



## **Catálise de *Hydrocracking* baseado em Zeólitos**

**ANDRÉ FILIPE DA CUNHA GREGÓRIO**

(Licenciado em Engenharia Química - Ramo Ambiente)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química

Orientador (es):

Prof. Doutor João Silva

Prof<sup>a</sup> Doutora Filipa Ribeiro

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Gomes

Arguente: Prof<sup>a</sup> Doutora Ângela Martins

Vogal (orientador): Prof. Doutor João Silva

**Novembro de 2015**



## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar gostaria de agradecer aos meus orientadores, a Prof<sup>a</sup> Doutora Filipa Ribeiro e ao Prof Doutor João Silva, pela confiança demonstrada nas minhas competências para integrar um projeto de investigação apoiado por uma das maiores empresas de investigação na área das energias e de grande reconhecimento internacional como é o IFP Energie Nouvelles.

Agradeço também a oportunidade me foi concedida para visitar as instalações do IFP, em Lyon, uma experiência sem dúvida muito enriquecedora das minhas competências científicas e pessoais, que me permitiu conhecer pessoas com percursos novos e inspiradores para o meu futuro profissional.

Relativamente ao desenvolvimento deste trabalho, as minhas palavras de admiração e amizade para com o Pedro Mendes, principal responsável pelo meu desempenho, cujo apoio, confiança e partilha de conhecimentos, foram fatores de enorme motivação, de satisfação e de inspiração e a quem eu considero ser um engenheiro químico de enorme futuro.

Um agradecimento ao grupo CATHPRO, onde todos sem exceção me acolheram da melhor forma, sempre disponíveis para me ajudar nas minhas tarefas. Fiquei convicto de que o espírito de entreajuda e de amizade entre todos são valores máximos que procuram preservar para que todos possam atingir os resultados a que se propõem.

Também uma palavra de apreço para todos os meus amigos, destacando a Marta Mendes, o Luís Guerra e a Tânia Santos, pela partilha de experiências aos longo destes longos meses, pelos conselhos e sobretudo pelos bons momentos de camaradagem e convívio proporcionados.

Por último, mas não menos importantes, quero agradecer à minha família, em especial aos meus pais, pelo interesse e apoio para que eu conduzisse este trabalho com sucesso.



## Trabalhos Publicados

### Artigos Científicos

Foi submetido um artigo científico com arbitragem, com o título “Elucidation of the zeolite role in hydrogenating activity of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based catalysts”, à revista científica internacional *Catalysis Communications*.

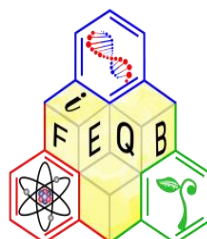


### Apresentações por Painel

Pedro S. F. Mendes, André F. C. Gregório, Antoine Daudin, Christophe Bouchy, João M. Silva, M. Filipa Ribeiro, G. Lapisardi, M. Rivallan “Toluene hydrogenation: a comprehensive tool to characterize bifunctional Pt/zeolite catalysts”, 6th International Symposium on Advanced Micro and Mesoporous Materials, Burgas (Bulgária).



André F. C. Gregório, Pedro S. F. Mendes, Antoine Daudin, Christophe Bouchy, João M. Silva, M. Filipa Ribeiro “Toluene hydrogenation over bifunctional catalysts comprising Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed with HBEA and HUSY zeolites”, XXIV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química, Faculdade de Coimbra, (Portugal) e II Fórum de Engenharia Química e Biológica (iFEQB) 2015, ISEL (Portugal)



ISEL FORUM DE ENGENHARIA QUÍMICA E BIOLÓGICA



## RESUMO

O trabalho experimental consistiu numa primeira fase na caracterização da atividade hidrogenante de catalisadores bifuncionais de *Hydrocracking* (HDC) por via da reação de hidrogenação do tolueno (HT). Os catalisadores eram constituídos por uma fase metálica constante (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) misturados fisicamente com zeólito HUSY e HBEA.

Os aspetos a destacar dos resultados dos testes catalíticas, centram-se no facto da atividade hidrogenante não depender apenas dos centros metálicos acessíveis, mas também dos centros ácidos para a atividade global, através do fenómeno de *spillover* do hidrogénio. Verificou-se que a atividade por centro em função da razão  $n_{Pt}/n_{Pt+n_A}$  aumentava de forma progressiva apresentando uma tendência única, sendo portanto a atividade hidrogenante independente do tipo de zeólito. A comparação entre os catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito(s) e catalisadores com Pt impregnada diretamente no zeólito, permitiram concluir que o aumento da distância entre centros metálicos e centros ácidos, dificulta a difusão dos H<sub>2</sub>, fator que contribui para que a atividade por centro para  $n_{Pt}/n_{Pt+n_A}$  constante, fosse inferior para os catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito(s).

Posteriormente, o estudo da reação de HDC de n-hexadecano foi conduzido numa unidade de alta pressão com um reator de leito fixo. Com base nos resultados obtidos da reação modelo de HT, efetuaram-se testes catalíticos com zeólitos HUSY e HBEA impregnados com Pt. Os testes catalíticos realizaram-se a uma pressão relativa constante (40 bar), temperaturas entre (255-285°C) e WHSV entre os 19-90 h<sup>-1</sup>. A H<sub>2</sub>/HC fixou-se como constante (12,15). As condições operatórias foram ajustadas em função da atividade intrínseca evidenciada por cada catalisador, de forma a que os catalisadores pudessem ser comparados a iso-conversão.

Os catalisadores que revelaram ser mais ativos, apresentando maiores rendimentos em produtos de *cracking*, foram aqueles com zeólito HBEA na sua composição, sendo atribuído ao zeólito HUSY uma melhor performance em rendimentos em isómeros mono e multi-ramificados. Verificou-se ainda que a variação do balanço  $n_{Pt}/n_A$  influencia a distribuição de produtos da reação, sendo que quanto maior essa razão, mais os catalisadores se aproximam de um comportamento “ideal”.

Em comum aos dois estudos, efetuou-se testes catalíticos a catalisadores com mistura de zeólitos (0,75HUSY:0,25HBEA), com o intuito de se averiguar possíveis sinergias em comparação com a performance catalítica dos individuais.

**Palavras-chave:** Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeólitos, misturas, sinergias, hidrogenação do tolueno, *hydrocracking*



## ABSTRACT

The experimental work was in a first stage focus on hydrogenating activity characterization of the bifunctional Hydrocracking catalyst (HDC) via toluene hydrogenation reaction. The catalysts were formed by a fixed hydrogenating function (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) mixed with either HUSY or HBEA zeolites.

Aspects to highlight the results of the catalytic tests, focus on the fact that the hydrogenating activity is not a unique function of accessible metal. This was proposed to be due to the contribution to the overall activity of the hydrogenation of adsorbed toluene on acid sites via hydrogen spillover. It was found that the activity per total adsorbing sites which was observed to increase steadily with  $n_{Pt}/(n_{Pt}+n_A)$ . An increase of the accessible Pt atoms leads to an increase on the amount of spilled over hydrogen available in acid sites therefore increasing the overall activity. The comparison between the catalysts Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + zeolite (s) and Pt/zeolite showed that increasing distance between metal sites and acid sites, difficult the efficiency of spilled over hydrogen diffusion, main contributing factor to the Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + zeolite activity for  $n_{Pt}/(n_{Pt}+n_A)$  constant, were lower than Pt/zeolite.

Subsequently, the study of the HDC reaction with n-hexadecane was led into a high-pressure unit with a fixed bed reactor. Based on the results obtained in the model reaction of HT-catalyst as performed tests with HBEA and HUSY zeolites impregnated with Pt clusters. The test were operated with constant pressure (40 bar) and temperatures between (255-285°C) and WHSV between 19-90 h<sup>-1</sup>. The H<sub>2</sub>/HC was set to be constant (12,15). The operating conditions were adjusted in view of the intrinsic activity shown by the catalyst so that the catalyst could be compared with iso-conversion.

The catalysts that had proved to be more active, shown in turn higher cracked products yields with HBEA zeolite in its composition, HUSY zeolite being attributed to a better performance in mono- and multi-branched isomers yields. It was further found that the variation of the balance  $n_{Pt}/n_A$  influences the distribution of the reaction products, and the greater this one is, more catalysts approach an "ideal" behavior.

In common to both studies, it performed catalytic tests with a mixture of zeolite catalysts (0,75HUSY: 0,25HBEA) in order to verify possible synergies in comparison with the catalytic performance of the individual.

**Keywords:** Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, zeolites, mixtures, synergies, toluene hydrogenation, hydrocracking



# ÍNDICE

CONTEXTUALIZAÇÃO .....	1
CAPÍTULO 1 .....	5
ENQUADRAMENTO TEÓRICO .....	5
1.1    Objetivos e produtos principais da refinação petrolífera.....	6
1.2    Evolução da procura de produtos petrolíferos.....	7
1.3    Processo de <i>Hydrocracking</i> (HDC) .....	11
1.3.1    Evolução histórica do processo .....	11
1.3.2    Definição e alimentação do processo .....	12
1.3.3    Caraterização da alimentação .....	14
1.3.4    Configurações típicas do processo nas indústrias de refinação .....	14
1.3.5    Produtos decorrentes do processo .....	16
1.4    Química reacional do processo de HDC .....	18
1.4.1    Mecanismo Bifuncional.....	19
1.4.2    Conceito de <i>hydrocracking</i> ideal.....	21
1.4.3    Função hidrogenante em catalisadores de HDC.....	23
1.4.4    Função ácida em catalisadores de HDC .....	24
1.5    Catalisadores híbridos .....	29
1.5.1    Catalisadores com suporte ácido e um inerte .....	29
1.5.2    Catalisadores com dois suportes ácidos .....	30
1.6    Caraterização de catalisadores bifuncionais por reações modelo - Hidrogenação do tolueno	34
CAPÍTULO 2 .....	41
OBJETIVOS GERAIS.....	41
2.1    Objetivos do trabalho experimental.....	42
CAPÍTULO 3 .....	43
PARTE EXPERIMENTAL.....	43
3.1    Preparação dos Catalisadores .....	44

3.1.1	Catalisadores tipo Pt/zeólito (por impregnação a seco).....	45
3.1.2	Catalisadores tipo Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +zeólito (misturas mecânicas).....	45
3.2	Caraterização dos catalisadores.....	47
3.2.1	Determinação da perda de massa .....	48
3.2.2	Caraterização das propriedades texturais .....	49
3.2.3	Caraterização da acidez .....	50
3.2.4	Adsorção de CO por análise FTIR .....	52
3.2.5	Caraterização da dispersão metálica.....	53
3.2.5.1	Quantidade de metal acessível, dispersão metálica e dimensão de partícula .....	54
3.3	Reação de hidrogenação do tolueno sob catalisadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +zeólito (s).....	57
3.4	Reação de HDC do n-C16 sob catalisadores Pt/zeólito.....	59
CAPÍTULO 4 .....		65
HIDROGENAÇÃO DO TOLUENO.....		65
4.1	Tratamento de resultados experimentais .....	66
4.1.1	Parâmetros catalíticos de catalisadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	67
4.1.2	Catalisadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +zeólito(s) .....	69
4.2	Discussão e crítica dos resultados .....	73
4.2.1	Atividade por centro ativo .....	73
4.2.2	Influência do zeólito .....	75
4.2.3	Impacto da mistura de zeólitos na atividade.....	77
4.2.4	Influência da distância entre centros .....	78
4.2.5	Influência da granulometria.....	80
CAPÍTULO 5 .....		87
REAÇÃO DE HDC DE N-HEXADECANO .....		87
5.1	Tratamento dos resultados experimentais.....	88
5.1.1	Identificação e quantificação dos produtos da reação .....	88
5.1.2	Estudo da Atividade Catalítica .....	90
5.1.3	Rendimento em Isómeros .....	92

5.1.4	Rendimentos em produtos de <i>Cracking</i> (PC).....	95
5.1.5	Desativação dos Catalisadores .....	97
5.2	Discussão dos Resultados.....	97
5.2.1	Efeito da temperatura na performance catalítica .....	97
5.2.2	Influência do balanço $n_{Pv}/n_A$ .....	102
5.2.3	Comparação de catalisadores para $n_{Pv}/n_A$ elevada .....	108
5.2.4	Catalisador extrudido: Otimização das condições operatórias e estudo catalítico .....	116
CONCLUSÕES.....		123
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....		129
ANEXOS.....		133
A.	Caraterização de catalisadores .....	134
A.1	Calcinação do zeólito $NH_4$ -HBEA .....	134
A.2	Caraterização da perda de massa .....	134
A.3	Caraterização da acidez .....	135
A.4	Caraterização da dispersão metálica.....	138
B.	Protocolos Experimentais.....	139
B.1	Reação de hidrogenação do tolueno sob catalisadores $Pt/Al_2O_3$ +zeólito (s).....	139
B.1.1	Procedimento de preparação do reator.....	139
B.1.2	Fase de ativação do catalisador.....	139
B.1.3	Preparação da carga líquida .....	140
B.1.4	Início da Reação .....	142
B.1.5	Fim da Reação .....	146
B.1.6	Fase de Lavagem .....	146
B.2	Reação de HDC do n-C16 .....	147
B.2.1	Filosofia da Unidade Catatest .....	147
B.2.1.1	Procedimento de Regulação de Caudal de gás e controlo de Pressão da Unidade ...	147
B.2.1.2	Programa de Temperatura.....	148

B.2.2 Metodologia de desenvolvimento dos testes catalíticos de HDC .....	148
B.2.2.1 Carregamento do Reator .....	148
B.2.2.2 Fecho do Reator .....	150
B.2.2.3 Montagem do Reator.....	151
B.2.2.4 Teste de Estanquicidade.....	152
B.2.2.5 Pré-Tratamento .....	152
B.2.2.6 Testes Catalíticos .....	154
<input type="checkbox"/> Fase de Arranque.....	154
<input type="checkbox"/> Período de Estabilização.....	156
<input type="checkbox"/> Balanço de Massa.....	156
B.2.2.7 Despressurizar a unidade .....	158
B.2.2.8 Descarregar o reator .....	159
B.2.2.9 Fase de Lavagem .....	160
C. Condições de análise de Gás-Shimadzu GC-9A .....	161
D. Condições de análise de líquido-HP5890-II.....	162
E. Tratamento dos Resultados Experimentais .....	163
E.1 Hidrogenação do tolueno sob catalisadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +zeólito (s).....	163
E.2 Reação de HDC do n-C16.....	173
E.2.1 Resultados Catalíticos (Mapas Resumo).....	175
E.2.2 Folha de registo dos ensaios Catalíticos .....	183

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> - Planeamento sequencial do tipo de catalisadores que se pretende testar em reações de HDC. .....	2
<b>Figura 2</b> - Fotografia da unidade de refinação da Galp em Sines <sup>[4]</sup> .....	7
<b>Figura 3</b> - Previsão do consumo interno de produtos petrolíferos (gasóleo e gasolina) e exportação nos USA até 2040 Adaptado de <sup>[6]</sup> .....	7
<b>Figura 4</b> - Evolução do consumo de combustíveis líquidos de origem petrolífera em regiões emergentes e em desenvolvimento (Adaptado de <sup>[7]</sup> ). ....	8
<b>Figura 5</b> - Previsão da procura de combustíveis de origem petrolífera na Europa até 2020 (Adaptado de <sup>[8]</sup> ).....	8
<b>Figura 6</b> - Previsão de evolução (2005-2030) da capacidade de extração de crude em função das suas características geológicas (Adaptado de <sup>[8]</sup> ). ....	9
<b>Figura 7</b> - Previsão de evolução (1990-2025) dos parâmetros API e % de enxofre nos crudes processados <sup>[9]</sup> .....	10
<b>Figura 8</b> - Evolução da quantidade de barris de petróleo processado nas unidades de Hydrocracking nas refinarias dos Estados Unidos (Adaptado de <sup>[6]</sup> ). ....	10
<b>Figura 9</b> - Evolução da produção em combustíveis líquidos na refinaria de Sines antes e depois de introduzido o processo de HDC (Adaptado de <sup>[4]</sup> ).....	11
<b>Figura 10</b> - Localização típica de entradas e saídas do processo de HDC no contexto de uma refinaria (Adaptado de <sup>[16]</sup> ).....	12
<b>Figura 11</b> - Esquemas do processuais de unidades de HDC (Adaptado de <sup>[8]</sup> ).....	15
<b>Figura 12</b> - Esquema do total de reações que ocorrem na estrutura do catalisador, se o mecanismo for bifuncional (Adaptado de <sup>[29]</sup> ).....	19
<b>Figura 13</b> - Percurso reacional da molécula de reagente, se o mecanismo bifuncional for “ideal” (Adaptado de <sup>[29]</sup> ).....	21
<b>Figura 14</b> - Distribuição dos produtos de HDC em função do número de carbonos das moléculas em situação de comportamento catalítico “ideal” e “não-ideal” (Adaptado de <sup>[29]</sup> ).....	22
<b>Figura 15</b> - Representação animada da estrutura porosa dos zeólitos BEA (esquerda) e Y (direita) <sup>[41]</sup> . .....	26

<b>Figura 16</b> - Representação esquemática dos canais que compõem a estrutura porosa dos zeólitos BEA (em cima) e USY (em baixo) (Adaptado de <sup>[41]</sup> ). .....	26
<b>Figura 17</b> - Estudo da performance catalítica em termos de atividade e seletividade para catalisadores Pt/zeólito numa reação de hydroisomerização do n-hexadecano <sup>[21]</sup> .....	28
<b>Figura 18</b> - Curvas de distribuição da seletividade para produtos isomerizados e lineares em função do número de carbonos dos produtos, em catalisadores Pt/Y (esq <sup>a</sup> ) e Pt/BEA (dir <sup>a</sup> ) (Adaptado de <sup>[21]</sup> ). ....	28
<b>Figura 19</b> - Evolução do rendimento em isómeros em função da conversão para catalisadores diferenciados pelo método de mistura de zeólitos (DB-Y e ZSM-22) <sup>[45]</sup> .....	31
<b>Figura 20</b> - Comparação das propriedades catalíticas mais relevantes patenteadas, entre catalisadores com zeólitos individuais (Y e BEA) e a sua mistura em processos de HDC com um estágio e dois estágios (Adaptado de <sup>[48]</sup> ).....	33
<b>Figura 21</b> - Evolução da atividade catalítica em função da quantidade de Pt inserida nos catalisadores <sup>[50, 52]</sup> .....	35
<b>Figura 22</b> - Esquema do mecanismo de spilled over do hidrogénio tolueno em catalisadores bifuncionais (Adaptado de <sup>[55]</sup> ).....	36
<b>Figura 23</b> - Evolução da atividade por centro em função do aumento da razão $n_{Pt}/n_{Pt+nA}$ para catalisadores Pt/HBEA e Pt/HUSY <sup>[52]</sup> .....	38
<b>Figura 24</b> - Distribuição da quantidade de centros ácidos de Lewis e de Brønsted para os zeólitos HUSY e HBEA antes e depois de impregnada a Pt (esquerda) e evolução da posição e intensidade dos centros hidroxilo (OH) e espécies EFAL para o zeólito HBEA depois de impregnado com Pt <sup>[52]</sup> .....	39
<b>Figura 25</b> - Representação dos dois métodos de mistura mecânica dos catalisadores: método de mistura BSP (zeólito+Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (esq.) maior distância entre partículas e método de mistura SSP (dir.) maior proximidade entre partículas (Adaptado de <sup>[60]</sup> ). .....	46
<b>Figura 26</b> - Esquema experimental do processo de preparação de catalisadores pelo método BSP. ...	47
<b>Figura 27</b> - Textura dos catalisadores obtidos através do método de mistura SSP (ex: 0,1%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -HUSY).....	47
<b>Figura 28</b> - Equipamento (SETARAM TG-DSC 92) utilizado para determinar a perda de massa de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	48
<b>Figura 29</b> - Gráfico que representa a evolução da perda de massa e calor absorvido de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em função da temperatura. ....	49
<b>Figura 30</b> - Isotérmica de adsorção e desorção de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> da amostra reduzida.....	50

<b>Figura 31</b> - Equipamento Autochem II 2920 (Micromeritics) utilizado para avaliar a dispersão metálica da Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . .....	54
<b>Figura 32</b> - Representação gráfica dos picos de adsorção das moléculas de H <sub>2</sub> (Ciclo 1) na superfície metálica da Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fresca (esq.) e Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BSP (Ciclo 1) (dir.). .....	55
<b>Figura 33</b> - Imagem da unidade de testes catalíticos DANI utilizada na reação de HT. ....	57
<b>Figura 34</b> - Evolução da atividade hidrogenante em função do tempo, para catalisadores 1,9Pt/HFAU e monitorização da temperatura da reação <sup>[52]</sup> . ....	58
<b>Figura 35</b> - Imagem frontal da unidade de Hydrocracking (MICRO CATATEST). ....	60
<b>Figura 36</b> - Imagem do PID da unidade MICRO-CATATEST. ....	61
<b>Figura 37</b> - Exemplo de um cromatograma caraterístico da análise a uma amostra de um teste catalítico de HT (Tr=3,1 min (n-hexano); Tr=4,8 min (metilciclohexano); Tr=5,5 min (tolueno). ....	66
<b>Figura 38</b> - Gráfico que relaciona a evolução TOF em função do tempo de reação para catalisadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> frescos e SSP. ....	69
<b>Figura 39</b> - Gráfico que relaciona a evolução TOF em função do tempo de reação para catalisadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SSP e BSP .....	69
<b>Figura 40</b> - Gráfico que relaciona os valores do TOF (t=1) de catalisadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +zeólito(s) SSP. ....	71
<b>Figura 41</b> - Gráfico que relaciona os valores do TOF (t=1) de catalisadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +zeólito(s) SSP e Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SSP. ....	71
<b>Figura 42</b> - Gráfico que relaciona o TOF (t=1) de catalisadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +zeólito(s) SSP e Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SSP em função da razão do TOF Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +zeólito/ Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	72
<b>Figura 43</b> - Gráfico que relaciona a atividade por centro ativo das diferentes séries de catalisadores em função da razão centros metálicos/centros totais. ....	74
<b>Figura 44</b> - Gráfico de atividade por centro ativo de catalisadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + zeólito(s) e Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (s) em função da razão centros metálicos/centros totais. ....	76
<b>Figura 45</b> - Gráfico de atividade por centro ativo de catalisadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HUSY e Pt/HUSY em função da razão centros metálicos/centros totais. ....	78
<b>Figura 46</b> - Gráfico de atividade por centro ativo de catalisadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HBEA e Pt/HBEA em função da razão centros metálicos/centros totais. ....	79

