção/Dessorção de N₂

As Figuras 23, 24 e 25 apresentam as isotermas de fisissorção de N₂ das amostras de suporte Al-SBA-15, após calcinação, que foram sintetizadas de acordo com os procedimentos A, B e C, respectivamente.

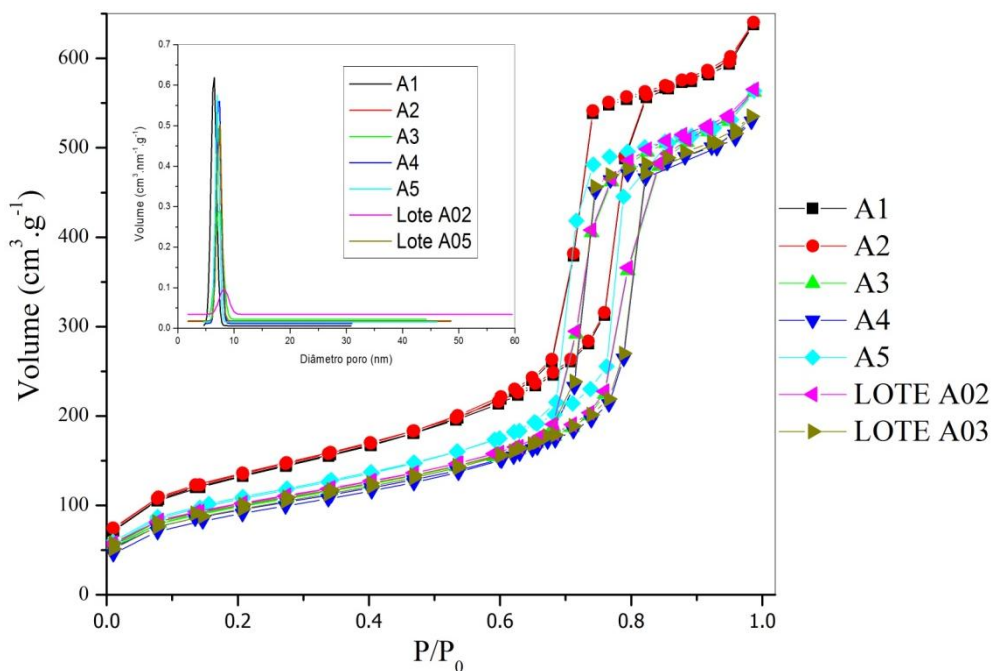


Figura 23 - Isotermas de fisissorção de N₂ e distribuição do tamanho dos poros (DTP) para as amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A.

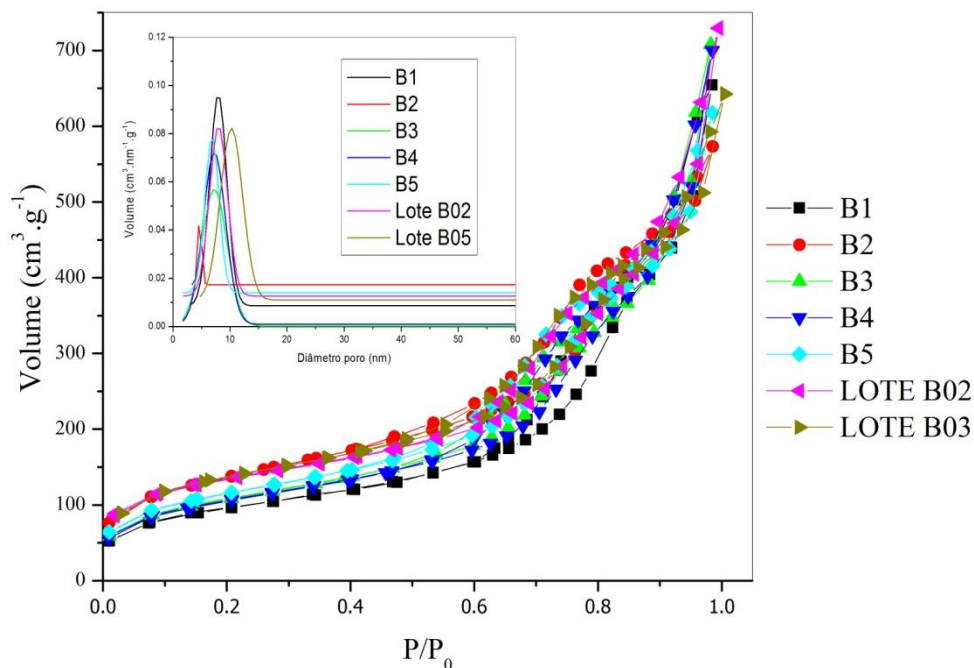


Figura 24 - Isothermas de fisissorção de N_2 e distribuição do tamanho dos poros (DTP) para as amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento B.

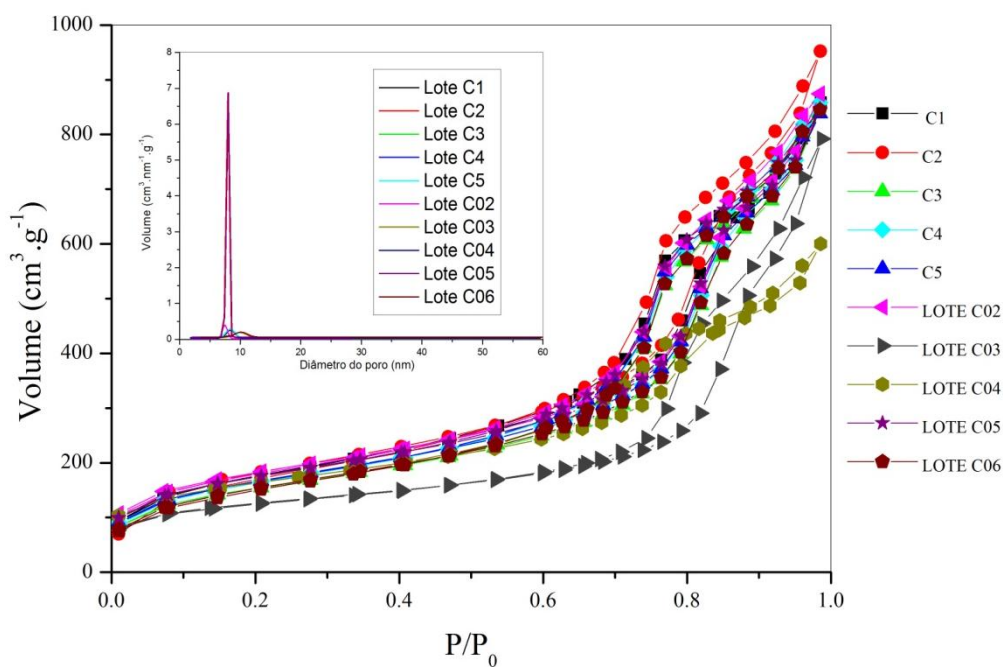


Figura 25 - Isothermas de fisissorção de N_2 e distribuição do tamanho dos poros (DTP) para as amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento C.

Como pode ser observado em todas as isotermas, os “Loops” paralelos de histerese em aproximadamente 0,6 – 1 para P/P_0 são característicos de mesoporos grandes, altamente ordenados e com distribuição de tamanho de poros pequena (SEO et al., 2015), o que é confirmado pelo DTP obtida a partir das isotermas, conforme mostrado nas inserções das Figuras 23, 24 e 25.

As isotermas apresentadas pelo procedimento A e C são do tipo IV, típicas de materiais mesoporosos, e histereses do tipo H1, características de materiais com poros regulares em formato poliédrico e com as extremidades abertas (GREGG e SING, 1982), para todas as amostras sintetizadas, mostrando, assim, que as amostras mantiveram as características do material mesoporoso, conforme descrito no procedimento original de Wu et al.(2004).

As amostras sintetizadas via procedimento B apresentam, ainda, isotermas do tipo IV, mas com ciclos de histerese do tipo H4, característicos de materiais com poros estreitos em fenda (GREGG e SING, 1982). Isto indica uma alteração na porosidade secundária, sendo que esta alteração pode ser atribuída à adaptação sofrida pelo procedimento de síntese, que reduziu o tempo de cristalização e o tempo de envelhecimento do sólido.

As Tabelas 10, 11 e 12 apresentam os parâmetros texturais das amostras de suporte preparadas pelos procedimentos A, B e C, respectivamente.

Tabela 10 - Propriedades texturais das peneiras moleculares Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A.

Amostras	Área específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	Volume de Poros BJH ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^b	Tamanho de poro BJH (nm) ^c
A1	447	0,91	8,2
A2	477	0,96	7,9
A3	339	0,86	8,3
A4	335	0,79	7,9
A5	384	0,86	7,8
Lote A02	341	0,75	8,9
Lote A03	482	0,83	7,7

^aÁrea específica obtida pelo método BET; ^bVolume total de poros obtido pelo método BJH; ^cDiâmetro médio do poro obtido pelo método BJH.

Tabela 11 - Propriedades texturais das peneiras moleculares Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento B.

Amostras	Área específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	Volume de Poros BJH ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^b	Tamanho de poro BJH (nm) ^c
B1	338	0,89	10,2
B2	254	0,60	9,1
B3	385	1,07	10,9
B4	376	1,053	11,1
B5	409	0,85	8,2
Lote B02	425	1,24	11,7
Lote B03	397	1,13	11,3

^aÁrea específica obtida pelo método BET; ^bVolume total de poros obtido pelo método BJH; ^cDiâmetro médio do poro obtido pelo método BJH.

Tabela 12 - Propriedades texturais das peneiras moleculares Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento C.

Amostras	Área específica BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) ^a	Volume de Poros BJH ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) ^b	Tamanho de poro BJH (nm) ^c
C1	628	1,26	8,5
C2	642	1,37	9,1
C3	545	1,19	8,9
C4	577	1,18	8,2
C5	588	1,18	8,4
Lote C02	588	1,21	8,7
Lote C03	620	1,32	8,3
Lote C04	482	0,84	7,7
Lote C05	635	1,37	9,0
Lote C06	605	1,28	8,3

^aÁrea específica obtida pelo método BET; ^bVolume total de poros obtido pelo método BJH; ^cDiâmetro médio do poro obtido pelo método BJH.

O volume de nitrogênio adsorvido, conforme mostraram as isotermas e os resultados apresentados nas tabelas 10, 11 e 12, é maior para as amostras sintetizadas pelo procedimento C, em que houve a menor incorporação de alumínio. Isto indica que a presença de alumínio no sistema pode levar a uma menor organização estrutural (LUAN et al., 1999). De fato vários autores (YUE et al., 1999; WU et al., 2004; LI et al., 2004; LIN et al., 2011) também observaram diminuição na organização estrutural da Al-SBA-15 com o aumento da razão Si/Al no gel de síntese na estrutura mesoporosa.

partir dos valores apresentados na Tabela 11, verifica-se que, apesar de ter ocorrido uma alteração na porosidade secundária no procedimento B, houve manutenção da área específica, volume de poros e diâmetro médio de poros, conforme pode ser observado.

Estes resultados estão de acordo com os obtidos por Lin et al. (2011), que encontraram uma área específica BET de $945 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, um volume de poros de $1,03 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ e um tamanho do poro de 7,9 nm, para uma razão Si/Al de 5 no gel de síntese e de 34 na amostra final calcinada. Embora no presente trabalho todas as amostras sintetizadas possuam um volume de nitrogênio adsorvido menor, conforme mostra o resultado das isotermas já apresentado, e, assim, área específica BET menor, o volume dos poros e o tamanho dos poros são maiores para as amostras sintetizadas, indicando, características desejadas para uma aplicação em catálise. Também foi possível observar que as adaptações feitas no procedimento B não alteraram significativamente as propriedades estruturais dos sólidos obtidos.

V.2.4. Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (DTP/NH₃)

Nas Figuras 26, 27 e 28 são mostradas as curvas de dessorção de amônia para as amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimentos A, B e C, respectivamente.

Os perfis de DTP/NH₃ das amostras de suporte mesoporo Al-SBA-15 sintetizados pelos procedimentos A, B e C são semelhantes ao perfil apresentado por Park e Ihm (2000) para o suporte zeolítico Al-MCM-41. Estes perfis também estão de acordo com o trabalho de Nie et al. (2001), que apresenta muitos perfis para o suporte

Al-SBA-15, em diversas razões de Si/Al, e que possui o mesmo comportamento dos perfis obtidos no presente trabalho.

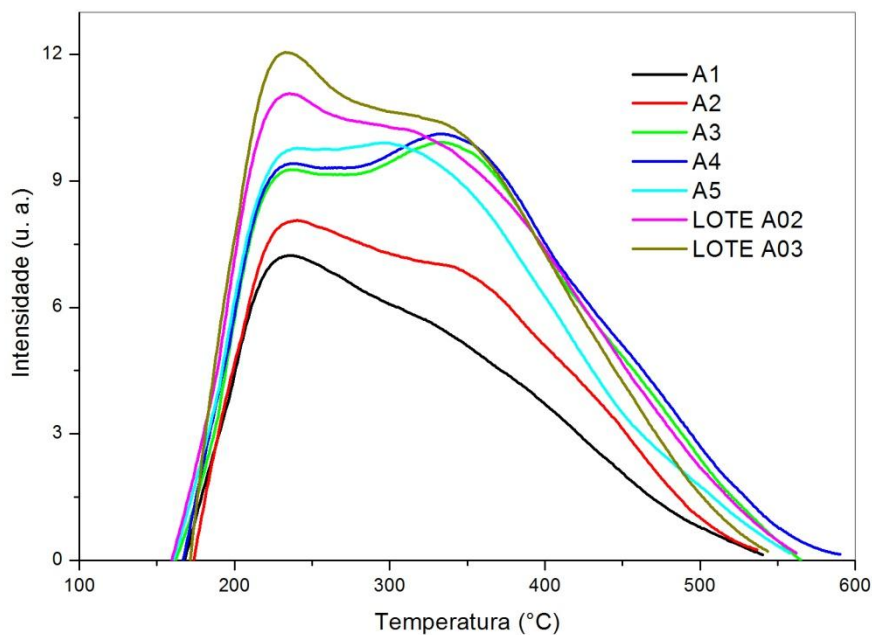


Figura 26 - Curvas de desorção da amônia para as amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A.

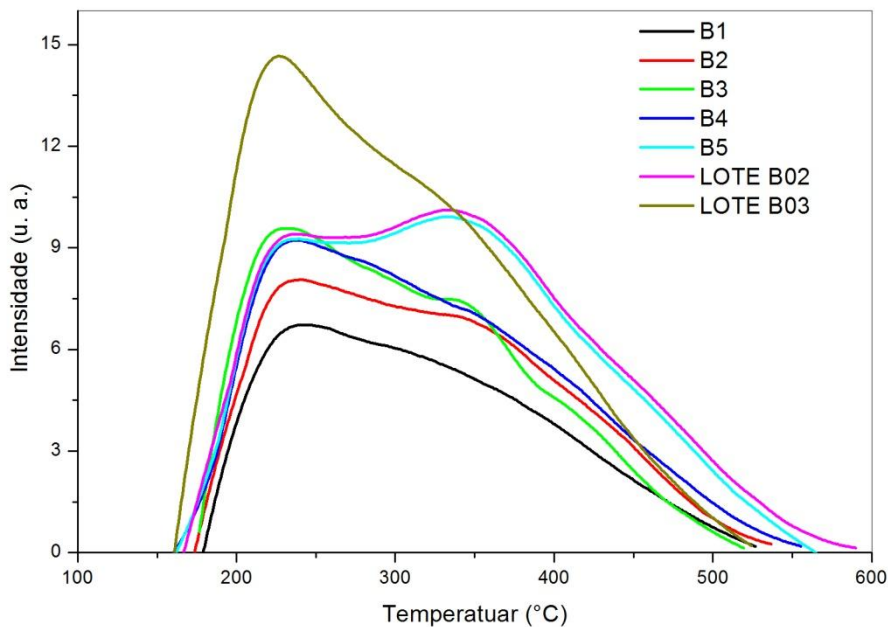


Figura 27 - Curvas de desorção da amônia para as amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento B.

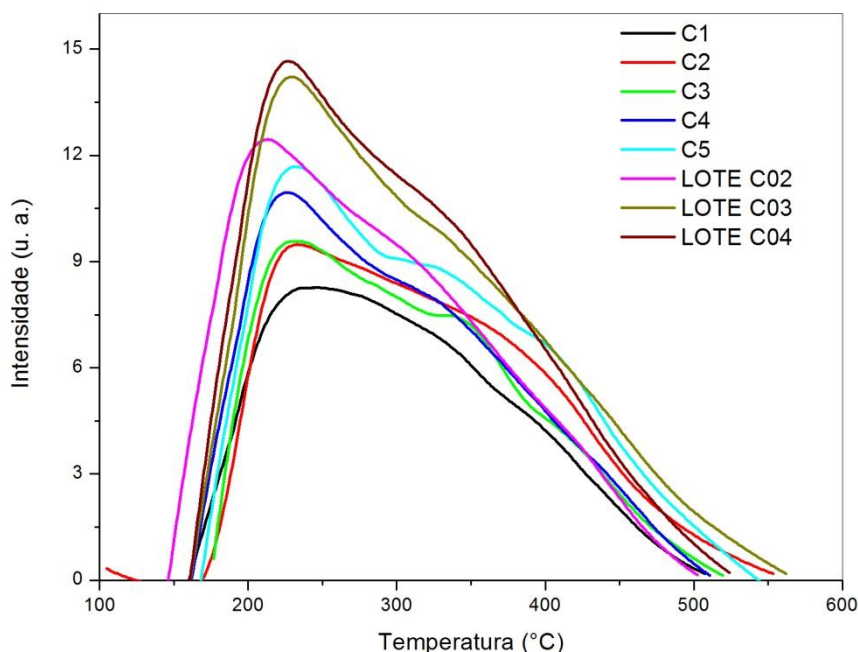


Figura 28 - Curvas de dessorção da amônia para as amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento C.

Pode-se observar que, para todos os procedimentos de síntese, as curvas de dessorção de amônia apresentam picos em três regiões distintas, o que caracteriza a distribuição de força dos sítios ácidos presentes nas amostras devido à incorporação de alumínio na estrutura mesoporosa.

Os resultados para a quantidade de sítios ácidos e sua intensidade são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Propriedades ácidas das amostras de Al-SBA-15 sintetizadas, determinado por DTP/NH₃.

Procedimento	Amostra	Si/Al	Quantidade de sítios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$)			
			Fracos	Médios	Fortes	Total
			(100-250 °C)	(250-400 °C)	(> 400 °C)	Sítios
A	A1	15	17	434	105	556
	A2	19	13	332	80	425
	A3	16	15	378	91	484
	A4	18	14	350	85	449
	A5	14	15	384	93	492
	Lote A02	19	15	371	90	476
	Lote A03	16	13	343	83	439
B	B1	16	13	332	80	425
	B2	14	10	251	61	322
	B3	15	13	330	80	423
	B4	15	11	283	69	363
	B5	16	15	373	90	478
	Lote B02	14	12	315	76	403
	Lote B03	15	14	355	86	455
C	C1	24	9	236	57	302
	C2	29	12	314	76	402
	C3	26	9	233	57	299
	C4	27	12	295	71	378
	C5	24	11	272	66	349
	Lote C02	23	8	204	49	261
	Lote C03	29	13	333	81	427
	Lote C04	26	9	242	59	310
	Lote C05	27	8	211	51	270
Lote C06	24	7	187	45	239	

A acidez ocorre devido à substituição isomórfica na estrutura do íon cátion Si⁴⁺ por Al³⁺ que levam a formação de pontes de Si-O-Al (ACUNÃ et al., 2015). Além

disso, de acordo com Li et al. (2012), os sítios ácidos são classificados como fracos (100 - 250 °C), médios (250 - 400 °C) e fortes (> 400 °C), para as amostras de Al-SBA-15. Desta forma, pode-se identificar que as curvas de dessorção para as amostras preparadas, conforme mostrado nas Figuras 26 a 28, apresentam uma acidez moderada e levemente forte, sendo este último em menor número, conforme valores apresentados na Tabela 13.

Para todas as amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas, os valores de acidez total são próximos aos valores obtidos por Gallo et al. (2010). Estes pesquisadores obtiveram acidez de 600 $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$, para amostras de Al-SBA-15 com razão Si/Al de 20,6 sintetizadas, também, pelo “método de ajuste de pH”. A acidez fraca e moderada foi de 419 $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ e de 181 $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$ para acidez forte, indicando, assim, a obtenção de um sólido com predominância de acidez moderada. Mouli et al. (2012) descrevem um catalisador de Pt/Al-SBA-15 como tendo acidez moderada o valor de 107 $\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$.

Deste modo, pode-se verificar que os sólidos sintetizados no presente trabalho apresentaram predominância de acidez moderada. Esta acidez moderada dos materiais de Al-SBA-15 é desejável para as reações de hidroisomerização (FERREIRA et al., 2009, LI et al., 2012). Também, é importante observar que a alteração no procedimento de síntese não ocasionou nenhuma mudança significativa na distribuição dos sítios ácidos do suporte Al-SBA-15.

As amostras de Al-SBA-15 apresentam mais sítios de acidez moderada, quando comparada a uma amostra de Al-MCM-41 com a mesma razão Si/Al (LI et al., 2004). No entanto, a acidez da Al-SBA-15 e da Al-MCM-41 ainda é mais fraca do que a de uma zeólita microporosa ZSM-5, devido à natureza amorfa da parede do poro destes materiais mesoporosos (LI et al., 2004). Por outro lado, a acidez forte pode levar ao craqueamento do hidrocarboneto, o que não é adequado quando se deseja apenas à isomerização, que é o caso deste trabalho.

A Figura 29 apresenta a curva de dessorção de amônia para a amostra de suporte SBA-15 sintetizada de acordo com o procedimento A. O perfil de DTP/ NH_3 para a amostra de sílica pura SBA-15 não apresenta picos evidentes, o que comprova que o material SBA-15 não possui sítios ácidos, conforme já havia sido relatado por de Li et

al. (2004). A partir de 600 °C, ocorre a desidroxilação e o colapso da estrutura do suporte Al-SBA-15, o que corresponde ao aumento de sinal observado na Figura 29.

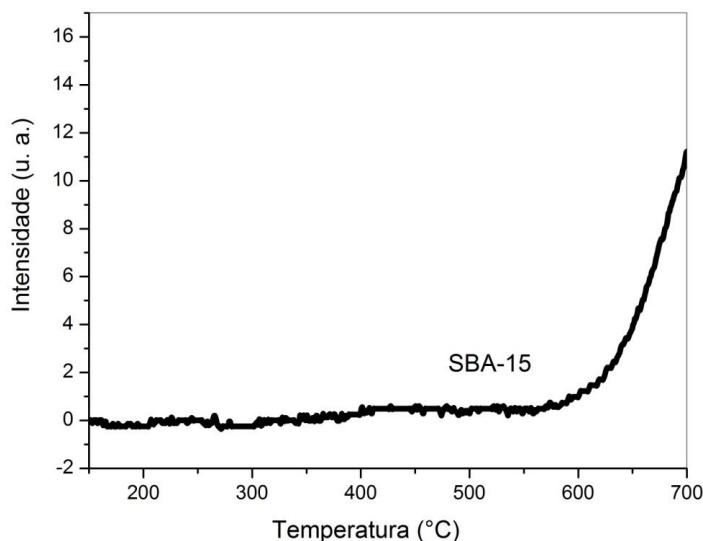


Figura 29 - Curva de desorção da amônia para a amostra de suporte SBA-15 sintetizado via procedimento A.

V.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias para as amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas pelos diferentes procedimentos são apresentadas nas Figuras 30, 31 e 32. De maneira geral, pode-se observar que há diferenças na morfologia das amostras, conforme o procedimento utilizado. Deste modo, nas amostras sintetizadas pelo procedimento A, verifica-se um material homogêneo, com diâmetro uniforme de 1µm e geometria de pequenos bastonetes característicos de materiais Al-SBA-15.

As amostras sintetizadas via procedimentos B e C, respectivamente, apresentam morfologia muito semelhante, homogeneamente distribuídos, com diâmetro uniforme em torno de 0,1 µm e geometria esférica. Aparentemente, não há diferenças na morfologia das amostras com razão de Si/Al igual a 14 e 24, respectivamente.

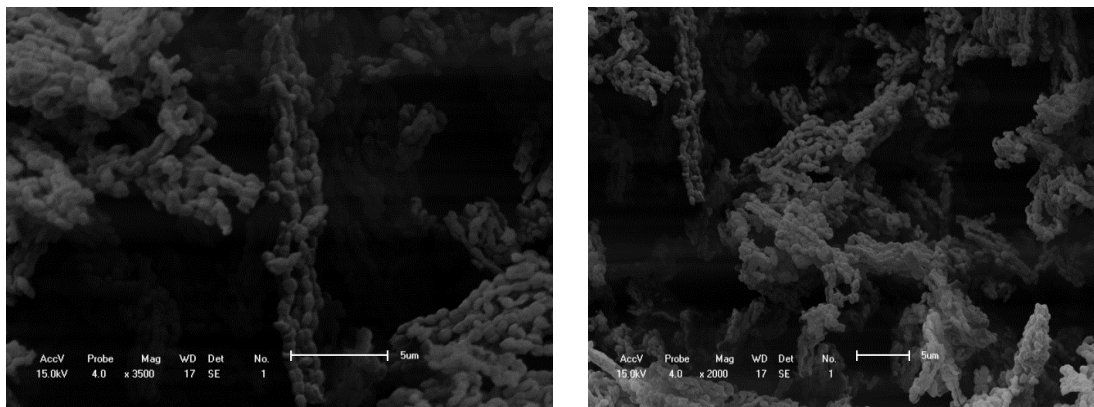


Figura 30 - Micrografias obtidas por Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) do suporte Al-SBA-15 sintetizados via procedimento A. Escala das imagens: 5 µm.