<b>Figura 47</b> - Gráfico que compara os TOF ( $t=1$ ) em função da quantidade de metal acessível, das séries catalíticas SSP e BSP. ....	81
<b>Figura 48</b> - Gráfico que compara atividade por centro ativo de catalisadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fresca e Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BSP, em função da razão centros metálicos/centros ativos.....	<b>Erro! Marcador não definido.</b>
<b>Figura 49</b> - Gráfico que compara atividade por centro ativo de catalisadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HUSY SSP e Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HUSY BSP, em função da razão centros metálicos/centros totais.....	82
<b>Figura 50</b> - Gráfico que compara atividade por centro ativo de catalisadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HBEA SSP e Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HBEA BSP, em função da razão centros metálicos/centros totais.....	83
<b>Figura 51</b> - Representação gráfica de todos compostos em função do tempo possíveis de serem identificados nas amostras de produtos gasosos (direita). Na imagem da esquerda está presente a localização do padrão (buteno) na corrida cromatográfica. ....	88
<b>Figura 52</b> - Representação por cromatografia gasosa do perfil dos produtos presentes numa amostra líquida, encontrando-se assinalados os picos correspondentes às n-parafinas e intervalo de picos que correspondem aos isômeros em função do número de átomos de carbono.....	89
<b>Figura 53</b> - Evolução do rendimento em isômeros do n-C <sub>16</sub> obtidos pelos catalisadores Pt/HBEA em função da conversão em produtos. ....	92
<b>Figura 54</b> - Evolução do rendimento em isômeros do n-C <sub>16</sub> obtidos pelo catalisador Pt/HUSY em função da conversão em produtos. ....	92
<b>Figura 55</b> - Evolução do rendimento em isômeros do n-C <sub>16</sub> obtidos pelos catalisadores Pt/Mistura em função da conversão em produtos. ....	93
<b>Figura 56</b> - Evolução do rendimento em isômeros MB e MTB obtidos pelos catalisadores Pt/HBEA em função da conversão em produtos. ....	94
<b>Figura 57</b> - Evolução do rendimento em isômeros MB e MTB obtidos pelos catalisador Pt/HUSY em função da conversão em produtos. ....	94
<b>Figura 58</b> - Evolução do rendimento em isômeros MB e MTB obtidos pelos catalisadores Pt/Mistura em função da conversão em produtos. ....	95
<b>Figura 59</b> - Evolução do rendimento em PC obtido pelos catalisadores Pt/HBEA em função da conversão em produtos.....	95
<b>Figura 60</b> - Evolução do rendimento em PC obtido pelo catalisador Pt/HUSY em função da conversão em produtos.....	96

<b>Figura 61</b> - Evolução do rendimento em PC obtidos pelos catalisadores Pt/Mistura em função da conversão em produtos.....	96
<b>Figura 62</b> - Evolução do rendimento em isômeros do n-C <sub>16</sub> obtidos pelo catalisador Pt/HUSY em função da conversão em produtos por temperatura de reação.....	99
<b>Figura 63</b> - Evolução do rendimento em isômeros do n-C <sub>16</sub> obtidos pelo catalisador 1%Pt/HBEA em função da conversão em produtos por temperatura de reação.....	99
<b>Figura 64</b> - Evolução do rendimento em isômeros do n-C <sub>16</sub> obtidos pelo catalisador 0,7%Pt/Mistura em função da conversão em produtos por temperatura de reação.....	100
<b>Figura 65</b> - Evolução do rendimento em PC obtidos pelo catalisador 0,7%Pt/Mistura em função da conversão em produtos por temperatura de reação. ....	100
<b>Figura 66</b> - Evolução do rendimento em isômeros (esq) e PC (dir) obtidos pelo catalisador 0,1%Pt/Mistura em função da conversão em produtos por temperatura de reação.....	101
<b>Figura 67</b> - Evolução do rendimento em isômeros MTB (esq) e MB (dir) obtidos pelo catalisador 0,1%Pt/Mistura em função da conversão em produtos por temperatura de reação.....	101
<b>Figura 68</b> - Determinação das constante cinéticas (k) através dos ensaios catalíticos realizados a 265°C pelos catalisadores 1% e 0,4%Pt/HBEA. ....	102
<b>Figura 69</b> - Evolução da razão MB/MTB em função da evolução dos PC obtida para catalisadores 0,4 e 1%Pt/HBEA. ....	104
<b>Figura 70</b> - Evolução da razão entre produtos de cracking isomerizados totais e produtos de cracking totais em função da evolução dos PC obtida para catalisadores 0,4 e 1%Pt/HBEA. ....	104
<b>Figura 71</b> - Evolução da razão molar entre produtos de cracking totais e os produtos de cracking do n-C <sub>16</sub> em função da evolução dos PC obtida para catalisadores 0,4 e 1%Pt/HBEA.....	105
<b>Figura 72</b> - Razão molar entre produtos com composição carbonada entre o C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub> , e produtos mais pesados C <sub>9</sub> -C <sub>10</sub> em função do $\eta$ -CP.....	106
<b>Figura 73</b> - Histogramas representativos da % mol de produtos e razão (i/n) em função por número de carbono para o catalisadores 0,4 e 1% Pt/HBEA. ....	106
<b>Figura 74</b> - Histogramas representativos da % mol de produtos e razão (i/n) em função por número de carbono para o catalisadores 0,1 e 0,7% Pt/Mistura.....	107
<b>Figura 75</b> - Determinação das constante cinéticas (k) através dos ensaios catalíticos realizados a 265°C pelos catalisadores 1% Pt/HBEA, 0,7%Pt/HUSY e 0,7%Pt/Mistura.....	108

<b>Figura 76</b> - Evolução do rendimento em PC obtidos pelos catalisadores 0,7%Pt/Mistura, 1%Pt/HBEA e 0,7%Pt/HUSY em função da conversão.....	110
<b>Figura 77</b> - Evolução do rendimento em isômeros do n-C <sub>16</sub> obtidos pelo catalisador 0,7%Pt/HUSY, 1%Pt/HBEA e 0,7%Pt/Mistura em função da conversão em produtos. ....	110
<b>Figura 78</b> - Evolução do rendimento em isômeros MB (esq) e MTB (dir) obtidos pelo catalisador 0,7%Pt/HUSY, 1%Pt/HBEA e 0,7%Pt/Mistura em função da conversão em produtos. ....	111
<b>Figura 79</b> - Evolução da razão MB/MTB em função da evolução dos PC obtida para catalisadores 1%Pt/HBEA, 0,7%Pt/HUSY e 0,7%Pt/Mistura.....	111
<b>Figura 80</b> - Evolução do rendimento em 2-MC <sub>15</sub> em função da converção obtida para catalisadores 1%Pt/HBEA, 0,7%Pt/HUSY e 0,7%Pt/Mistura.....	112
<b>Figura 81</b> - Evolução da razão em produtos de cracking secundário e primário em função do rendimento em PC obtida para catalisadores 1%Pt/HBEA, 0,7%Pt/HUSY e 0,7%Pt/Mistura.....	113
<b>Figura 82</b> - Evolução do rendimento em produtos < C <sub>5</sub> em função do rendimento em PC obtida para catalisadores 1%Pt/HBEA, 0,7%Pt/HUSY e 0,7%Pt/Mistura. ....	114
<b>Figura 83</b> - Histogramas representativos da % mol de produtos e razão (i/n) em função por número de carbono para os catalisadores 1%Pt/HBEA ( $\eta$ -PC (%) =18) 0,7%Pt/HUSY ( $\eta$ -PC (%) =18) e 0,7%Pt/Mistura ( $\eta$ -PC (%) =21).....	115
<b>Figura 84</b> - Determinação das constante cinéticas (k) através dos ensaios catalíticos realizados a 265°C e 275°C pelo catalisador 0,18% Pt/(0,175HUSY+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). ....	117
<b>Figura 85</b> - Evolução do rendimento em isômeros do n-C <sub>16</sub> obtidos pelo 0,18% Pt/(0,175HUSY+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) em função da conversão em produtos. ....	118
<b>Figura 86</b> - Evolução do rendimento em isômeros MB e MTB obtidos pelo 0,18% Pt/(0,175HUSY+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) em função da conversão em produtos.....	118
<b>Figura 87</b> - Evolução do rendimento em PC obtidos pelos catalisadores 0,18% Pt/(0,175HUSY+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) em função da conversão. ....	118
<b>Figura 88</b> - Rácio da atividade final/inicial para catalisadores Pt/HY em função da razão n <sub>Pt</sub> /n <sub>A</sub> (esq) e evolução do rendimento em isômeros em função da conversão em n-decano para catalisadores Pt/HY (dir) (Adaptado de <sup>[31]</sup> ).....	119
<b>Figura 89</b> - Evolução da razão MB/MTB em função da evolução dos PC obtida para catalisadores 0,7%Pt/HUSY e 0,18%Pt/(0,175HUSY+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	120
<b>Figura 90</b> - Rampa de temperatura utilizado na calcinação do zeólito NH <sub>4</sub> -BEA. ....	134

<b>Figura 91</b> - Gráfico que representa a evolução da perda de massa e calor absorvido de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> em função da temperatura. ....	135
<b>Figura 92</b> - Representação gráfica do resultado da caracterização da acidez da Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por análise TPD de NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> .....	136
<b>Figura 93</b> - Representação gráfica do resultado da caracterização da acidez da Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> por análise FTIR, com adsorção de piridina.....	137
<b>Figura 94</b> - Controlador de Temperatura da unidade DANI. ....	140
<b>Figura 95</b> - Programa de Temperatura do Pré-Tratamento dos catalisadores. ....	140
<b>Figura 96</b> - Imagem da bomba de injeção da carga líquida.....	141
<b>Figura 97</b> - Manorredutores da unidade. ....	141
<b>Figura 98</b> - Imagem do GC, e válvula de recolha das amostras. ....	142
<b>Figura 99</b> - Caixa do controlo de caudais de gases da unidade. ....	142
<b>Figura 100</b> - Imagem da zona de injeção da carga líquida e linha de gases de entrada no reator. ....	143
<b>Figura 101</b> - Programa de temperatura da reação.....	143
<b>Figura 102</b> - Esquema de funcionamento da válvula Multiloop. ....	144
<b>Figura 103</b> - Imagem típica da textura dos catalisadores após os ensaios catalíticos. ....	146
<b>Figura 104</b> - Imagem do reator inserido na unidade revestido com a camisa de aquecimento. ....	149
<b>Figura 105</b> - Imagem da zona do reator inserido na estrutura da unidade com a camisa de aquecimento fechada. ....	151
<b>Figura 106</b> - Zona da conexão entre a linha de gases e a linha de entrada do líquido no reator. ....	151
<b>Figura 107</b> - Painel de controlo da unidade.....	153
<b>Figura 108</b> - Imagem frontal da unidade, onde se localiza o depósito do líquido, bomba e tubagem do reagente líquido até ao reator. ....	154
<b>Figura 109</b> - Imagem de controlo da pressão de gás à entrada da unidade. ....	155
<b>Figura 110</b> - Zona de separação dos produtos líquidos da reação.....	157
<b>Figura 111</b> - Zona de recolha das amostra dos produtos gasosos.....	158
<b>Figura 112</b> - Imagem do cromatógrafo (Shimadzu GC-9) utilizado para a análise dos produtos gasosos. ....	161

<b>Figura 113</b> - Imagem do cromatógrafo (HP5890-II) utilizado para a análise dos produtos líquidos.	162
<b>Figura 114</b> - Evolução da atividade catalítica em função do tempo de reação das amostras de catalisadores SSP com 0,1%Pt.	165
<b>Figura 115</b> - Evolução da atividade catalítica em função do tempo de reação das amostras de catalisadores BSP com 0,1%Pt.	165
<b>Figura 116</b> - Evolução da atividade catalítica em função do tempo de reação das amostras de catalisadores SSP com 0,4%Pt.	166
<b>Figura 117</b> - Evolução da atividade catalítica em função do tempo de reação das amostras de catalisadores BSP com 0,4%Pt.	166
<b>Figura 118</b> - Evolução da atividade catalítica em função do tempo de reação das amostras de catalisadores SSP com 0,7%Pt.	167
<b>Figura 119</b> - Evolução da atividade catalítica em função do tempo de reação das amostras de catalisadores BSP com 0,7%Pt.	167
<b>Figura 120</b> - Evolução dos valores de TOF ( $t=1$ ) em função da quantidade de metal acessível ( $n_{Pt}$ ) das amostras de catalisadores SSP com zeólito HUSY.	168
<b>Figura 121</b> - Evolução dos valores de TOF ( $t=1$ ) em função da quantidade de metal acessível ( $n_{Pt}$ ) das amostras de catalisadores BSP com zeólito HUSY.	168
<b>Figura 122</b> - Evolução dos valores de TOF ( $t=1$ ) em função da quantidade de metal acessível ( $n_{Pt}$ ) das amostras de catalisadores SSP com zeólito HBEA.	169
<b>Figura 123</b> - Evolução dos valores de TOF ( $t=1$ ) em função da quantidade de metal acessível ( $n_{Pt}$ ) das amostras de catalisadores BSP com zeólito HUSY.	169
<b>Figura 124</b> - Evolução dos valores de TOF ( $t=1$ ) em função da quantidade de metal acessível ( $n_{Pt}$ ) das amostras de catalisadores SSP com Mistura de zeólitos.	170
<b>Figura 125</b> - Evolução dos valores de TOF ( $t=1$ ) em função da quantidade de metal acessível ( $n_{Pt}$ ) das amostras de catalisadores BSP com Mistura de zeólitos.	170
<b>Figura 126</b> - Fórmula de Cálculo do gradiente térmico máximo entre a superfície interna e externa das partículas.	172
<b>Figura 127</b> - Condutividade térmica efetiva da partícula de catalisador ( $Pt/Al_2O_3$ ).	172
<b>Figura 128</b> - Condutividade térmica da partícula de catalisador ( $Pt/Al_2O_3$ ).	172
<b>Figura 129</b> - Parâmetros necessários para calcular o $\Delta T_{s,max}$ .	172

**Figura 130** - Evolução do rendimento em PC obtidos pelo catalisador 0,7%Pt/HUSY em função da conversão e produtos por temperatura da reação. .... 174

**Figura 131** - Evolução do rendimento em PC obtidos pelo catalisador 1%Pt/HBEA em função da conversão e produtos por temperatura da reação. .... 174



## ÍNDICE DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Exemplo de um perfil de produtos %(m/m) produzidos na refinaria da Galp, em Sines (Adaptado de <sup>[4]</sup> ).....	6
<b>Tabela 2</b> - Evolução (<2000-2009) dos limites das especificações físico-químicas que definem a qualidade do gasóleo a comercializar (Adaptado de <sup>[1]</sup> ).....	9
<b>Tabela 3</b> - Correspondência entre graus API e densidade de um crude (Adaptado de <sup>[10]</sup> ). ....	10
<b>Tabela 4</b> - Condições operatórias típicas e características dos catalisadores numa unidade de HDC (Adaptado de <sup>[8]</sup> ).....	13
<b>Tabela 5</b> - Necessidade de hidrogénio em relação à alimentação em processos de HDT e HDC (Adaptado de <sup>[19]</sup> ).....	13
<b>Tabela 6</b> - Caracterização dos compostos presentes nas diversas fracções de alimentação do processo de HDC (Adaptado de <sup>[8]</sup> ).....	14
<b>Tabela 7</b> - Caracterização dos produtos típicos à saída de uma unidade de HDC em 2 Estágios (Adaptado de <sup>[8, 15]</sup> ).....	17
<b>Tabela 8</b> - Classificação dos modelos de cissão $\beta$ em função das características da molécula de reagente (Adaptado de <sup>[17,30]</sup> ).....	20
<b>Tabela 9</b> - Performance típica de catalisadores de HDC em função da sua razão $n_P/n_A$ (Adaptado de <sup>[31,33]</sup> ).....	23
<b>Tabela 10</b> - Características da estrutura porosa dos catalisadores BEA e Y <sup>[13]</sup> .....	26
<b>Tabela 11</b> - Tabela que sintetiza as características das misturas de zeólitos e resultados catalíticos respetivos, de 3 publicações. ....	30
<b>Tabela 12</b> - Série de catalisadores testados na HT. ....	44
<b>Tabela 13</b> - Série de catalisadores testados no hydrocracking do n-C <sub>16</sub> . ....	45
<b>Tabela 14</b> - Perda de massa por ensaio de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	48
<b>Tabela 15</b> - % de perda de massa adquirida pela Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e zeólitos (HBEA e HUSY) quando saturados. ....	49
<b>Tabela 16</b> - Sumário das propriedades texturais da Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> utilizada no trabalho experimental.....	50
<b>Tabela 17</b> - Sumário das propriedades texturais dos zeólitos utilizados no trabalho experimental <sup>[52]</sup> . 50	50
<b>Tabela 18</b> - Quantificação da quantidade e força de centros de Brønsted e Lewis presente na Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	51

<b>Tabela 19</b> - Quantidade e força de centros de Brönsted e Lewis presente no zeólito HUSY.....	52
<b>Tabela 20</b> - Quantificação da quantidade e força de centros de Brönsted e Lewis presente no zeólito HBEA.....	52
<b>Tabela 21</b> - Resultados obtidos por análise de adsorção de CO por análise FTIR das amostras Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Pt/zeólito.....	53
<b>Tabela 22</b> - Resultados globais dos dois ensaios, referentes à análise da caracterização da dispersão metálica da Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fresca.....	55
<b>Tabela 23</b> - Resultados globais dos dois ensaios, referentes à análise da caracterização da dispersão metálica da Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com diferentes tamanhos de partícula (SSP e BSP).....	55
<b>Tabela 24</b> - Sumário dos valores das propriedades metálicas da série de catalisadores SSP.....	56
<b>Tabela 25</b> - Sumário dos valores das propriedades metálicas da série de catalisadores BSP.....	56
<b>Tabela 26</b> - Sumário dos valores das propriedades metálicas da série de catalisadores impregnados testados na reação de HT <sup>[52]</sup> e testes catalíticos de HDC.....	57
<b>Tabela 27</b> - Condições experimentais reacionais dos testes de hidrogenação do tolueno.....	59
<b>Tabela 28</b> - Condições operatórias de cada ensaio.....	59
<b>Tabela 29</b> - Velocidade espaciais de referência adotadas nos ensaios dos testes catalíticos.....	61
<b>Tabela 30</b> - Resultados catalíticos dos ensaios da Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fresca.....	67
<b>Tabela 31</b> - Resultados catalíticos dos ensaios da Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SSP.....	68
<b>Tabela 32</b> - Resultados catalíticos dos ensaios da Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BSP.....	68
<b>Tabela 33</b> - Resultados catalíticos dos ensaios da Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +zeólito(s) SSP.....	70
<b>Tabela 34</b> - Valores do TOF médio e desvio do TOF em função do tipo de zeólito para a mesma % Pt.....	72
<b>Tabela 35</b> - Propriedades metálicas, ácidas e catalíticas de catalisadores Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>[50]</sup> .....	76
<b>Tabela 36</b> - Resultados da diferença máxima de temperatura entre o centro e a superfície do grão ( $\Delta T_s$ , máx) em função do tamanho de partícula de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	84
<b>Tabela 37</b> - Determinação dos parâmetros cinéticos próprios de cada catalisador.....	90
<b>Tabela 38</b> - Condições operatórias de ensaios catalíticos realizados ao catalisador 0,7%Pt/HUSY....	98
<b>Tabela 39</b> - Condições operatórias de ensaios catalíticos realizados ao catalisador 1%Pt/HBEA.....	98
<b>Tabela 40</b> - Razão $n_P/n_A$ evidenciada pelos catalisadores Pt/HBEA.....	102

<b>Tabela 41</b> - Razão $n_P/n_A$ evidenciada pelos catalisadores 1%Pt/HBEA, 0,7%Pt/HUSY e 0,7%Pt/Mistura.....	108
<b>Tabela 42</b> - Distribuição de produtos isomerizados e de cracking obtidos para catalisadores 0,5% Pt/USY e BEA a partir de diferentes moléculas de reagente padrão.....	110
<b>Tabela 43</b> - Rendimentos atribuídos a compostos moleculares monoramificados e multiramificados obtidos utilizando diferentes zeólitos <sup>[40]</sup> .....	112
<b>Tabela 44</b> - Caracterização metálica e ácida do catalisador extrudido 0,18%Pt/ (0,175HUSY+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). .....	116
<b>Tabela 45</b> - Pesagem da amostra Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para determinação da perda de massa na termobalança (ensaio 1)......	134
<b>Tabela 46</b> - Pesagem da amostra Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> para determinação da perda de massa na termobalança (ensaio 2)......	135
<b>Tabela 47</b> - Composição mássica dos componentes que perfazem cada amostra a testar (B.S). .....	135
<b>Tabela 48</b> - Dessorção de piridina da Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a diferentes patamares de temperatura. ....	137
<b>Tabela 49</b> - Quantidade e força de centros de Brønsted e Lewis presente no catalisador 1%Pt/HBEA. .....	137
<b>Tabela 50</b> - Resultados das áreas dos pulsos de H <sub>2</sub> adsorvido nos centros metálicos da Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fresca (ensaio 1)......	138
<b>Tabela 51</b> - Resultados das áreas dos pulsos de H <sub>2</sub> adsorvido nos centros metálicos da Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> fresca (ensaio 2)......	138
<b>Tabela 52</b> - Dados de informação técnica dos reagentes líquidos utilizados nos testes. ....	140
<b>Tabela 53</b> - Zonas da unidade onde estão alocados os termopares, respetivos <i>setpoints</i> e objetivo inerente ao controlo de temperatura. ....	155
<b>Tabela 54</b> - Propriedades físico-químicas dos reagentes e produto da reação de hidrogenação do tolueno. .....	163
<b>Tabela 55</b> - Composição mássica das amostras de catalisador de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fresca.....	163
<b>Tabela 56</b> - Composição mássica das amostras de catalisador de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SSP.....	163
<b>Tabela 57</b> - Composição mássica das amostras de catalisador de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BSP.....	163
<b>Tabela 58</b> - Composição mássica das amostras de catalisadores de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +zeólito (s) SSP.....	164
<b>Tabela 59</b> - Composição mássica das amostras de catalisadores de Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +zeólito (s) BSP.....	164

<b>Tabela 60</b> - Resultados catalíticos de TOF ( $\text{h}^{-1}$ ) para as amostras de catalisadores Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ +zeólito (s). .....	164
<b>Tabela 61</b> - Resultados catalíticos de TOF ( $\text{h}^{-1}$ ) para as amostras de catalisadores Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ +zeólito (s). .....	165
<b>Tabela 62</b> - Resultados catalíticos da atividade por centro ativo para as amostras SSP de catalisadores Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ +zeólito (s). .....	170
<b>Tabela 63</b> - Resultados catalíticos da atividade por centro ativo para as amostras BSP de catalisadores Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ +zeólito (s). .....	171
<b>Tabela 64</b> - Resultados catalítico globais para as amostras de catalisadores Pt/ zeólito (s) <sup>[52]</sup> . .....	171
<b>Tabela 65</b> - Parâmetros necessários calcular o $\Delta T_{\text{máx}}$ das amostras de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ com diferentes tamanho de partícula. ....	171
<b>Tabela 66</b> - Tempos de retenção dos compostos possíveis de ser identificados pela análise por cromatografia das amostras gasosas. .....	173
<b>Tabela 67</b> - Fatores de resposta dos produtos gasosos. ....	173

## **SIGLAS E ACRÓNIMOS**

- API** - American Petroleum Industry
- BM** - Balanço de Massa
- BSP** - Big size particle
- COP** - Condições Operatórias
- DAO** - Desfaltanization Oil
- GC** - Cromatógrafo gasoso
- GPL** - Gás do Petróleo Liquefeito
- HDC** – Hydrocracking
- HDT** – Hydrotratamento
- HT** - Hidrogenação do Tolueno
- IFPEN** – Institute Francaise du Petrole Energies Nouvelles
- IV** – Infravermelho
- IST** – Instituto Superior Técnico
- Mistura** - (0,75HUSY:0,25HBEA)
- PC** - Produtos de cracking
- SIC** - Carboneto de silício
- SSP** - Small size particle
- TG** – Termogravimetria
- TH** – Titulação de Hidrogénio
- TOF** - Turnover Frequency
- TPD** - Termodesorção a temperatura programada
- VGO** - Vacuum Gas Oil



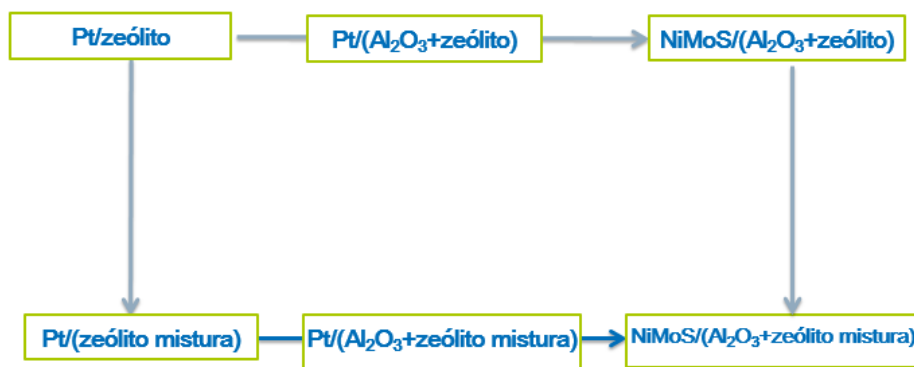
# CONTEXTUALIZAÇÃO

O *Hydrocracking* (HDC) é um processo utilizado nas refinarias para processamento do crude, cujo desenvolvimento e proliferação se deve sobretudo à capacidade tecnológica em converter cargas pesadas, nomeadamente gasóleos de vácuo, em compostos mais nobres, como os destilados médios, que estão na base da composição dos gasóleos, cuja procura se tem acentuado mundialmente.

A indústria da refinação e a investigação científica ligadas a este sector têm investido muito no conhecimento e desenvolvimento de catalisadores de HDC, que permitam cada vez melhores performances catalíticas. Nesse sentido, o conhecimento das propriedades físicas e químicas dos catalisadores e a avaliação da sua importância relativa, nas reações químicas envolvidas no processo, é indispensável para o desenvolvimento de melhores catalisadores.

Este trabalho está incorporado num projeto desenvolvido em parceria entre o Instituto Superior Técnico (IST) e o IFP Energies Nouvelles (IFPEN) (Lyon, França), onde o objetivo global é averiguar possíveis sinergias provenientes de misturas de zeólitos, utilizadas como fase ácida dos catalisadores, em vez de um zeólito individualmente. A ideia de que uma mistura de zeólitos pode proporcionar uma melhor performance ao invés de catalisadores individuais, assenta em resultados com misturas mecânicas de Pt/zeólito, publicados na literatura, em patentes em que se utilizam catalisadores NiMoS/(SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+10% zeólito) e em testes catalíticos efetuados nos laboratórios do IFPEN com NiMoS/(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito).

No sentido de se encontrarem respostas que expliquem em que condições essas sinergias possam ocorrer, o que sustenta o fenómeno e ainda se a função hidrogenante conferida pelo metal tem influência, propôs-se implementar um sistema catalítico simples (Figura 1) em que se utilizam dois tipos de zeólito (HUSY e HBEA), duas funções hidrogenantes (Pt e NiMoS), nas quais foi variado o método de impregnação no suporte ácido e em efetuar testes catalíticos de HDC numa unidade piloto de alta pressão com n-hexadecano como molécula reagente padrão, auxiliados por técnicas de caracterização avançadas de catalisadores.



**Figura 1** - Planeamento sequencial do tipo de catalisadores que se pretende testar em reações de HDC.

A contribuição deste trabalho para o referido projeto, incidiu numa primeira fase no estudo de caracterização das propriedades de catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito(s), com especial destaque para as propriedades metálicas, através de testes catalíticos recorrendo à reação modelo de hidrogenação do tolueno.

Numa segunda fase e tendo em consideração os resultados catalíticos produzidos pela reação modelo, efetuou-se uma sequência de testes catalíticos de HDC com catalisadores Pt/zeólito na unidade de alta pressão, com o intuito de estudar a sua performance e os parâmetros que mais influenciam as reações que decorrem do processo.



# **CAPÍTULO 1**

## **ENQUADRAMENTO TEÓRICO**

## 1.1 Objetivos e produtos principais da refinação petrolífera

A refinação de petróleo bruto envolve um vasto conjunto de operações destinadas a proceder à separação dos seus constituintes em diferentes frações para posterior processamento. Os produtos decorrentes têm como propósitos mais nobres, servirem como combustíveis líquidos, na sua maioria gasóleos e gasolinas, bem como servir de matéria prima de base para a indústria petroquímica, como por exemplo, os compostos BTX (benzeno, tolueno, xilenos) <sup>[1]</sup>.

De uma forma geral, os petróleos brutos são constituídos por frações de hidrocarbonetos parafínicos (alcanos), naftenos (cicloalcanos), aromáticos (derivados do benzeno); por pequenas quantidades de compostos orgânicos contendo enxofre (S), azoto (N) e oxigénio (O); por metais pesados como níquel (Ni), vanádio (V) e sais (NaCl). A razão H:C dos compostos presentes no petróleo, varia, em termos médios entre 1,8:1 <sup>[1, 2]</sup>.

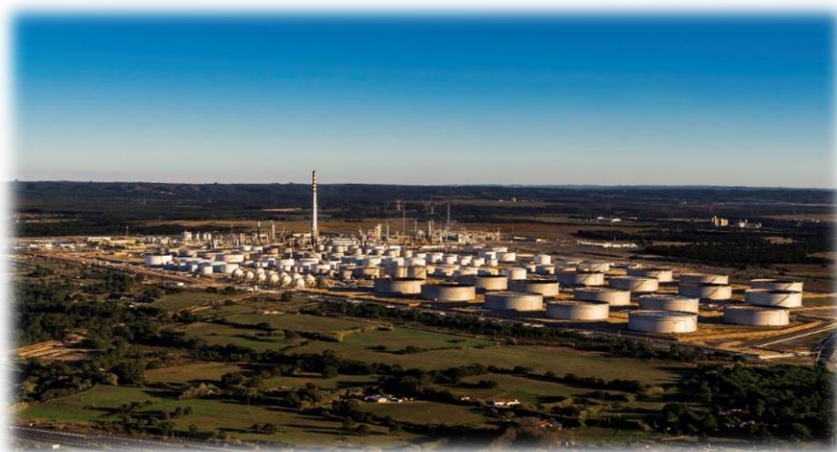
Os principais motores de desenvolvimento científico na área da refinação petrolífera <sup>[1, 3]</sup> centram-se sobretudo no aumento da eficiência dos processos de separação e conversão, nomeadamente na conversão das frações mais pesadas (resíduo) em combustíveis líquidos; no aumentar dos índices de seletividade das reações para o produto de interesse; em responder às apertadas especificações presentes na legislação, relacionadas com a composição química dos produtos e em desenvolver novos produtos ou dar-lhes novas características que permitam a sua utilização noutros processos <sup>[1,3]</sup>.

Na Tabela 1, encontra-se exemplificado o perfil e respetivas % mássicas dos produtos produzidos na refinaria da Galp Energia, em Sines <sup>[4]</sup>.

**Tabela 1** - Exemplo de um perfil de produtos %(m/m) produzidos na refinaria da Galp, em Sines (Adaptado de <sup>[4]</sup>).

Família de Produtos	Produto	%
GPL (Gás do Petróleo Liquefeito)	Propano	0,9
	Propileno	1,1
	Butano	1,4
Gasolinas e Naftas	Gasolina 95 MI	9
	Gasolina 98 MI	0,6
	Gasolina Convencional	10,4
	Gasolina RBOB	3
	Componentes + Naftas	11
Querosene	Jet A1	10,6
Gasóleos	Gasóleo Mineral	7,5
	Gasóleo MI (B7)	24,4
	Outros	3
Fuelóleos	Fuel 1%	2,4
	Bancas+ Outros	14,6
Betumes	Betumes	0,1
Enxofre	Enxofre	0,2

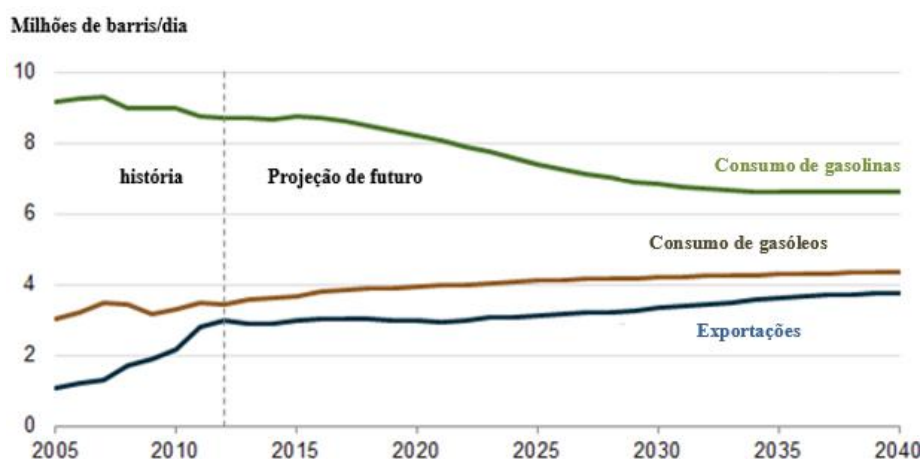
As características da procura, particulares de cada mercado, a qualidade do crude processado, os requisitos legislativos, as estratégias políticas próprias de cada país, influenciam as proporções produtivas, a configuração dos processos e o grau de complexidade de uma refinaria. Todos estes fatores variam em função da localização geográfica, levando a que não existem duas refinarias iguais no mundo [1].



**Figura 2** - Fotografia da unidade de refinação da Galp em Sines [4].

## 1.2 Evolução da procura de produtos petrolíferos

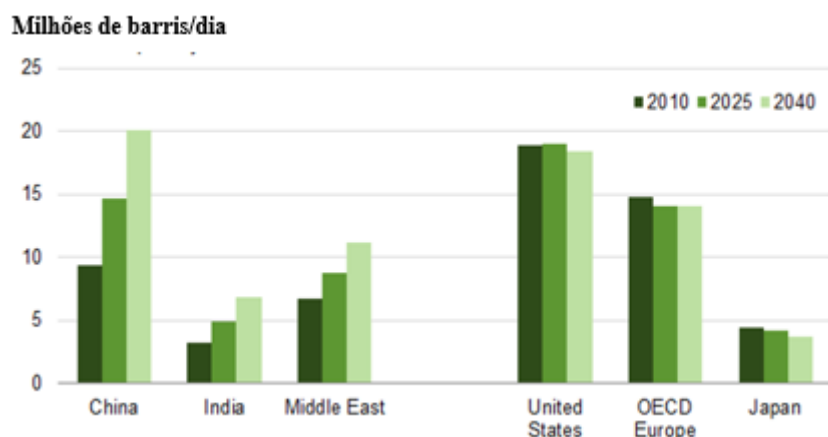
Prevê-se que a procura por destilados médios (Gasóleo, Querosene) aumente a um ritmo acentuado nas próximas décadas. Esse crescimento também é esperado no continente Americano (Figura 3), o qual foi sempre uma região cujo mercado dos combustíveis se direcionou mais para a comercialização de gasolina, em detrimento de gasóleo [5, 6].



**Figura 3** - Previsão do consumo interno de produtos petrolíferos (gasóleo e gasolina) e exportação nos USA até 2040 Adaptado de [7]).

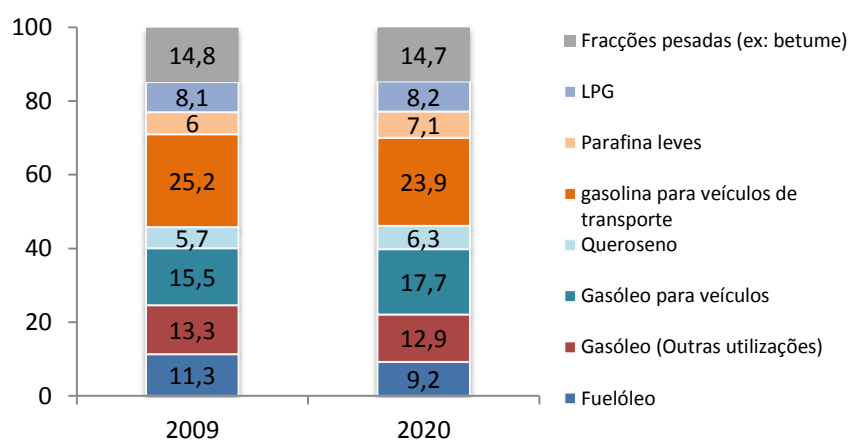
O aumento que se verifica na produção de gasóleo, nomeadamente nas refinarias Norte Americanas, é sobretudo uma resposta às necessidades de combustível por parte de países emergentes como a China,

a Índia e alguns países do Médio Oriente (Figura 4), que estão a alicerçar o crescimento da sua economia e as suas necessidades de consumo, na importação de gásóleo mais do que em outros combustíveis [5].



**Figura 4** - Evolução do consumo de combustíveis líquidos de origem petrolífera em regiões emergentes e em desenvolvimento (Adaptado de [7]).

Também na Europa, em sentido inverso ao consumo de gasolinas, a procura por gásóleo tem vindo a crescer [6]. Prevê-se que o mercado global de combustível, no decorrer da próxima década (Figura 5), privilegie a procura por destilados médios de elevada qualidade de uma forma bastante mais acentuada que para qualquer outro tipo de combustível [8].



**Figura 5** - Previsão da procura de combustíveis de origem petrolífera na Europa até 2020 (Adaptado de [8]).

Um dos pontos de atuação que o sector encontrou para lidar com os novos desafios, passa pela adoção de tecnologias que permitam mais flexibilidade nos processos de produção de gasolinas e gásóleos, que cumpram as especificações de qualidade e permita aos refinadores maximizar o rendimento dos produtos, em função do comportamento do mercado [9].

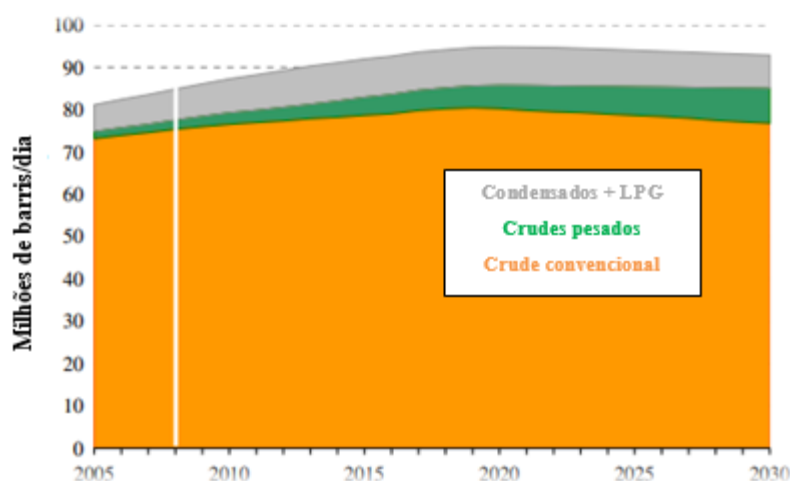
A regulamentação tem introduzido parâmetros restritivos relacionados com a qualidade dos combustíveis, no sentido de melhor performance dos motores, dos níveis de ruído e das emissões gasosas nocivas. Especificamente no gásóleo (Tabela 2), o controlo da diminuição da densidade, do aumento do

índice de cetano, ou das percentagens cada vez menores de enxofre na sua composição, são parâmetros por excelência que avaliam a qualidade de um gasóleo e que são requisitos de qualidade obrigatórios <sup>[9]</sup>.

**Tabela 2** - Evolução (<2000-2009) dos limites das especificações físico-químicas que definem a qualidade do gasóleo a comercializar (Adaptado de <sup>[11]</sup>).

Gasóleo		Evolução das especificações do produto			
Parâmetros	Unidade	Antes de 2000	2000	2005	2009
Enxofre	ppm	500 max.	350 max	50 max.	10 max.
Índice de Cetano		49 min.	51min	51min	51min
$\rho$ (15 °C)	Kg / m <sup>3</sup>	860 max	845 max.	846 max.	847 max.

Outro aspecto importante, que está diretamente relacionado com o aumento do preço dos crudes e que necessita de uma resposta tecnológica por parte da indústria, tem a ver com a diminuição progressiva das reservas de crudes “leves”, cuja composição mais rica em hidrocarbonetos de menor cadeia carbonada e menos resíduos, os torna mais fáceis de processar. Tem-se verificado um progressivo aumento de crudes com características mais pesadas (Figura 6) <sup>[8, 9]</sup>.



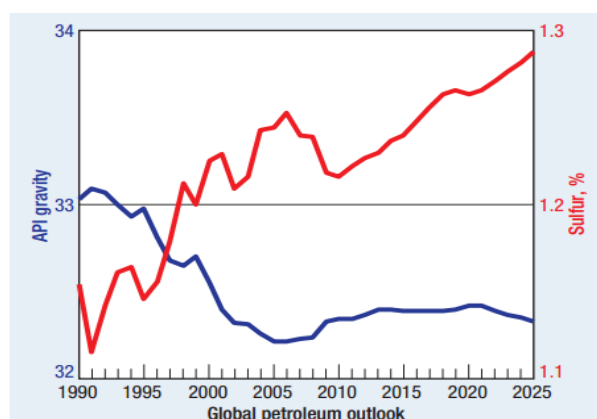
**Figura 6** - Previsão de evolução (2005-2030) da capacidade de extração de crude em função das suas características geológicas (Adaptado de <sup>[8]</sup>).

Esse facto pode ser evidenciado através da evolução ao longo dos anos de dois parâmetros principais, o grau *American Petroleum Industry* (API) e a % de enxofre <sup>[9]</sup>. O API é um parâmetro usado para classificar um crude qualitativamente, como “leve”, “médio”, “pesado” ou “muito pesado”, tendo em conta a sua densidade, sendo esta um parâmetro bastante importante no que concerne ao seu valor de mercado. A correspondência entre os valores de API e atribuição qualitativa de um crude encontram-se referenciadas na Tabela 3 <sup>[10]</sup>.

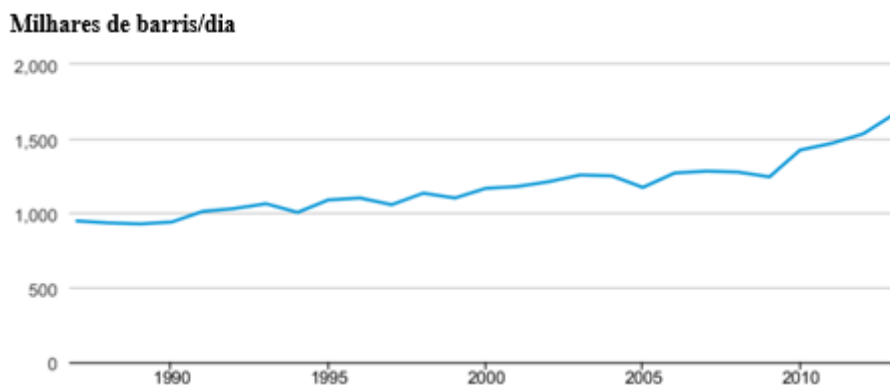
**Tabela 3** - Correspondência entre graus API e densidade de um crude (Adaptado de [10]).