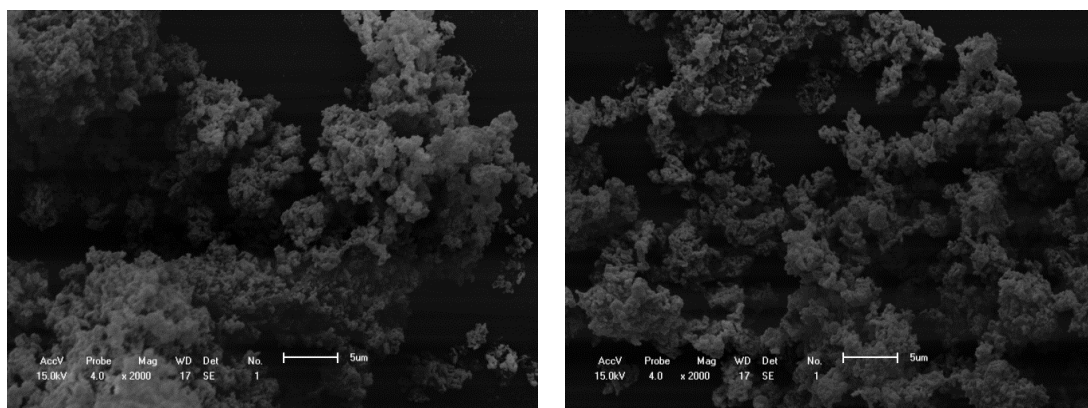


Figura 31 - Micrografias obtidas por Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) do suporte Al-SBA-15 sintetizados via procedimento B. Escala das imagens: 5 µm.

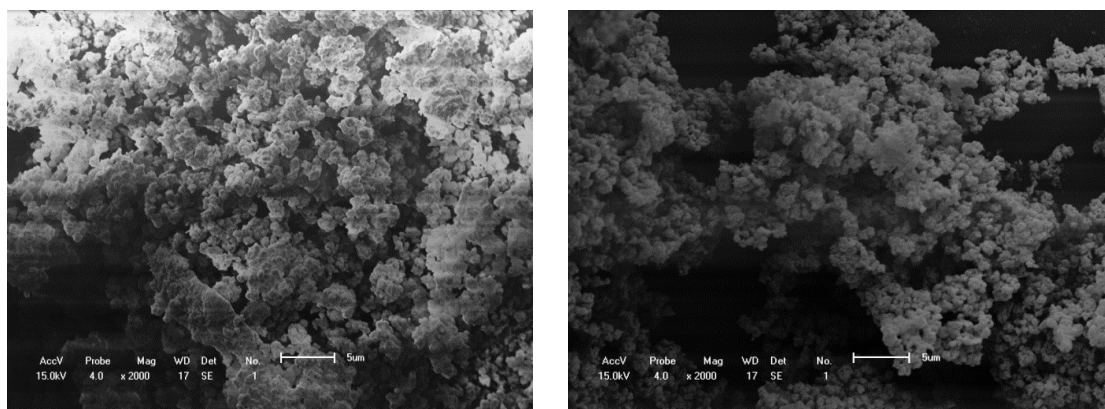


Figura 32 - Micrografias obtidas por Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV) do suporte Al-SBA-15 sintetizados via procedimento C. Escala das imagens: 5 µm.

A adaptação no procedimento que levou a tempos de envelhecimento menor, em torno de 48 horas, para a amostra B, é uma forma eficiente para diminuição do tamanho das partículas e colaborou para aumentar a sua uniformidade.

É importante que esse tipo de material apresente pequeno tamanho de partícula e estreita distribuição de tamanho. Sabe-se que a redução do tamanho das partículas de micrometros para nanômetros causa mudanças substanciais nas propriedades do material. Quanto menor o grão, maior é a área específica externa por unidade de volume, além de ser menor a resistência à transferência de massa no transporte de espécies químicas (CHARKHI et al., 2012), no interior dos canais.

O tamanho dos cristalitos apresentados nas micrografias podem justificar a variação na intensidade dos picos dos difratogramas de Raios X. Song et al. (2004) observaram a diminuição da intensidade dos picos e aumento da largura dos mesmos, quando houve a redução do tamanho do cristal. Assim, nas imagens obtidas por MEV (Figuras 30, 31 e 32) pode-se observar que as sínteses adaptadas tendem ao formato esférico. Isto ocorre porque, mesmo que o sistema tenha uma preferência energética pela formação de partículas com formato cilíndrico, pequenas micelas de tamanho esférico podem ser o modelo mais comum de agregado. Isto ocorre devido à tendência entrópica pela formação de pequenos agregados, já que logo após a nucleação as micelas adquirem forma esférica e alongam-se, adquirindo formato cilíndrico no decorrer do processo (FLODSTROM et al., 2004). Percebe-se, também, que as sínteses adaptadas apresentam semelhança na morfologia das partículas, devido a este fato, decorrente da diminuição do tempo de síntese dos materiais.

Flodstrom et al. (2004) relatam em seu trabalho que um aumento no tempo da cristalização conduz a um produto com melhor organização e uma rede de sílica altamente polimerizada, estando, assim, de acordo como os resultados obtidos para as amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas.

V.2.6. Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de ^{29}Si e de ^{27}Al das amostras de suporte Al-SBA-15 calcinadas, sintetizadas pelos procedimentos A, B e C, são mostrados na Figuras 33 e 34.

Os espectros de RMN de ^{29}Si possuem picos com maior intensidade entre -107 a -110 ppm, correspondentes às unidades estruturais SiO_4 . Além disso, todas as amostras possuem baixa intensidade de campo, indicando que existem outras espécies de silicato presentes.

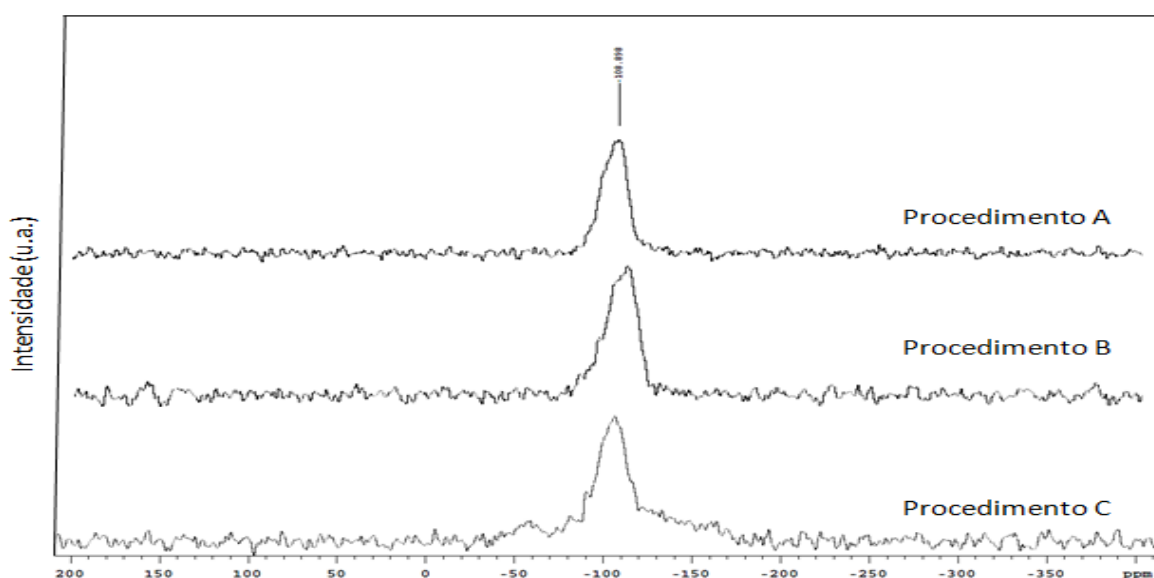


Figura 33 - RMN de ^{29}Si de amostra de suporte Al-SBA-15 sintetizada via procedimento A, B e C.

Os espectros de RMN de ^{29}Si do suporte Al-SBA-15, para todos os procedimentos, são bem definidos. O ombro em cerca de -102 ppm sugere que um ou dois átomos de alumínio poderiam estar associados com estes grupamentos estruturais, sendo Si(1Al) ou Si(2Al), ou, em alternativa, esta intensidade pode indicar a formação de novos grupos silanois, refletindo possivelmente um melhor acesso dos alumínios no composto. Os ombros identificados em cerca de -90 e -95 ppm são atribuídos a regiões de Si (4Al) e Si (3Al), respectivamente (MACKENZIE e SMITH, 2002).

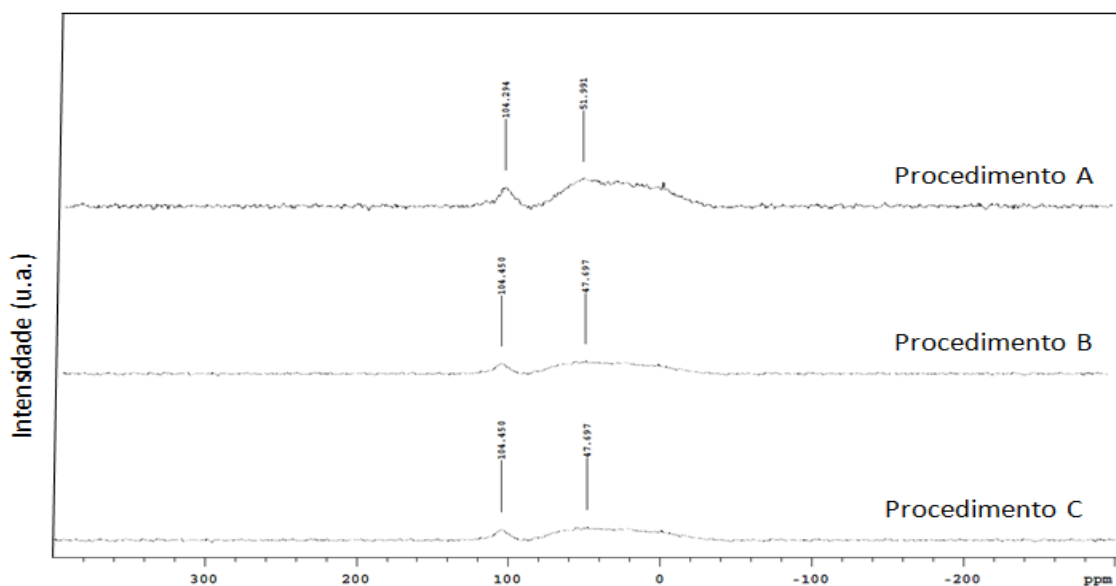


Figura 34 - RMN de ^{27}Al de amostra de suporte Al-SBA-15 sintetizada via procedimento A, B e C.

Estes resultados estão de acordo com as pesquisas de Hu et al. (2006), que mostram que os espectros de RMN de ^{27}Al possuem dois picos de maior intensidade. O pico intenso em torno de 54 ppm pode ser atribuído ao alumínio com coordenação tetraédrica presente nas paredes do suporte Al-SBA-15. O pico se estende até 0 ppm e é atribuído ao alumínio com coordenação octaédrica no material, cuja origem é a calcinação da amostra. O pico largo em torno de 0 ppm é atribuído à sobreposição dos sinais ^{27}Al gerados pela presença de alumínio em uma variedade de coordenações com a sílica (LI et al., 2005). O ombro largo centrado em 0 ppm, também, é atribuído ao alumínio de coordenação octaédrica (VINU et al., 2004).

Vários estudos anteriores apontaram que em algumas zeólitas microporosas, tais como a HY, a HZSM-5 e a zeólita beta, ou ainda em materiais mesoporosos, tais como Al-MCM-41, o alumínio pode ser encontrado na estrutura em coordenação hexaédrica e octaédrica, na presença de moléculas de água e podem ser convertidos novamente na coordenação tetraédrica por adsorção de amônia. No entanto, os detalhes do mecanismo de conversão do alumínio octaédrico e hexaédrico para tetraédrico ainda não são claros. Além disso, segundo Hu et al. (2006), pode haver alumínio em coordenação pentaédrica na estrutura mesoporosa, cujo pico pode ser observado 30 ppm no espectro.

V.2.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF).

Os espectros no IVTF das amostras de suporte Al-SBA-15 calcinadas, sintetizadas pelos procedimentos A, B e C, são mostrados na Figura 35.

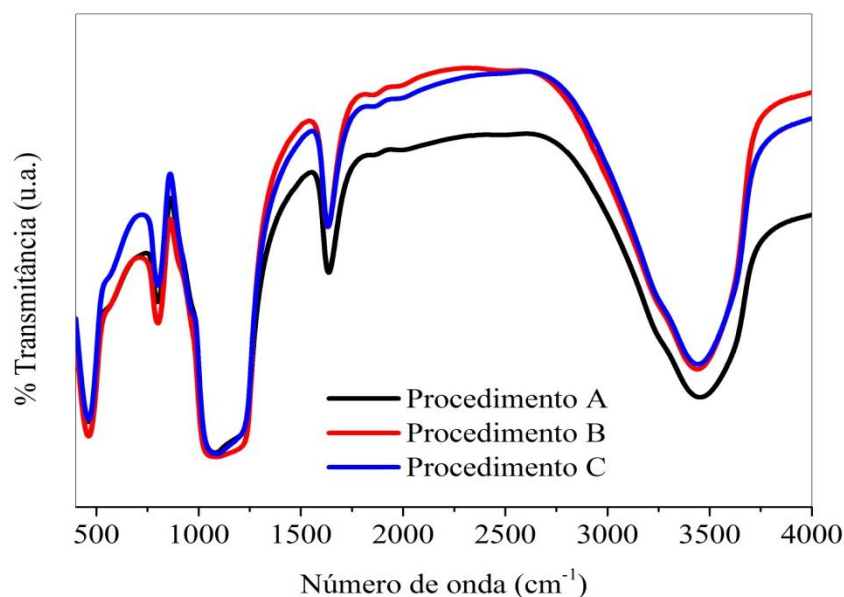


Figura 35 – Espectros no infravermelho (IVTF) das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A, B e C.

Cabe resaltar que as análises de IVTF foram realizadas para verificar a natureza da incorporação do Al na estrutura da peneira molecular SBA-15. Todas as amostras exibem uma banda larga entre $1050 - 1300 \text{ cm}^{-1}$, devido ao modo de estiramento com simetria Si-O-Si. A banda entre $800 - 950 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao modo de estiramento com simetria T-O. Todas estas bandas são devido às vibrações TO_4 (T = Si, Al), atribuídos às reflexões Al-O-Si, que é um indicativo da incorporação de Al na SBA-15. A banda larga existente entre $3200 - 3600 \text{ cm}^{-1}$ é atribuída ao grupo terminal Si-OH e pode ser relacionado aos sítios de Brønsted presentes nas amostras de Al-SBA-15 como grupamentos $\text{Si}_3\text{-O-Al-OH}$ (MOULI et al., 2012). Assim, esta banda pode indicar a

presença dos sítios ácidos de Brønsted na peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 sintetizada.

A técnica de espectroscopia no infravermelho com o uso de moléculas-sonda tem sido usada para identificar e quantificar sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Neste trabalho, a interação entre uma moléculas-sonda e a superfície da Al-SBA-15 foi utilizada de forma qualitativa, para comprovar a presença dos sítios ácidos de diferentes naturezas nos sólidos preparados. Os resultados obtidos são apresentado nas Figuras 36 e 37.

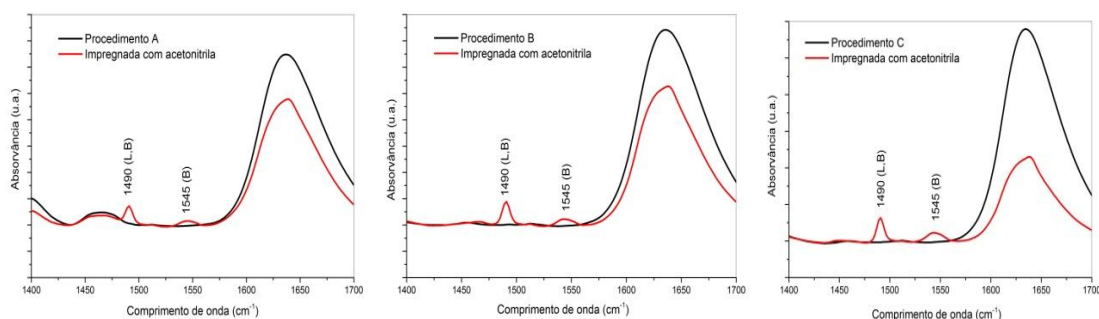


Figura 36 - Espectro no infravermelho das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A, B e C, na região de comprimento de onda de $1400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, de amostras adsorvidas com d_3 -acetoneitrila, para identificação dos sítios ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (L).

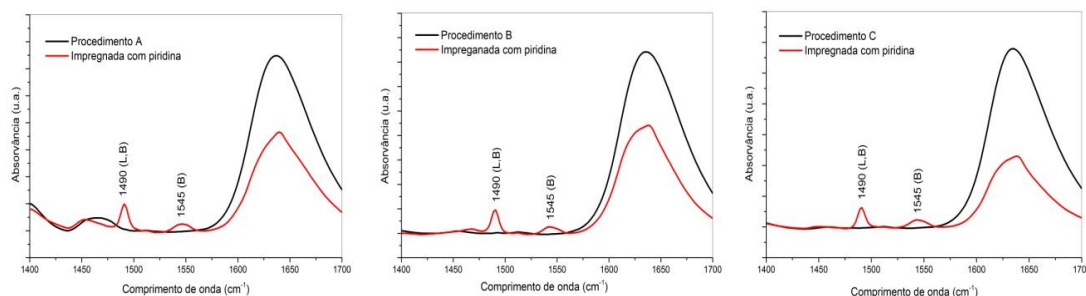


Figura 37 - Espectro no infravermelho das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A, B e C, na região de comprimento de onda de $1400 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, de amostras incorporadas com piridina, para identificação dos sítios ácidos de Brønsted (B) e de Lewis (L).

A piridina como uma base forte é capaz de interagir com os sítios ácidos de Brønsted e de Lewis. Moléculas menores com a d_3 -acetonitrila são capazes de atingir sítios pouco acessíveis para outras moléculas. O procedimento utilizado foi suficiente para identificar a presença dos sítios, porém, não pode ser utilizado para a quantificação dos sítios.

A banda observada em 1490 cm^{-1} é característica da presença de acidez de Brønsted e de Lewis na amostra. Deste modo, verifica-se pelos espectros apresentados nas Figuras 36 e 37 que, independente do procedimento utilizado, estão presentes ambos tipos de sítios ácidos. No entanto a presença dos sítios ácidos de Brønsted é mais evidente, pois está presente em todas as amostras analisadas. Por outro lado, a banda em 1450 cm^{-1} , característica de interação da molécula sonda com sítios ácidos de Lewis, não é evidente para a amostra obtida a partir do procedimento C e pouco visível para o procedimento B, mas é evidente para o procedimento A. A banda em 1595 cm^{-1} , caracteriza a presença dos sítios ácidos de Brønsted em todas as amostras.

Embora estas análises não possam ser utilizadas de forma quantitativa, mesmo assim, indica a presença de sítios ácidos nas amostras de Al-SBA-15, presentes nos canais mesoporosos, disponíveis para promover as reações de hidroisomerização desejadas.

V.2.8. Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-Visível (ERD)

A Figura 38 apresenta os espectros de UV-Vis para as amostras de peneira molecular mesoporosa Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A, B e C.

Os espectros UV-Visível evidenciam os processos de transferência de carga e do estado eletrônico das espécies presentes no material. Os espectros de materiais mesoporosos tratados termicamente normalmente apresentam bandas de absorção máximas de alta energia, e são usados para a detecção dos estados de coordenação dos íons dos metais de transição no sólido e das geometrias de coordenação. O UV-Visível se apresenta como uma técnica suficiente para identificar a espécie química alumínio mesmo estando ligada a sílica. Na varredura na faixa de 190 a 800 nm, pode-se observar picos de absorção máxima na região próxima a 211 nm (UV), atribuídas aos íons de

alumínio disposto com coordenação tetraédrica (LIZAMA e KLIMOVA, 2009; SRIVASTAVA et al., 2006), comprovando, assim, a presença destes sítios ácidos no sólido sintetizado por dos diferentes procedimentos de síntese utilizados.

Podemos verificar que a banda é mais pronunciada para o suporte sintetizado via procedimento C, indicando que este suporte possui a maior carga de alumínio na coordenação tetraédrica, o que poderia indicar uma maior quantidade de sítios ácidos fortes nesta amostra. No entanto, verifica-se no espectro para as amostras A e B, a presença de bandas largas em 230 nm e 250-390 nm, que são característicos de espécies de alumínio em coordenação octaédrica e, possivelmente, aglomerados, que também podem contribuir para a acidez das amostras. De fato, as análises de RNM de ^{27}Al , indicam que existe uma quantidade significativa de grupamentos Si(2Al), Si(3Al) e Si(4Al) que poderia estar de acordo com as análises de ERD.

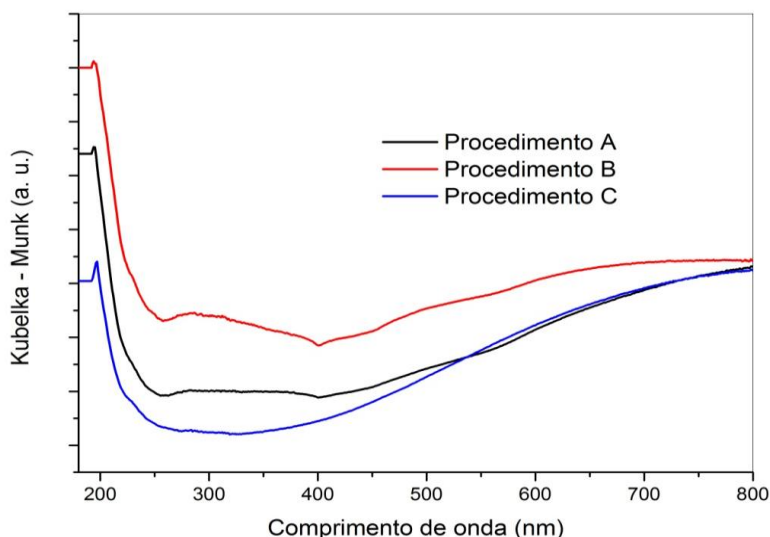


Figura 38 - Espectros de reflectância difusa no UV-Visível (ERD) na região do ultravioleta das amostras de suporte Al-SBA-15 sintetizadas via procedimento A (linha preta), B (linha vermelha) e C (linha azul).

Além disso, as análises de DTP/ NH_3 mostraram que a quantidade de sítios ácidos totais e, também, de médios e fracos são mais altos para as amostras obtidas pelos procedimentos A e B, em concordância com as intensidades das bandas observadas no ERD.

V.3. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Pt/Al-SBA-15.

V.3.1. Difractometria de Raios X (DRX)

Os difratogramas de Raios X das amostras de catalisador Pt/Al-SBA-15, cujos suportes foram obtidos a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A, B e C, calcinados são apresentados na Figura 39, para as amostras obtidas a partir do suporte sintetizado via procedimento A, B e C.

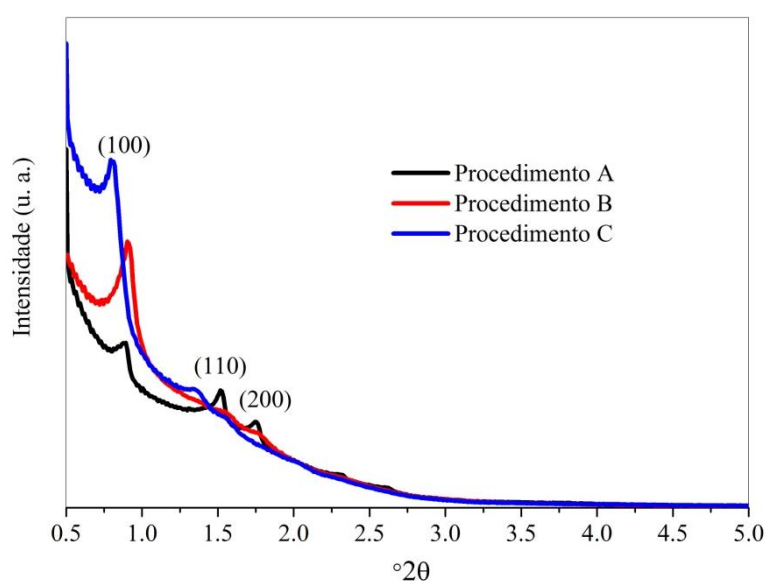


Figura 39 - Difratomogramas de Raios X dos catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizada a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A (linha preta), B (linha vermelha) e C (linha azul).

Os picos característicos do suporte mesoporoso Al-SBA-15 em 2θ de 0,5 – 1,0 foram mantidos em todas as amostras após a impregnação de metal, com uma suave alteração da intensidade do pico característico (100), confirmando a retenção da estrutura hexagonal do suporte (MOULI et al., 2012).