Leve	API > 31,1
Médio	API entre 22,3 e 33,1
Pesado	API < 22,3
Muito Pesado	API < 10

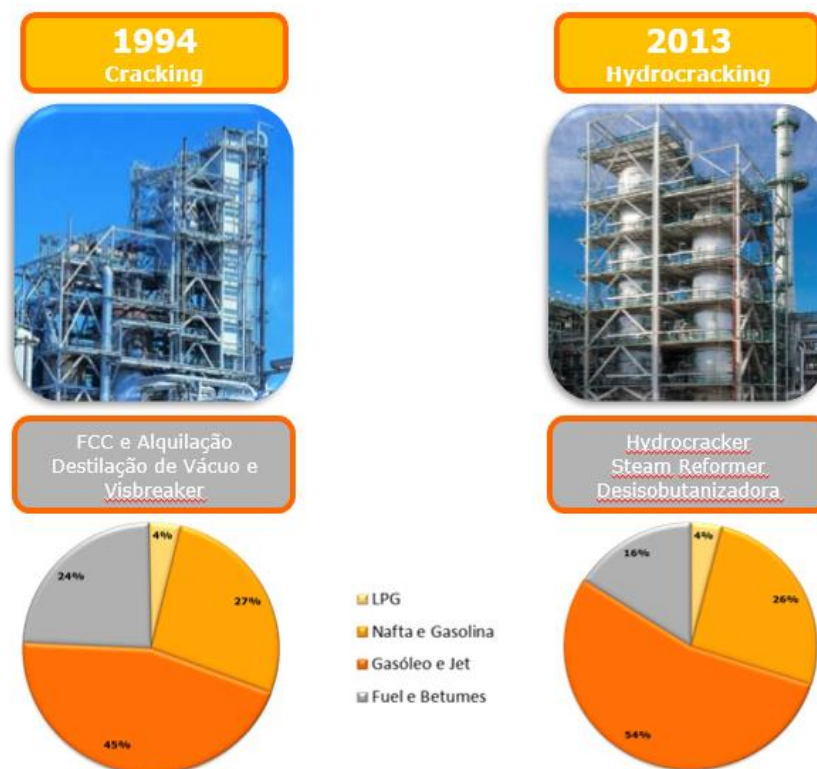
Este indicador de qualidade tem progressivamente diminuído, o que motiva obrigatoriamente que a % de enxofre (Figura 7) registre uma tendência oposta. As previsões apontam para que as diferenças se acentuem nos próximos anos, o que é revelador de um aumento tendencial do volume de crudes pesados [9, 11].

**Figura 7** - Previsão de evolução (1990-2025) dos parâmetros API e % de enxofre nos crudes processados [9].

No sentido de responder a todas estas questões, as indústrias de refinação em todo o mundo, estão a implementar cada vez mais nos seus parques industriais, unidades de *hydrocracking* (HDC), como nova estratégia de refinação, que visa converter e rentabilizar ao máximo matérias-primas mais pesadas, mais baratas que os crudes leves, os quais têm necessidade de processos de conversão e tratamento maiores [6, 9, 12]. Estima-se que atualmente, as unidades de HDC instaladas processem o equivalente a 5,4 milhões de barris de crude por dia [1]. As regiões do globo, onde o processo de HDC tem maior implementação são as regiões da América do Norte (8,4 %), Médio Oriente (8,3 %) e Europa Ocidental (7,0 %) [1].

**Figura 8** - Evolução da quantidade de barris de petróleo processado nas unidades de *Hydrocracking* nas refinarias dos Estados Unidos (Adaptado de [7]).

Em Portugal, seguindo a tendência na aposta na maximização de destilados médios (Gasóleo e Queroseno), a Galp Energia instalou recentemente (2013) no seu complexo de refinação em Sines, uma unidade de *hydrocracking*, que permitiu uma ampliação da capacidade da refinaria na produção de gasóleos, sobretudo a partir do aproveitamento mais eficiente de cargas mais pesadas <sup>[4]</sup>. O diferencial em termos de produção pode ser observado através da Figura 9 que compara o perfil de produtos antes e depois da implementação da unidade de HDC.



**Figura 9** - Evolução da produção em combustíveis líquidos na refinaria de Sines antes e depois de introduzido o processo de HDC (Adaptado de <sup>[4]</sup>).

As grandes áreas de investigação ligadas ao processo de HDC visam a adoção de procedimentos que tornem o processo cada vez mais flexível relativamente às características da carga, através do estudo das suas condições operatórias, do aperfeiçoamento do seu *layout* e das propriedades dos catalisadores empregues <sup>[6]</sup>.

### 1.3 Processo de *Hydrocracking* (HDC)

#### 1.3.1 Evolução histórica do processo

A primeira instalação moderna de *hydrocracking* surgiu em 1959, nos Estados Unidos da América (USA), desenvolvida pela Standard Oil Company of California. As primeiras unidades permitiam converter cargas poliaromáticas em gasolina e gás <sup>[8, 12]</sup>. Operavam em condições de temperatura e pressão moderadas, de modo a não prejudicar a eficiência dos catalisadores bifuncionais que se utilizavam na

época e que eram geralmente compostos por um suporte amorfo, no qual eram dispersos metais como Molibdénio (Mo), Tungsténio (W), Cobalto (Co) e Níquel (Ni) [8].

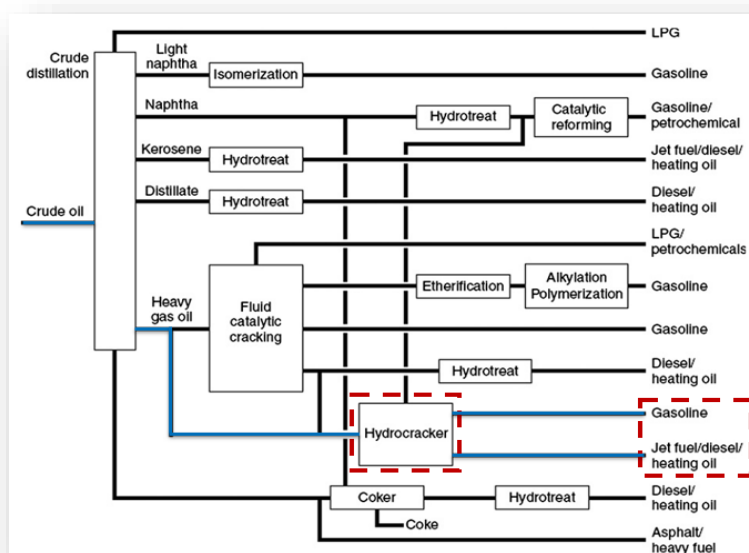
Em 1960 surgiu pela Union Oil Company, a primeira unidade a operar com zeólitos na composição dos catalisadores bifuncionais [8].

Existem atualmente cerca de 240 unidades espalhadas pelo mundo, em comparação com as unidades de *Fluid Catalytic Cracking* (FCC), que se estimam em cerca de 600 em todo o mundo [13].

Das principais empresas na área da refinação e petroquímica que mais têm investido no desenvolvimento deste tipo de unidade de conversão, podemos destacar as seguintes: UOP, A Honeywell Company (The UOP Unicracking Process ); Chevron Lummus Global LLC (LC Finning Process); Shell Global Solutions Internacional B.V (Shell Hydrocracking Process); IFP Energies nouvelles; Axens (H-OilRC); BP (Veba Combi Cracker); Eni S.p.A (Eni Slurry Technology) e a Haldor Topsøe A/S (Topsøe Hydrocracking Process) [12, 13,14].

### 1.3.2 Definição e alimentação do processo

A unidade de HDC tem como propósito, valorizar as cargas pesadas provenientes principalmente da destilação a vácuo, ou proveniente de outros processos a jusante das unidades de destilação cujo destaque vai para o FCC, *Coking e o Visbreaker* [1, 2, 8, 14, 15]. A figura seguinte apresenta o esquema típico da localização do processo de HDC no contexto de uma refinaria moderna.



**Figura 10** - Localização típica de entradas e saídas do processo de HDC no contexto de uma refinaria (Adaptado de [16]).

As parafinas provenientes da alimentação são valorizadas, através da conversão seletiva, maioritariamente em destilados médios, que entram na composição do gasóleo e do querosene. Deve-se portanto operar em condições que minimizem o *cracking* dos destilados médios que já estejam presentes na alimentação [8, 12, 15]. Para além disso, deve favorecer a isomerização dos destilados médios de forma a que essas cargas ao serem incorporadas nos combustíveis, tenham boas propriedades térmicas e de escoamento [13, 17].

Os catalisadores que se utilizam neste processo, são catalisadores bifuncionais que contêm uma função hidro/desidrogenante, proveniente dos centros metálicos, bem como uma função ácida, dada pelos centros ácidos de Brönsted e que é promovida geralmente por zeólitos (ex: HUSY), por  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . A função hidrogenante é conferida por um metal nobre (ex: Pt, Pd) ou sulfuretos mistos (ex: NiMo, NiW) [8, 15, 18]. As condições operatórias gerais do processo encontram-se na tabela seguinte.

**Tabela 4** - Condições operatórias típicas e características dos catalisadores numa unidade de HDC (Adaptado de [8]).

<b>Condições Operatórias da unidade HDC</b>	
Pressão (bar)	100-200
Temperatura (°C)	350-430
$\text{H}_2/\text{HC}$ ( $\text{m}^3/\text{m}^3$ )	800-2000
Tipo de Reator	Leito Fixo
LHSV ( $\text{h}^{-1}$ )	0,2-2
Necessidades de Hidrogénio (wt% da alimentação)	1,4-4
Características do catalisador	Catalisador Bifuncional
Forma dos catalisadores	Extrudidos

O *hydrocracking* de destilados de vácuo, como se pode observar na Tabela 5, requer uma quantidade elevada de hidrogénio, para o processo de dessulfurização, mas também para o processo de saturação das moléculas, que permite o aumento da razão  $\text{H}_2/\text{C}$  dos compostos que entram no processo [19].

**Tabela 5** - Necessidade de hidrogénio em relação à alimentação em processos de HDT e HDC (Adaptado de [19]).

<b>Processo</b>	<b>% <math>\text{H}_2</math> (m/m) da Alimentação</b>
<b>Hidrotratamento</b>	
Saturação de nafta de unidades destilação	0,05
Saturação de nafta de processos de conversão	0,7-1
<b>Hidrodessulfurização</b>	
Índice de S na Alimentação <0,05 %	0,15
Índice de S na Alimentação > 0,05 %	0,35
<b>Hidrogenação de compostos ciclicos</b>	3
<b>Hidrocracking de VOG's*</b>	2-3

\*VOG=Vacuum gas oil (Gasóleos proveniente da unidade de destilação a vácuo)

### 1.3.3 Caraterização da alimentação

Na Tabela 6 evidencia-se a composição e respetivas concentrações mássicas de componentes presentes em diferentes tipos de alimentação do HDC [8]. Em função do teor destas em compostos azotados, sulfurados e poliaromáticos (indicadores da severidade da carga), em metais, resinas e alftenos (compostos que envenenam os catalisadores) e naftenos e olefinas (oligomerizam e obstruem os canais de passagem das moléculas pelos catalisadores), são geralmente necessárias duas etapas químicas no processo [8, 20]. A primeira consiste em hidratar e hidrogenar a mistura através de um processo de Hidrotratamento (HDT) e a segunda, a reação de HDC com vista à obtenção dos produtos de interesse (destilados médios) [2, 8, 13].

**Tabela 6** - Caraterização dos compostos presentes nas diversas fracções de alimentação do processo de HDC (Adaptado de [8]).

Compostos		SR VGO	VGO + Coker	VGO+DAO*	
Análise elemental	Compostos Sulfurados	% (p/p)	0,1-2	1,5-5	1,5-5
	Compostos Azotados	ppm	300-2000	1500-3500	1500-3500
	Azoto molecular	ppm	440	830,3	567
	Hidrogénio	% (p/p)	12,4	11,7	11,5
	Vanádio	ppm	<0,5	0,5-2	> 2
	Níquel	ppm	<0,5	0,5-2	> 2
Compostos de carbono	Aromáticos	% (p/p)	30-70	30-70	30-70
	Parafinas	% (p/p)	30-60	30-60	30-60
	Naftenos	% (p/p)	10-30	10-30	10-30
	Intervalo de P.E (Pontos de Ebulição)	°C	380-550	380-550	380-700+

\*DAO-Desfaltenization Oil

A alimentação fresca do processo é muitas das vezes conduzida a um processo de HDT para remover as impurezas, permitindo eliminar os hidrocarbonetos pesados, sulfurados, nitrogenados e anéis oxigenados em H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O. Hidrogena os componentes insaturados (hidrogenação de poliaromáticos) e também evita que as reacções de *cracking* ocorram, isto se não se recorrer a um suporte muito ácido nos catalisadores. As impurezas em caso de contacto com os catalisadores de HDC provocam o seu envenenamento conduzindo a uma rápida desactivação [2, 8, 13].

### 1.3.4 Configurações típicas do processo nas indústrias de refinação

Existem basicamente duas configuração típicas do processo, residindo as diferenças na localização das etapas de HDT e HDC [8,15]. A Figura 11 sistematiza os dois tipos de processo.

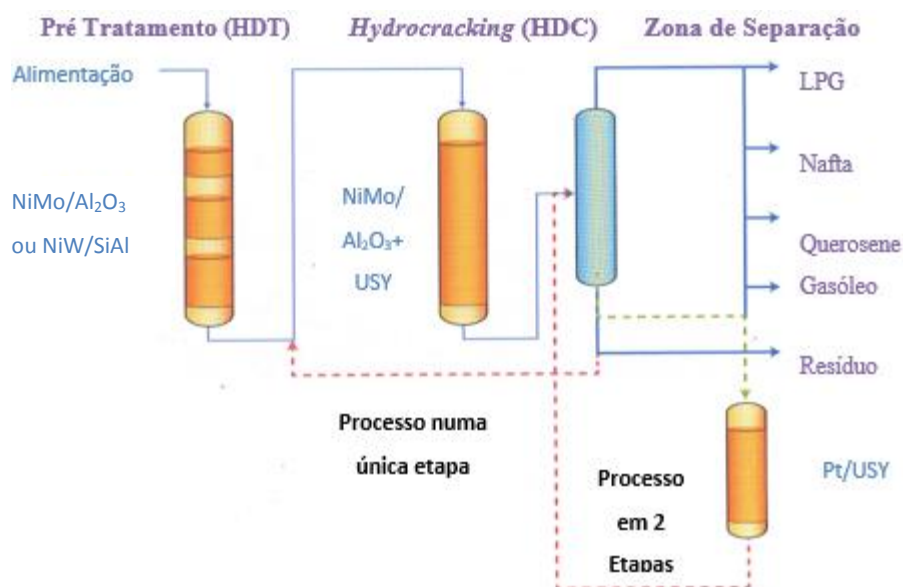


Figura 11 - Esquemas do processuais de unidades de HDC (Adaptado de [8]).

**Etapa sem separação intermédia (Estágio único)** - Os catalisadores estão colocados todos num único reator (HDT/HDC) e todos os produtos, incluindo o  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$  que resultam do processo de hidrotratamento, vão circulando de leito catalítico em leito catalítico, ocorrendo o processo de HDC imediatamente ao de HDT [8, 15]. Atendendo a que as pressões de hidrogénio são elevadas, resulta numa grande estabilidade do catalisador, prevenindo a formação de compostos precursores de coque que envenenam os catalisadores, o que permite a utilização num mesmo reator de leitos catalíticos em série, com diferentes composições de catalisador, em função das reações que se pretendem efetuar. Por fim, os produtos são todos encaminhados para uma unidade de separação [8, 15].

Existe ainda unidades em que os catalisadores estão distribuídos em 2 reatores (HDT e HDC) e não em leitos consecutivos [15]. No 1º reator são utilizados catalisadores destinados apenas a efetuar o tratamento da carga, sendo que no 2º reator se utilizam catalisadores de hydrocracking. No entanto à semelhança do processo de estágio único produtos intermédios ( $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NH}_3$ ) do processo de HDT, são encaminhados em série para a etapa de *hydrocracking* e só depois são separados [15].

Posteriormente à fase de conversão (HDC), segue-se a fase de fracionamento e separação dos produtos. No caso do processo de uma única etapa, a corrente de topo que contém ( $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) é encaminhada a um lavador de gases, com o intuito de se realizar um tratamento e recuperação dos compostos, para reutilização em outras unidades. A restante corrente dos produtos é direcionada para um desbutanizador para separar os compostos que entram na composição do gás do petróleo líqüefeito (GPL) [1, 15]. A corrente de base do desbutanizador é conduzida a uma secção de separadores consecutivos, nos quais é separada a nafta no topo e os compostos mais pesados (querosene, gasóleos e resíduo) na base para separações mais efetivas [15]. O gasóleo tipicamente sai como produto de topo no

2º separador e pelo fundo sai a parte da alimentação não convertida, sendo reciclada para um novo estágio de reação ou encaminhada para as unidades de FCC ou *Coking* ou ainda entrar na constituição de fuelóleo <sup>[1]</sup>.

Este tipo de processo é mais empregue quando o enfoque está na produção de destilados médios, que requerem menos etapas de *cracking* e não tanto na maximização da produção de gasolinas <sup>[8]</sup>.

**Processo em 2 Etapas** - Este processo difere dos anteriores porque existe separação intermédia entre as etapas de HDT e HDC. Após a sucessão das reações no reator de HDT, a mistura é direcionada para um separador de fases. A fase que contém  $H_2$ ,  $H_2S$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$  e  $C_2H_6$ , sai no topo e é encaminhada para um lavador de gases. Na base ocorre o fracionamento dos produtos líquidos, encaminhados para a unidade do reator de HDC. Na etapa de separação, a mistura não convertida (40-50%) <sup>[8]</sup> é reciclada de volta ao reator de forma a aumentar o grau de conversão da alimentação <sup>[8, 15]</sup>.

Este processo é mais indicado para a produção de produtos mais leves, destinados a serem incorporados na gasolina <sup>[8]</sup>. Nesta tipologia de processo, é possível a utilização de catalisadores de HDC cuja fase metálica seja composta por metais nobres (Pt, Pd), tendo em conta que os compostos responsáveis pelo envenenamento dos catalisadores ( $H_2S$ ,  $NH_3$ ) são separados numa fase intermédia <sup>[15]</sup>.

### 1.3.5 Produtos decorrentes do processo

O processo HDC é uma das unidades mais versáteis das refinarias. Este está mais direcionado para a maximização do rendimento em destilados médios (Querosene e Gasóleos), com uma excelente capacidade de combustão, boas propriedades de resistência ao frio, elevado número de cetano e viscosidade apropriada <sup>[20]</sup>, mas também pode ser utilizado para fazer o *cracking* de combustíveis pesados para a produção de nafta e produção de lubrificantes. O tipo de catalisador empregue, as condições operatórias e a própria carga, são fatores condicionantes do rendimento em nafta, destilados médios e lubrificantes.

A capacidade de resistência ao frio no gasóleo, está associada à sua composição química em hidrocarbonetos. Se a sua composição global tiver uma representatividade em hidrocarbonetos mais pesados (maioritariamente por parafinas lineares que podem ir desde  $C_{10}$  a  $C_{35}$ ), pode ocorrer, a baixas temperaturas, a cristalização das parafinas, o que pode danificar partes mecânicas dos motores, nomeadamente obstruindo o filtro de retenção de impurezas ou danificar a bomba de injeção <sup>[20]</sup>.

O índice de cetano (IC) ou número de cetano relaciona a capacidade de auto-ignição do combustível, variando numa escala de 0 a 100, onde 0 corresponde à molécula padrão  $\alpha$ -methyl-naphthalene e o 100

corresponde ao cetano (n-hexadecano). Em geral, parafinas lineares (sem ramificações) têm elevados índices de cetano. Por outro lado, isoparafinas (hidrocarbonetos saturados ramificados) e hidrocarbonetos aromáticos têm baixos índices de cetano <sup>[20]</sup>. Um elevado índice de cetano permite melhores performances do motor, relativamente às emissões e ao ruído do motor, no entanto compostos multiramificados prejudicam parâmetros importantes num combustível como a viscosidade <sup>[20, 21]</sup>.

A viscosidade representa a resistência de escoamento do fluído quando atuam forças externas <sup>[20]</sup>. Esta deve ser equilibrada de modo a permitir que ocorra uma boa mistura entre o ar e o combustível para uma combustão mais limpa e mais eficiente (baixas viscosidades) e uma boa lubrificação da bomba e dos injetores do motor (favorecida a viscosidades elevadas) dotando o combustível de compostos monoramificados <sup>[20, 21]</sup>.

Para além dos destilados médios, a unidade de HDC também produz produtos mais leves (naftas) que podem ser encaminhadas para outros processos de forma a serem valorizadas. A % de nafta, pelo facto de possuir um número de octano baixo, pode ser encaminhada para as unidades de *Steam Cracking*, para serem isomerizadas a fim de adquirirem características adequadas para serem incorporadas na gasolina. Também podem ser encaminhadas para uma unidade de *Reforming* Catalítico, no qual, sofrem inúmeras reações tais como: *hidrocracking* para produzir GPL, desidrogenação para produzir hidrogénio, isomerização para incorporação na gasolina ou ciclização, seguido de desidrogenação, para produzir aromáticos <sup>[1, 8, 15]</sup>. A tabela seguinte mostra qualitativamente o perfil típico da composição de produtos à saída de uma unidade de HDC.

**Tabela 7** - Caracterização dos produtos típicos à saída de uma unidade de HDC em 2 Estágios (Adaptado de <sup>[8, 15]</sup>)

Produtos do HDC	Características	Processo/Principais utilizações
<b>GPL</b>	Inexistência de Olefinas	Combustível para aquecimento habitacional /veículos
<b>Nafta (15-220 °C)</b>		Reforming Catalítico ou Steam Cracking (Indústria Petroquímica)
Olefinas (wt %)	-	
Aromáticos (%)	Baixa quantidade	
Número de Octano	Baixo	
<b>Querosene (150-250 °C)</b>		Combustível para a aviação
H (wt %)	14	
S (wppm)	20	
<b>Gasóleo (250-370 °C)</b>		Combustível para veículos automóveis
H (wt %)	13,6	
S (wppm)	40	
Número de Cetano	>50	

## 1.4 Química reacional do processo de HDC

Como já anteriormente referido, as reações que ocorrem num reator de HDC, são reações catalíticas, por via de catalisadores bifuncionais, que apresentam simultaneamente uma função hidro-desidrogenante e uma função ácida, estando a função hidro/desidrogenante associada aos centros metálicos presentes em metais nobres (Pt/ Pd) ou sulfuretos mistos (NiW, NiMo) e a função ácida protagonizada por zeólitos, nomeadamente o zeólito HUSY [22].

Os reagentes podem transformar-se por ação consecutiva entre os dois tipos de centros ativos (mecanismo bifuncional), mas também por mecanismos monofuncionais e mesmo por mecanismos não catalíticos. Assim, o *cracking* de um alcano sobre um catalisador bifuncional pode fazer-se por catálise bifuncional (*hydrocracking*), por catálise metálica (hidrogenólise), por catálise ácida (*cracking* catalítico) ou apenas por ação térmica (*cracking* térmico). A preponderância relativa destes diferentes mecanismos dependerá sempre dos catalisadores empregues e das condições operatórias [13].

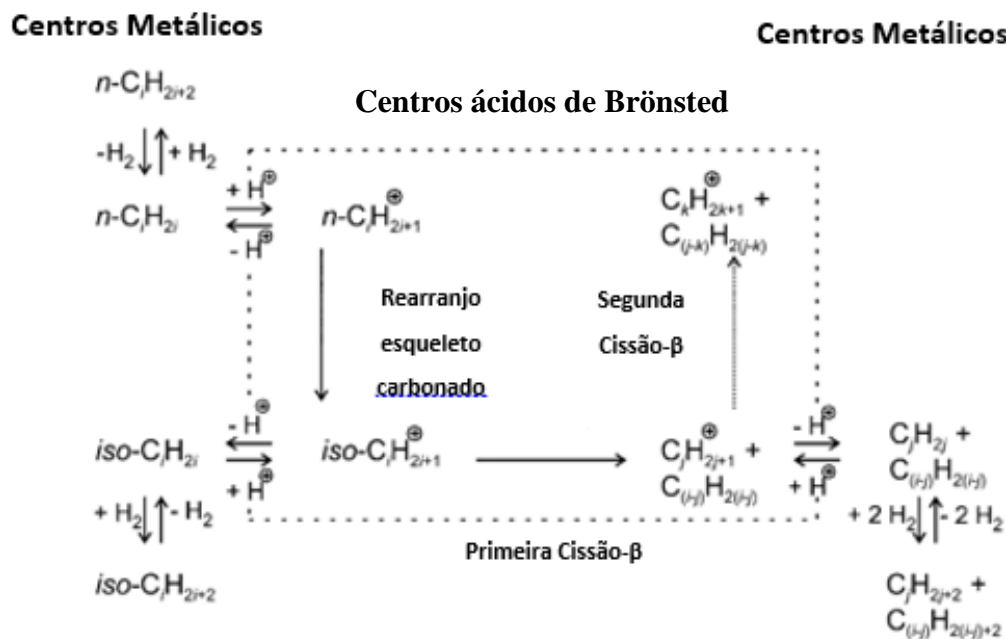
Relativamente à hidrogenólise, a sua preponderância, diminui quanto mais severas forem as condições operatórias ao nível da temperatura e da pressão no reator, sendo a sua contribuição desprezável em processos de hidroconversão cuja função metálica no catalisador não seja muito ativa e em que o tamanho das partículas metálicas não seja de grandes dimensões [23, 24].

O *cracking* catalítico ocorre apenas na superfície dos centros ácidos e o seu papel adverso no processo de *hydrocracking* é a capacidade de provocar nos carbocatiões o *cracking* secundário. Esse fenómeno, demonstrado na literatura, por exemplo através de um estudo com uma molécula de cadeia carbonada longa representativa da carga (ex: C<sub>16</sub>), que na presença de catalisadores com uma fase ácida (ex: SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>) a 500°C, se verificou que a grande maioria dos produtos, se encontrava numa gama de distribuição de carbonos entre o C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, perfil de moléculas que correspondem a um fenómeno de reações de *cracking* sucessivas [25]. Contudo, os processos de hidroconversão operam usualmente a temperaturas entre os 350-450°C e a pressões de hidrogénio não inferiores a 100 bar na presença de catalisadores bifuncionais e não puramente ácidos, o que permite tipicamente limitar este tipo de reações na superfície do catalisador [26].

Relativamente ao *cracking* térmico, esse tipo de reação de decomposição das moléculas é limitado, dada a baixa pressão parcial da carga à entrada do reator, consequência da forte presença de H<sub>2</sub> na reação [27].

### 1.4.1 Mecanismo Bifuncional

O mecanismo catalítico que descreve o papel dos catalisadores bifuncionais de *hydrocracking*, foi pela primeira vez demonstrado por Coonradt e Garwood em 1964 e ainda hoje é válido junto da comunidade científica (Figura 12) [28].



**Figura 12** - Esquema do total de reações que ocorrem na estrutura do catalisador, se o mecanismo for bifuncional (Adaptado de [29]).

O mecanismo bifuncional envolve sucessivamente centros hidro/desidrogenantes e centros ácidos, com formação de intermediários adsorvidos que se deslocam por difusão entre os dois tipos de centros ativos. Sumarizando, podemos enunciar os princípios associados ao modelo da reação através das seguintes etapas [13]:

1. Desidrogenação das n-parafinas em n-olefinas sobre os centros metálicos;
2. Difusão dos alcenos dos centros metálicos para os centros ácidos;
3. Isomerização estrutural dos alcenos em metilalcenos sobre os centros ácidos;
4. Difusão dos metilalcenos dos centros ácidos para os centros metálicos;
5. Hidrogenação dos metilalcenos sobre os centros metálicos.

Numa primeira fase da reação o papel dos centros metálicos passa pela ativação (adsorção) das moléculas de hidrogénio [18], as quais são responsáveis pela hidrogenação das olefinas, passando estas a compostos saturados [13, 18]. É importante hidrogenar as olefinas de forma a evitar a formação de compostos precursores de coque que desativação os catalisadores [13].

Um hidrocarboneto saturado da carga é adsorvido nos centros metálicos adjacentes e posteriormente desidrogenado, por via da difusão dos prótons, formando uma olefina (etapa 1). Depois da desorção

dos centros metálicos, as n-olefinas difundem-se até aos centros ácidos de Brønsted, onde as moléculas são convertidas em carbocátions por protonação (etapa 2). Nas moléculas adsorvidas nos centros ácidos, pode ocorrer dois tipos de reações: isomerização (rearranjo do esqueleto da molécula, ramificando-a), ou então ocorrer uma cisão heterolítica na posição  $\beta$  do carbono com maior deficiência eletrónica. Este último passo reacional, provoca o *cracking* da molécula, produzindo um carbocátion intermediário de cadeia mais pequena e uma olefina. O carbocátion resultante (etapa 3), pode-se desorver dos centros ácidos e difundir-se até um centro metálico (etapa 4), por forma a ser hidrogenado, originando uma parafina (etapa 5) ou então ser novamente “craqueado” ou isomerizado, no caso de ser novamente adsorvido num centro ácido. Existem dois tipos de isomerização possíveis: alteração da localização da ramificação na molécula, sem alterar o grau de ramificação e aumento ou diminuição do grau de ramificação da mesma <sup>[17,18]</sup>.

Independentemente do grau de ramificação do carbocátion, poderá ocorrer cisão $\beta$ . Contudo, a velocidade da mesma aumenta com a estabilidade do carbocátion, que por seu lado, aumenta com o grau de ramificação da molécula. Para além de que a velocidade de cisão também aumenta com o número de átomos de carbono que compõem a cadeia carbonada da molécula. As diferentes categorias de tipos de cisão $\beta$  dos carbocátions encontram-se sumarizadas na seguinte tabela <sup>[17,18]</sup>.

**Tabela 8** - Classificação dos modelos de cisão  $\beta$  em função das características da molécula de reagente (Adaptado de <sup>[17,30]</sup>)

Modelo de cisão- $\beta$	Número de carbonos (> ou =)	Grau de ramificação (> ou =)	Tipo de isomerização	carbocátion envolvido
Tipo A	8	3	$\alpha, \gamma, \gamma$	terc. $\rightarrow$ tert.
Tipo B <sub>1</sub>	7	2	$\gamma, \gamma$	sec. $\rightarrow$ tert.
Tipo B <sub>2</sub>	7	2	$\alpha, \gamma$	terc. $\rightarrow$ sec.
Tipo C	6	1	$\alpha$	sec. $\rightarrow$ sec.
Tipo D	-	-	-	sec. $\rightarrow$ prim.

Através da observação da Tabela 8, depreende-se que a velocidade das reações de *cracking* é favorecida pela seguinte ordem dos modelos: A >> B<sub>1</sub>=B<sub>2</sub> > C<sub>1</sub> >>> D<sub>1</sub>. Deste modo, para que a velocidade da reação de *cracking* seja elevada, os carbocátions intermediários devem estar isomerizados, apresentando pelo menos 3 ramificações na sua cadeia carbonada <sup>[17,18]</sup>. Nas condições operatórias típicas da reação de *hydrocracking*, a probabilidade de ocorrer cisão do Tipo D é diminuta <sup>[29]</sup>.

Deste modo, depreende-se que as reações de hydroisomerização e *hydrocracking* de hidrocarbonetos de cadeia longa são reações consecutivas, tendo em conta que o “craqueamento” das moléculas de reagente é mais provável que ocorra apenas a partir de moléculas anteriormente isomerizadas nos centros ácidos.

### 1.4.2 Conceito de *hydrocracking* ideal

O conceito de “hydrocracking ideal” é mencionado na literatura como sendo um perfil mecanístico (Figura 13) [29], que privilegia a maximização dos produtos em destilados médios. O catalisador ideal para este caso específico de mecanismo reacional, é aquele que permite que ocorra apenas *hydrocracking* primário, ou seja, o catalisador deve ter características que privilegiem que os hidrocarbonetos sofram apenas uma rutura C-C, ou seja, a molécula então craqueada seja desorvida da superfície do catalisador antes de sofrer uma segunda reação de *cracking* [29]. Para além dessa capacidade, o catalisador deve ter uma atividade hidrogenante elevada, quando comparada com a atividade ácida, para que nenhuma reação química se suceda nas moléculas de reagente nos centros ácidos, depois da reação de hidrogenação dos produtos nos centros metálicos [29].

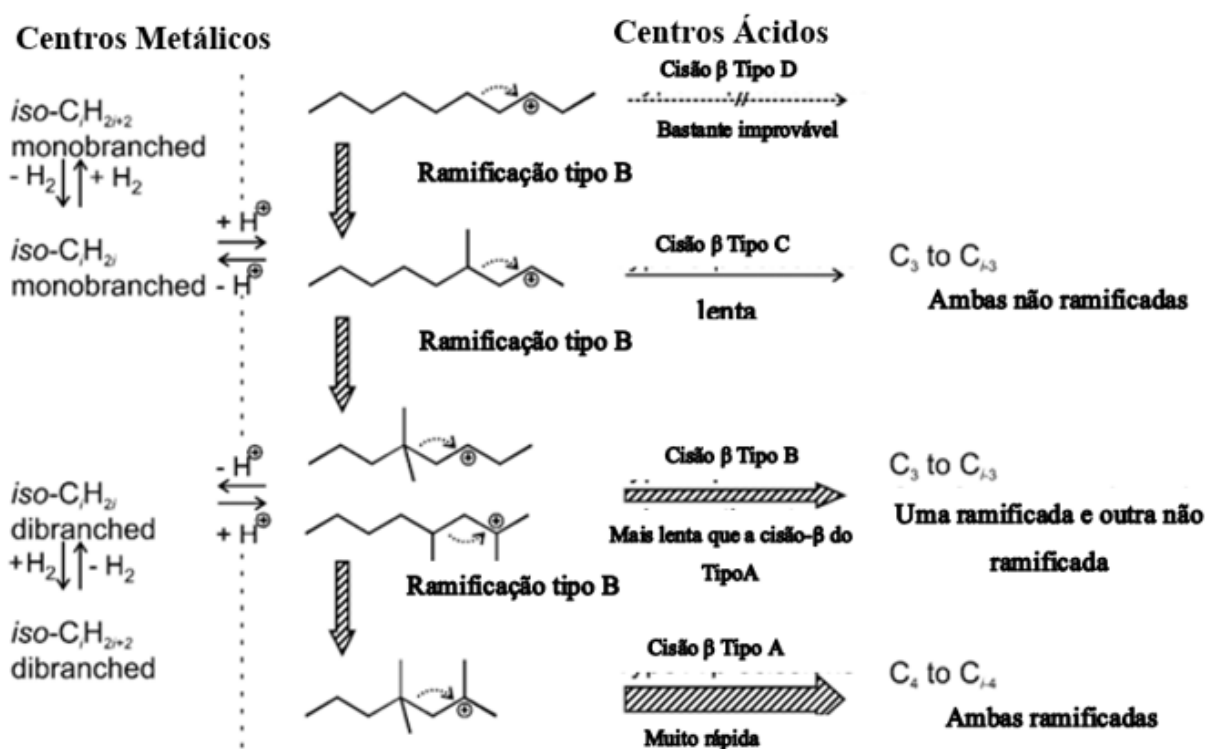
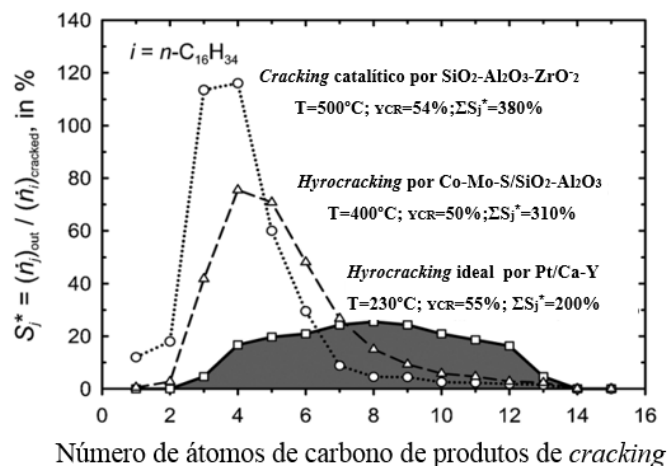


Figura 13 - Percurso reacional da molécula de reagente, se o mecanismo bifuncional for “ideal” (Adaptado de [29]).

Este comportamento “ideal” pode ser ilustrado (Figura 14) por via da comparação das curvas de distribuição do rendimento molar em produtos a partir de uma molécula modelo ( $n\text{-C}_{16}$ ) em função do número de átomos de carbono, através de um catalisador “ideal” e um “não ideal” [17]. Observando as representações gráficas, verifica-se que a reação de *hydrocracking* de  $n\text{-C}_{16}$  com um catalisador ideal, resulta numa distribuição cujos rendimentos em produtos, maioritariamente se situa entre o  $C_4$  e o  $C_{12}$  para 50% de conversão em produtos, sendo de certa forma uma curva simétrica, em que o centro dessa simetria corresponde à molécula com metade dos números de carbono de reagente [17,29]. A razão molar entre os produtos de *cracking* e o *cracking* primário ou direto de moléculas de  $n\text{-hexadecano}$  é de 2, o

que é um dado indicativo de que as moléculas de reagente são craqueadas apenas uma vez e os produtos de *cracking* são desassorvidos do catalisador antes de ocorrer nova cisão heterolítica. Noutra perspetiva, um catalisador com comportamento não-ideal leva à ocorrência de *cracking* secundário, e esse indicador é expresso através do valor mais elevado do rácio molar entre os produtos de *cracking* e os produtos resultantes do *cracking* direto do n-C<sub>16</sub>. Esse dado, conduz a uma curva de distribuição de produtos assimétrica, no sentido da formação de produtos de *cracking* mais leves, apresentando um máximo de rendimento em produtos na gama entre o C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> [17, 29].



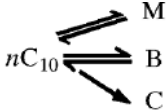
**Figura 14** - Distribuição dos produtos de HDC em função do número de carbonos das moléculas em situação de comportamento catalítico “ideal” e “não-ideal” (Adaptado de [29]).

Como abordado no parágrafo anterior, um catalisador definido como tendo um comportamento “ideal” deve ter intrinsecamente uma atividade hidrogenante elevada, contudo a atividade não é apenas avaliada em função da atividade hidrogenante por parte dos centros metálicos do catalisador, mas também em função do equilíbrio entre a função hidrogenante e a função ácida [31,32]. Esse balanço, depende em particular da concentração e força dos centros ácidos de Bronsted e da distância que está associada à difusão dos carbocátions intermediários, ou seja, a distância que medeia os dois tipos de centros ativos do catalisador.

Os resultados de estudos utilizando n-decano como molécula de reagente numa reação de *hydrocracking*, variando a razão  $n_{Pt}/n_A$  do catalisador, realizada a  $P=1$  barg;  $H_2/n-C_{10}=9$ ;  $T=200^\circ C$ , com catalisadores de Platina suportada em zeólito Y, demonstraram que para valores inferiores de  $n_{Pt}/n_A$  ( $< 0,03$ ) o número de centros metálicos de Pt são insuficientes para desidrogenar as moléculas de reagente, de modo a estarem disponíveis para todos os centros ácidos [31]. Deste modo, o passo limitante da reação, ocorre logo na 1ª etapa do mecanismo bifuncional. Uma razão  $n_{Pt}/n_A$  baixa, conduz também a que a distância relativa entre dois centros metálicos seja considerável, fator que contribuiu para que haja uma maior probabilidade de reações sucessivas de isomerização e *cracking* dos alcenos nos centros ácidos, antes de serem hidrogenados. Essas reações em cadeia, mais concretamente as de *cracking*, promovem

a formação de moléculas percursores de coque na superfície interna dos catalisadores, levando a uma desativação acelerada do catalisador. Para além do efeito na atividade do catalisador, quanto maior for o tempo de residência dos carbocatiões nos centros ácidos, menos seletividade o catalisador apresenta para os produtos que se pretende maximizar numa unidade de *hydrocracking*, consequência do aumento das reações secundárias em cadeia [31, 33].

**Tabela 9** - Performance típica de catalisadores de HDC em função da sua razão  $n_{Pt}/n_A$  (Adaptado de [31,33]).

$n_{Pt}/n_A$	Elevada (>0,1)	Intermédia	Baixa (<0,03)
Estabilidade	Perfeito	Médio	Baixo
Atividade	Máximo	Máximo	Baixo
i-C <sub>10</sub> seletividade	Máximo	Médio	Baixo
Percurso reacional	$nC_{10} \rightleftharpoons (M, B) \rightarrow C$	$nC_{10} \rightleftharpoons M \rightleftharpoons B \rightarrow C$	

Aumentando a razão  $n_{Pt}/n_A$  para valores acima de 0,03, verificou-se que o número de centros ativos de Pt, são suficientes para desidrogenar os hidrocarbonetos da alimentação e torná-los disponíveis a todos os centros ácidos presentes na superfície do catalisador. Deste modo, o passo limitante do mecanismo, passam a ser as reações nos centros ácidos, contribuindo para que a atividade do catalisador esteja no seu nível máximo, considerando a influência deste parâmetro na atividade catalítica de forma isolada. No entanto, a distância que existe entre dois centros metálicos de Pt continua a ser de tal forma extensa, que ainda propicia reações em cadeia nos centros ácidos, que proporcionam um grau de desativação considerável, por deposição de coque [31, 33].

Para razões de  $n_{Pt}/n_A$  superiores (> 0,1), o valor médio de centros ácidos em relação ao número de centros metálicos é 6 vezes menor, não se verificando alterações na atividade do catalisador. Para além de que, catalisadores com este nível de equilíbrio entre centros metálicos e ácidos, não proporcionam reações em cadeia nos centros ácidos devido ao tempo de residência de adsorção dos carbocatiões nos centros ácidos ser mínimo. Deste modo, concluiu-se que na presença de catalisadores com um equilíbrio  $n_{Pt}/n_A$  elevado, o mecanismo bifuncional é perfeitamente sequencial, definido como se tratando de um catalisador com um comportamento “ideal”. Os isómeros monoramificados formam-se antes dos multiramificados, que por sua vez aparecem antes da formação dos produtos de *cracking*. Relativamente à estabilidade do catalisador, os índices de desativação verificou-se serem muito baixos [31, 33].

### 1.4.3 Função hidrogenante em catalisadores de HDC

Para além da importância no mecanismo de *hydrocracking*, do balanço entre o número de centros metálicos e centros ácidos na atividade e a seletividade dos catalisadores, a capacidade hidrogenante dos

centros metálicos que caracterizam a fase metálica também é um fator importante quando se compara as performances catalíticas.

Na literatura, está demonstrado que catalisadores cuja fase metálica é composta por metais nobres, precisamente platina (Pt) e paládio (Pd) <sup>[34]</sup>, ainda que este último em menor expressão, provaram ter melhores performances comparativamente com catalisadores usando metais de transição (ex: Ni, Co, Zn, Fe, Mo e W) <sup>[35]</sup>. A exemplo disso, um estudo de hidroisomerização com n-hexadecano, com catalisadores bifuncionais (Pt ou Ni e Mo), suportados em sílica-alumina mesoporosa, os catalisadores com Pt, revelaram valores de conversão superiores (62,5 > 43,38 %) e índices de produtos isomerizados também superiores (55,6 > 40,4 %) <sup>[36]</sup>.

No entanto, como já foi anteriormente abordado, a escolha do metal passa sempre pelas características da alimentação de um determinado processo, daí que na indústria a escolha recaia em metais não nobres, sulfatados, conjugado (Mo ou W com Ni ou Co) <sup>[8,13]</sup>. Estes metais, apesar de serem menos ativos que os metais nobres, são utilizados porque não são desativados pelos compostos sulfurados e metais pesados que estão normalmente presentes na carga real dos processos de HDC <sup>[8, 13]</sup>.

Para além da espécie e da proporção de metal no catalisador, apenas os centros acessíveis, são capazes de catalisar as reações que lhes estão incumbentes, daí que o método de dispersão utilizado, deva ser eficiente. A eficiência da dispersão das partículas metálicas no catalisador, depende principalmente do seu precursor e do método de incorporação utilizado <sup>[13]</sup>. A introdução do metal pode ser realizada recorrendo a várias técnicas, nomeadamente a permuta iónica, a impregnação ou ainda mistura mecânica entre a matriz ácida e uma fase contendo o metal disperso. A dispersão influencia o tamanho das partículas metálicas e a sua localização na superfície do suporte, e esses parâmetros tem influência na atividade e seletividade. Geralmente considera-se que uma boa dispersão, é aquela que permite que as partículas estejam dispersas por toda a superfície do catalisador, para que toda a área esteja acessível e disponível, maximizando a atividade <sup>[13, 37]</sup>.

Uma fraca dispersão na superfície do suporte, resultando em aglomerados de partículas, promove a ocorrência de reações de hidrogenólise na superfície metálica, diminui a capacidade de hidrogenação dos alcenos multiramificados, contribuindo para as reações de cracking nos centros ácidos e por outro lado, obstruem parcial ou totalmente o acesso à superfície interna da matriz <sup>[21,37]</sup>.

#### 1.4.4 Função ácida em catalisadores de HDC

Tipicamente a acidez dos catalisadores bifuncionais é proporcionada pelos zeólitos, como por exemplo, zeólito USY, BEA, MOR, ZSM-5, ZSM-22, silicoaluminofosfatados (SAPO-11, SAPO-31, SAPO 41),

materiais com mesoporosidade (MCM-41, AIMCM-41), óxidos amorfos ou misturas ( $\gamma$ -Alumina,  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Contudo, os zeólitos são os materiais dentro deste vasto leque, preferenciais para catalisar as reações que se pretendem no processo de *hydrocracking*. Geralmente proporcionam níveis de atividade catalítica superiores, menor tendência a formar compostos precursores do coque, maior resistência ao envenenamento causado por compostos azotados e/ou sulfurados, capacidade de regeneração e devido às suas propriedades estruturais (canais e porosidade) permitem melhores seletividades dos produtos de interesse [38, 39].