Também não existem alterações significativas na posição dos picos após a impregnação. Pode-se dizer, então, que o método de incorporação da platina utilizado não alterou a simetria da estrutura dos poros do catalisador (MENDOZA et al., 2011).

No entanto, uma diminuição na intensidade do pico de difração (100) é observada após a incorporação do metal na estrutura. Esta diminuição na intensidade do pico pode refletir uma ligeira diminuição na ordenação mesoporosa e está provavelmente associado à eliminação do grupo acetilacetona durante o tratamento térmico ocorrido (MENDOZA et al., 2011).

Como os materiais não são cristalinos a níveis atômicos nenhuma difração a alto ângulo é observada como é apresentado na Figura 40. Picos largos em torno de 20-30 ($^{\circ}2\theta$) é característico de sílica amorfa.

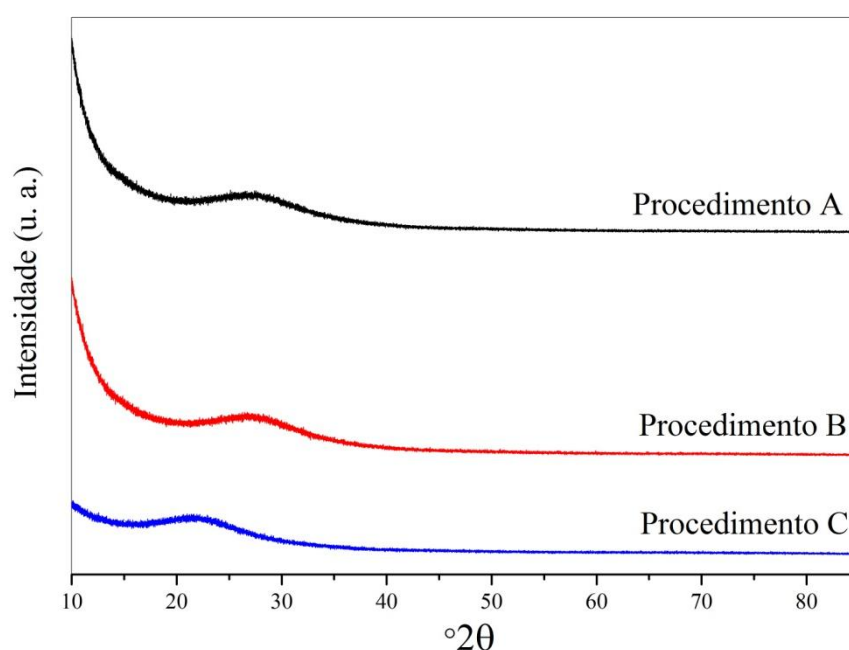


Figura 40 - Difratogramas de Raios X na região de alto ângulo dos catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A (linha preta), B (linha vermelha) e C (linha azul).

V.3.2. Medidas de Adsorção/Dessorção de N_2

Na Figura 41 são apresentadas as isotermas de fisissorção de N_2 das amostras do catalisador Pt/Al-SBA-15 após calcinação, que foram sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A, B e C.

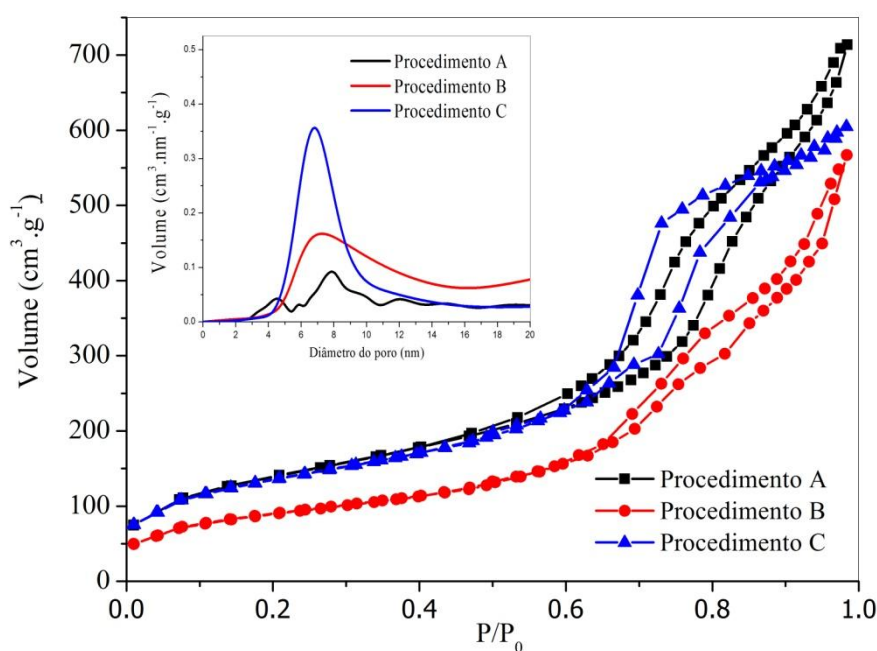


Figura 41 - Isotermas de fisissorção de N_2 e distribuição do tamanho dos poros (DTP) para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimento A (linha preta), B (linha vermelha) e C (linha azul).

A Tabela 14 apresenta os parâmetros texturais das amostras do catalisador Pt/Al-SBA-15 após calcinação que foram sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos de síntese A, B e C.

Tabela 14 - Propriedades texturais do catalisador Pt/Al-SBA-15 que foram sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A, B e C.

Procedimento	Área específica BET ($m^2 g^{-1}$) ^a	Volume de poros BJH ($cm^3 g^{-1}$) ^b	Tamanho de poro BJH (nm) ^c	d_{100} (nm) ^d	a_0 (nm) ^e	δ (nm) ^f
A	498	1,06	8,5	10,1	13,4	4,9
B	319	0,86	10,1	9,8	13,0	2,9
C	479	0,90	7,4	11,1	14,8	7,4

^aÁrea específica obtida pelo método BET; ^bVolume total de poros obtido pelo método BJH; ^cDiâmetro médio do poro obtido pelo método BJH, ^dDistância interplanar = d_{100} ; ^eParâmetro de célula unitária = a_0 ; ^fEspessura da parede do poro = δ .

Após a incorporação de platina ao suporte obtido pelo procedimento A, não foi observado nenhuma diminuição na área específica do catalisador em relação à área específica do suporte. O volume e o tamanho do poro também se mantiveram constantes em torno de $1,06 \text{ cm}^3 \text{ grama}^{-1}$ e $8,5 \text{ nm}$, respectivamente.

Para o procedimento B e C ocorreu uma diminuição na área específica após a impregnação do metal de 13,6% e 19,0%, respectivamente, assim como uma diminuição no volume e no tamanho do poro. Isto reflete o estreitamento dos poros devido a incorporação das mano-partículas do metal platina.

Assim, uma vez que não foram observadas alterações significativas nas propriedades texturais do catalisador obtido, pode-se dizer que houve uma dispersão alta da platina na superfície do catalisador, para todas as amostras preparadas pelos diferentes procedimentos (MENDOZA et al., 2011). Também, em todas as amostras de catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizados o diâmetro médio dos poros é suficientemente maior que o tamanho molecular do n-hexadecano, molécula modelo da reação.

V.3.3. Dessorção de Amônia a Temperatura Programada (DTP/NH₃)

Na Figura 42 são mostradas as curvas de dessorção de amônia para as amostras do catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A, B e C.

Houve a manutenção, para todos os procedimentos de síntese, das três regiões distintas que caracterizam os picos das curvas de dessorção de amônia e, assim, foi possível quantificar a força dos sítios ácidos presentes nas amostras, como sítios de acidez fraca, de acidez média e sítios fortes, de acordo com a faixa de temperatura da dessorção da amônia.

Geralmente, o que ocorre é que as amostras com menor razão Si/Al tendem a apresentar a maior acidez, devido à quantidade de alumínio incorporado ao suporte. Porém, um fator determinante na acidez é a coordenação adotada pelo alumínio quando incorporado, sendo sempre a coordenação tetraédrica a preferida por gerar sítios ácidos de Brønsted, mas também pode haver a contribuição de sítios ácidos de Lewis para a acidez das amostras, conforme discutido anteriormente.

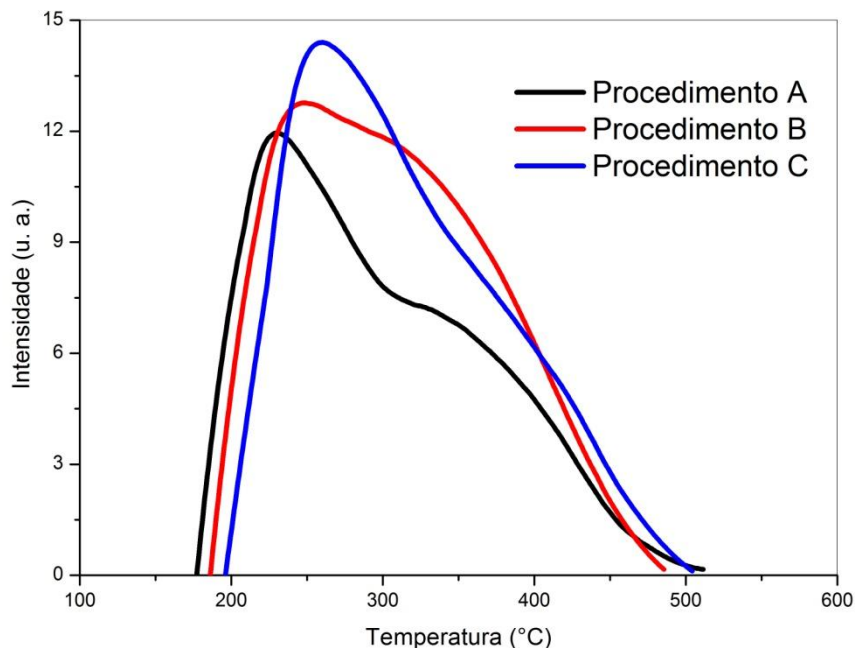


Figura 42 - Curvas de desorção da amônia para as amostras de Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A (linha preta), B (linha vermelha), C (linha azul).

Desta forma, as curvas de desorção da amônia DTP/NH₃ para as amostras de Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A, B e C foram separadas em três picos assimétricos e são apresentados nas Figuras 43, 44 e 45, de acordo com o procedimento utilizado em sítios ácidos fracos, sítios ácidos médios e sítios ácidos de acidez forte, em função da faixa de temperatura, como também a curva acumulada.

A análise das curvas das curvas de desorção de amônia indicaram a manutenção da presença de uma acidez com a predominância de sítios de baixa e moderada intensidade de força, mantendo as características dos suportes Al-SBA-15 sintetizados.

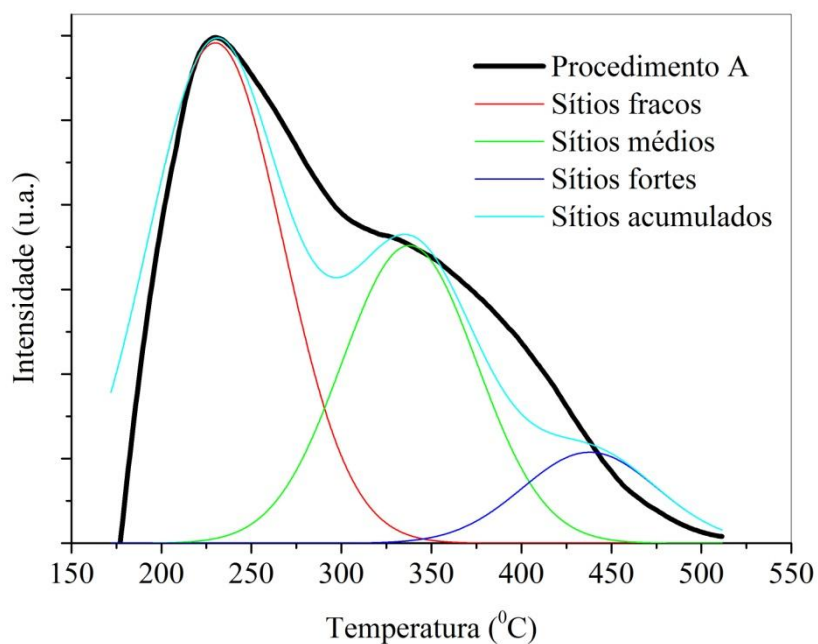


Figura 43 - Separação das curvas de desorção da amônia para a amostra de catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizadas a partir dos suportes obtidos pelo procedimento A.

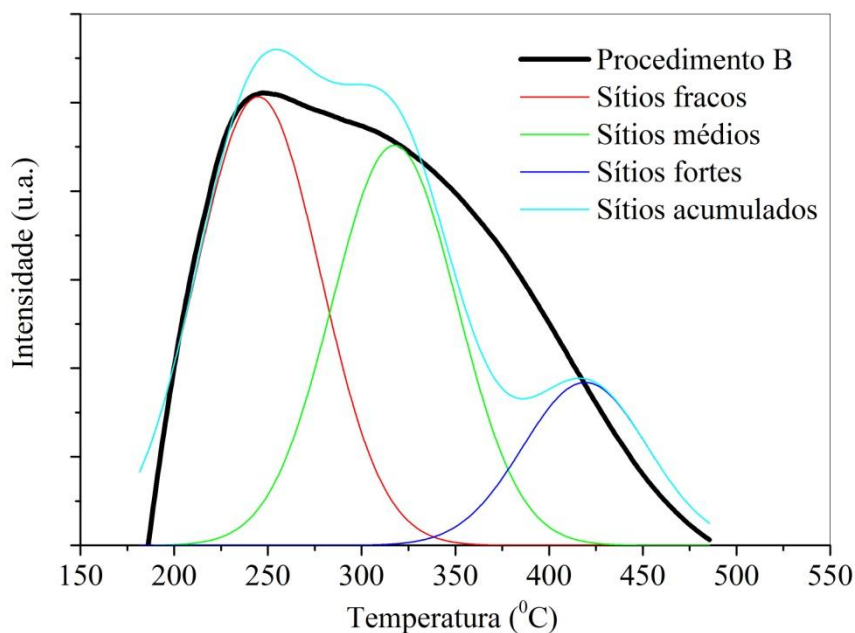


Figura 44 - Separação das curvas de desorção da amônia para a amostra de catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizadas a partir dos suportes obtidos pelo procedimento B.

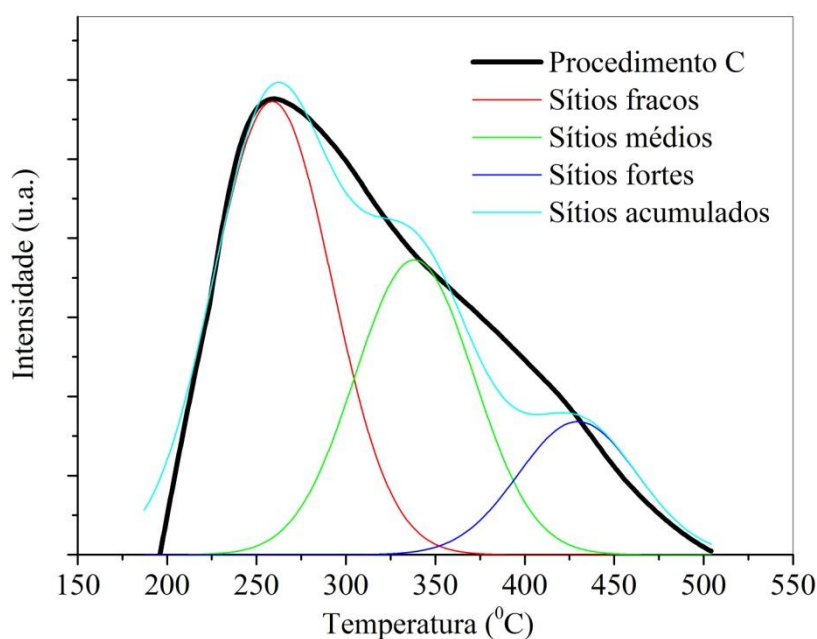


Figura 45 - Separação das curvas de desorção da amônia para a amostra de catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizadas a partir dos suportes obtidos pelo procedimento A.

Na Tabela 15 são apresentados as propriedades ácidas das amostras do catalisador Pt/Al-SBA-15 determinadas por desorção de amônia DTP/NH₃.

Tabela 15 - Propriedades ácidas das amostras de Pt/Al-SBA-15 determinada por desorção de amônia DTP/NH₃.

Catalisador	Quantidade de sítios ácidos ($\mu\text{mol NH}_3 \text{ g}^{-1}$)			Total Sítios
	Fracos (100-250 °C)	Médios (250-400 °C)	Fortes (> 400 °C)	
A	13	411	78	502
B	10	243	59	312
C	8	270	51	329

A partir dos valores de acidez apresentados na Tabela 15 pode-se verificar que, após a incorporação do metal platina no suporte Al-SBA-15, ocorreu uma redução na quantidade dos sítios ácidos disponíveis de 13%, 24% e 17% para as amostras obtidas

pelos procedimentos A, B e C, respectivamente. Essa diminuição ocorreu devido à sobreposição pelo metal dos sítios ácidos disponíveis, ou seja à presença do metal platina, que pode vir a interagir como os sítios ácidos do suporte.

Pode-se observar que a maior dessorção de amônia ocorreram em torno de 220 °C, com outro pico mais largo em torno de 395 °C, aproximadamente, que podem ser atribuídos aos sítios fracos e aos sítios de acidez moderada-forte do catalisador, conforme também observado por Jiquam e Meng (2011) e Seo et al. (2015).

V.3.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (IVTF).

A Figura 46 apresenta os espectros no infravermelho (IVTF) das amostras do catalisador Pt/Al-SBA-15 calcinados.

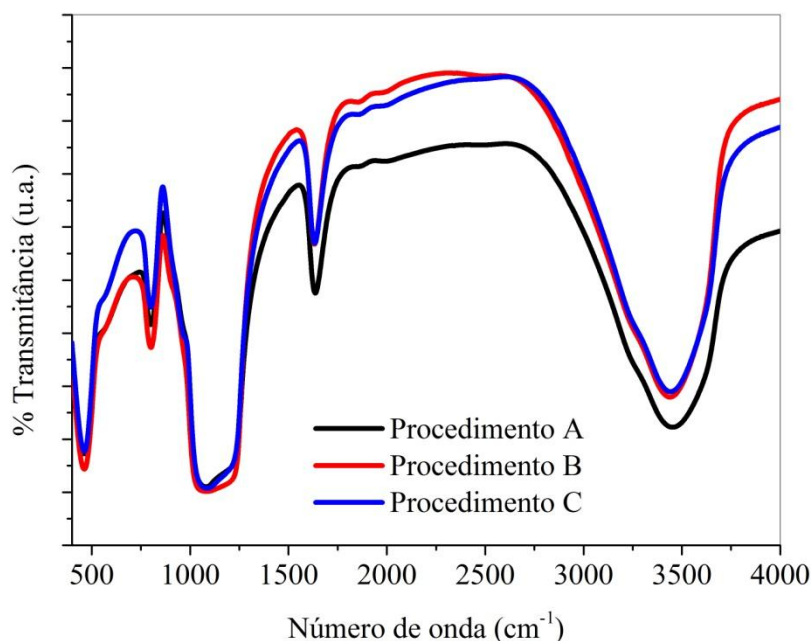


Figura 46 - Espectro no infravermelho dos catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras de suporte obtidas pelos procedimentos A (linha preta), B (linha vermelha) e C (linha azul).

Os espectros apresentados para todas as amostras de catalisadores são semelhantes aos apresentados por Mouli et al. (2012), para Pt/Al-SBA-15 com porcentagens de incorporação de platina variando entre 0,5 e 1,75% em massa.

É interessante observar que a partir das amostras de Pt/Al-SBA-15, que a intensidade da banda 1640 cm^{-1} diminui com o aumento do teor de Al, e, conseqüentemente, diminuição da razão Si/Al. Isto sugere que o número de sítios ácidos de Lewis aumenta e a de sítios ácidos de Brønsted diminui (CHEN et al., 2014). Isto também indica que o catalisador B apresenta a maior quantidade de sítios de Lewis, seguido pelo catalisador C e depois o A.

Não foi observada nenhuma diferença significativa entre os espectros no infravermelho depois da incorporação do metal ao suporte. Pode-se dizer que não houve alteração da quantidade total dos sítios ácidos após a incorporação do metal em todos os procedimentos. Dada a importância da acidez nas reações de HIDW catalíticas, fica confirmado a manutenção da incorporação de alumínio na estrutura do catalisador e sua correspondente superfície ácida (MOULI et al., 2012), pode-se dizer que as amostras possuem características ácidas apropriadas para uso como catalisador.

V.3.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Nas Figuras 47, 48 e 49 são apresentadas as micrografias das amostras do catalisador Pt/Al-SBA-15, após calcinação, que foram obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens obtidas são semelhantes às apresentadas por Seo et al. (2015) e por Mouli et al. (2012) para a Pt/Al-SBA-15, tanto em relação à estrutura mesoporosa hexagonal quanto à presença das partículas de platina suportadas.

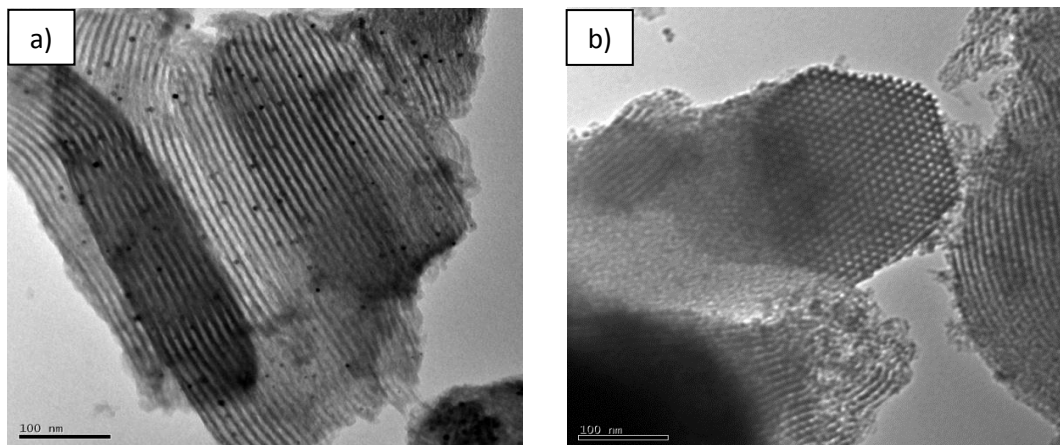


Figura 47 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Pt/Al-SBA-15 sintetizada a partir das amostras de suporte obtidas pelo procedimento A, a) e b) em escala de 100 nm.

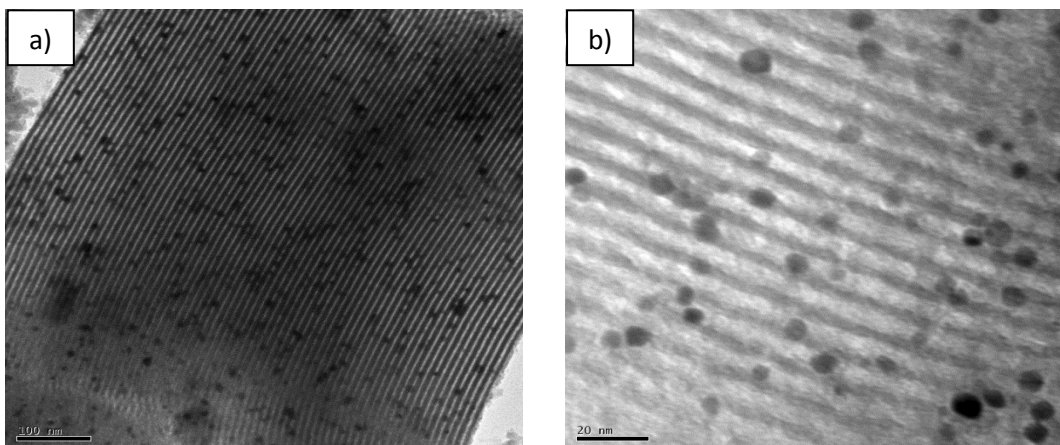


Figura 48 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Pt/Al-SBA-15 sintetizada a partir das amostras de suporte obtidas pelo procedimento B, a) escala de 100 nm, b) escala 20 nm.

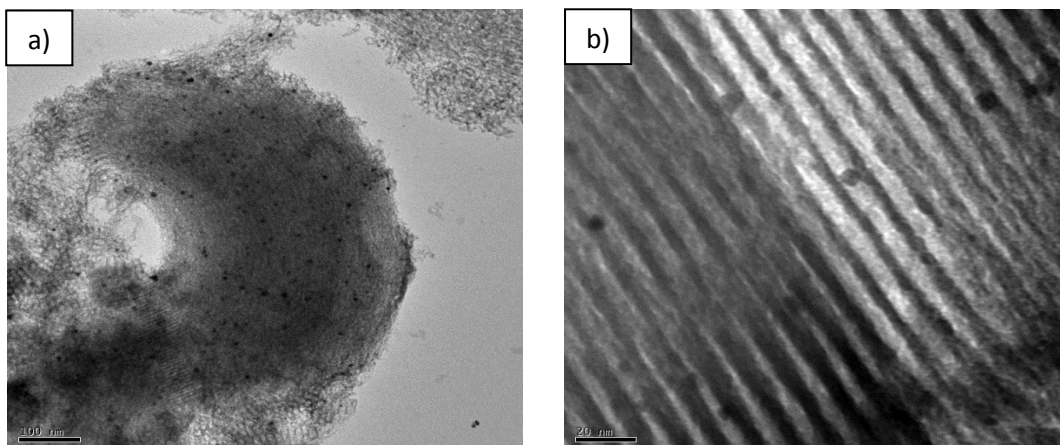


Figura 49 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Pt/Al-SBA-15 sintetizada a partir das amostras de suporte obtidas pelo procedimento C, a) escala de 100 nm, b) escala 20 nm.

Nas micrografias apresentadas pode-se observar a manutenção a longo alcance da estrutura mesoporosa hexagonal e que a incorporação do metal platina não alterou a ordem a longo alcance. A distância entre os centros de dois poros consecutivos estimados a partir das imagens de TEM é 9,0 nm, o que está de acordo com a difratometria de Raios X, já apresentados anteriormente (em torno de 9,1 nm) (HABIB et al.,2006), e com as análises texturais obtidas por fisisorção de N₂, discutidas anteriormente.

As imagens também confirmam que as estruturas dos poros não sofreu alteração após a impregnação e que partículas de platina do tamanho de nanômetros condensaram nas superfícies e no interior dos poros do catalisador, mantendo a disposição dos poros em redes hexagonais 2D do grupo espacial p6mm.

Nas Figuras 50, 51 e 52 são apresentados os resultados obtidos para o diâmetro médio das partículas de platina suportadas.

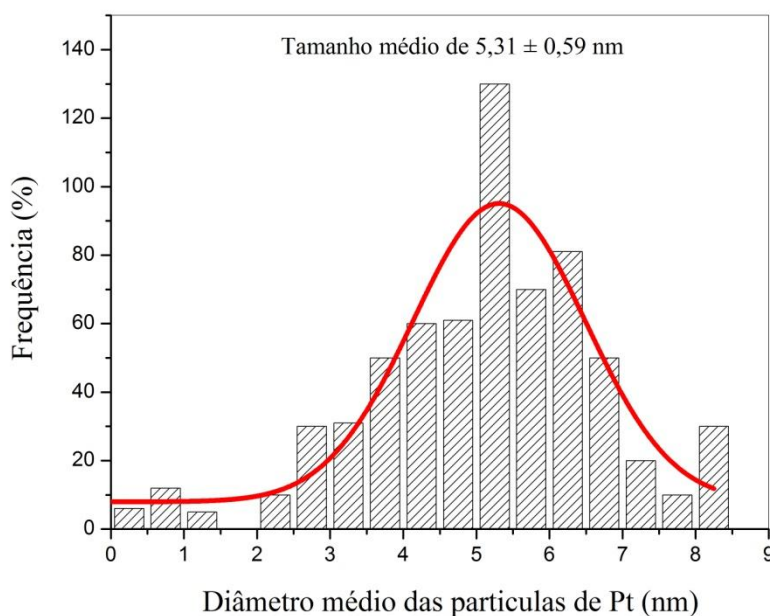


Figura 50 - Distribuição do tamanho médio das partículas de platina, suportadas em Al-SBA-15, sintetizados a partir das amostras obtidas pelo procedimento A.

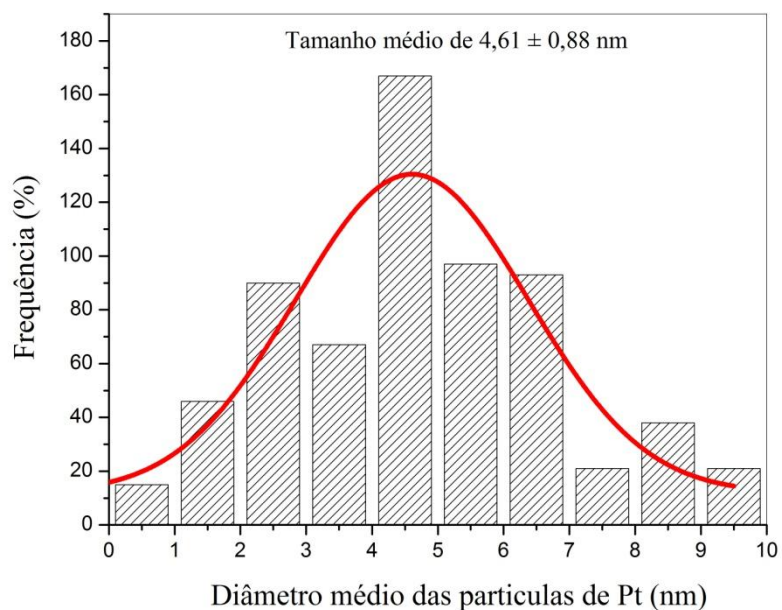


Figura 51 - Distribuição do tamanho médio das partículas de platina, suportadas em Al-SBA-15, sintetizados a partir das amostras obtidas pelo procedimento B.

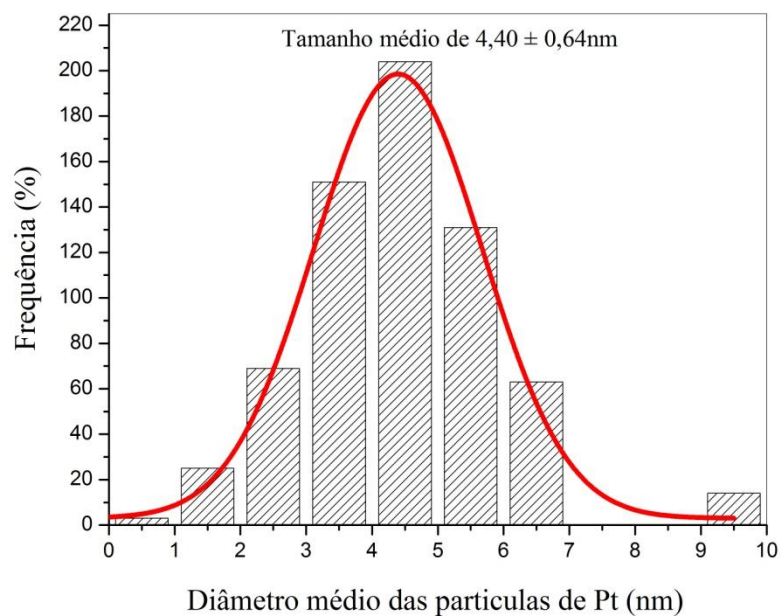


Figura 52 - Distribuição do tamanho médio das partículas de platina, suportadas em Al-SBA-15, sintetizados a partir das amostras obtidas pelo procedimento C.

Apesar dos desvios padrões obtidos serem relativamente elevados, para a distribuição do tamanho da partícula de platina suportada é possível observar em todos os procedimentos à presença de partículas pequenas, que não causam o entupimento dos poros do suporte. A incorporação da platina foi realizada com sucesso nos três procedimentos e catalisadores com sítios metálicos foram obtidos. Os valores obtidos foram muito próximos para as três amostras, assim, como houve uma distribuição homogênea das partículas de metal em todas as amostras.

A variação nos parâmetros de síntese dos procedimentos A, B e C, mostram que existe uma diferença de tamanho das partículas de metal obtidas.

Conforme aumenta a área específica das amostras a dispersão metálica do metal platina tende a ser menor, o que foi observado nas amostras sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A, B e C. Estes resultados estão de acordo com o trabalho de Seo et al. (2015).

V.3.6. Redução a Temperatura Programada (RTP/H₂)

A análise de redução a temperatura programada (RTP/H₂) fornece informações úteis sobre a redutibilidade das diferentes espécies do metal platina existentes no catalisador e assim, pode-se deduzir a força da interação do metal com o suporte, através da sua temperatura de redução (MENDOZA et al.,2011).

As Figuras 53, 54 e 55 apresentam a separação do perfil de redução a temperatura programada (RTP/H₂) para as amostras de catalisador Pt/Al-SBA-15, sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A, B e C, respectivamente.

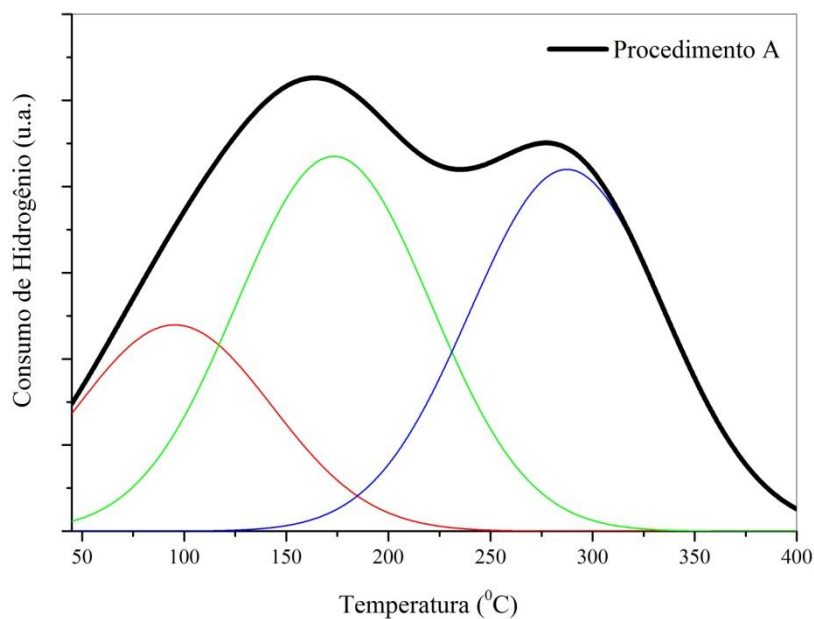


Figura 53 - Separação do perfil de redução a temperatura programada (RTP/H₂), para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras de suporte obtidas pelo procedimento A.

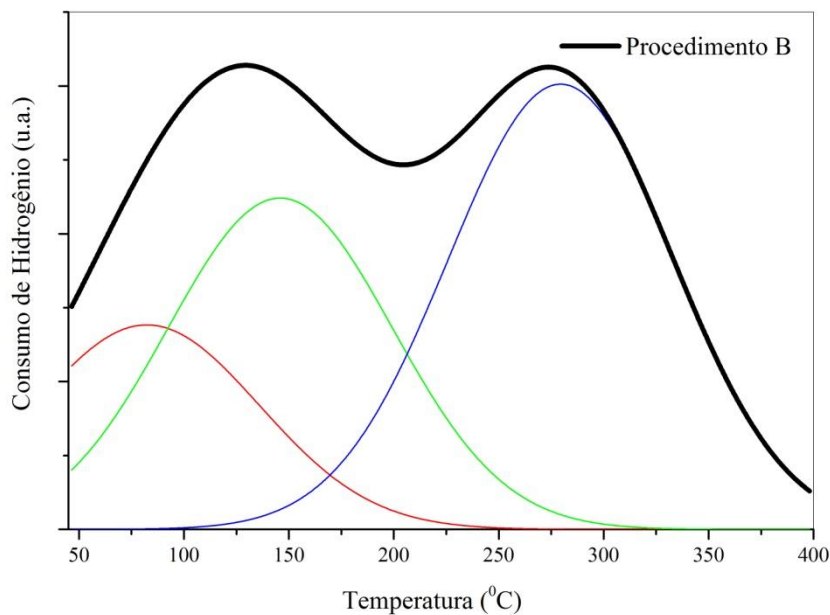


Figura 54 - Separação do perfil de redução a temperatura programada (RTP/H₂), para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras de suporte obtidas pelo procedimento B.

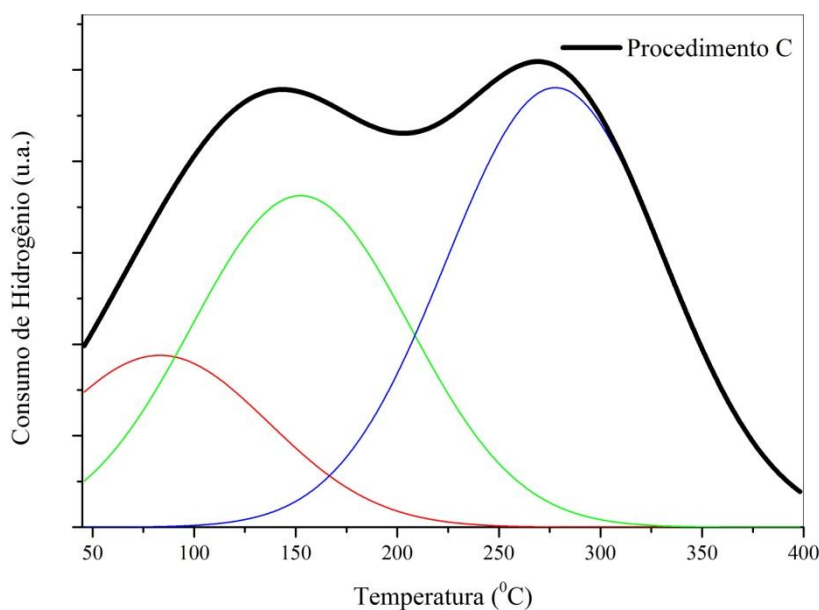


Figura 55 - Separação do perfil de redução a temperatura programada (RTP/H₂), para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras de suporte obtidas pelo procedimento C.

Pode-se observar nas Figuras 53, 54 e 55, que todos os catalisadores apresentam três estágios de redução, com forma semelhante. O primeiro estágio se configura antes dos 100 °C, o segundo estágio de redução se configura antes dos 170 °C e o terceiro ocorre entre 300 – 335 °C. Os dois primeiros picos são atribuídos à redução da espécie Pt⁺² enquanto o terceiro pico é atribuído à redução da espécie Pt⁺⁴. Segundo Mensoza et al. (2011), as espécies de platina (PtO_x) depositadas sobre a superfície do catalisador se reduzem em temperatura em torno de 25 °C. A platina no interior dos poros se reduz a temperatura em torno de 80 °C, enquanto as espécies de Pt⁺² se reduzem em temperaturas superiores a 150 °C.

Desta forma, pode-se verificar que os perfis de redução a temperatura programada (RTP/H₂) são iniciados a temperatura ambiente (25 °C). Assim, o primeiro processo de redução pode ser atribuído tanto a nanopartículas de PtO depositadas nos canais internos como externos da estrutura mesoporosa da peneira Al-SBA-15. O segundo pico pode ser relacionado com as espécies de Pt⁺² fortemente ligadas à estrutura mesoporosa, enquanto que o terceiro pico corresponde à redução de

espécies Pt^{+4} . Picos de redução a partir da temperatura de 400 °C são atribuídos aos aglomerados de metal presentes na amostra.

Na Tabela 16, são apresentados os resultados das análises de redução a temperatura programada (RTP/ H_2) das amostras de catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A, B e C após calcinação.

Tabela 16 - Consumo de hidrogênio e porcentagem de redução de platina das amostras dos catalisadores A, B e C.

Amostra	Consumo de H_2			Total	% Redução
	Pt^{+2}	Pt^{+2} superficial	Pt^{+4}		
A	0,98	2,02	0,34	3,34	66
B	0,38	1,32	0,36	2,06	41
C	1,24	0,27	0,68	2,19	43

Assim, como o teor incorporado de Pt era o mesmo para todas as amostras, o consumo de hidrogênio apresentado nas análises de redução a temperatura programada (RTP/ H_2) das amostras de catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A, B e C após calcinação, também foram muito semelhantes, e permitiram um grau de redução de 66% para o catalisador A, 41% para a amostra B e 43% para a amostra C. Pode-se dizer que a decomposição sob nitrogênio, de fato levou ao metal reduzido, algo semelhante foi observado em outras pesquisas como Mendoza et al. (2012) e Renouprez et al. (1997).

V.3.7. Quimissorção de H_2

Na Tabela 17 são apresentados os resultados das análises de Quimissorção de H_2 das amostras de catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A, B e C após calcinação.

Tabela 17 - Quimissorção de H₂ para as amostras de catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A, B e C.

Pt/Al-SBA-15	Dispersão Metálica (%)	Área metálica (m ² de Pt g ⁻¹ de catalisador)	Área metálica (m ² Pt g ⁻¹ de Pt)	Tamanho de partícula (nm)
A	72	0,89	177	1,6
B	40	0,49	98	2,9
C	92	1,13	225	1,3

Os valores encontrados de dispersão metálica estão de acordo como os valores relatados por Mouli *et al.* (2012) que fora de 22% para o mesmo tipo de sólido, com 0,5% de Pt incorporada, 82 m² g⁻¹ de Pt de área metálica, e 2,1 nm para o tamanho da partícula.

Um aumento de 0,5% na platina incorporada (0,361 m² de Pt/g de catalisador) para 1,0% (0,373 m² de Pt/g de catalisador) resultou em um aumento relativamente pequeno da área exposta de platina no catalisador, acarretando uma diminuição grande na dispersão da platina (75,2 para 39,4 m² Pt/g de Pt). Isto mostra que uma incorporação de platina ao catalisador maior do que 0,5% não se justifica, quando o objetivo é o aumento da área exposta de Pt (SEO *et al.*, 2015).

Os valores para o tamanho das partículas obtidos por TEM são maiores que os valores obtidos por quimissorção de H₂. Isto pode ser explicado pela forte interação do metal com o suporte mesoporoso Al-SBA-15 obtido para todos os procedimentos de síntese. Quando a interação entre o suporte e o metal é forte, a análise de quimissorção subestima o tamanho da partícula de metal, por outro lado, quando a interação metal/suporte é fraca a análise superestima o tamanho da partícula (TORRENTE-MURCIANO, 2016).

V.3.8. Perda ao Rubro (LOI)

A perda ao rubro das amostras de catalisadores sintetizados por diferentes procedimentos foi determinada, para que fosse possível pesar com exatidão as massas

secas dos catalisadores que seriam utilizados posteriormente nas reações. Desta forma, os valores de perda ao rubro (LOI), são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18 - Perda ao rubro das amostras de partida para os catalisadores sintetizados.

Pt/Al-SBA-15	Perda ao Rubro (% m/m)
A	11,3
B	10,0
C	10,9

Todos os valores de perda ao rubro são muito próximos para todas as amostras, e de igual importância para a reação catalítica. Estes resultados foram utilizados para determinar a massa exata de catalisador que foi usado em cada uma das reações catalíticas.

V.4. CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR Pt/Al-SBA-15 APÓS A ATIVAÇÃO.

V.4.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Após a etapa de calcinação, redução e passivação do catalisador na unidade multipropósito foi realizada a caracterização deste por microscopia eletrônica de transmissão, com o objetivo de visualizar o comportamento, tamanho e posição da dispersão metálica sobre o suporte mesoporoso.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) das amostras de catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir das amostras obtidas pelos procedimentos A, B e C, após ativação são apresentados nas Figuras 56, 57 e 58.

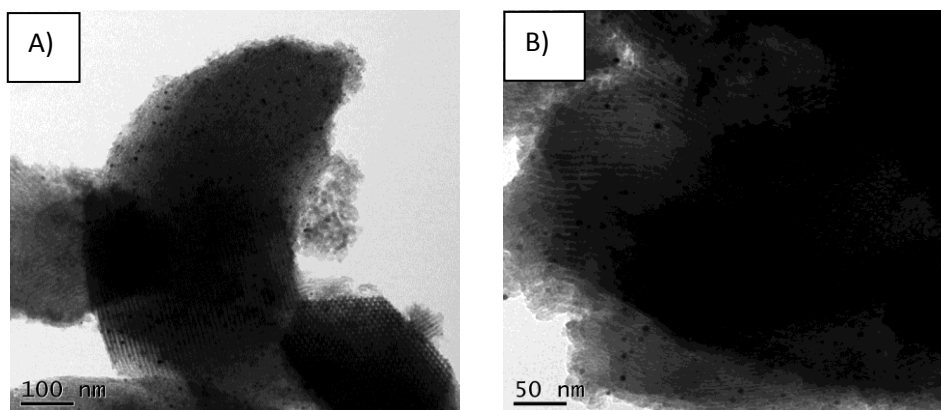


Figura 56 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Pt/Al-SBA-15 sintetizada a partir de suporte obtido pelo procedimento A após o processo de ativação em unidade multipropósito: A) escala de 100 nm; B) escala 50 nm.

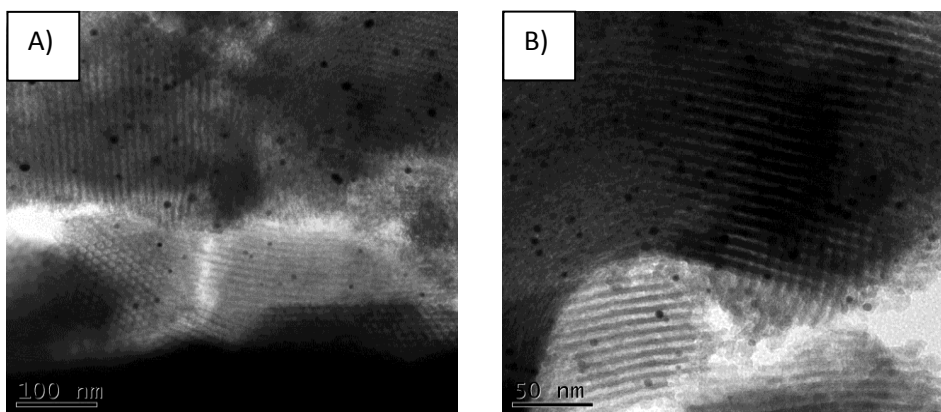


Figura 57 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Pt/Al-SBA-15 sintetizada a partir de suporte obtido pelo procedimento B após o processo de ativação em unidade multipropósito: A) escala de 100 nm; B) escala 50 nm.

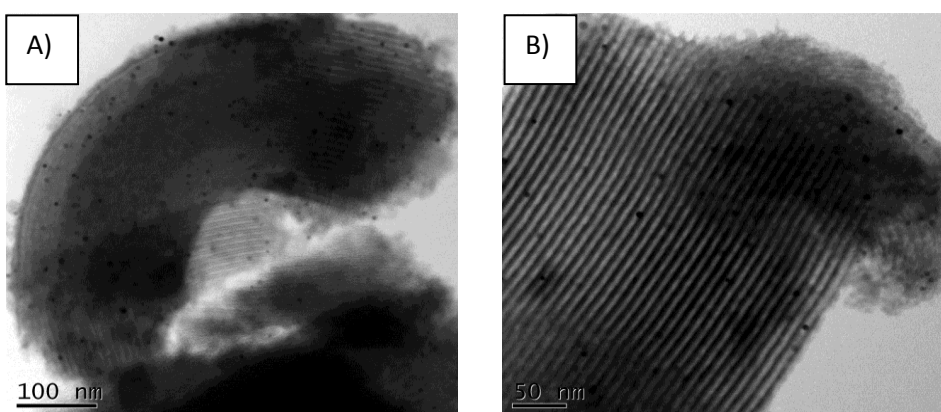


Figura 58 - Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) da amostra de Pt/Al-SBA-15 sintetizada a partir de suporte obtido pelo procedimento C após o processo de ativação em unidade multipropósito: A) escala de 100 nm; B) escala 50 nm.

Pode-se observar nas micrografias apresentadas e também nos resultados quanto a distribuição do tamanho das partículas de Pt do catalisador que o procedimento de calcinação, redução e passivação em unidade multipropósito antes da sua utilização não causou a aglomeração do metal platina, assim como houve a manutenção da estrutura mesoporosa hexagonal das amostras.

Também pode-se afirmar que uma maior área específica do catalisador ($C > A > B$) proporciona uma melhor dispersão metálica ($C = 92\%$, $A = 72\%$, $B = 40\%$) (menores aglomerados de platina), conforme visto nos resultados.

Desta forma, pode-se sugerir que este procedimento é eficiente no processo de ativação do catalisador em estudo.

Após a obtenção das imagens foram realizadas as medições nos tamanhos das partículas de platina na superfície externa e no interior dos cristais de catalisador Pt/Al-SBA-15, as quais são apresentados nas Figuras 59, 60 e 61.

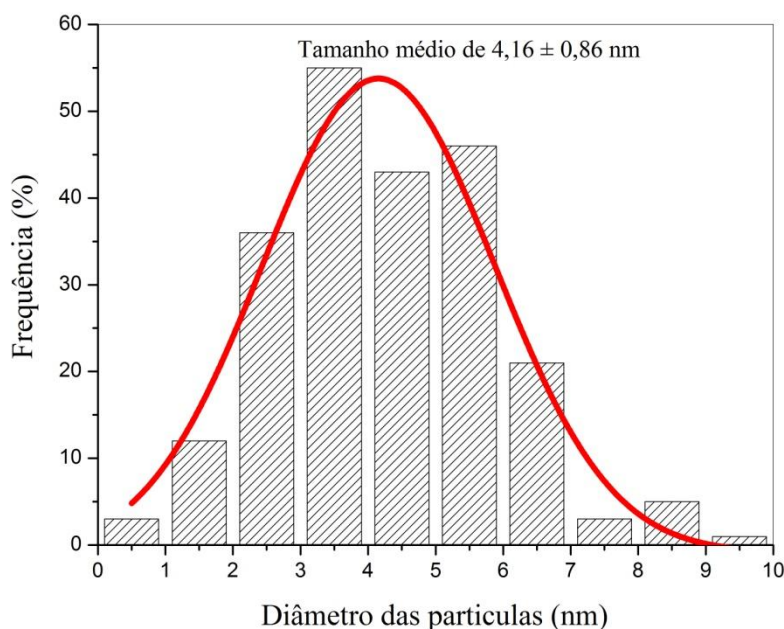


Figura 59 - Distribuição do tamanho médio das partículas de platina do catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir do suporte obtido pelo procedimento A, após o processo de ativação em unidade multipropósito.