Os zeólitos em termos estruturais são silicoaluminatos cristalinos, constituídos por tetraedros  $|\text{SiO}_4|$  e  $|\text{AlO}_4|^{-4}$  interligados entre si pelos átomos de oxigénio. A carga negativa do tetraedro contendo Al é compensada geralmente por catiões alcalinos. Estes são expressos pela seguinte fórmula estrutural [37]:



Onde M é o catião de compensação de carga n, (x+y) é o número total de tetraedros na célula unitária e w o número de moléculas adsorvidas. A estrutura tridimensional resultante, surge em função do arranjo particular que se estabelece entre as unidades estruturais, com a formação de cavidades e canais de dimensões variáveis, consoante o número de átomos de oxigénio que formam os canais. É uma das características dos zeólitos fundamental para a seletividade para os produtos de interesse [37].

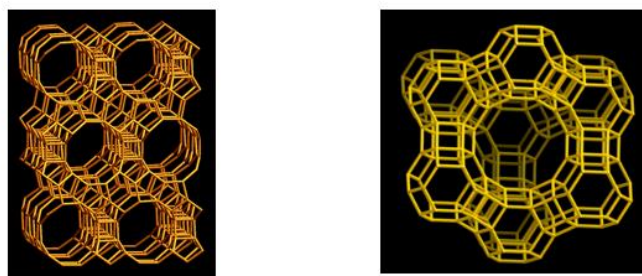
Ao nível da sua porosidade, os zeólitos podem ser classificados como sendo de poros estreitos, se possuírem anéis com 8 átomos de oxigénio (8 MR); de poros médios (10 MR) e de poros largos (12 MR) [21,37,40]. A abertura dos poros dos zeólitos, respetivamente à reação de *hydrocracking*, tem implicação em termos de seletividade para os produtos de interesse. Um dos métodos para aumentar a seletividade para os produtos monoramificados é através da seletividade de forma para os produtos de transição. Aberturas de poros mais pequenas, dificulta a formação nos centros ácidos de produtos multiramificados, sendo estes os que são mais reativos à formação de produtos de *cracking*, que contribuem para a diminuição do rendimento em isómeros. É portanto expetável que nos zeólitos de poros mais estreitos, os produtos monoramificados (com grupos metil) são favorecidos e produtos com ramificações etil- e propil- favorecidos em zeólitos com cavidades largas e aberturas de poro largas [21,40].

Na Tabela 10, encontra-se esquematizado a descrição do sistema poroso de dois zeólitos classificados como tendo poros largos: BEA e Y. Os dados presentes na tabela fornecem a descrição do sistema poroso: direção dos canais, número de átomos T nas aberturas de poro (em negrito), diâmetro cristalográfico livre da abertura (em Å) e 1,2 ou 3 asteriscos consoante o sistema seja mono, bi ou tridimensional [13]. Comparando os dois zeólitos em termos de estrutura porosa, apesar de ambos terem idêntica abertura de poros (12 MR), a sua estrutura de canais é diferenciada. O zeólito BEA tem um

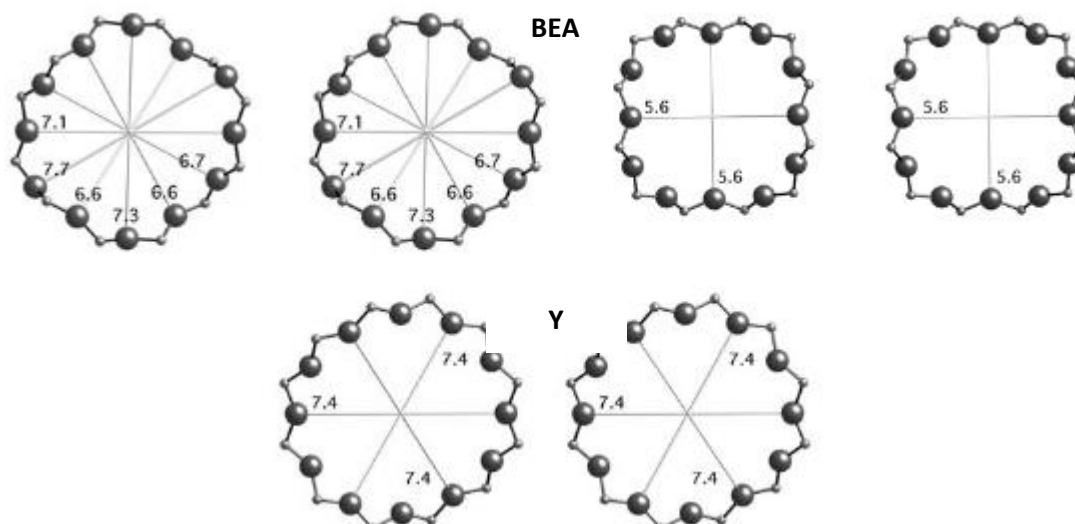
sistema de canais lineares bidimensional perpendicularares entre si e possuem aberturas de 6,6 por 6,7 Å e um terceiro canal monodimensional, formado pela intersecção dos dois canais lineares e possui aberturas de poros de dimensões 5,6 por 5,6 Å. O zeólito Y apresenta um único sistema tridimensional com 7,4 por 7,4 Å <sup>[13, 21,37,40]</sup> (Figuras 15 e 16).

**Tabela 10** - Características da estrutura porosa dos catalisadores BEA e Y <sup>[13]</sup>.

Zeólitos de poros largos			
Tipo de Estrutura	Fórmula	Canais	Principais Aplicações
BEA	$[\text{Na}^+_7][\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}]$ tetragonal, $\text{P4}_122, a=12,661 \text{ \AA},$ $c=26,406 \text{ \AA}$	[100] 12 6,6×6,7**↔[100] 12 5,6×5,6* sem cavidades	Catálise (síntese de cumeno, <i>hydrocracking</i> )
Y	$[(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+)_2]_{29}(\text{H}_2\text{O})_{24}$ $0[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{238}]$ -FAU cúbica, Fd-3m, $a=24,74 \text{ \AA}$	[111]12 7,4×7,4*** supercavidades 13 Å Ø	Y: Separação, catálise (FCC, <i>hydrocracking</i> )



**Figura 15** - Representação animada da estrutura porosa dos zeólitos BEA (esquerda) e Y (direita) <sup>[41]</sup>.



**Figura 16** - Representação esquemática dos canais que compõem a estrutura porosa dos zeólitos BEA (em cima) e USY (em baixo) (Adaptado de <sup>[41]</sup>).

As diferenças de estrutura porosa dos dois zeólitos, tem preponderância nas reações de HDC. Catalisadores NiMo extrudados com  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com zeólito Y ou HBEA (NiMo/(10% zeólito+ $\text{Al}_2\text{O}_3$ )) revelaram diferentes níveis de hidroconversão, com n-hexadecano <sup>[42]</sup>. O catalisador com zeólito BEA revelou ser mais ativo do que o com zeólito Y, mas promoveu reações de HDC em cadeia, devido ao facto das suas cavidades, permitir que as moléculas de reagentes permaneçam mais tempo difundidas dentro da sua estrutura, contribuindo para maiores índices de *cracking* secundário, indesejáveis para o processo <sup>[42]</sup>.

Para além das propriedades estruturais destes materiais, a acidez dos zeólitos também é um fator crítico das suas propriedades e que extrema influência nas reações de HDC. A acidez dos zeólitos depende da natureza dos seus centros ácidos, do seu número e força. Os zeólitos apresentam dois tipos de centros ácidos: centros protónicos (centros de Brønsted) e centros de Lewis) <sup>[37]</sup>.

A acidez protónica provém sobretudo dos grupos hidroxilo em ponte Al(OH)Si. A atividade do catalisador associada diretamente à contribuição destes centros ácidos, está relacionada com o número (densidade de centros ácidos), com a sua localização (acessibilidade), força e também com a sua localização na rede cristalina <sup>[37]</sup>.

Os centros de Lewis são, por definição, aceitadores de um par de eletrões. No caso particular dos zeólitos, a acidez de Lewis está associada à existência de átomos de alumínio tricordenados na rede estrutural, resultantes de tratamentos hidrotérmicos a temperaturas superiores a 400°C, que provocam a desidroxilação parcial da rede estrutural, expondo átomos de alumínio <sup>[37]</sup>.

No que diz respeito às reações que ocorrem no processo de hidroconversão ou *hydrocracking*, apenas os centros de Brønsted são ativos, ou seja, contribuem para o desempenho catalítico dos catalisadores. A sua preponderância, nomeadamente ao nível da força e o número, está associada à razão metal/ácido que o catalisador comporta <sup>[30, 43]</sup>.

Do ponto de vista catalítico, os zeólitos, pelas suas características particulares, revelam performances catalíticas diferentes. Na literatura, do ponto de vista particular da reação de HDC, encontra-se estudos que nos permite comparar essas mesmas diferenças variando o tipo de zeólito no catalisador. Com uma fase metálica constante (Pt), estudou-se vários catalisadores variando o tipo de zeólito <sup>[21, 40]</sup>. Através de dados catalíticos com n-hexadecano (Figura 17), verificou-se que os catalisadores Pt/HZSM-5, Pt/HBEA e P/ZSM-22 foram mais ativos que os restantes <sup>[21]</sup>. Esse facto foi justificado pela maior presença de centros ácidos fortes nos catalisadores que mostraram ser mais ativos. Estudos idênticos, mas com n-octano como reagente, os catalisadores mais ativos foram aqueles que revelaram maior força de centros ácidos <sup>[40]</sup>.

Hydroisomerization of *n*-hexadecane at 350°C and 103 bar over Pt/zeolites<sup>a</sup>

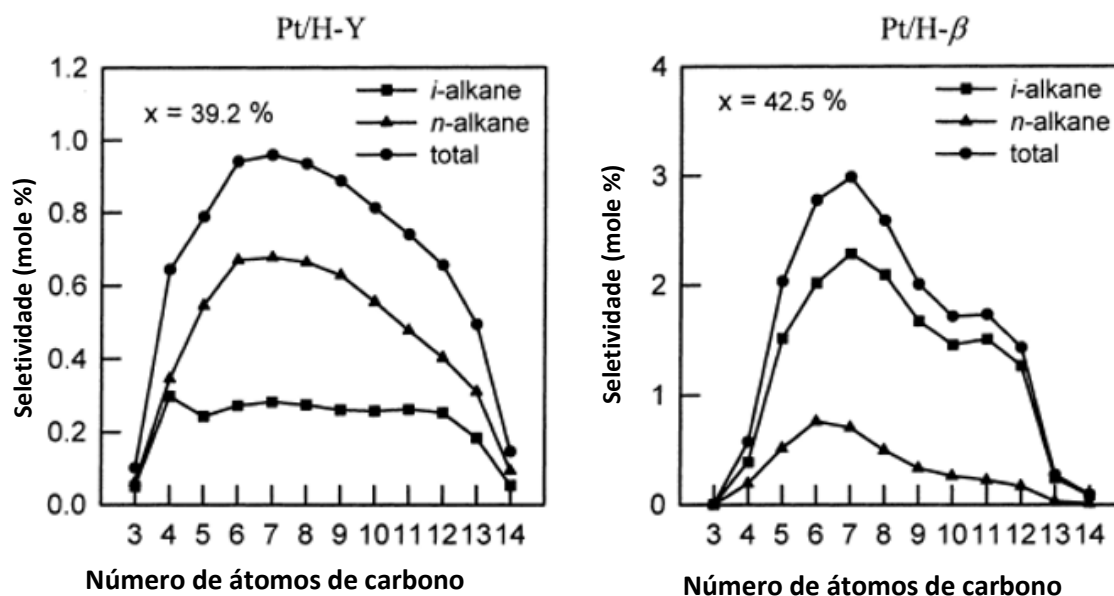
Catalysts	Pt/ZSM-5	Pt/ZSM-22	Pt/SAPO-11	Pt/Al-MCM-41	Pt/H-Y	Pt/H-β
Conversion (%)	37.1	41.3	44.0	44.7	39.2	42.5
B-C <sub>16</sub> selectivity (wt.%)	15.6	31.2	66.6	88.9	75.7	50.7
Mono-C <sub>16</sub> (CH <sub>3</sub> -C <sub>15</sub> )	14.2 (13.9)	29.3 (29.2)	61.8 (61.0)	63.6 (55.8)	55.3 (15.3)	22.6 (19.4)
Di-C <sub>16</sub>	1.4	1.9	4.5	20.8	15.3	17.5
Tri-C <sub>16</sub>	0.0	0.0	0.3	4.6	5.1	10.6
Hydrocracking selectivity for C <sub>≤15</sub> (wt.%)	84.4	68.8	33.4	11.1	24.3	49.3

<sup>a</sup> CH<sub>3</sub>-C<sub>15</sub>=methylpentadecane, mono-C<sub>16</sub>=monobranched isohexadecanes, di-C<sub>16</sub>=dibranched isohexadecanes, tri-C<sub>16</sub>=tribranched isohexadecanes, B-C<sub>16</sub>=branched isohexadecanes.

**Figura 17** - Estudo da performance catalítica em termos de atividade e seletividade para catalisadores Pt/zeólito numa reação de hidroisomerização do *n*-hexadecano [21].

Em termos de seletividade em produtos, a conversões moderadas (37-45%), os menos ativos foram aqueles com melhores seletividades, sendo o catalisador Pt/Al-MCM-41 aquele cuja seletividade para os produtos ramificados foi superior (88,9%) [21].

Comparando isoladamente a performance do zeólito BEA e Y, o BEA mostrou ser um catalisador mais ativo, mas menos seletivo em isómeros, com destaque para os mono-ramificados. Inversamente, o catalisador com zeólito BEA mostrou ser mais seletivo em produtos de *cracking* (49,3%). Analisando a curva de perfil de distribuição dos produtos dos catalisadores (Figura 18), observa-se que a curva do zeólito Y é bastante mais simétrica que a do catalisador com BEA, cujo máximo da curva (total) do BEA encontra-se mais deslocada para o favorecimento de produtos mais leves. O favorecimento em produtos mais leves resulta numa maior quantidade de produtos resultantes de *cracking* secundário, consequência da maior acidez (Si/Al=50) [21].



**Figura 18** - Curvas de distribuição da seletividade para produtos isomerizados e lineares em função do número de carbonos dos produtos, em catalisadores Pt/Y (esq<sup>a</sup>) e Pt/BEA (dir<sup>a</sup>) (Adaptado de [21]).

## 1.5 Catalisadores híbridos

Catalisadores bifuncionais híbridos, por definição significam que a estrutura responsável pela função ácida do catalisador tem mais do que um componente. Esses componentes podem também ter caráter ácido ou podem ser inertes, ou seja, com propriedades químicas que não influenciam o mecanismo da reação. A formulação de catalisadores mistura, tem como objetivo desenvolver um catalisador com uma performance catalítica superior aos materiais individuais que lhe estão na origem.

A investigação e desenvolvimento de novos catalisadores, através de misturas, é um método de otimização de processos catalíticos, que do ponto de vista industrial é muito promissor e tem muitas vantagens, comparativamente com os métodos de modificação pós-síntese de catalisadores. Permite reduzir custos e tempo, associado às modificações estruturais, ácidas dos suportes (zeólitos), que são necessárias para potenciar o catalisador para uma dada reação ou no investimento inerente ao desenvolvimento de novos catalisadores que vão de encontro às performances catalíticas desejadas.

Relativamente à reação de HDC, o objetivo da mistura de diferentes fases ácidas nos catalisadores, vai no sentido de através das sinergias que se possam estabelecer, proporcionar um benefício da atividade e/ou seletividade para os produtos de interesse. Na literatura, encontra-se casos de mistura de catalisadores que proporcionaram um efeito sinérgico, registando um aumento da concentração de produtos isomerizados monoramificados. Esse aumento em termos mecanísticos, promove-se através do aumento da velocidade de desorção dos isómeros (mono e multi) dos centros ácidos, reduzindo o rendimento em produtos de *cracking* <sup>[40]</sup>.

### 1.5.1 Catalisadores com suporte ácido e um inerte

Quando se está perante catalisadores híbridos, cuja combinação resulta de um componente ácido e um inerte, as diferenças em termos de performance catalítica estão associadas ao contributo da estrutura do inerte, ao nível da dispersão metálica ou ao nível da velocidade de adsorção-desorção promovida pela porosidade do material. Tendo em conta que os catalisadores com fase metálica composta por metais de transição (ex: NiMo) revelam índices baixos de dispersão metálica, traduzindo-se em catalisadores, por norma, não equilibrados, dados da literatura, apontam que catalisadores NiMo, dispersos diretamente em  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, posteriormente misturado com zeólito BEA, revelam melhor performance catalítica, comparativamente com a impregnação do metal diretamente num suporte constituído por uma mistura  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BEA <sup>[42]</sup>.

Melhores desempenhos catalíticos, associados a uma maior velocidade de adsorção-desorção dos reagentes/produtos na estrutura dos catalisadores, encontram-se presentes na literatura através por exemplo, do estudo de compósitos constituídos por Pt/ (HBEA ou HMCM-22)-(SiO<sub>2</sub>-MCM-41) <sup>[44]</sup>.

Obeve-se com estes materiais conjugados, maiores índices de atividade e seletividade face aos catalisadores individuais. Esse aumento da performance está associado ao aumento das propriedades de difusão, conferidas pelos suportes inertes. As diferenças foram mais notórias, nos casos em que se conjugou os componentes (HMCM-22-MCM-41). Este facto está associado ao suporte ácido em causa, ter um sistema poroso estreito, e através do inerte mesoporoso (MCM-41), criou-se um sistema de porosidade secundária, que permitiu em larga medida, a entrada de moléculas de reagente na boca dos poros, aumentando a atividade e canais estreitos o suficiente, para serem seletivos aos produtos de interesse.

### 1.5.2 Catalisadores com dois suportes ácidos

O efeito da mistura de dois zeólitos num mesmo catalisador, tem sido objeto de estudo desde o início da década de 90. Na tabela seguinte, estão reunidos os únicos três exemplos de estudos presentes na literatura ao longo das últimas duas décadas, onde estão presentes os zeólitos utilizados e os parâmetros catalíticos mais relevantes.

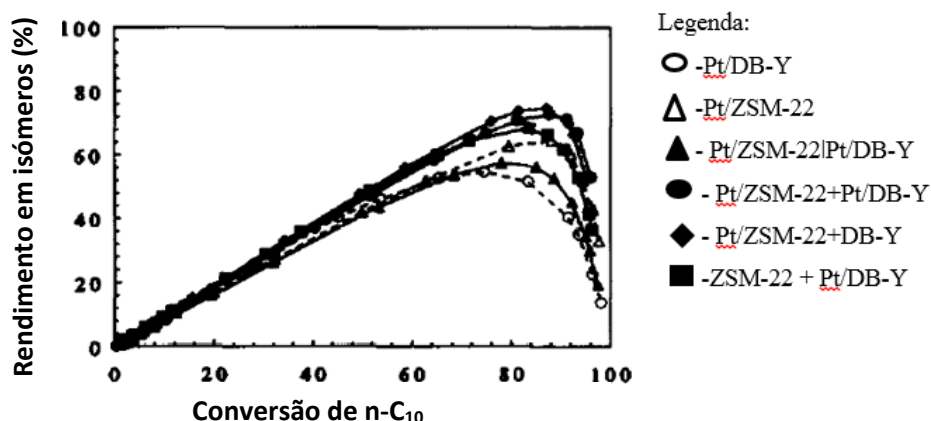
**Tabela 11** - Tabela que sintetiza as características das misturas de zeólitos e resultados catalíticos respetivos, de 3 publicações.

	<b>R. Parton, 1991</b>	<b>J. A. Martens, 1993</b>	<b>G. Hastoy, 2005</b>
Zéolitos (força centros ácidos)	ZSM-22 >> DB-Y	ZSM-22 $\cong$ DB-Y	ZSM-48 > ZSM-22
% Pt	0,5%	0,5%	0,3%
Misturas	50/50	50/50 ou 80/20	80/20
Método de Mistura	Pt em ambos zeólitos Pt único zeólito (0,25%Pt) Duas estruturas (sem sinergias)	Pt em ambos os zeólitos	Pt ambos os zeólitos
Sinergias	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ↑ isómeros (maior ↑ MTB)</li> <li>• ↑ PC ramificados</li> <li>• Aumento PC</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ↑ atividade</li> <li>• ↑ isómeros (maior ↑ MTB)</li> <li>• PC → ?</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• atividade = ZSM-48</li> <li>• ↑ isómeros (maior ↑ MTB)</li> <li>• ↑ PC ramificados</li> </ul>

Em 1991, Parton *et al.*, investigou a partir da reação de hydroconversão do n-decano a 3,5 bar, diferentes tipos de mistura com os zeólitos ZSM-22 e DB-Y, sendo o zeólito ZSM-22 a revelar uma atividade 8 vezes superior que o DB-Y. No seu procedimento, adotou diferentes tipos de mistura, sendo diferenciadas em função da localização da Pt, mantendo constante a proporção mássica entre os zeólitos [45].

Os seus resultados evidenciaram que em termos de atividade catalítica, todas as misturas se encontravam a um nível intermédio em relação aos zeólitos individuais. Em termos de rendimentos máximos em

isómeros (Figura 19), as misturas, revelaram valores superiores face aos individuais, com exceção ao catalisador em que os zeólitos se encontravam em leitos separados.



**Figura 19** - Evolução do rendimento em isómeros em função da conversão para catalisadores diferenciados pelo método de mistura de zeólitos (DB-Y e ZSM-22) <sup>[45]</sup>.

Relativamente aos produtos de *cracking* (PC), a sua distribuição revelou ser muito semelhante em todas as misturas, com exceção dos catalisadores com as partículas metálicas presentes na estrutura de ambos os zeólitos, cujo rendimento em produtos mais leves, revelou ser superior. Esse fenómeno foi explicado, devido à possibilidade de ocorrer reações de hidrogenólise, pela maior quantidade de partículas de Pt em relação às outras preparações catalíticas <sup>[45]</sup>.