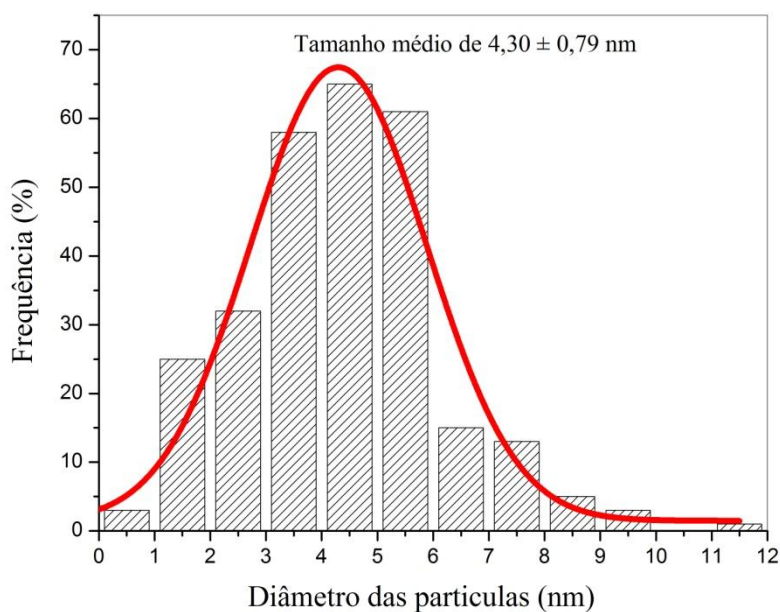


Figura 60 - Distribuição do tamanho médio das partículas de platina do catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir do suporte obtido pelo procedimento B, após o processo de ativação em unidade multipropósito.

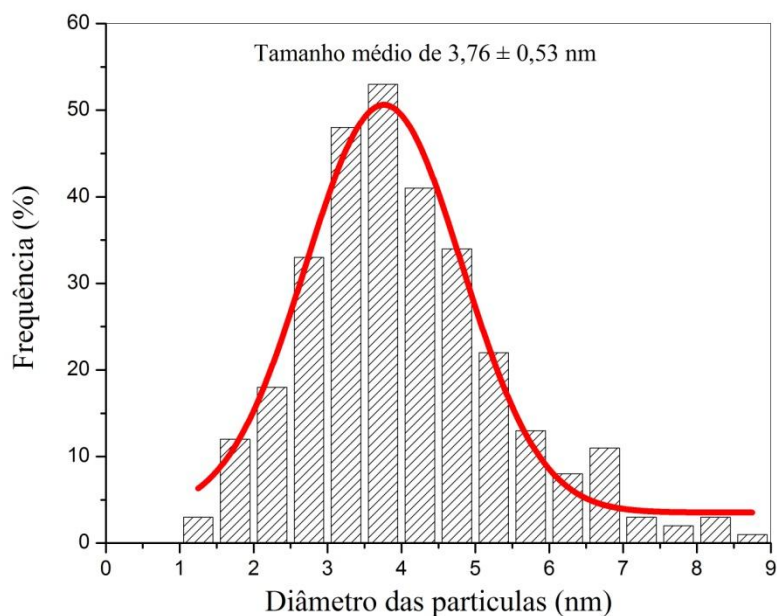


Figura 61 - Distribuição do tamanho médio das partículas de platina do catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir do suporte obtido pelo procedimento C, após o processo de ativação em unidade multipropósito.

As partículas de metal platina contadas no suporte do catalisador após o processo de ativação na unidade multipropósito tiveram uma pequena diminuição de tamanho quando comparada as partículas do catalisador antes da ativação. Esta diminuição foi de 22% para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir das amostras de suporte obtidas pelos procedimentos A, de 6,7% para o B, e de 14,5% para o C.

Esta diminuição não provoca nenhuma mudança nas características catalíticas do catalisador no que diz respeito à posição e distribuição do tamanho.

Com estes resultados é possível afirmar que não ocorreu o processo de sinterização das partículas de platina suportadas na superfície do suporte mesoporoso pelo processo que envolveu a ativação em batelada do catalisador por calcinação, redução e passivação na unidade multipropósito. Caso ocorresse o processo de sinterização das partículas de platina durante a ativação poderia haver tanto a redução da atividade catalítica por entupimento dos poros do catalisador pela platina sinterizada como pela perda destes sítios metálicos.

V.5. ATIVIDADE CATALÍTICA DO CATALISADOR Pt/Al-SBA-15

V.5.1. Produtos da Reação de Hidroisomerização do n-Hexadecano

As Figuras 62, 63 e 64 apresentam os cromatogramas típicos dos produtos líquidos obtidos na reação de hidroisomerização de n-hexadecano sobre o catalisador Pt/Al-SBA-15.

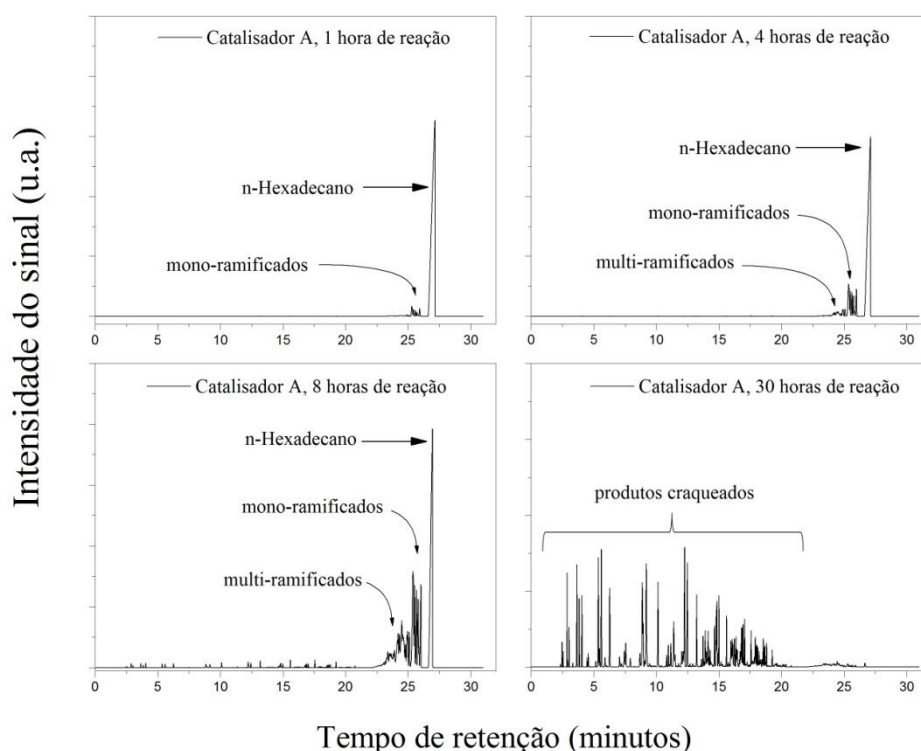


Figura 62 - Cromatograma típico do produto líquido da reação de hidroisomerização da molécula modelo de n-hexadecano sobre o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento A, para 1, 4, 8 e 30 horas de reação, a 55 bar e 280 °C.

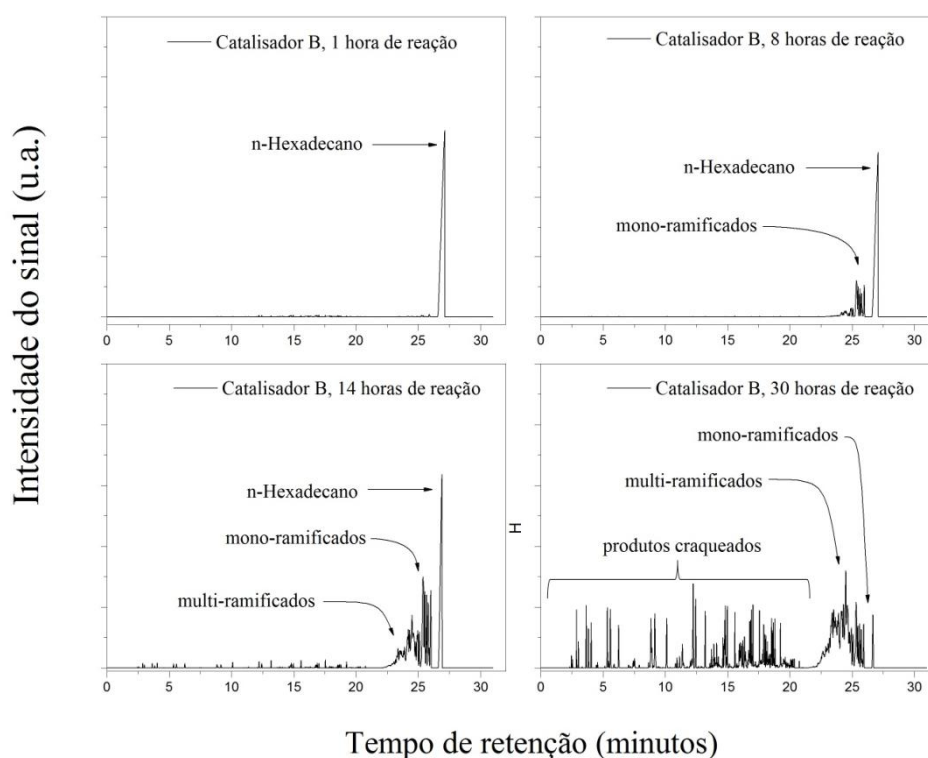


Figura 63 - Cromatograma típico do produto líquido da reação de hidroisomerização da molécula modelo de n-hexadecano sobre o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento B, para 1, 8, 14 e 30 horas de reação, a 55 bar e 280 °C.

Pode-se observar a partir dos cromatogramas apresentados nas Figuras 62, 63 e 64 que há uma necessidade de estruturação da análise dos produtos de reação de hidroisomerização, pois estes variam de forma significativa com o tempo. Desta forma, foi proposto dividir os produtos de reação em três grandes grupos, quais sejam: mono-ramificados; multi-ramificados; e produtos de craqueamento.

Nas imagens, da direita para a esquerda, os produtos mono-ramificados iso-C₁₆ eluem da coluna como um grupo separado, após a presença do reagente n-hexadecano não reagido. Na sequência aparecem os isômeros multi-ramificados iso-C₁₆ e, por último, os produtos de craqueamento da reação. Este comportamento foi observado nos três catalisadores testados. Estes cromatogramas estão de acordo com os cromatogramas publicados por Girgis e Tsao (1996) e Bauer et al. (2014).

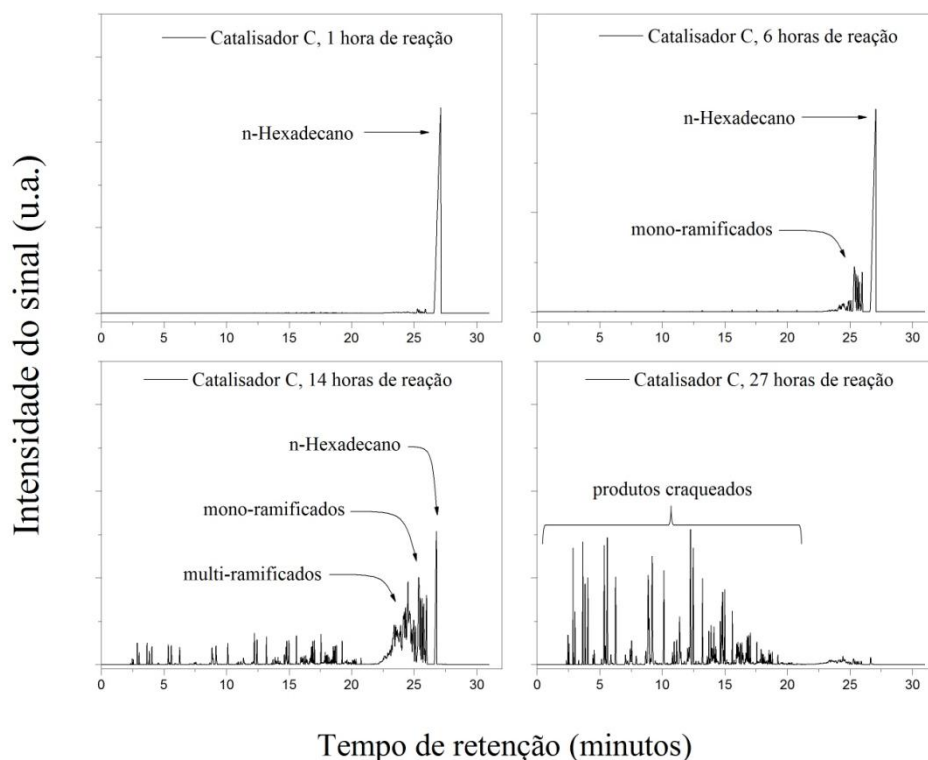


Figura 64 - Cromatograma típico do produto líquido da reação de hidroisomerização da molécula modelo de n-hexadecano sobre o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento C, para 1, 6, 14 e 27 horas de reação, a 55 bar e 280 °C.

Além disso, pode-se observar nos cromatogramas diferentes proporções do reagente n-hexadecano, assim como diferentes proporções em relação à fração de produtos mono-ramificados iso-C₁₆ obtidos, multi-ramificados iso-C₁₆ e produtos de craqueamento, que são função das características dos catalisadores utilizados, no decorrer do período de reação de hidroisomerização que foi de 30 horas. Desta forma, pode-se concluir que devido às características de uma reação em batelada, o reagente permanece dentro do reator por um período suficientemente longo para que ocorram as reações primárias e, na sequência, as reações secundárias, que levam à formação de produtos de craqueamento e, portanto, mais leves e com menor valor agregado (ZECEVIC et al., 2015; CALEMMA et al., 2004; GIRGIS e TSAO, 1996). Este resultado também está de acordo com o mecanismo de reação proposto por Park e Ihm

(2000) e Nie et al. (2001), no qual os mono-ramificados seriam os produtos primários de reação e os outros produtos seriam obtidos a partir da reação de isomerização e/ou craqueamento consecutivas, que será discutido com mais detalhes na sequência.

V.5.2. Avaliação da Conversão de n-Hexadecano

A Figura 65 apresenta a conversão global da molécula modelo de n-hexadecano em função do tempo da reação, em horas, obtida para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 para as reações realizadas em pressão e temperatura controlada de 55 bar e 280, 290 e 300 °C, respectivamente.

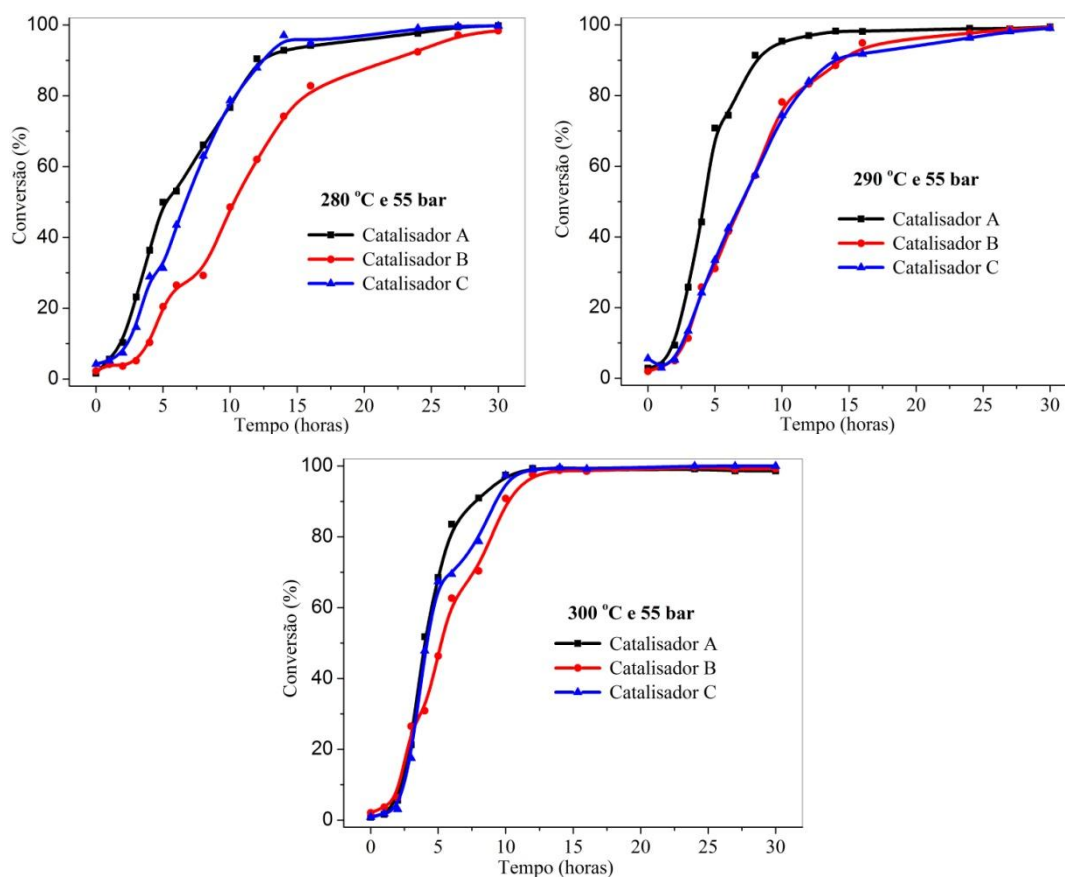


Figura 65 - Conversão global da molécula modelo de n-hexadecano em função do tempo de reação para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelos procedimento A, B e C, nas temperaturas de 280, 290 e 300 °C e pressão de 55 bar.

Pode-se observar que a conversão de n-hexadecano para todas as amostras de catalisador aumentou com o tempo de reação, atingindo a conversão máxima de 100% do reagente, no tempo de 30 horas de reação. Embora a conversão máxima seja obtida em 30 horas de reação, pode-se verificar que há uma influência da temperatura de reação, sobre a cinética, uma vez que o aumento na temperatura leva a um aumento na velocidade de reação, fazendo com que a conversão máxima seja alcançada no tempo de reação menor. Além disso, pode-se observar que os três catalisadores avaliados apresentaram o mesmo comportamento frente à reação, embora haja uma pequena diferença nos valores de conversão ao longo do tempo.

A Figura 66 apresenta a conversão em função da temperatura da reação.

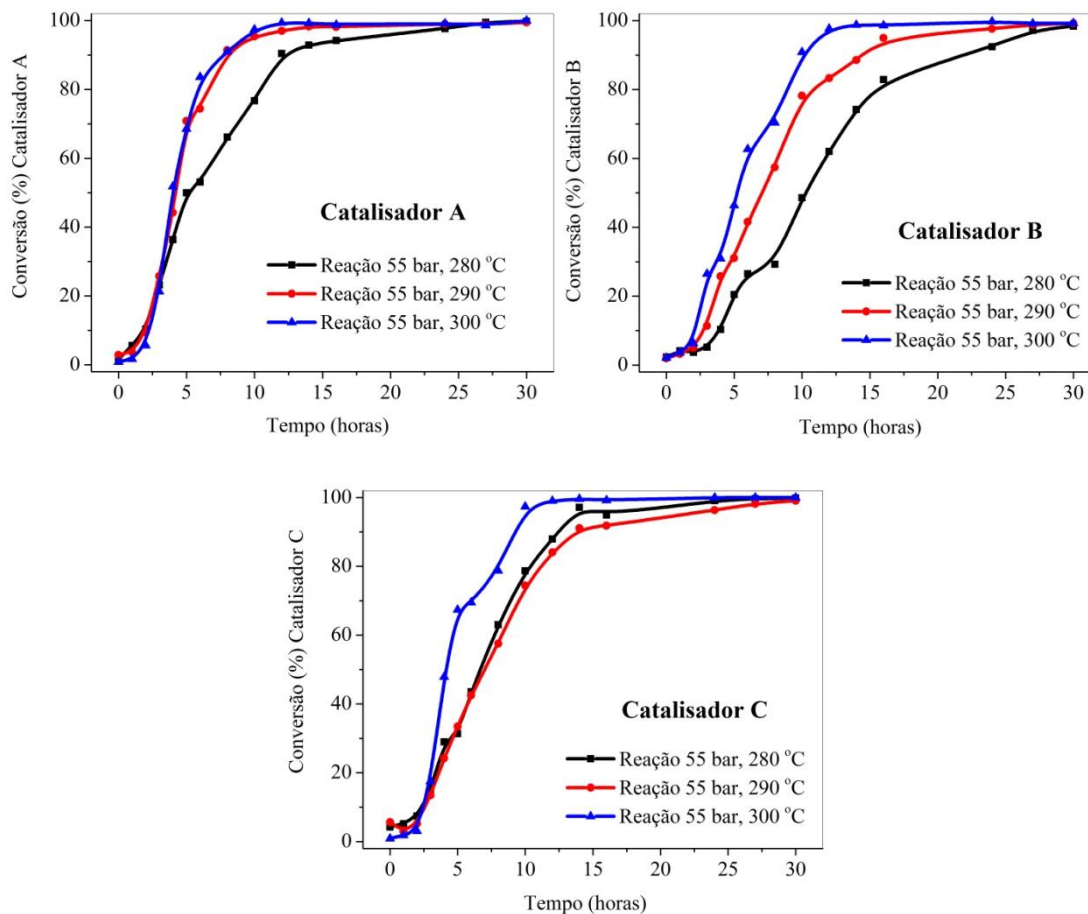


Figura 66 – Comparação da conversão global da molécula modelo de n-hexadecano em função do tempo e da temperatura de reação para os catalisadores Pt/Al-SBA-15.

De fato, conforme pode ser observado na Figura 66, a influência da temperatura sobre a conversão é mais clara para a amostra Pt/Al-SBA-15 obtida a partir do suporte sintetizado pelo procedimento B. Para os demais catalisadores, a diferença se torna evidente quando se compara a curva cinética para tempos de reação superiores a 2,5 horas e a temperatura é elevada de 280 °C e 290 °C para 300 °C.

Deste modo, a Tabela 19 apresenta os valores de conversão obtidos para o catalisador Pt/Al-SBA-15, para o tempo de 8 horas de reação.

Tabela 19 – Conversão obtida em 8 horas de reação, para diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Conversão (%)		
	A	B	C
280	66,1	29,3	63,0
290	91,4	57,4	57,5
300	91	70,4	78,8

Considerando o trabalho de Ferreira et al. (2009), que obtiveram uma conversão de n-hexadecano de 40-45%, em 8 horas de reação, na temperatura de 290 °C e 35 bar, empregando o catalisador Pt/Al-SBA-15, os dados apresentados na Tabela 19, apontam conversões mais altas, mesmo para uma temperatura inferior (com exceção da amostra B). Como Ferreira et al. (2009) utilizaram uma razão massa de catalisador/massa de n-C₁₆ semelhante, pode-se verificar que o catalisador Pt/Al-SBA-15 possui atividade catalítica elevada para a reação de hidroisomerização.

As maiores conversões são obtidas a maior temperatura de reação, neste caso 300 °C, justificando o efeito da temperatura na cinética de conversão. O catalisador A também conduz à maior conversão, assim pode-se inferir que este comportamento pode ser devido ao suporte mesoporoso com poros grandes e regulares, fato determinante que leva a uma menor restrição estérica e/ou difusional dos produtos de hidroisomerização.

Pode-se ainda relacionar a conversão ligeiramente maior da amostra A, à quantidade de sítios ácidos presentes nos catalisadores, sendo que $A > C > B$. Assim, à quantidade de sítios ácidos aparenta influenciar na conversão global de forma positiva. Além disso, o catalisador A apresenta a estrutura mesoporosa com melhor ordenação

estrutural, conforme apresentado anteriormente, provando que este é um fator determinante na hidroconversão de alcanos de cadeia longa, o que está de acordo com os resultados apresentados por Seo et al. (2015).

Provavelmente, nas condições de reação empregadas, a maior relação de sítios ácidos juntamente com uma melhor organização estrutural tenham sido os fatores preponderantes para a conversão mais alta alcançada pela amostra A.

V.5.3. Seletividade e Produtos de Hidroisomerização

A Figura 67 apresenta a seletividade em mono-ramificados (metil-pentadecanos) em função do tempo de reação obtida para os catalisadores Pt/Al-SBA-15.

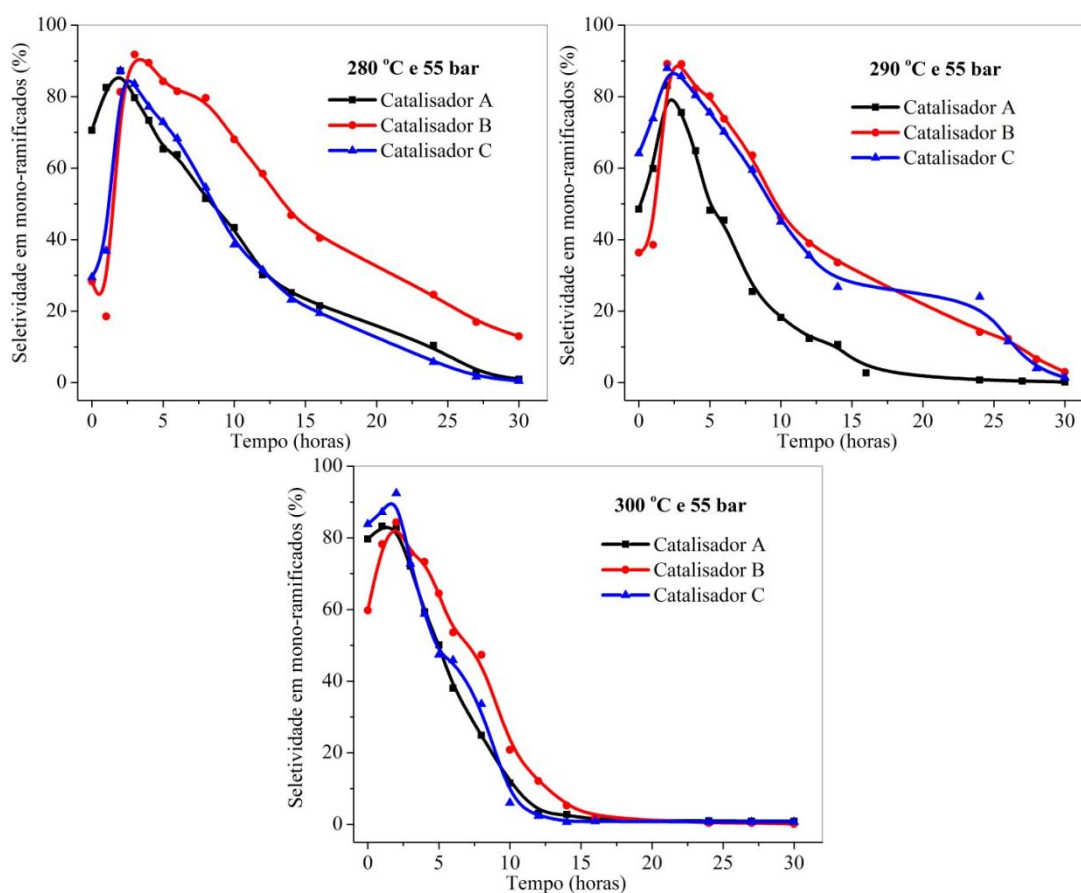


Figura 67 - Seletividade em produtos mono-ramificados em função do tempo de reação para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir do suporte obtido pelos procedimentos A (linha preta), B (linha vermelha) e C (linha azul).

Pode-se verificar que a porcentagem máxima de seletividade em metilpentadecanos apresentou um máximo no período compreendido entre 2 e 3 horas de reação. A partir da quarta hora de reação ocorre uma diminuição da seletividade em mono-ramificados, para todos os catalisadores, devido às reações secundárias que favorecem a formação de isômeros multi-ramificados e sua posterior quebra em produtos de cadeia menor. Isso pode ser explicado pelo mecanismo bifuncional clássico que devido ao teor de Pt baixo (0,5%) reduz à quantidade de metal exposto no catalisador, os intermediários olefínicos adsorvidos tem mais tempo de vida sobre os sítios ácidos, antes de serem hidrogenados e devolvidos como produtos de reação (REGALI et al., 2013).

Também pode-se afirmar com base nas curvas de seletividade para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 que os produtos mono-ramificados são devido às reações primárias de hidroisomerização.

A platina depositada no suporte Al-SBA-15 pelo método de impregnação incipiente apresenta uma distribuição melhor das partículas metálicas no suporte, conforme apresentado nas imagens de TEM, predominantemente no interior dos poros, além de uma dispersão significativa, que leva a uma área metálica elevada, disponível para promover as reações de hidrogenação dos intermediários de reação adsorvidos sobre os sítios ácidos próximos, do que quando depositada pelo método convencional (MENDOZA et al., 2011). A partir destes resultados, pode-se dizer que a presença de uma quantidade maior destes sítios metálicos promove a hidrogenação do n-hexadecano a produtos mono-ramificados, conforme proposto pelo mecanismo bifuncional clássico. Isto também indica que as nanopartículas do metal platina depositadas no suporte mesoporoso Al-SBA-15 exibem grande quantidade de locais de borda e proporcionam, assim, um elevado nível de atividade catalítica, durante as reações de hidrogenação do n-hexadecano (MENDOZA et al., 2011).

V.5.3.1. Influência da temperatura na seletividade em mono-ramificados

A Figura 68 apresenta a comparação da seletividade em produtos mono-ramificados, como função do tempo de reação, em diferentes temperaturas.

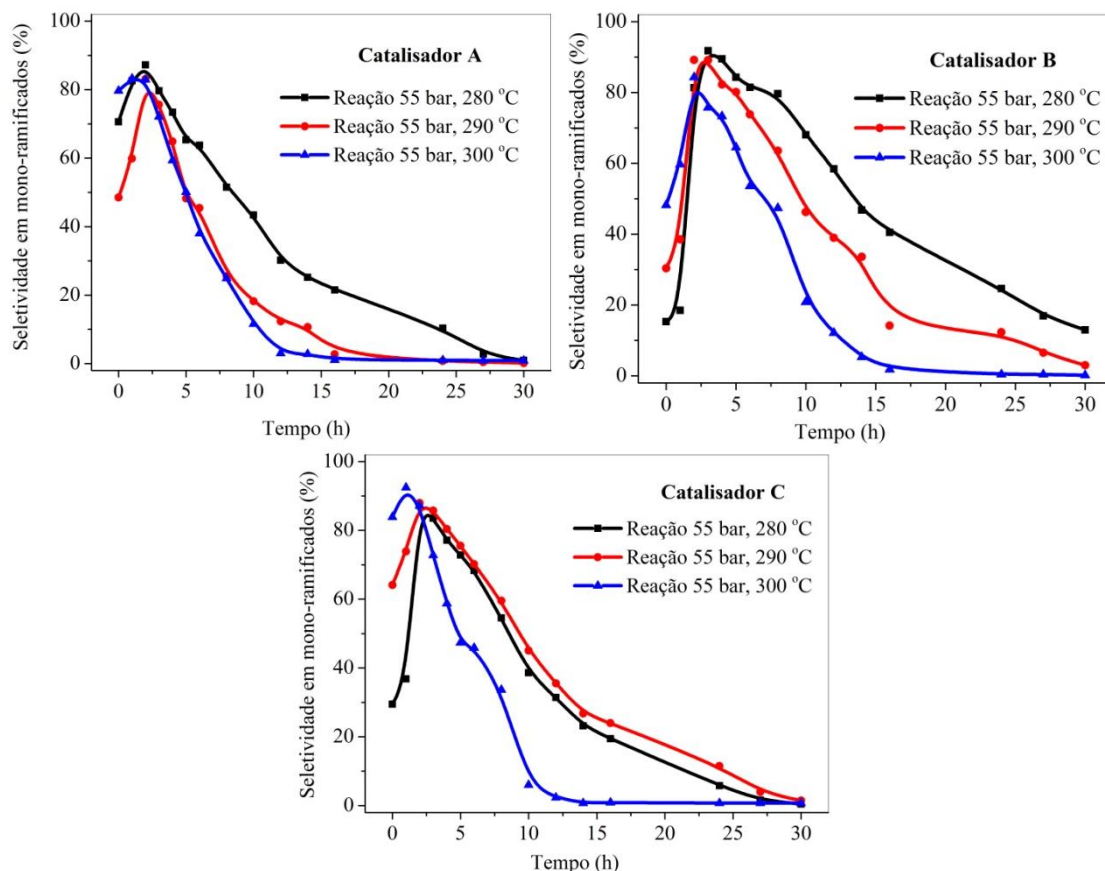


Figura 68 – Comparação da seletividade em mono-ramificados, em função do tempo de reação, para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir do suporte obtido pelo procedimento A, B e C.

Pode-se observar que a seletividade a produtos mono-ramificados para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir do suporte obtido pelos procedimentos A, B e C, foi muito semelhante no início da reação (para até 4 horas) ficando em torno de 90%. Também é possível observar que o aumento da temperatura favorece as reações secundárias, como por exemplo o craqueamento, como pode ser visto pela maior diminuição a produtos mono-ramificados com o tempo de reação. Isto está de acordo com os resultados anteriores que mostra um concomitante aumento da conversão de $n\text{-C}_{16}$.

Estes resultados também estão de acordo com Ferreira et al. (2009) que verificaram um valor máximo próximo a 80% de seletividade a produtos mono-

ramificados. Em ambos a seletividade diminui com o tempo de reação. Estes valores, 90% em seletividade a mono-ramificados, indica a alta seletividade das amostras obtidas a produtos de hidroisomerização mono-ramificados, mesmo a níveis de conversão altos.

V.5.3.2. Seletividade em produtos multi-ramificados

Na Figura 69 é apresentada a seletividade em produtos multi-ramificados em função do tempo de reação, resultantes da reação de hidroisomerização do reagente n-hexadecano utilizando o catalisador Pt/Al-SBA-15.

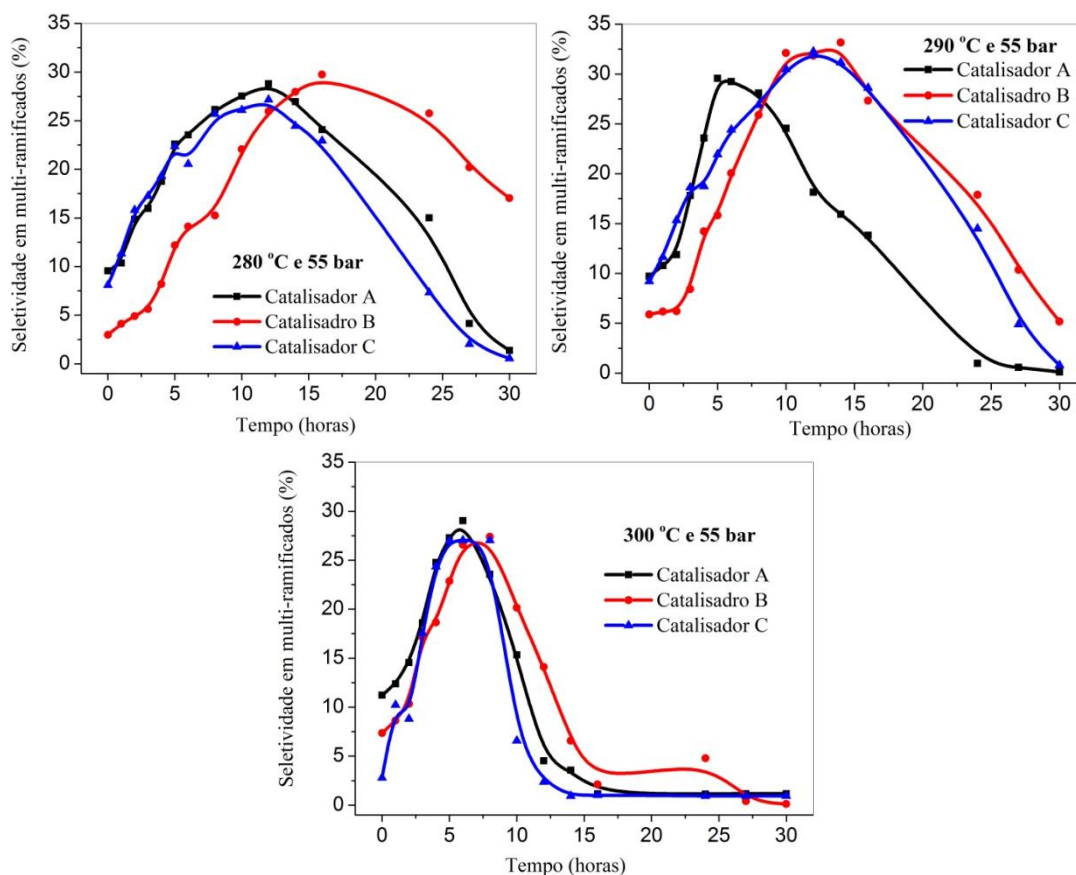


Figura 69 - Seletividade em produtos multi-ramificados em função do tempo de reação para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 sintetizados a partir dos suportes obtidos pelos procedimento A (linha preta), B (linha vermelha) e C (linha azul).

A seletividade em produtos multi-ramificados máxima ocorre em tempos diferentes para cada catalisador, porém a percentagem de seletividade em mono-ramificados é muito semelhante e fica em torno de 33%.

Cabe ressaltar que para tempo mais longo, a seletividade máxima em produtos multi-ramificados, em comparação com a seletividade a produtos mono-ramificados indica que estes são produtos secundários, obtidos a partir de mais isomerizações sobre os produtos primários mono-ramificados.

V.5.4. Seletividade em Produtos de Craqueamento

Nas Figuras 70, 71 e 72 são apresentados os resultados de seletividade em produtos iso-ramificados (soma de mono+multi-ramificados), produtos craqueados, multi-ramificados, em relação ao tempo de reação, para os catalisadores Pt/Al-SBA-15 estudados.

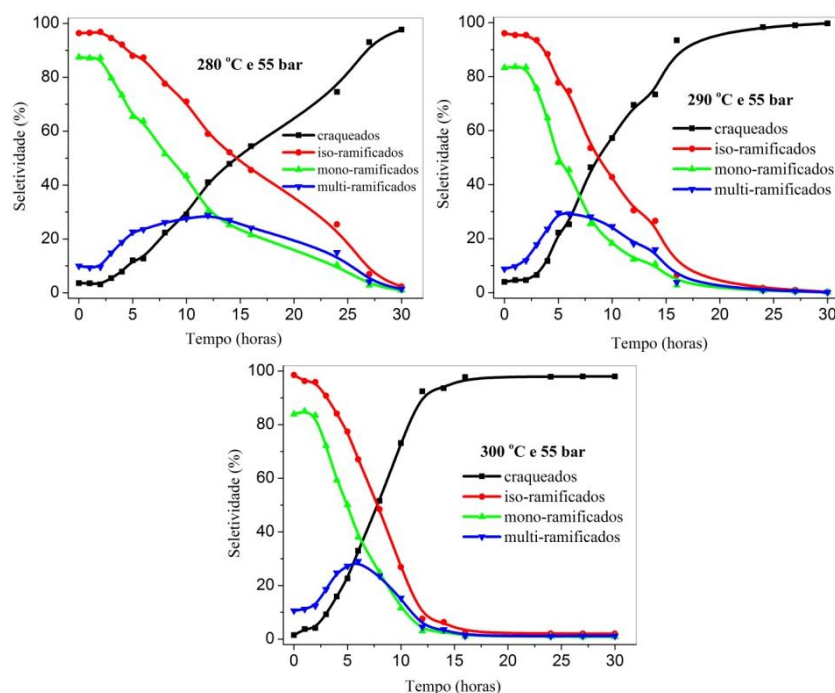


Figura 70 – Seletividade em produtos de craqueamento, multi-ramificados, mono-ramificados e total de isômeros em relação ao tempo de reação para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento A.

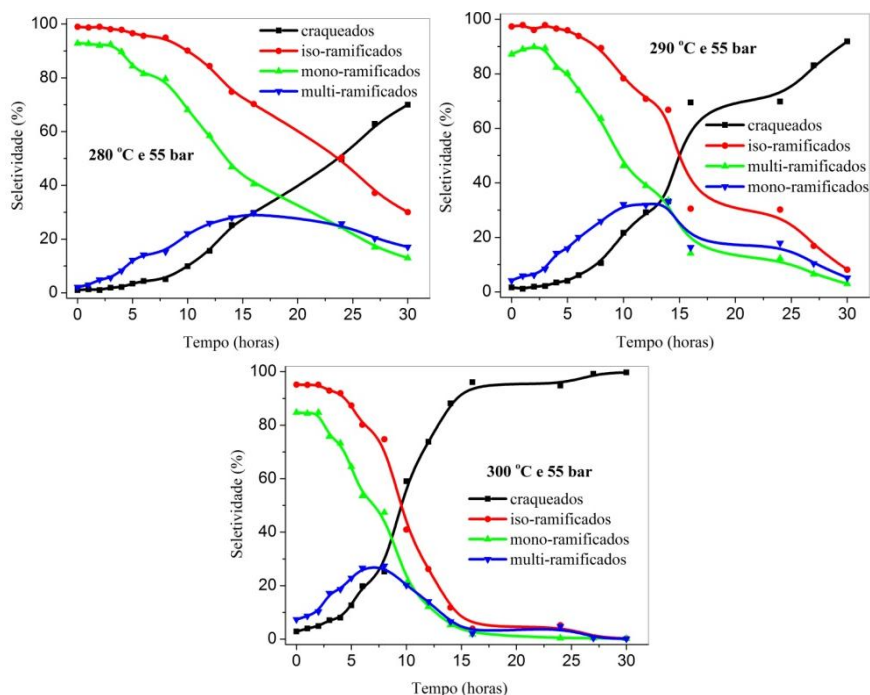


Figura 71 – Seletividade em produtos de craqueamento, multi-ramificados, mono-ramificados e total de isômeros em relação ao tempo de reação para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento B.

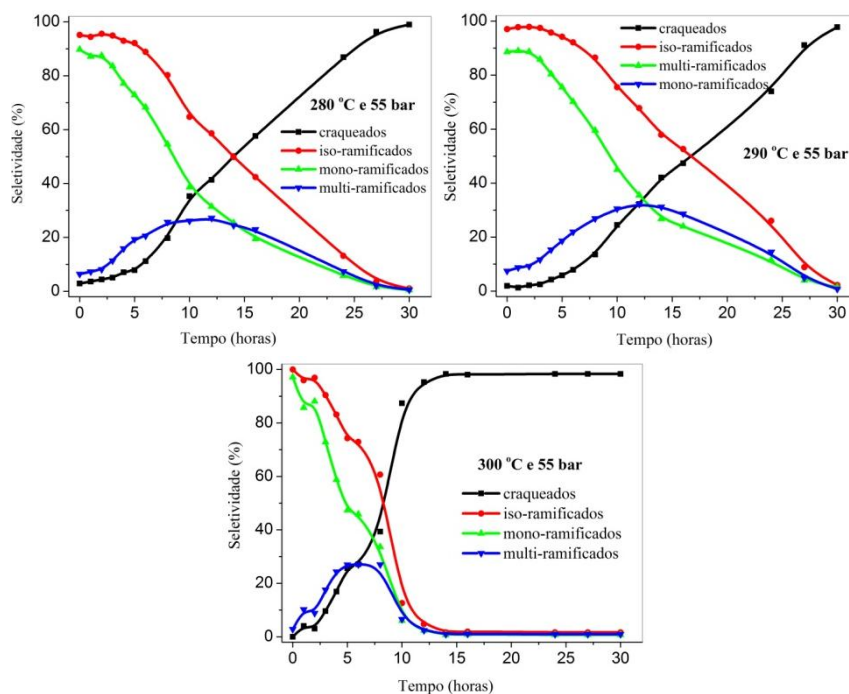


Figura 72 – Seletividade em produtos de craqueamento, multi-ramificados, mono-ramificados e total de isômeros em relação ao tempo de reação para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento C.

De uma maneira geral, pode-se observar os mesmos comportamentos para todos os catalisadores Pt/Al-SBA-15 estudados, em todas as condições de reação aplicadas. Assim, verifica-se que os produtos de craqueamento são obtidos a partir da reação de produtos primários e secundários de reação (produtos iso-ramificados), uma vez que a sua seletividade aumenta continuamente com o decréscimo na seletividade a produtos de isomerização (mono e multi-ramificados). Assim, os perfis de seletividade mostram que os produtos primários de hidroisomerização permanecem tempo suficiente no sistema para sofrer novas reações de isomerização nos poros do suporte mesoporoso e estes, por sua vez, são craqueados a produtos de cadeia menor, de acordo com o mecanismo bifuncional clássico. Além disso, verifica-se que o aumento da temperatura leva a uma atividade de craqueamento maior, uma vez que os produtos de cadeia menor são observados em tempos menores.

V.5.5. Distribuição de Produtos Mono-ramificados

Neste trabalho é importante analisar a distribuição de produtos mono-ramificados, uma vez que a ramificação mais ao centro da cadeia leva a propriedades desejadas para que estes produtos sejam utilizados com óleo base para lubrificantes. E também, dessa maneira, a distribuição de produtos mono-ramificados pode indicar a influência do suporte mesoporo.

Desta forma, as Figuras 73, 74 e 75 apresentam distribuição de produtos mono-ramificados em função do tempo da reação, para a hidroisomerização do n-hexadecano sobre o catalisador Pt/Al-SBA-15.

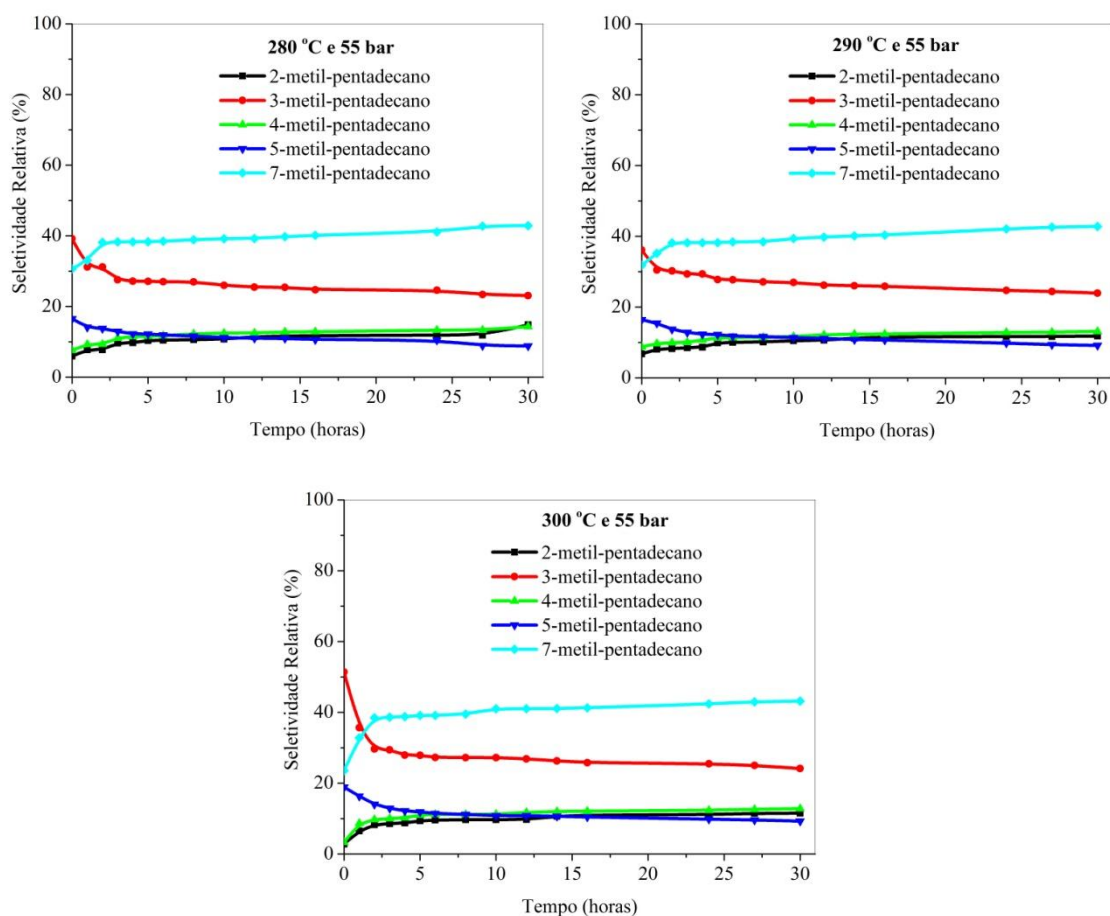


Figura 73 – Seletividade relativa em produtos mono-ramificados em função do tempo de reação para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento A, a 55 bar e 280, 290 e 300 °C.

De maneira geral, pode-se observar que a partir de 2,5 horas, de reação a distribuição de produtos mono-ramificados permanece praticamente constante, para todos os catalisadores Pt/Al-SBA-15 estudados, independente da condição de reação utilizada.

Além disso, pode-se verificar que todas as amostras de catalisador bifuncional de Pt/Al-SBA-15 foram mais seletivas ao isômero 7-metil-pentadecano, com valores de aproximadamente 43%, permanecendo praticamente constante com o tempo de reação e a temperatura, conforme discutido anteriormente.