Em termos de distribuição de produtos isomerizados, verificou-se que o rendimento em produtos monoramificados das misturas é muito próximo dos catalisadores Pt/ZSM-22. Em relação aos isómeros multiramificados, para níveis de conversão entre os 20-80%, o rendimento das misturas situou-se entre os individuais, sendo o com zeólito Y os que revelaram maiores rendimentos em isomerização. Para conversões acima dos 80%, o rendimento em isómeros multiramificados, revelou tendências crescentes, superiorizando-se até aos valores do catalisador Pt/DB-Y, acima dos 90% de conversão. O mecanismo proposto para este efeito positivo ao nível do rendimento em isómeros para catalisadores com mistura, teve como base, o aumento da concentração em produtos monoramificados (MC9), relacionado com a conversão seletiva das moléculas de reagente por parte do catalisador constituído pelo zeólito ZSM-22, que por sua vez, proporcionou um aumento da velocidade de desorção dos produtos multiramificados nos centros ácidos do zeólito Y, reduzindo o *cracking* destes produtos. Houve portanto um aumento da velocidade de produção de produtos multiramificados, através do aumento da disponibilidade de produtos monoramificados nos centros ácidos do zeólito Y, para as reações de isomerização <sup>[45]</sup>.

Posteriormente, em 1993, Martens *et al.*, realizou estudos a partir dos mesmo tipo de zeólitos, apresentando níveis de acidez similares, variando as proporções de mistura entre eles (80 ZSM-22/20 DB-Y) e (50ZSM-22/50DB-Y) <sup>[46]</sup>.

Os estudos apontaram que, para níveis de conversão entre os 50-95%, o rendimento em isómeros com mistura de zeólitos, revelou-se superior face aos catalisadores individuais, sendo que a proporção mássica de zeólitos que revelou melhores índices foi com 80/20. Relativamente aos isómeros multiramificados, as misturas evidenciaram maiores rendimentos para conversões entre os 80-99%, sendo relativamente mais expressivas com uma proporção equivalente de zeólito (50/50) <sup>[46]</sup>.

Em 2005, Hastoy *et al.*, estudou possíveis sinergias mas com um diferente par de zeólitos (ZSM-48 e ZSM-22) na hydroconversão de n-octadecano <sup>[47]</sup>. Em termos de atividade, o zeólito ZSM-48 revelou ser ligeiramente mais ativo. Efeitos sinérgicos observaram-se na atividade catalítica, tendo em conta que para atingir o mesmo nível de conversão, os catalisadores com mistura, necessitam de menos tempo de contato com as moléculas de reagente (maior velocidade espacial) em relação aos individuais. Em termos de rendimento em isómeros, as misturas de zeólitos revelaram um crescimento de 9% (rendimento máximo de 89%). O rendimento em produtos monoramificados, revelou uma tendência intermédia comparativamente com os zeólitos individuais, sendo que o catalisador Pt/ZSM-22 revelou melhor performance neste parâmetro. Este parâmetro revelou ser muito influenciado pelo aumento da conversão, tendo em conta que o aumento da conversão privilegia as reações de *cracking* <sup>[47]</sup>.

Em relação ao rendimento de produtos multi-ramificados, as misturas de zeólitos, revelaram índices significativamente mais elevados, numa ampla gama de conversões, fator que explica que o rendimento em isómeros, no global, com catalisadores mistura, fosse superior face aos individuais. O catalisador Pt/ZSM-48 foi, dos dois catalisadores individuais, aquele que evidenciou um maior rendimento em produtos multiramificados <sup>[47]</sup>.

O efeito de possível sinergia em relação ao favorecimento de produtos multiramificados, foi relacionado com a contribuição da maior atividade proporcionada pelo zeólito ZSM-48. Pelo facto de ambos os zeólitos terem uma abertura de poros estreita (10 MR), as reações maioritariamente ocorrem na periferia da boca dos poros dos zeólitos ou nos centros ativos presentes nos canais mais superficiais da estrutura, limitando a ocorrência das reações de isomerização. O facto de existir a mistura com um zeólito mais ativo (ZSM-48), proporciona mais vias mecánísticas, do que apenas com um zeólito. Ainda centrando a análise na performance das misturas, no caso do grau de ramificação dos produtos de *cracking*, estas revelaram maior grau de ramificação por número de átomos de carbono, com exceção dos produtos com 6 átomos de carbono. Feita a comparação entre individuais, o catalisador com ZSM-22 apesar de revelar rendimentos mais baixos de produtos de *cracking* ramificados, o seu comportamento revelou ser mais aproximado de um catalisador “ideal” tendo em conta que o grau de distribuição dos produtos de *cracking* ramificados aumentava em função do número de átomos de carbono presentes nas moléculas <sup>[47]</sup>.

Concluindo, os efeitos sinérgicos foram maioritariamente observados quando combinado um zeólito com um tamanho de poros mais estreito (10 MR) com um zeólito menos ativo, mas com uma porosidade superior (12MR) (ex: Y). No entanto, quando se está perante cargas reais, zeólitos com tamanho de poros estreitos, evidenciam índices elevados de reações indesejáveis no processo de HDC, como *cracking* secundário e produtos de *cracking* não ramificados, comparativamente com zeólitos com poros mais largos. Contudo uma combinação de dois zeólitos, ambos com elevada abertura de poros (12 MR), um com maior atividade de isomerização (BEA) e um com maior seletividade para os produtos ramificados (Y) [21], poderá resultar numa combinação ideal para o desenvolvimento de catalisadores mistura de HDC para cargas reais.

Em 1994, misturas envolvendo estes zeólitos em específico, foram objeto de publicação de uma patente, evidenciando um benefício catalítico envolvendo a mistura destes dois zeólitos nas mesmas proporções em catalisadores industriais de *hydrocracking* [48].

Foram comparados diversos parâmetros entre os catalisadores mistura e os individuais, para processos de HDC numa única etapa e em duas etapas. A figura seguinte, tem presente os dados comparativos mais relevantes (tracejado amarelo) entre os catalisadores mistura (tracejado vermelho) para os dois tipos de processo HDC. A notação \*\*\* refere-se à média aritmética dos resultados catalíticos dos catalisadores individuais. As comparações catalíticas dos catalisadores mistura feitas através dos valores médios dos catalisadores individuais não são uma indicação inequívoca de sinergias, mas podem ser úteis, numa primeira aproximação [48].

Catalyst Designation:	1	2	5	***
<b>First Stage:</b>				
Composition, wt. %				
LZ-10	—	32	64	—
Zeolite Beta	64	32	—	—
LZY-82	—	—	—	—
Activity, °F	-31	-11	+21	-5.0
420° F.-conversion, vol. %	+4.4	+1.1	-1.5	+1.5
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> yield, scf/bbl	+6.7	-0.5	+2.3	+4.5
C <sub>4</sub> yield, vol. %	+0.5	-0.5	-2.4	-1.0
50-185° F. fraction C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> yield, vol. %	+8.1	+4.4	+1.2	+4.7
185-420° F. fraction yield, vol. % cycloparaffin, wt. %	-3.6	-1.5	-0.3	-2.0
octane (R + M)/2	-12.6	-9.1	-2.9	-7.8
50-420° F. yield, vol. %	-6.5	-5.0	-3.6	-5.0
300-550° F. fraction yield, vol. %	+4.5	+2.9	+0.9	+2.7
	-4.2	+1.4	+3.4	-0.4

Catalyst Designation:	1	2	5	***
<b>Second Stage:</b>				
Composition, wt. %				
LZ-10	—	32	64	—
Zeolite Beta	64	32	—	—
LZY-82	—	—	—	—
Activity, °F	-42	-20	+44	+1.0
420° F.-conversion, vol. %	+6.6	+6.7	+0.8	+3.7
C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> yield, scf/bbl	-8.3	-5.5	+0.2	-4.1
C <sub>4</sub> yield, vol. %	+1.4	-2.5	-3.5	-1.0
50-185° F. fraction C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub> yield, vol. %	+10.6	+8.3	+2.0	+6.3
185-420° F. fraction yield, vol. % cycloparaffin, wt. %	-3.9	-0.1	+1.6	-1.2
octane (R + M)/2	-17.8	-16.0	-1.2	-9.5
50-420° F. yield, vol. %	-4.4	-4.7	-2.8	-3.6
300-550° F. fraction yield, vol. %	+6.7	+8.2	+3.6	+5.2
	-3.3	+2.0	+6.4	+1.6

**Figura 20** - Comparação das propriedades catalíticas mais relevantes patenteadas, entre catalisadores com zeólitos individuais (Y e BEA) e a sua mistura em processos de HDC com um estágio e dois estágios (Adaptado de [48]).

Se avaliarmos os resultados dessa perspectiva, conclui-se para ambos os casos, existe um benefício ao nível da atividade (°F) do catalisador, um rendimento em produtos de *cracking* (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) mais baixo, a formação de produtos monoramificados (destilados médios), que no caso do processo em estágio único, tem um aumento substancial ao passo que no processo em duas etapas, o rendimento em destilados médios é muito similar.

## 1.6 Caracterização de catalisadores bifuncionais por reações modelo - Hidrogenação do tolueno

A reação de hidrogenação do tolueno é uma reação a que se tem recorrido nas últimas décadas, com o intuito de servir de modelo para caracterizar a atividade hidrogenante de catalisadores bifuncionais [49, 50]. A grande vantagem ou contributo das reações modelo face aos métodos de caracterização clássicos (Quimissorção H<sub>2</sub>, Adsorção de CO) para avaliar a função hidrogenante, ou a função ácida (desorção de amoníaco a temperatura programada ou adsorção e desorção de piridina por análise FTIR), é o facto de permitirem operar em condições operatórias e reacionais tais, que possibilitam uma aproximação aos processos à escala industrial, de tal forma que os fenómenos catalíticos são estudados não de uma forma isolada, mas numa forma integrada [13, 50].

De entre os trabalhos já publicados, utilizando esta reação como modelo para o estudo das propriedades hidrogenantes de catalisadores bifuncionais, a primeira maior contribuição no domínio científico foi dada por Vannice *et al.* Através dos seus resultados, demonstrou que a platina (Pt) era o metal com maior capacidade hidrogenante, sendo cerca de 27 vezes mais ativo que o paládio (Pd) e que o suporte da fase metálica, desempenha um papel chave na atividade do catalisador na reação de hidrogenação [51]. Realizou ainda um estudo conjugando vários suportes, afirmando que a atividade varia em função do suporte ácido (SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > TiO<sub>2</sub> > η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=SiO<sub>2</sub>) [51].

No entanto, testes catalíticos utilizando como suporte zeólitos, demoraram a ser explorados com profundidade, consequência da sua baixa aplicabilidade na hidrogenação de aromáticos à escala industrial, devido à rápida desativação dos catalisadores por formação de coque nas cavidades dos zeólitos.

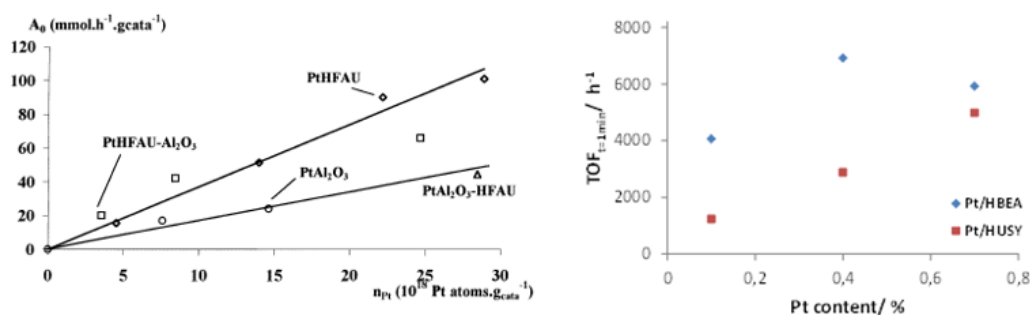
Contudo, mais recentemente estudos desenvolvidos por Chupin *et al.*, com catalisadores de Pt/HUSY, produziram alguns resultados interessantes, que serviram de base para se compreender melhor a influência da quantidade de metal acessível para o mesmo zeólito na atividade catalítica e para estudos posteriores variando o tipo de zeólito [50].

Perante este cenário, Mendes *et al.*, desenvolveram trabalho experimental com o intuito de alargar o espectro de conhecimento em torno da influência dos zeólitos na atividade global dos catalisadores e a

relação entre o efeito da variação dos centros metálicos/centros ácidos na evolução da atividade dos catalisadores Pt/zeólito [52].

Analisando as considerações provenientes da bibliografia, relativamente ao efeito do suporte da fase metálica, inicialmente considerava-se que a atividade dos catalisadores utilizados para a hidrogenação do tolueno ou benzeno, por exemplo, não sofria alterações com o tipo de suporte onde o metal se inseria [53]. Em particular, o trabalho desenvolvido por Chupin *et al.*, já utilizando o zeólito HUSY como suporte (Figura 21), propõe que a atividade variava de forma linear com a quantidade de metal acessível no catalisador [50]. Contudo, mais recentemente, estudos comprovaram que a atividade por centro metálico acessível ou *Turn over Frequency* (TOF) dependia do suporte, nomeadamente do seu nível de acidez (Figura 21) [52].

Verificou-se que essa proposta não estava correta atendendo aos seus resultados, visto que, de acordo com os dados fornecidos, amostras com diferentes percentagens de Pt, revelaram diferentes tendências de evolução dos valores de TOF. Esta observação, foi posteriormente verificada, através do trabalho desenvolvido por Mendes *et al.*, cujos resultados (Figura 21), utilizando catalisadores com diferentes tipos de suporte ácido (zeólito HUSY e HBEA) impregnados com diferentes percentagens de Pt, os valores de TOF não registaram uma tendência linear em função da quantidade de metal acessível, bem como revelaram diferentes comportamentos em função do tipo de zeólito, concluindo-se que a atividade hidrogenante é sensível à estrutura onde se aloca as partículas metálicas [52].



**Figura 21** - Evolução da atividade catalítica em função da quantidade de Pt inserida nos catalisadores [50, 52].

O trabalho de Mendes *et al.*, permitiu também uma maior compreensão acerca de quais são as propriedades dos suportes ácidos que influenciam a atividade hidrogenante deste tipo de catalisadores. Tendo presente que entre o zeólito HUSY e HBEA, parâmetros de diferenciação texturais, tortuosidade, impacto da porosidade na capacidade de difusão das moléculas, não são considerados, dado que ambos os zeólitos são classificados como tendo poros bastante largos (12 MR), as diferenças na atividade foram explicadas através dos diferentes níveis de acidez dos suportes. Na literatura, a influência da acidez na atividade está explicada a partir de dois mecanismos reacionais. Um considera que ocorre uma forte interação entre os centros ácidos de Brønsted e as partículas metálicas, criando uma espécie de “ligação

metal-protão”. O outro e o mais “aceite” pela comunidade científica, assenta na capacidade de adsorção das moléculas de tolueno também nos centros ácidos, que por sua vez, podem ser hidrogenados por difusão dos protões (Hsp), anteriormente formados por dissociação das moléculas de hidrogénio nos centros metálicos (Figura 22), fenómeno denominado na literatura como o *spillover* do hidrogénio [52].



**Figura 22** - Esquema do mecanismo de *spilled over* do hidrogénio em catalisadores bifuncionais (Adaptado de [55]).

Observando o trabalho publicado, põe-se de parte a primeira hipótese, devido ao facto de que os resultados de caracterização efetuadas com infravermelho (IV) com adsorção de CO, revelaram que não existiu nenhuma variação do comprimento de onda da banda de IV entre o metal reduzido e molécula sonda (Pt<sup>0</sup>-CO) para toda a série de catalisadores testados [52]. De salientar que, já desde os trabalhos de Vannice *et al.*, a explicação da contribuição da acidez dos suportes na atividade, estava assente na teoria do *spillover* [51, 54].

Na literatura é possível encontrar estudos que exploram a relevância que as diferentes espécies (Brønsted e Lewis) e força dos respetivos centros tem na atividade. Essas publicações apontam que, quer o tipo de centros, quer a força dos mesmos, têm a sua influência. Contudo, as referências encontradas carecem de informação relevante, sobretudo ao nível da caracterização dos catalisadores, o que não possibilita conclusões efetivas.

No que respeita à força dos centros, na literatura encontra-se um estudo que estabelece que a atividade hidrogenante dos catalisadores (Pt/HAL-MCM-41) era favorecida com o aumento do rácio entre centros ácidos de força média (Adsorção de piridina a 577K) e centros fracos [56]. Contudo, a acidez total dos catalisadores utilizados para a conceção do modelo não era constante, logo não transmite uma ideia correta acerca da influência da concentração dos centros médios, visto que não era a única variável do modelo. Para além disso, não existiam dados de dispersão da Pt nos catalisadores [52].

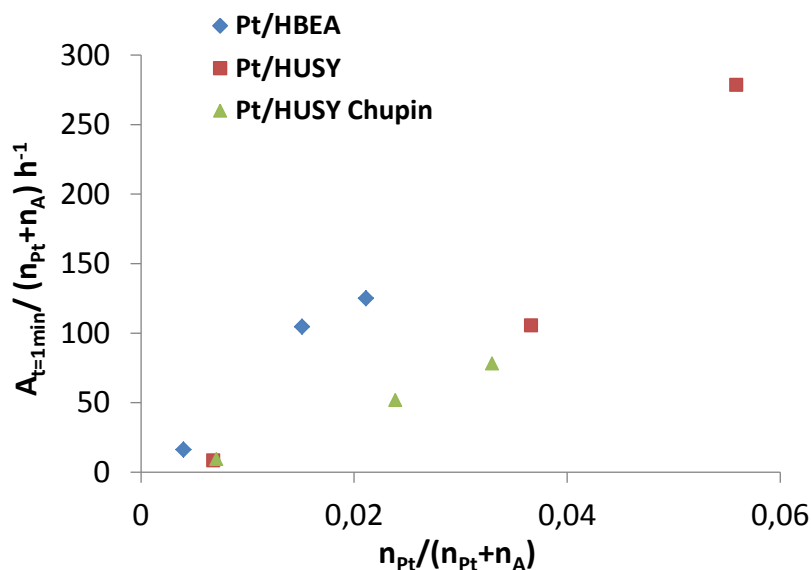
Relativamente aos esclarecimentos encontradas em torno da influência do tipo de centros ácidos, na literatura encontra-se publicações que estabelecem correlações em que se varia o tipo de suporte, verificando-se que a atividade aumentava, quanto maior fosse a existência de centros fortes nos suportes, e que ambos os tipos desempenham uma função ativa no mecanismo de hidrogenação, tendo em conta

que também foram utilizados suportes com apenas um tipo de centros ácidos na sua estrutura ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )<sup>[57]</sup>.

No entanto este estudo, não apresentou valores de proporcionalidade entre os diferentes casos, nem a dispersão das partículas metálicas foi contabilizada, de modo que não é possível quantificar a participação da acidez no mecanismo reacional<sup>[52]</sup>.

Posteriormente, estudos desenvolvidos por Mendes *et al.*, já com dados de dispersão metálica presentes nos seus resultados, concluiu que para a mesma quantidade de metal presente, os catalisadores que revelaram valores de TOF superiores, foi com o metal disperso no zeólito HBEA<sup>[52]</sup>. Esse facto, foi explicado pela maior quantidade de centros ácidos presentes, face aos catalisadores com zeólito HUSY. Ambos os catalisadores evidenciavam a mesma quantidade de centros de Brønsted, mas o zeólito HBEA exibía quatro vezes mais quantidade de centros ácidos de Lewis. Este dado do índice de acidez dos zeólitos, permitiu verificar que ambos os tipos de centros ácidos contribuem para o mecanismo da reação. Relativamente à influência da força dos centros, não foi encontrado nenhum efeito, visto que ambos os zeólitos exibiam uma proporção de centros ácidos médios/centro totais semelhante<sup>[54]</sup>. Perante os resultados experimentais observados, concluiu-se que a atividade catalítica também pode ser influenciada com a capacidade de hidrogenação do tolueno nos centros ácidos, o que levou a propor-se que a atividade dos catalisadores devia ser avaliada em função do balanço entre centros metálicos acessíveis e o número de centros ácidos totais presentes<sup>[52]</sup>. Assim sendo, o parâmetro que acharam mais adequado para estudar a evolução da atividade entre diferentes catalisadores, passou pelo quociente entre a atividade global do catalisador, por todos os centros que participam na reação de hidrogenação, ou seja todos os centros ativos que tem a capacidade de adsorver as moléculas de tolueno<sup>[52]</sup>.

Em comparações baseadas na atividade por número totais de centros ativos ( $n_{Pt}+n_A$ ) em função do número de centros metálicos acessíveis, por centros totais  $n_{Pt}/(n_{Pt}+n_A)$ , permitiu verificar para todas as séries de catalisadores em estudo no artigo, que o tipo de zeólito influencia a atividade, tanto que a série de catalisadores com HBEA apresentou valores de atividade por centro superiores às séries com HUSY, sendo essa diferença mais evidente à medida que se aumentou a razão  $n_{Pt}/(n_{Pt}+n_A)$ <sup>[52]</sup>. Para ambas as séries (Figura 23), independentemente do tipo de suporte, a tendência de evolução da atividade, aumenta em função da razão  $n_{Pt}/n_A$ , ou seja, os resultados permitiram constatar que o passo limitante da reação reside na disponibilidade ou não dos centros metálicos, disponibilizarem os protões para que estes por difusão migrem até aos centros ácidos, estando esse fator diretamente dependente da proporção entre o tipo de centros no catalisador<sup>[52]</sup>.

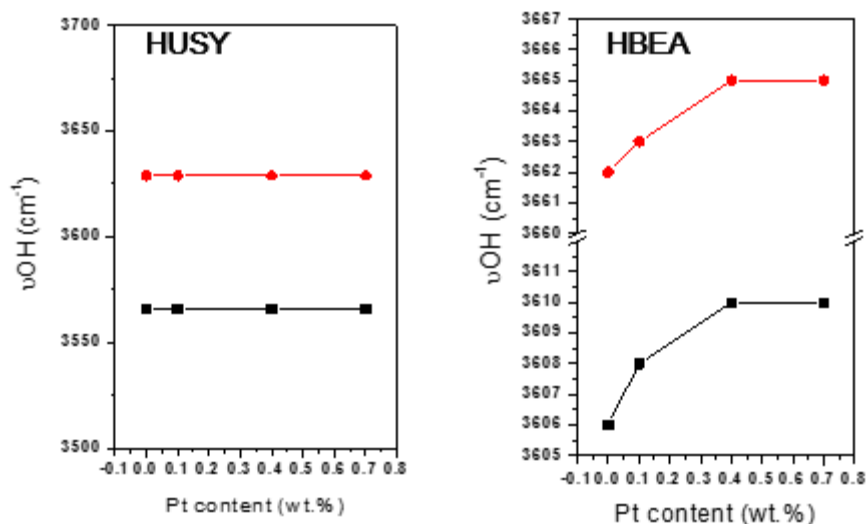


**Figura 23** - Evolução da atividade por centro em função do aumento da razão  $n_{Pt}/n_{Pt+n_A}$  para catalisadores Pt/HBEA e Pt/HUSY <sup>[52]</sup>.