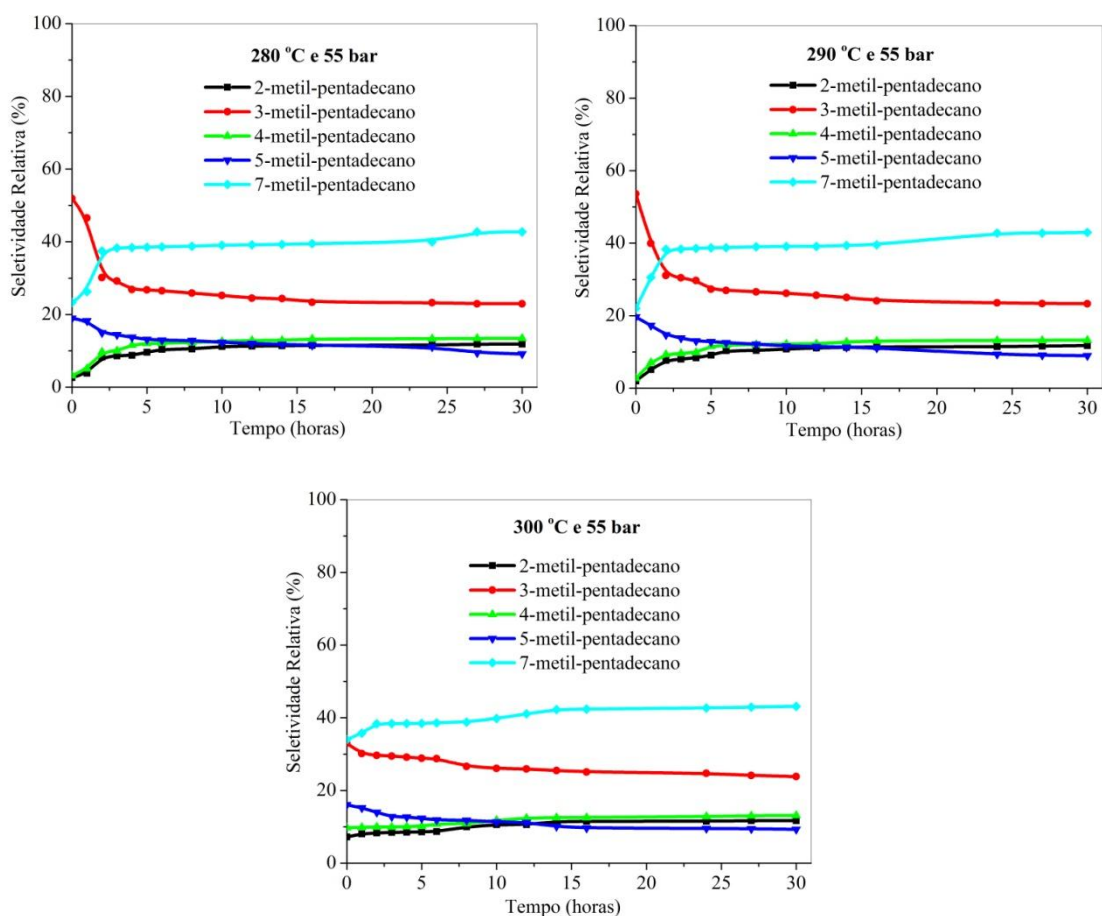


Figura 74- Seletividade relativa em produtos mono-ramificados em função do tempo de reação para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento B, a 55 bar e 280, 290 e 300 °C.

É possível notar, também, que as frações de produtos com ramificações mais centrais à cadeia linear (7, 4 e 3-metil-pentadecano) predominam sobre a distribuição de mono-ramificados. As ramificações no esqueleto dos produtos mono-ramificados são principalmente do grupo funcional metila. Em termos de mecanismos de reação de isomerização, há uma predominância de produtos como ramificações centrais (pode ser adsorção mais forte dos intermediários nos sítios ácidos e a taxa de hidrogenação da Pt). Além disso, pode-se dizer que os mesoporos podem contribuir de forma significativa para a distribuição observada, uma vez que o n-C₁₆ e isômeros adsorvidos sobre os sítios ácidos possuem espaço suficiente nos canais mesoporos para serem acomodados, os quais podem sofrer novas isomerizações, porque todos estes produtos podem se difundir mais livremente nos canais de grandes dimensões, o que seria improvável de

ocorrer em sólidos microporosos, como prevêem os mecanismos propostos por Claude e Martens (2000) de chave fechadura e seletividade de boca de poro, característicos de catalisadores microporosos. Desta forma, pode-se concluir que os catalisadores sintetizados são promissores na hidroisomerização de alcanos de cadeia longa, pois levam a uma seletividade significativa a produtos de mais alto valor agregado (ramificação central à cadeia linear), uma vez que estes são mais adequados como base para lubrificantes de alto desempenho.

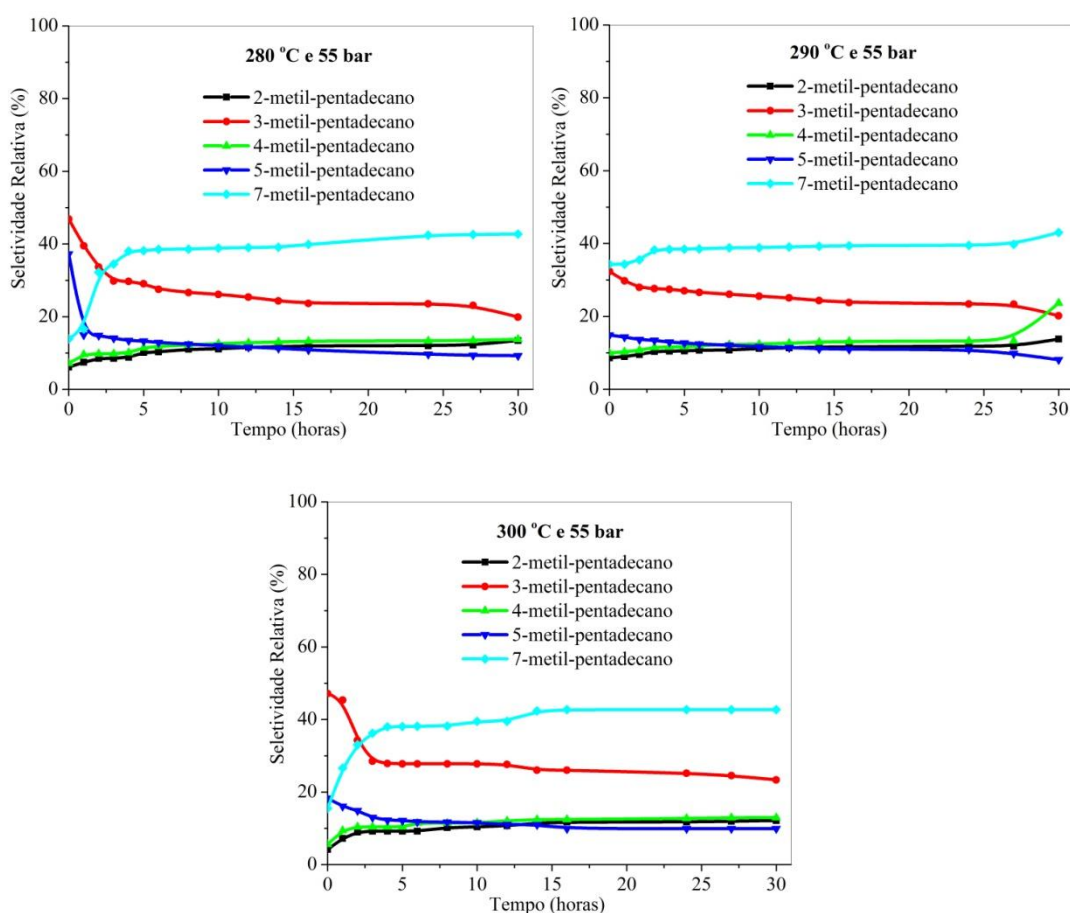


Figura 75 - Seletividade relativa em produtos mono-ramificados em função do tempo de reação para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento C, a 55 bar e 280, 290 e 300 °C.

Todos os catalisadores testados seguem o esperado padrão de reações consecutivas, conforme descrito por Regali et al. (2013), em que a carga de reagente n-

hexadecano sofre isomerização sucessiva antes de quebrar em produtos mais leves, com o pressuposto de que os isômeros mono-ramificados apresentam uma energia de ativação maior o craqueamento direto.

V.5.6. Seletividade em Produtos de Hidroisomerização em Função da Conversão

Nas Figuras 76, 77 e 78 são apresentados os resultados da seletividade para à formação de produtos iso-ramificados (soma de mono+multi-ramificados), produtos craqueados, multi-ramificados e mono-ramificados em relação à conversão do n-hexadecano para todos os catalisadores estudados.

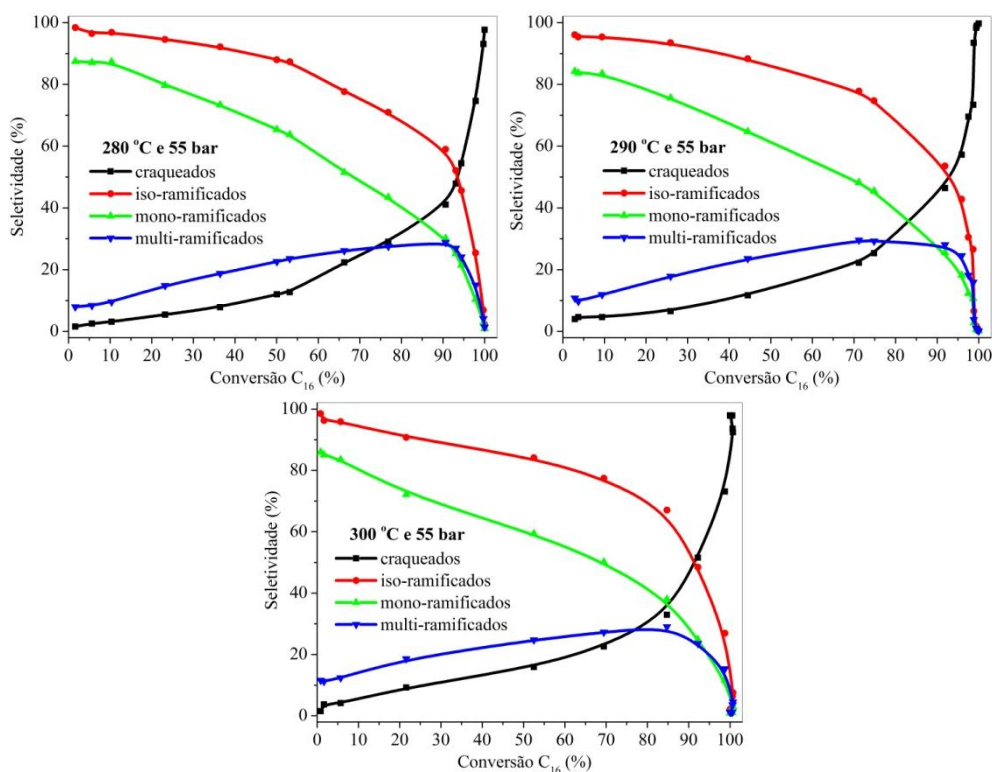


Figura 76 – Seletividade em produtos de craqueamento, multi-ramificados, mono-ramificados e total de isômeros (iso-ramificados), em relação à conversão do n-hexadecano, para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento A.

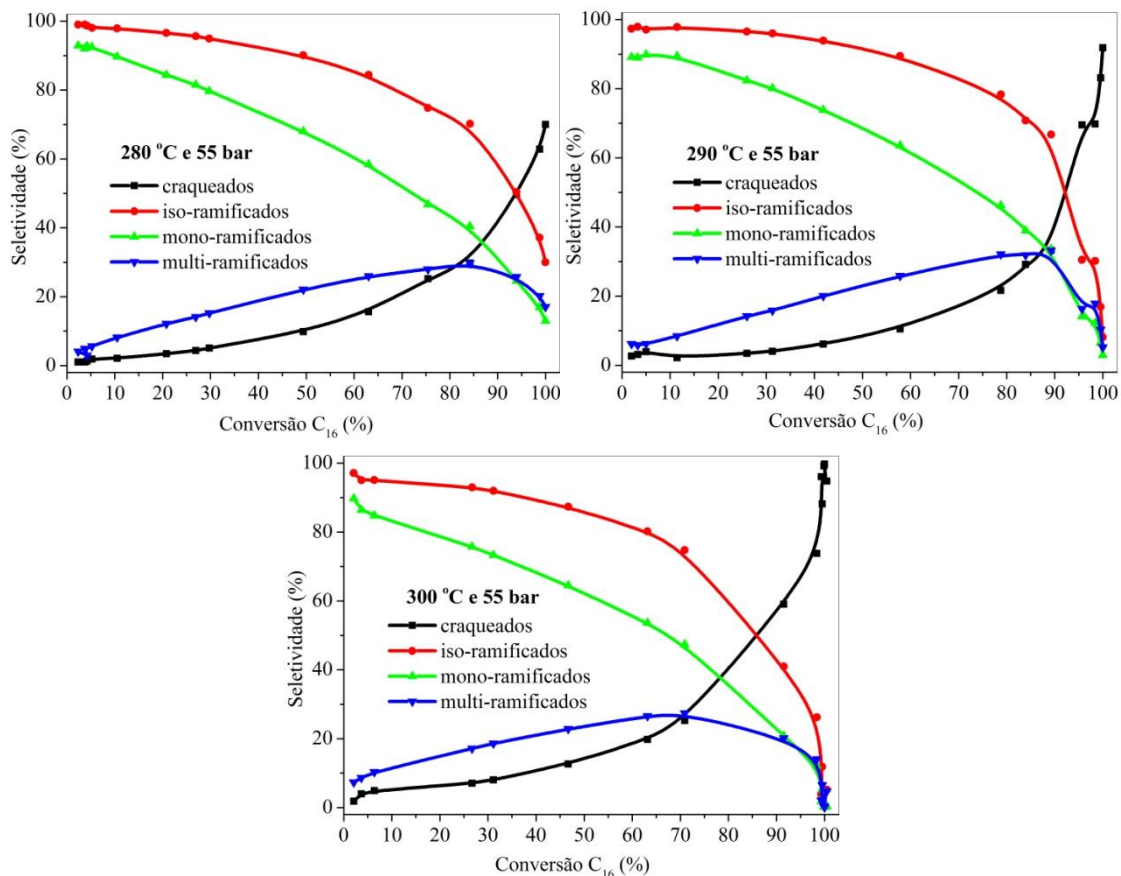


Figura 77 - Seletividade em produtos de craqueamento, multi-ramificados, mono-ramificados e total de isômeros (iso-ramificados), em relação à conversão do n-hexadecano, para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento B.

Pode-se observar que os perfis de seletividade apresentados nas Figuras 73 – 78 são muito semelhantes, independente do catalisador e das condições de reação utilizadas. Deste modo, uma alta seletividade inicial, para baixas conversões ($\leq 10\%$) em produtos primários mono-ramificados e baixas seletividades em produtos multi-ramificados, o que está de acordo com o mecanismo discutido anteriormente.

Também, verifica-se uma baixa seletividade inicial ($\leq 10\%$ conversão) para produtos de craqueamento, o que poderia indicar uma pequena contribuição da hidrogenólise, promovida pela platina presente nos mesoporos do catalisador. De fato, a presença de metano nos produtos de reação a baixas conversões corrobora com esta hipótese (se não há metano, então pode-se dizer que é produto de craqueamento dos

mono-ramificados sobre os sítios ácidos de força elevada, que estão presentes em pequenas quantidades, como indicou as análises de DTP/NH₃).

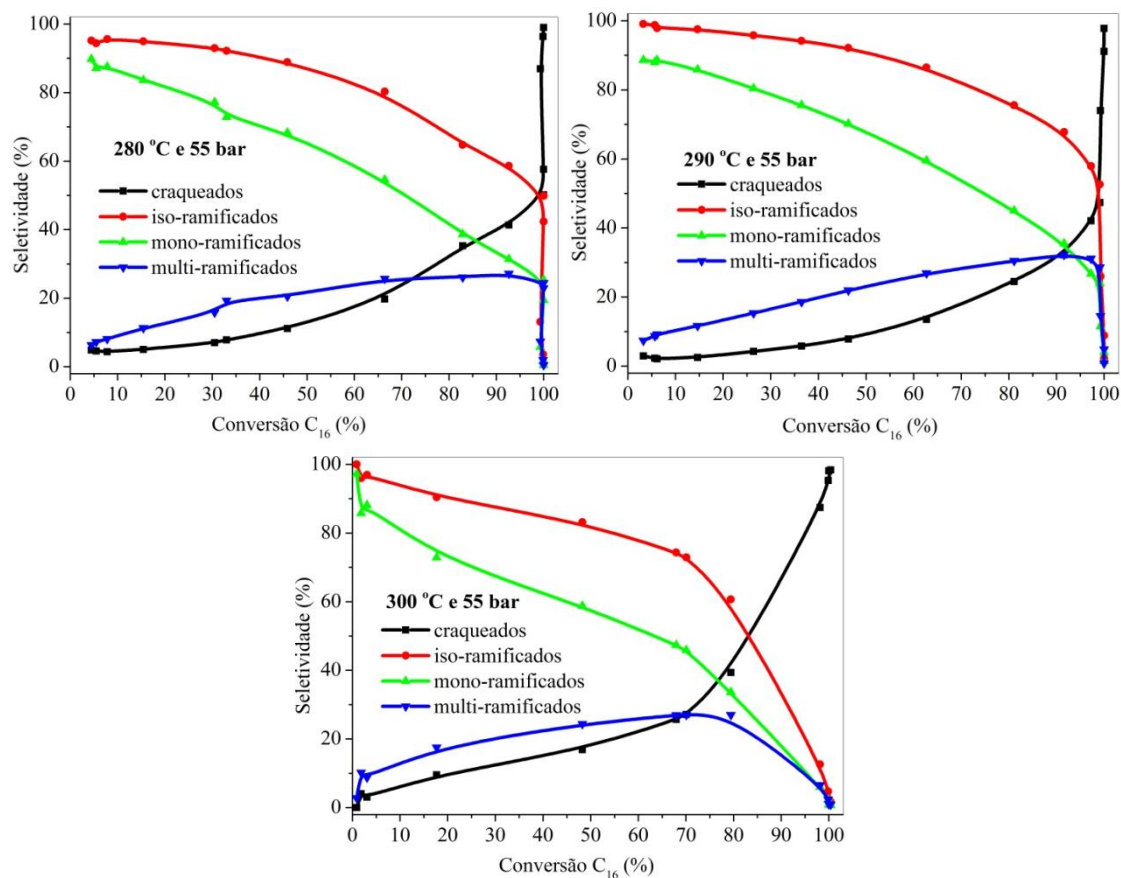


Figura 78 - Seletividade em produtos de craqueamento, multi-ramificados, mono-ramificados e total de isômeros (iso-ramificados), em relação à conversão do n-hexadecano, para o catalisador Pt/Al-SBA-15 sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento C.

Para condição de alta conversão ($\geq 90\%$) pode-se observar uma contribuição predominante de produtos de craqueamento, em detrimento aos produtos ramificados, em concordância com o mecanismo de reação discutido anteriormente.

Como discutido anteriormente a hidroisomerização sobre o catalisador proposto de Pt/Al-SBA-15 segue o mecanismo bifuncional, portanto, acredita-se que as propriedades catalíticas que regem a atividade de hidroisomerização sejam acidez do sólido, a presença de mesoporos no suporte e a área de metal exposta (SEO et al., 2015).

Pinto et al. (2015) explica que na hidroisomerização de cargas com cadeia carbônica maior que C_7^+ sobre catalisadores bifuncionais que não possuam as propriedades específicas de peneiras moleculares mesoporosas, a alta seletividade para a reação só é alcançada em conversões relativamente baixa do reagente. Reações sob condições de transformações hidrocatalíticas que fornecem a alta conversão do reagente, as n-parafinas serão isomerizadas sequencialmente em bi e tri-ramificações, que tendem a sofrer hidrocraqueamento por variantes, conduzindo assim à diminuição da seletividade de hidroisomerização.

Os valores de seletividade em produtos mono-ramificados, em função da temperatura de reação, necessários à comparação dos diferentes catalisadores Pt/Al-SBA-15 estudados, são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Seletividade a produtos mono-ramificado para os catalisadores Pt/Al-SBA-15, em função da temperatura de reação.

Conversão (%)	Temperatura (°C)	Seletividade a mono-ramificados em diferentes conversões (%)		
		Catalisador A	Catalisador B	Catalisador C
10	280	87	90	87
	290	83	89	88
	300	80	83	81
50	280	65	67	65
	290	61	69	68
	300	59	63	58
95	280	18	22	30
	290	18	14	31
	300	19	17	10

A partir dos valores apresentados na Tabela 20, pode-se verificar que o catalisador B é o mais seletivo a produtos mono-ramificados a baixas conversões (10 e 50%), para altas conversão (95%) o catalisador C apresenta a melhor seletividade a produtos mono-ramificados, e, também, a altas conversões do reagente, os catalisadores

A e C apresentam ainda uma seletividade significativa, enquanto o catalisador B mostra-se com a menor seletividade. Também foi observado influência da temperatura na seletividade em produtos mono-ramificados. Com o aumento da temperatura ocorre diminuição da quantidade de produtos mono-ramificados, para a mesma conversão, devido a aceleração da reação pelo aumento de temperatura, o que causa uma diminuição dos produtos mono-ramificados e aumento dos demais produtos da reação.

Os suportes mesoporosos depois de impregnado com metal platina apresentou acidez $A > C > B$, assim podemos relacionar a baixa seletividade a produtos mono-ramificados em altas conversões do catalisador B a baixa acidez apresentada por este suporte. Quanto a área exposta de platina a classificação é $C > A > B$, o catalisador B possui menos da metade da área exposta do catalisador C.

Desta forma, pode-se dizer que a baixas conversões o catalisador B é o mais seletivo a produtos mono-ramificados, seguido pelo catalisador C, e o catalisador menos seletivo a produtos isomerizados é o catalisador sintetizado a partir do suporte obtido pelo procedimento A. Isso pode ser justificado pelo fato de que na hidroconversão de n-alcanos, as reações de hidroisomerização e de hidrocraqueamento ocorrem simultaneamente ou, então, de forma competitiva (PARK e IHM, 2000), assim como pelas diferenças nas propriedades texturais de cada catalisador estudado.

Estes resultados também estão de acordo com o mecanismo de reação proposto por Calemma et al. (2004) e Park e Ihm (2000), uma vez que juntamente com os produtos primários mono-ramificados, há também a rota de produção de produtos do craqueamento direto do reagente n-hexadecano, como pode ser verificado pelos valores baixos de seletividade observados, muito embora seja considerado que os produtos de craqueamento são provenientes dos produtos multi-ramificados, preferencialmente.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Todos os objetivos propostos foram atingidos, e ainda podemos concluir que a síntese direta do suporte mesoporoso Al-SBA-15 é possível com a incorporação de uma quantidade significativa de alumínio por meio dos procedimentos descritos, de forma adaptada e não adaptada, mantendo as características estruturais; com destaque para o procedimento de síntese do suporte Wu et al. (2004) adaptado (procedimento B), que proporcionou uma redução no tempo total de síntese em cerca de 64 horas, mantendo as características catalíticas do sólido.

O método de impregnação foi eficiente para fornecer ao catalisador partículas de metal com tamanho inferior ao tamanho do poro, não causando assim sua obstrução, como também, proporcionou uma dispersão elevada do metal no sólido, inclusive dentro dos canais mesoporos, e manutenção das características estruturais. Desta forma foi obtida a função de hidro/desidrogenação do sólido de forma satisfatória para reações catalíticas que necessitam de catalisadores bifuncionais.

Todas as condições para a reação catalítica de hidroisomerização em batelada, a temperaturas de 280, 290 e 300 °C e pressão de 55 bar foram satisfatórias para a obtenção de produtos líquidos isomerizados. A distribuição das partículas de Pt dentro dos canais mesoporos e desta forma próximos aos sítios ácidos, assim como a dimensão dos poros do suporte (mesoporoso) possibilitaram uma adsorção dos intermediários olefínicos e sua livre difusão nos canais mesoporos, e desta forma foi obtido uma

quantidade alta de produtos com ramificações mais ao centro da cadeia (seletividade em mono-ramificados).

Pode-se verificar que todas as amostras de catalisador Pt/Al-SBA-15 foram seletivas ao isômero 7-metil-pentadecano, com valores de aproximadamente 43%.

Para a temperatura de 290 °C e 5 horas de reação, o catalisador A apresenta uma conversão de 70%, e uma seletividade a mono-ramificados de 48%, o catalisador B apresenta uma conversão de 31%, e uma seletividade a mono-ramificados de 90%, o catalisador C apresenta uma conversão de 32%, e uma seletividade a mono-ramificados de 75%, sendo, portanto, o catalisador B o mais seletivo a produtos mono-ramificados, seguido pelo catalisador C e o menos seletivo é o catalisador A.

O mecanismo bifuncional clássico explica o desenvolvimento dos perfis de seletividade durante o decorrer do tempo total da reação para produtos craqueados, mono-ramificados, multi-ramificados e total de isômeros formados.

Desta forma, este trabalho contribui para a pesquisa na área de catálise heterogênea, mais precisamente no refino dos produtos da STF de forma que comprove a eficiência de uma nova rota de síntese para o suporte Al-SBA-15, e, também, um novo modelo de utilização para o catalisador bifuncional Pt/Al-SBA-15 no que contempla a hidroisomerização com formação preferencial de ramificações centrais a cadeia.

CAPÍTULO VII

REFERÊNCIAS

- Abbaspour, S., Nourbakhsh, A., A., Kalbasi, R., J., Golestani-Fard, F., Mackenzie, K. J. D., “CRN synthesis of b-SiAlON from a nanocomposite precursor of mesoporous silica–alumina (Al-SBA-15) with poly 4-vinyl pyridine”. *J Porous Mater.* Vol. 19, p. 775 – 780, 2012.
- Acunã, R. H., Zepeda, T. A., Munoz, E. M. R., Nava, R., Loricera, C. V., Pawelec, B., “Characterization and HDS performance of sulfided CoMoW catalysts supported on mesoporous Al-SBA-16 substrates”. *Fuel*, Vol. 149, p. 149 – 161, 2015.
- Alvarez, F., Ribeiro, F. R., Perot, G., Thomazeau, C., Guisnet, M., “Hydroisomerization and hydrocracking of alkanes: 7. influence of the balance between acid and hydrogenating functions on the transformation of n-decane on pthy catalysts”. *J. Catal.* Vol. 162, p. 179, 1996.
- Baltanas, M. A., Vansina, H., Froment, G. F., “Hydroisoimerization and Hydrocracking', 5. Kinetic Analysis of Rate Data for n-Octane”. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* Vol. 22, p. 531-539, 1983.
- Bauer, F., Ficht, K., Bertmer, M., Einicke, W. D., Thomas Kuchling, T., Gläser, R., “Hydroisomerization of long-chain paraffins over nano-sized bimetallic Pt–Pd/H-beta catalysts”. *Catal. Sci. Technol.*, Vol. 4, p. 4045 – 4054, 2014.

- Beck, J. S., Vartuli, J. C., “Recent advances in the synthesis, characterization and applications of mesoporous molecular sieves”. *Solid State & Materials Science*, Vol. 1, p. 78 - 87, 1996.
- Blomsma, E., Martens, J. A., Jacobs, P. A., “Mechanisms of heptanes isomerization on bifunctional Pd/H-beta Zeolites”. *Journal of Catalysis*, Vol. 159, p. 323 - 331, 1996.
- Bouchy, C., Hastoy, G., Guillon, E., Martens, J. A., “Fischer-Tropsch waxes upgrading via hydrocracking and selective hydroisomerization”. *Oil Gas Sci. Technol. Rev. IFP*. Vol. 64 (1), p. 91-112, 2009.
- Braga, B., Hespanhol, I., Conejo, J. G. L., Barros, M. T. L., Spencer, M., Porto, M., Nucci, N., Juliano, N., Eiger, S., *Introdução à Engenharia Ambiental*, 4ª edição, Ed. Prentice Hall, São Paulo, 2002.
- Brennan, J., “Wide-Temperature range sunthetic hydrocarbon fluids”. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* Vol. 19 (1), p. 2 – 6, 1980.
- Calemma, V., Peratello, C., Perego, C. “Hydroisomerization and hydrocracking of long chain n-alkanes on Pt/amorphous SiO₂-Al₂O₃”. *Appllied Catalysis A: Gen.* Vol. 190, p. 207 - 218, 2000.
- Calemma, V., Peratello, S., Stroppa, F., Giardino, R., Perego, C., “Hydrocracking and Hydroisomerization of Long Chain n – Paraffins. Reactivity and Reaction Pathway for Base Oil Formation”, *Ind. Eng. Chem.*, Vol. 43, p. 934 - 940, 2004.
- Campanati, M., Fornasari, G., Vaccari, A., “Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts”. *Catalysis Today*, Vol. 77, p. 299 – 314, 2003.
- Chao, K. J., Lin, C.C., Lin, C.H., Wu, H.C., Tseng, C.W., Chem, S.H., “n-Heptane hydroconversion on platinum-loaded mordenite and beta zeólitas: the effect of reaction pressure”, *Applied Catalysis A: General* , Vol. 203, p. 211 - 220, 2000.
- Charkhi, A.; Kazemeini, M.; Ahmadi, S. J.; Kazemian, H., “Fabrication of granulated NaY zeolite nanoparticles using a new method and study the adsorption properties”. *Powder Technology*, Vol. 231, p. 1– 6, 2012.
- Chen, C. Y., Li, H. X., Davis, M. E., “Studies on mesoporous materials: synthesis and characterization of MCM-41”. *Microporous Mater*, Vol. 2, p. 17 – 26, 1993.

- Chen, S., Li, J., Zhang, Y., Zhao, Y., Liew, K., Hong, J., “Ru catalysts supported on Al–SBA-15 with high aluminum content and their bifunctional catalytic performance in Fischer–Tropsch synthesis”. *Catal. Sci. Technol.*, Vol. 4, p. 1005-1011, 2014.
- Chica, A., Corma, A., Miguel, P. J., “Isomerization of C5-C7 n-alkanes on unidirectional large pore zeólitas: activity, selectivity and adsorption features”. *Catalysis Today*, Vol. 65, p. 101 - 110, 2001.
- Christensen, C. H., Schmidt, I., Christensen, C. H., “Improved Performance os Mesoporous Zeolite Single Crystals in Catalytic Cracking and Isomerization of n – Hexadecane”. *Catalysis Communications*, Vol. 5, p. 543 - 546, 2004.
- Ciola, V., Ritsko, J. E., Vanderpool, C. D., "Process for producing low-bulk density silica." US 3556725D, 26 Feb. 1969, 19 Jan. 1971.
- Claude, M. C., Martens, J. A., “Monomethyl-branching of long n-alkanes in the range from decane to tetracosane on Pt/H-ZSM-22 bifunctional catalyst”. *J. Catal.*, Vol. 190, p. 39, 2000.
- Claude, M. C., Vanbustele, G., Martens, J. A., “Dimethyl branching of long n-alkanes in the range from decane to tetracosane on Pt/H-ZSM-22 bifunctional catalyst”. *J. Catal.*, Vol. 203, p. 213, 2001.
- Coonradt, H. L., Garwood, W. E., “Mechanism of hydrocracking. reactions of paraffins and olefins”. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol. 3 (1), p. 38 – 45, 1964.
- Corma, A., Fornes, V., Navarro, M., Pérez-Pariente, J., “Acidity and stability of MCM-41 crystalline aluminosilicates”. *Journal of Catalysis*, Vol. 148, p. 569 - 574, 1994.
- Corma, A., Martinez, A., Pergher, S., Peratello, S., Perego, C., Bellusi, G., “Hydrocracking-hydroisomerization of n-decane on amorphous silica-alumina with uniform pore diameter”. *Applied Catalysis A: General*, Vol. 152, p. 107 - 125, 1997.
- Degnan, T. F. E Kennedy, C. R., “Impact of catalyst acid/metal balance in hydroisomerization of normal paraffins”. *AIChE Journal*, Vol. 39 (4), p. 607 - 614, 1993.

- Degnan, T. F. Jr., “The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries”. *Journal of Catalysis*, Vol. 216, issues 1-2, p. 32 – 46, 2003.
- Denayer, J. F., Baron, G. I., Souverijns, W., Martens, J. A. E Jacobs, P. A., “Hydrocracking on n-Alkane mixtures on Pt/H-Y zeolite: chain length dependence of the adsorption and the kinetic constants”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 36, p 3242 - 3247, 1997.
- Ferreira, J. F. M., Baumgartner, T. R. S., Santos, A. C. B., Arroyo, P. A., 2009. “Peneira molecular Al-SBA-15: síntese, caracterização e avaliação frente à reação de hidroisomerização/hidrocraqueamento de n-hexadecano”, In: 15º Congresso Brasileiro de Catálise e 5º Congresso de Catálise do Mercosul, Armação dos Búzios-RJ, CD-Rom 6p.
- Flodstrom, K., Wennerstrom, H., Alfredsson, V., “Mechanism of mesoporous silica formation. A time-resolved NMR and TEM study of silica-block copolymer aggregation”, *Langmuir*, Vol. 20, p. 680 - 688, 2004.
- Gallo, J. M. R., Bisio, C., Gatti, G., Marchese, L., Pastore, H., “Physicochemical characterization and surface acid properties of mesoporous [Al]-SBA-15 obtained by direct sybthesis”. *Langmuir*, Vol. 26(8), p. 5791–5800, 2010.
- Gerasimov, D. N., Fadeev, V. V., Loginova, A. N., Lysenko, S. V. “Hydroisomerization of Long-Chain Paraffins: Mechanism and Catalysts. Part I”. *Catalysis in Petroleum Refining Industry*, Vol. 7, no. 3, p. 198 – 213, 2015b.
- Gerasimov, D. N., Fadeev, V. V., Loginova, A. N., Lysenko, S. V. “Hydroisomerization of Long_Chain Paraffins: Mechanism and Catalysts. Part I”. *Catalysis in Petroleum Refining Industry*, Vol. 7, no. 2, p. 128 – 154, 2015a.
- Giannetto, G. E., Perto, G. R., Guisnet, M. R., “Hydroisomerization and hydrocracking of n-alkanes. 1. ideal hydroisomerization PtHY catalysts”. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Devel.*, Vol. 25, p. 481- 490, 1986.
- Giannetto, P. G., Rendón, A. M., Fuentes, G. R., *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales*, 1ª edição, Ed. Innovación Tecnológica, Facultad de Ingeniería, UCV, Caracas, 2000.

- Girgis, M. J., Tsao, Y. P., “Impact of Catalyst Metal – Acid Balance in n-Hexadecane Hydroisomerization and Hydrocracking”. *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 35, p. 386 – 396, 1996.
- Gong, S., Chen, N., Nakayama, S., Qian, E. W., “Isomerization of n-alkanes derived from jatropha oil over bifunctional catalysts”. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 370, p. 14– 21, 2013.
- Gopal, S., Smirniotis, G., “Factors affecting isomer yield for n-heptane hydroisomerization over as-synthesized and dealuminated zeólita catalysts loaded with platinum”. *Journal of Catalysis*, Vol. 225, p. 278 - 287, 2004.
- Gregg, S. J., Sing, K. S. W., *Adsorption, surface área and porosity*. 2^a ed, Cap. 1-4, Academic Press., 1982.
- Guisnet, M., Alvarez, F., Giannetto, G., E Perot, G., “Hydroisomerization and hydrocracking of n-heptane on PtH zeolites. Effect of the porosity and the distribution of metallic and acid sites”, *Catalysis Today*, Vol. 1, p. 415 - 453, 1987.
- Guisnet, M., Perot, G., “Zeolite Bifuncional Catalysis” in: “ Zeolite: Science and Tecnology”, Ribeiro, F. R., Rodrigues, A. F., Rollmann, L. D., Naccache, C. (Eds.), NATO ASI Series Vol.80, p. 307-420, 1984.
- Habib, S., Launay, F., Springuel-Huet. M. A., Guenneau, F., “Monitoring the crystallization process of a zeolite structure on SBA-15 mesopore walls”, *New J. Chem.*, Vol. 30, p. 1163–1170, 2006.
- Hardy, W. F., Holstern. D., Jackson. K., Burns, C., “The acetylene-ethylene assay for N₂ fixation: laboratory and field evaluation”. *Pl. Physiol.*, Vol. 43, p. 1185 - 1207, 1968.
- Hochtl, M., Jentys, A., Vinek, H., “Acidity of SAPO and CoAPO molecular sieves and their activity in the hydroisomerization of n-heptane”. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 31, p. 271 - 285, 1999.
- Hu, W., Luo, Q., Su, Y., Chen, L., Yue, Y., Ye, C., Deng, F., “Acid sites in mesoporous Al-SBA-15 material as revealed by solid-state NMR spectroscopy”. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 92, p. 22–30, 2006.

- Hus, C. S., Robinson, P. R., Practical Advances in Petroleum Processing, Volume 1 and Volume 2. Ed. Springer Science, New York, 2006.
- Jiquan, F., Meng, L. “Study on Hydrothermal Stability and Catalytic Activity of Al-SBA-15 Mesoporous Materials Prepared by Impregnation Method”. Catalyst Research, Vol. 13, No. 3, p. 33-40, 2011.
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C., Beck, J. S., “Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism”. Nature, Vol. 359, p. 710-712, 1992.
- Kuznetsov, P. N., “Study of n-octane hydrocracking and hydroisomerization over Pt/HY zeólitas using the reactors of different configurations”. Journal of Catalysis, Vol. 218, p.12 - 23, 2003.
- Li Y., Zhang W., Zhang L., Yang Q., Wei Z., Feng Z., Li, C., “Direct synthesis of Al-SBA-15 mesoporous materials via hydrolysis-controlled approach”. J. Phys. Chem. B, Vol. 108, p. 9739-9744, 2004.
- Li, W., Huang, S-J., Liu, S-B., Coppens, M-O., “Influence of the al source and synthesis of ordered Al-SBA-15 hexagonal particles with nanostairs and terraces”. Langmuir, Vol. 21, p. 2078 - 2085, 2005.
- Li, Y., Pan, D., Yu, C., Yu, F., Bao, X., “Synthesis and hydrodesulfurization properties of NiW catalyst supported on high-aluminum-content, highly ordered, and hydrothermally stable Al-SBA-15”. Journal of Catalysis, Vol. 286, p. 124 – 136, 2012.
- Lin, S., Shi, L., Carrot, M. M. L. R., Carrot, P. J. M., Rocha, J. Li, M. R., Zou, X. D., “Direct synthesis without addition of acid of Al-SBA-15 with controllable porosity and high hydrothermal stability”. Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 142, p. 526 – 534, 2011.
- Lizama, L. Y., Klimova, T. E., “Mesostructured Materials SBA-15 modified with Al, Ti, or Zr as supports for highly active NiW catalysts for HDS”. J Mater Sci, Vol. 44, p. 6617 – 6628, 2009.

- Luan, Z., Hartmann, M., Zhao, D., Zhou, W., Larry, K., “Alumination and ion exchange of mesoporous SBA-15 molecular sieves”. *Chem. Mater.* Vol. 11, p. 1621 – 1627, 1999.
- Luca, V., Maclachlan, D. J., Bramley, R., Morgan, K., “Electron paramagnetic resonance and electron spin echo modulation study of surface sites of the porous aluminosilicate MCM-41 using transition metal ion probes”. *Journal of Physical Chemistry*, Vol. 100, p. 1793, 1996.
- MacKenzie, K. J. D., Smith, M. E., “Multinuclear Solid State NMR of Inorganic Materials”. Pergamon, Oxford, 2002.
- Martens J. A., Jacobs, P. A., “The potencial and limitations of the n-decane hydroconversion as a test reaction for characterization of the void space of molecular sieve zeolites”. *Zeolites*, Vol.6, p. 334 - 348, 1986.
- Martens, J. A., Tielen, M. E Jacobs, P. A., “Attempts to rationalize the distribution of hydrocracked products. III. Mechanistic aspects of isomerization and hydrocracking of branched alkanes on ideal bifunctional large-pore zeolite catalysts”. *Catalysis Today*, Vol. 1, p. 435 - 453, 1987.
- Martens, J., Verboekend, D., Thomas, K., Vanbutsele, G., Pérez-Ramírez, J., Gilson, J. P., “Hydroisomerization and hydrocracking of linear and multibranched long model alkanes on hierarchical Pt/ZSM-22 zeolite”. *Catalysis Today*, Vol. 218–219, p. 135– 142, 2013.
- Martínez, A., Prieto, G., Arribas, M. A., Concepción, P., “Hydroconversion of n-hexadecane over Pt/WO_x-ZrO₂ catalysts prepared by a PVA-template coprecipitation route the effect of tungsten surface coverage on activity and selectivity”. *Applied Catalysis A: General* Vol. 309, p. 224 – 236, 2006.
- Martins L., Cardoso, D., “Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas”. *Química Nova*, Vol. 29, N. 2, p. 358-364, 2006.
- Mccusker, L. B., Liebau, F., Engelhardt, G., “Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts”. *Microporous Mesoporous Mat.*, Vol. 58, p. 3 - 13, 2003.

- Mendoza, A. K. M., Cortés-Jácome, M. A., Toledo-Antonio, J. A., Angeles-Chávez, C., López-Salinas, E., Cuauhtémoc-López, I., Barrera, M. C., Escobar, J., Navarrete, J., Hernández, I. "Highly dispersed uniformly sized Pt nanoparticles on mesoporous Al-SBA-15 by solid state impregnation". *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 106, p. 14-25, 2011.
- Meriaudeau, P., Tuam, V. A., Nghiem, V. T., Sapaly, G., Naccache, C., "Comparative evaluation of the catalytic properties of SAPO-3 and ZSM-48 for the hydroisomerization of n-octane: Effect of the acidity". *Journal of Catalysis*, Vol. 185, p. 435 - 444, 1999.
- Meynen, V., Cool, P., Vansant, E. F., "Synthesis of siliceous materials with micro- and mesoporosity". *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 104, p. 26-38, 2007.
- Mota, F. M., Bouchy, C., Guillon, E., Fecant, A., Nicolas Bats, N., Martens, J. A., "IZM-2: A promising new zeolite for the selective hydroisomerization of long-chain n-alkanes". *Journal of Catalysis*, Vol. 301, p. 20 – 29, 2013.
- Mouli, K. C., Choudhary, O., Soni, K., Ajay K. Dalai, A. K., "Improvement of cetane number of LGO by ring opening of naphthenes on Pt/Al-SBA-15 catalysts". *Catalysis Today*, Vol. 198, p.69 -76, 2012.
- Na, K., Somorjai, G. A., "Hierarchically Nanoporous Zeolites and Their Heterogeneous Catalysis: Current Status and Future Perspectives". *Catal. Lett.*, Vol. 145, p. 193-213, 2015.
- Nie, C., Huang, L., Zhao, D., Quanzhi Li., Q. "Performance of Pt/Al-SBA-15 catalysts in hydroisomerization of n-dodecane". *Catalysis Letters*, Vol. 71, p. 117 – 125, 2001.
- Park, K. C., Ihm, S. K., "Comparison of Pt/zeolite catalysts for n-hexadecane hydroisomerization". *Applied Catalysis A: General*, Vol. 203, p. 201-209, 2000.
- Parton, R., Uytterhoeven, L., Martens, J. A., Jacobs, P. A., "Synergism of ZSN-22 and Y zeolites in the bifunctional conversion of n-alkanes". *Applied Catalysis*. Vol. 76, p. 131-142, 1991.

- Patrigeon, A., Benazzi, E., Travers, C. E., Bernhard, J. H., "Influence of the zeolite structure on the hydroisomerization on n-heptane". *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 130, p. 2411 - 2416, 2000.
- Pichler, H., Schulz, H., "Neuere Erkenntnisse auf den Gebiet der Synthese Von Kohlenwasserstoffen aus CO und H₂". *Chem. Ing. Tech.*, Vol. 42, (18), p. 1162-1174, 1970.
- Pinna, F., "Supported metal catalysts preparation". *Catalysis Today*, Vol. 41, Issues 1-3, 28, p. 129 - 137, 1998.
- Pinto, T., Philippe Arquillière, P., Niccolai, G. P., Lefebvre, F., Dufaud, V., "The comparison of two classes of bifunctional SBA-15 supported platinum-heteropolyacid catalysts for the isomerization of n-hexane". *New J. Chem.*, Vol. 39, p. 5300 - 5308, 2015.
- Polczmann, G., Valyon, J., Szegedi, A., Mihalyi, R. M., Hancsok, "Hydroisomerization of Fischer-Tropsch Wax on Pt/AlSBA-15 and Pt/SAPO-11 Catalysts". *Tpo. Catal.*, Vol. 54, p. 1079 - 1083, 2011.
- Rahmat, N., Abdullah, A. Z., Mohamed, A. R., "A Review: mesoporous santa barbara amorphous-15, types, synthesis and its applications towards biorefinery production". *American Journal of Applied Sciences*, Vol. 7, n. 12, p. 1579 - 1586, 2010.
- Raybaud, P., Patrigeon, A., Toulhota, H., "The origin of the C₇- hydroconversion selectivities on Y, Beta, ZSM22, ZSM23 e EU-1 zeolites". *Journal of Catalysis*, Vol. 197, p. 98 - 112, 2001.
- Regali, F., Liottab, L. B., Veneziab, A. M., Montesc, V., Boutonneta, M., Jarasa, S., "Effect of metal loading on activity, selectivity and deactivation behavior of Pd/silica-alumina catalysts in the hydroconversion of n-hexadecane". *Catalysis Today*, Vol. 223, p. 87 - 96, 2014.
- Renouprez, A., Lebas, K., Bergeret, G., "A new method of direct sybthesis of bimetallic phases: Silica supported Pd Cu Catalysts from mixed acetylacetonates". *Jornal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 120, p. 217 - 225, 1997.

- Ross, J. R. H., Keulen, A. N. J., Hegarty, M. E. S., Seshan, K., “The catalytic conversion of natural gas to useful products”. *Catalysis Today*, Vol. 30, p. 193 – 199, 1996.
- Santos, T. S. M.; Rangel, M. C., Pastore, H., “Avaliação da acidez de híbridos micro-mesoporosos MCM-41/ZSM-5 pela isomerização de n-pentano”. *Anais do 12º Congresso Brasileiro de Catálise*, Vol. I: p. 121-125, 2003.
- Sartipi, S., Parashar, K., Makkee, M., Gascon, J., Kapteijn, F., “Breaking the Fischer–Tropsch synthesis selectivity: direct conversion of syngas to gasoline over hierarchical Co/H-ZSM-5 catalysts”. *Catal. Sci. Technol.*, Vol. 3, p. 572-575, 2013.
- Schmidt, R., Akporiaye, D., Stocker, M., Ellestad, O. H., “Zeolites and related microporous materials: state of the art”. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, Elsevier, Amsterdam, p. 61 - 68, 1994.
- Seo, M., Lee, D., Lee, K., Moon, D. J., “Pt/Al-SBA-15 catalysts for hydrocracking of C₂₁–C₃₄ n-paraffin mixture into gasoline and diesel fractions”. *Fuel*, Vol. 143, p. 63-71, 2015.
- Song, W., Justice, R. E., Jones, C. A., Grassian, V. H., Larsen, S. C., “Synthesis, characterization and adsorption properties of nanocrystalline ZSM-5”. *Langmuir*, Vol. 20, p. 8301 – 8306, 2004.
- Sousa-Aguiar, E. F., Noronha, F. B., Faro, A., “The main catalytic challenges in GTL (gas-to-liquids) processes”. *Catal. Sci. Technol.*, Vol. 1, p. 698–713, 2011.
- Souverein, W., Martens, J. A., Froment, G. F., Jacobs, P. A., “Hydrocracking of isoheptadecanes on Pt/H-ZSM-22: an example of pore mouth catalysis”. *Journal of Catalysis*, Vol. 174, p. 177–184, 1998.
- Srivastava, R., Srinivas, D., Ratnasamy, P., “Sites for CO₂ activation over amine-functionalized mesoporous Ti(Al)-SBA-15 catalysts”. *Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 90, p. 314 – 326, 2006.
- Steijns, M., Froment, G., Jacobs, P., Uytterhoeven, J., Weitkamp, J., “Hydroisomerization and hydrocracking . 2. product distributions from n-decane and n-dodecane”. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Devel.*, Vol. 20, p. 654-660, 1981.

- Taib, N. I., Endud, S., Katun, Md. N., "Functionalization of mesoporous Si-MCM-41 by grafting with trimethylchlorosilane". *International Journal of Chemistry*, Vol. 3, p. 1-10, 2011.
- Tanabe, C., Tatsumi, T., Koyano, K. A., Tanaka, Y., Nakata, S., "Mechanical stability of mesoporous materials, MCM-48 and MCM-41". *J. Porous Mat.*, Vol. 6, p. 13 - 17, 1999.
- Tielen, M., Geelen, M., Jacobs, P.A., "Isomorphic substituituion in zeolites: Its potential catalytic implications". *Acta Phys. Chem.*, Vol. 31, p. 1 - 18, 1985.
- Vinu, A., Murugesan, V., Bohlmann, W., Hartmann, M., "An optimized procedure for the synthesis of AISBA-15 with large pore diameter and high aluminum content". *J. Phys. Chem. B*, Vol. 108, p. 11496-11505, 2004.
- Weisz, P. B., "Polyfunctional heterogeneous catalysis". *Ad. in Catal.*, Vol. 13, p. 137-188, 1962.
- Weitkamp, J., "Isomerization of long-chain n-alkanes on a Pt/CaY zeoliteCatalyst". *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Devel.*, Vol.21, p.550 - 558, 1982.
- Wijngaarden, R. J., Kronberg, A., Westerterp, K. R. "Industrial catalysis. Optimising catalysts and processes". Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- Wu, S., Han, Y., Zou, Y. C., Song, J. W., Zhao, L., Di, Y., Liu, S. Z., Xiao, F. S., "Synthesis of heteroatom substituted SBA-15 by the "pH-adjusting" method". *Chem. Mater.*, Vol. 16, p. 486 - 492, 2004.
- Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K., "The preparation of alkyltriinethylaininonium-kaneinite complexes and their conversion to microporous materials". *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, Vol. 63, p. 988 - 992, 1990.
- Yue, Y. H., Gédéon, A., Bonardet, J. L., D'espinoza, J. B., Melosh, N., "Direct incorporation of Al in SBA mesoporous materials: characterization, stability and catalytic activity". *Stud. Surface Sci. Catalysis*, Vol. 129, p. 209 - 218, 2000.
- Yue, Y., Gédéon, A., Bonardet, J. L., Melosh, N., D'espinoza, J. B., Fraissarda, J., "Direct synthesis of AISBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities". *J. Chem. Commun*, Vol. 09, p. 1967 - 1968, 1999.

- Zecevic, J., Vanbutsele, G., Jong, K. P., Martens, J., “Nanoscale intimacy in bifunctional catalysts for selective conversion of hydrocarbons”. *Nature*. Vol. 528, p. 245 – 248, 2015.
- Zhang, W., Smirniotis, G., P., “Effect of zeolite structure and acidity on the product selectivity and reaction mechanism for n-octane hydroisomerization”, *Journal of catalysis*, Vol. 182, p. 400 - 416, 1999.
- Zhang, Y., Krishna, K. R., Lei, G. D., Maesen, T. L. M., inventores; Chevron U.S.A. Inc., depositante. Hydroisomerization catalyst with a base extrudate having a high nanopore volume. United States Patent Application 20160089663, kind code A1. 2016, Mar 31.
- Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B. F., Stucky, G. D., “Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures”. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 120, p. 6024 - 6036, 1998a.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., “Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores”. *Science*, Vol. 279, p. 548, 1998b.
- Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G. H., Chmelka, B. F., Stucky, G. D., “Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica”. *Science*, Vol. 279, p. 548 – 552, 1998c.
- Zhao, D., Sun, J., Li, Q., Stucky, G. D., “Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15”. *Chem. Mat.*, Vol. 12, p. 275 – 279, 2000.