As explicações para os resultados catalíticos, apontaram para a diferença ao nível do tipo de centros ativos dos dois zeólitos. Tendo em conta que o zeólito HBEA, apresenta uma maior quantidade de centros de Lewis face ao zeólito HUSY, uma quantidade equivalente de Brönsted e uma proporção de força entre centros ácidos em todo semelhante, a diferenciação recaiu em termos da diferença de número entre centros de Lewis. Perante estes dados, colocou-se em questão se de facto os centros ácidos de Lewis podem ter uma contribuição superior ao nível da reação de hidrogenação <sup>[52]</sup>.

Para além da diferenciação por via da acidez, outra explicação encontrada para explicar os resultados catalíticos, passou pela distância compreendida entre os centros metálicos e os centros ácidos. A distância entre centros pode ter um efeito importante na atividade dos catalisadores. Uma menor distância entre as partículas de Pt e os centros ácidos, fará aumentar a quantidade de prótons ( $H_{sp}$ ) que se difunde até aos centros ácidos, etapa reacional indispensável, para que os centros ácidos possam ser ativos, e as moléculas de tolueno adsorvidas nos mesmos, possam ser hidrogenadas, contribuindo para o desempenho do catalisador <sup>[52]</sup>.

Através da análise de IV de CO (Figura 24) de ambos os zeólitos depois da Pt introduzida, verificou-se que os comprimentos de onda característicos dos grupos OH dos centros ácidos de Brönsted e espécies EFAL do HBEA, sofreram um desvio positivo no seu comprimento de onda, depois da impregnação da Pt no suporte. O mesmo fenómeno não se verificou no HUSY. Propuseram através destes dados fornecidos pela caracterização, que as partículas de Pt se encontravam mais próximas dos grupos OH dos centros ácidos, sem alterações significativas na interação entre as partículas de Pt e o suporte. Essa aproximação entre os centros foi portanto usado como argumento de suposição, para a maior atividade dos catalisadores com zeólito HBEA face aos com HUSY, para a mesma proporção entre  $n_{Pt}/n_{Pt+n_A}$  <sup>[52]</sup>.



**Figura 24** - Evolução da posição e intensidade dos centros hidroxilo (OH) e espécies EFAL para o zeólito HUSY e HBEA depois de impregnado com Pt <sup>[52]</sup>.

Concluiu-se que a hidrogenação do tolueno é uma reação que é sensível tanto à função metálica como à função ácida dos catalisadores bifuncionais. Perante este desenvolvimento, demonstraram que a atividade hidrogenante não era quantificável apenas em função do número de centros metálicos acessíveis, mas sim em função do número total de centros ativos no catalisador <sup>[52]</sup>. Os parâmetros que pareceram mais revelantes para explicar as diferenças ao nível da atividade, variando os suportes, seriam a acidez total e a distância média entre os centros metálicos e os centros ácidos, podendo também haver alguma distinção para os diferentes tipos de acidez.



# **CAPÍTULO 2**

## **OBJETIVOS GERAIS**

## 2.1 Objetivos do trabalho experimental

O trabalho experimental consistiu na elaboração de estudos comparativos entre várias amostras de catalisadores bifuncionais (Pt/zeólito) no sentido de se procurar compreender melhor a influência de certos parâmetros que influenciam as propriedades catalíticas, entre os quais: a variação da razão metal/ácido, a proporção e a natureza dos centros ácidos envolvidos, a distância entre centros metálicos e centros ácidos, no contexto do mecanismo das reações que ocorrem no processo de *Hydrocracking*. Em particular, os catalisadores com mistura de zeólitos, foram testados no sentido de se averiguar possíveis sinergias, que pudessem ser estabelecidas e proporcionar comportamentos catalíticos distintos, em comparação com a performance catalítica dos individuais.

Numa primeira fase, a reação de hidrogenação do tolueno (HT) foi utilizada como modelo de caracterização das propriedades catalíticas de catalisadores bifuncionais, cuja função hidrogenante foi Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> misturado com zeólito HUSY, HBEA ou mistura de ambos. Assim foi variado o tipo de zeólito e para cada zeólito (ou mistura), a razão centros metálicos/centros ácidos. Ainda se avaliou a influência do tamanho entre os componentes que compunham os catalisadores através de diferentes protocolos de preparação de misturas mecânicas.

Relativamente aos métodos de caracterização utilizados, determinou-se a dispersão metálica da Pt na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, através de titulação com O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, enquanto a acidez dos zeólitos e da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, foi determinada por adsorção de piridina por análise FTIR.

Posteriormente, o estudo da reação de *hydrocracking* (HDC) com n-hexadecano foi conduzido numa unidade de alta pressão com um reator de leito fixo. Com base nos resultados obtidos da reação modelo de HT, efetuaram-se testes catalíticos com zeólitos HUSY e HBEA impregnados com Pt. Os parâmetros diferenciadores entre os vários catalisadores verificaram-se ao nível do balanço entre centros metálicos/centros ácidos. Os testes catalíticos serviram o propósito de analisar e comparar os catalisadores, em termos da sua atividade, desativação, rendimento em isómeros mono/multi ramificados e produtos de *cracking*.

Foi ainda testado um catalisador extrudido Pt/(HUSY+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), para comparação com os catalisadores Pt/zeólito e estabelecer um protocolo de teste catalítico de catalisadores em forma de extrudido.

## **CAPÍTULO 3**

### **PARTE EXPERIMENTAL**

### 3.1 Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores utilizados para o estudo da reação de HT, assim como para o estudo catalítico desenvolvido na unidade piloto de HDC, são catalisadores bifuncionais, que combinam a função hidro-desidrogenante conferida pelo metal nobre (Pt) e a fase ácida conferida pelos zeólitos (HUSY e HBEA), individualmente ou mistura (0,75HUSY+0,25HBEA). Os catalisadores diferem entre si, em termos de % de Pt no catalisador e/ou no zeólito introduzido. Os valores de % de Pt introduzida nos catalisadores, foram pensados para cobrir uma gama de razões centro metal/ácido representativa, dada a importância deste parâmetro na performance das reações catalíticas do processo de HDC. De acordo com a literatura, um bom equilíbrio entre centros metálicos e centros ácidos para um catalisador de HDC, é obtido entre 0,4-0,6 % Pt [58, 59].

Na reação de HT, usou-se como base, catalisadores testados por Mendes *et al.*, [52], mas que diferem no método de dispersão do agente metálico. Os catalisadores de base foram preparados através da impregnação a seco da Pt diretamente nos zeólitos. Nos catalisadores do presente estudo, as partículas de Pt estão suportadas em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com uma dispersão constante. O suporte (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é posteriormente misturado fisicamente com os zeólitos.

Ao estudo base deste trabalho, foi ainda adicionado uma série de catalisadores, cujo suporte ácido resulta numa mistura entre os dois tipos de zeólitos (HUSY:HBEA), nas proporções mássicas de 0,75:0,25.

Relativamente aos testes catalíticos efetuados na unidade de HDC, os catalisadores testados foram preparados por impregnação a seco, seguindo o mesmo protocolo desenvolvido por Mendes *et al.*, [52].

Nas duas tabelas seguintes, encontram-se as séries de catalisadores utilizados para os testes catalíticos de HT e HDC, respetivamente.

**Tabela 12** - Série de catalisadores testados na HT.

Catalisador	% Pt
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HUSY	0,1
	0,4
	0,7
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HBEA	0,1
	0,4
	0,7
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0,75HUSY0,25HBEA	0,1
	0,4
	0,7

**Tabela 13** - Série de catalisadores testados no *hydrocracking* do n-C<sub>16</sub>.

Catalisador	% Pt
Pt/HBEA	0,4
Pt/HBEA	1
Pt/HUSY	0,7
Pt/(0,75HUSY+0,25HBEA)	0,1
Pt/(0,75HUSY+0,25HBEA)	0,7
Pt/(0,175HUSY+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )*	0,18

\* Foi ainda testado na unidade, um catalisador extrudido preparado nos laboratórios do IFP Energies Nouvelles com o objetivo de ser comparado com o método de impregnação a seco.

### 3.1.1 Catalisadores tipo Pt/zeólito (por impregnação a seco)

O estudo catalítico dos catalisadores Pt/zeólito foi direcionado para a reação de HDC, numa unidade piloto de alta pressão (CATATEST). O procedimento de impregnação da Pt nos suportes (zeólitos) já se encontrava realizado e já se encontravam devidamente caracterizados em termos das suas propriedades texturais, ácidas e metálicas <sup>[52]</sup>. Os zeólitos utilizados, foram zeólitos comerciais, HUSY (CBV 720) e NH<sub>4</sub>-BEA (CP814E), comercializados pela *Zeolyst* <sup>[52]</sup>.

Antes de se efetuar a impregnação do metal, o zeólito NH<sub>4</sub>-BEA foi calcinado de modo a adquirir a sua forma protónica. A impregnação da Pt nos suportes (zeólitos), foi realizada por impregnação a seco do complexo metálico [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>].6H<sub>2</sub>O, cuja quantidade a impregnar foi quantificada em relação à % de Pt no zeólito que se pretendia para os diferentes catalisadores. Depois de impregnados, os catalisadores foram secos a 383 K e calcinados com um caudal de ar de 4 L h<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>, com uma rampa de temperatura de 5K min<sup>-1</sup>, atingindo uma temperatura máxima de 723K, com três patamares de temperatura intermédios. Foram posteriormente reduzidos *ex-situ* e realizadas diferentes técnicas de caracterização, cujos resultados estão presentes em próximos capítulos <sup>[52]</sup>.

Antes de os catalisadores serem carregados no reator de HDC, foi necessário para cada teste catalítico, peneirar as partículas dos catalisadores, de forma a obter-se tamanho de partícula entre os 200 <μm <355.

### 3.1.2 Catalisadores tipo Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito (misturas mecânicas)

Na base de formulação dos catalisadores mecânicos, o suporte manteve-se sempre constante para toda a série de catalisadores (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), ao qual se incorporou o zeólito (HUSY ou HBEA) ou a respetiva mistura.

$$m \text{ total} = m \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3 \text{ (B.S)} + m \text{ zeólito (B.S)} \quad (2)$$

Os zeólitos utilizados pertenceram ao mesmo lote do trabalho desenvolvido por Mendes *et al.*,. A Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizada foi adquirida através da Sigma-Aldrich.

Fixou-se como constante a massa de catalisador a usar (30 mg), em base seca (B.S) e como já referido, a diferenciação entre catalisadores fez-se através da % de Pt, em função da massa de zeólito (s) que se pretende introduzir. Os cálculos que permitiram determinar a massa de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e dos zeólitos (s) que constituem os catalisadores foi determinada da seguinte forma:

$$m \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3 = m \text{ Pt} + m \text{ Al}_2\text{O}_3 \quad (3)$$

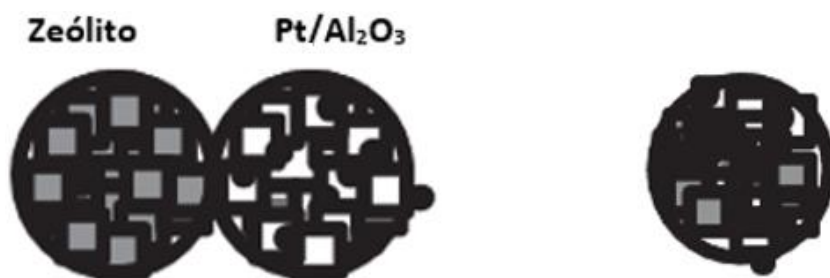
$$m \text{ Pt/Al}_2\text{O}_3(m/m) = 0,8 \%$$

$$\% \text{ Pt} = \frac{m \text{ Pt}}{m \text{ zeólito} + m \text{ Pt}} \quad (4)$$

$$m \text{ Pt} = \frac{m \text{ total}}{\left(\frac{1}{0,8}\right) + \left(\frac{1}{\% \text{ Pt}} - 1\right)} \quad (5)$$

No Anexo A.2 encontram-se definidas as massas teóricas que constituem os diferentes catalisadores da série.

Defenidas as quantidades respetivas de cada componente, descreve-se de seguida os modelos de mistura adotados. Estabeleceram-se dois métodos diferentes de mistura (Figura 25), para variar o grau de “intimidade” entre as partículas, ou seja, estudando a influência da distância relativa entre os centros metálicos/centros ácidos através de diferentes tamanhos das partículas <sup>[60]</sup>.



**Figura 25** - Representação dos dois métodos de mistura mecânica dos catalisadores: método de mistura BSP (zeólito+Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (esq.) maior distância entre partículas e método de mistura SSP (dir.) maior proximidade entre partículas (Adaptado de <sup>[60]</sup>).

O procedimento de mistura envolveu antecipadamente a saturação dos materiais (zeólitos e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) durante pelo menos um dia, sendo pesados individualmente em base húmida (B.H).

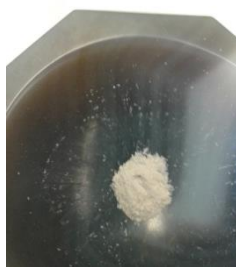
Um dos métodos envolveu a mistura dos materiais com uma granulometria compreendida entre 200-355 µm (**Mistura BSP**), sendo necessário peneirar os zeólitos, para se obter o tamanho de partícula pretendido. No caso da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tratando-se de partículas bastante mais finas, foi necessário previamente “pastilhar” a amostra, através de uma prensa, que ao exercer uma pressão (3,5 ton) no

pastilhador, consegue moldar a amostra em forma de pastilha circular, o que permite que as pastilhas não se desagreguem novamente em pós finos. As pastilhas são depois quebradas num almofariz e a amostra é peneirada (Figura 26). Por fim, juntam-se as partículas num frasco e agita-se.



**Figura 26** - Esquema experimental do processo de preparação de catalisadores pelo método BSP.

O segundo método envolveu a pesagem prévia dos componentes do catalisador, moendo-se num almofariz apropriado para metais, toda a massa do catalisador. Pretende-se com este método de mistura (SSP) que esta tenha um aspeto homogêneo, cuja ordem de grandeza das partículas, atendendo ao processo de moagem, seja inferior  $200\mu\text{m}$  (Figura 27).



**Figura 27** - Textura dos catalisadores obtidos através do método de mistura SSP (ex: 0,1%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HUSY).

Antes de se efetuar a mistura mecânica Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + zeólito (s), foi necessário realizar um procedimento de calcinação a toda a quantidade de zeólito NH<sub>4</sub>-BEA. A calcinação serviu para dotar o zeólito de propriedades ácidas, ou seja, com protões a compensar os iões orgânicos que estão presente no interior da estrutura porosa do zeólito <sup>[13]</sup>.

O processo de calcinação do zeólito encontra-se descrito no Anexo A.1.

### 3.2 Caraterização dos catalisadores

Neste ponto, apresenta-se toda a caracterização efetuada aos materiais que compõem os catalisadores, zeólitos (s) e suporte Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A caraterização dos zeólitos foi anteriormente realizada por Mendes *et al.*, <sup>[52]</sup>, sendo que apenas irão estar presentes os valores finais resultantes dessas técnicas. A caraterização da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi realizada especificamente para a elaboração deste trabalho, nomeadamente para os testes catalíticos de HT. Em comum com os zeólitos, foram realizadas técnicas de caraterização às

propriedades térmicas, texturais e ácidas da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Em particular, foi realizado uma técnica de dispersão metálica da Pt depositada no suporte Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.2.1 Determinação da perda de massa

Recorreu-se a uma análise por termogravimetria (TG) à Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cujo propósito, a partir da amostra saturada e utilizando uma termobalança (Figura 28), foi fazer o registo contínuo da variação do seu peso em função da temperatura.



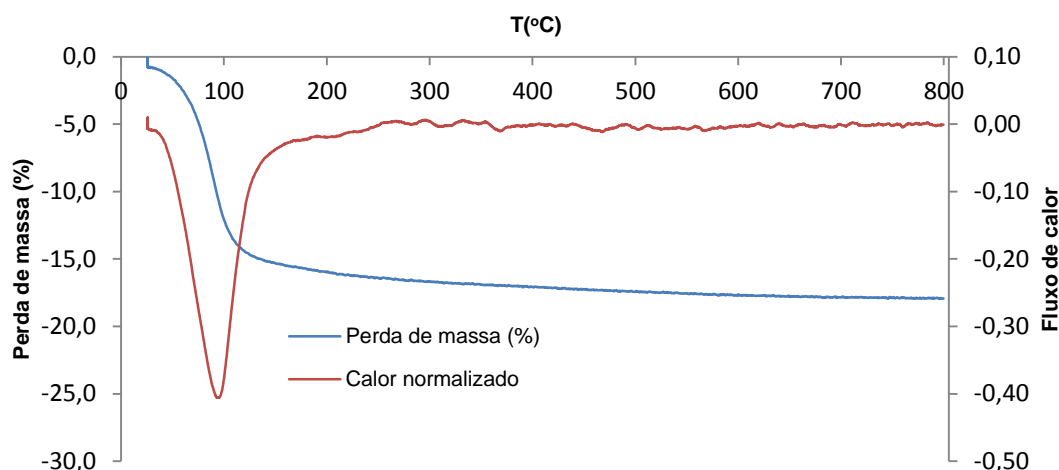
**Figura 28** - Equipamento (SETARAM TG-DSC 92) utilizado para determinar a perda de massa de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O objetivo desta técnica é avaliar os efeitos térmicos da fusão, ao nível da libertação de compostos voláteis decorrentes do aumento gradual da temperatura <sup>[13]</sup>. Nesta técnica regista-se a diferença de temperatura entre a amostra (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a estudar e uma substância inerte de referência. Para além do interesse em identificar que tipo de compostos são libertados da amostra durante o aquecimento, pretende-se quantificar essa mesma perda de massa. Realizou-se dois ensaios, com uma rampa de aquecimento até aos 800°C. A estimativa de perda de massa foi definida a partir do valor médio do resultado de cada ensaio de TG (19,9%). No Anexo A.2 encontram-se presentes os resultados de cada um dos ensaios.

**Tabela 14** - Perda de massa por ensaio de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	<b>Ensaio 1</b>	<b>Ensaio 2</b>
Perda de massa (mg)	4,91	6,81
% Perda de massa	17,83	21
<b>Perda de massa média=19,9 %</b>		

A figura seguinte apresenta um gráfico de um dos ensaios realizados, o qual ilustra a evolução da perda de massa da amostra, em função do aumento contínuo da temperatura. Analisando o gráfico, constata-se que a amostra perde praticamente todos os compostos adsorvidos na sua estrutura até aos 200°C. O pico de adsorção de energia térmica (Fluxo de calor) ocorre na gama dos 100°C. Relativamente ao comportamento da amostra em função da evolução da temperatura, constata-se que praticamente toda a quantidade de massa que a amostra perde, decorre do fenómeno de evaporação da água, adsorvida na estrutura porosa do material. No Anexo A.2 encontra-se o gráfico do segundo ensaio de TG.



**Figura 29** - Gráfico que representa a evolução da perda de massa e calor absorvido de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em função da temperatura.

A partir da análise por termogravimetria, a quantidade de massa que a Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> perde (PM) situa-se nos 19,9 %, sendo esta associada à perda de água. A perda de massa prevista para os zeólitos HBEA e HUSY encontra-se também presente na Tabela 15.

**Tabela 15** - % de perda de massa adquirida pela Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e zeólitos (HBEA e HUSY) quando saturados.

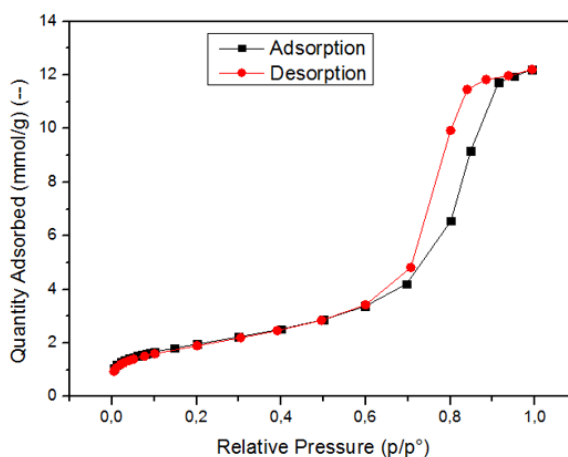
PM(%)	
Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,9
HUSY	16,4
HBEA	17,8

### 3.2.2 Caraterização das propriedades texturais

Procedeu-se à caraterização textural da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, determinando-se os seguintes parâmetros: volume total (mg/L); V microporoso e mesoporoso (mg/L); área BET (m<sup>2</sup>/g) e tamanho dos poros do material. Estes parâmetros foram determinados a partir das isotérmicas de equilíbrio de adsorção física de azoto. A isotérmica de adsorção de azoto (Figura 30) foi estabelecida a 77K no equipamento Micrometrics ASAP 2010 apparatus. As amostras (fresca e reduzida) antes do processo de adsorção foram desgaseificadas sob vácuo a 363 K, durante uma 1 h e depois a 623K durante 2 h. O volume total (V total) foi calculado a partir do volume total de azoto adsorvido no material para uma pressão relativa P/P<sub>0</sub> de 0,99, o volume microporoso (V<sub>micro</sub>) foi obtido através do método t-plot e a área superficial BET foi determinada pela equação BET. O volume mesoporoso (V<sub>meso</sub>) foi obtido através da diferença entre o V<sub>total</sub> e V<sub>micro</sub>.

**Tabela 16** - Sumário das propriedades texturais da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizada no trabalho experimental.

Parâmetro	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fresca)	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Reduzida)
V total (mL/g) (P/Po) =0,99	0,45	0,43
V micro (mL/g)	0,0065	0,0047
V meso (mL/g)	0,44	0,42
Área superficial (BET) (m <sup>2</sup> /g)	155	156
Tamanho Médio Poros (Å)	81	82
Volume poro médio (mL/g)	0,57	0,47

**Figura 30** - Isotérmica de adsorção e desorção de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> da amostra reduzida.

As propriedades texturais principais dos zeólitos em estudo encontram-se Tabela 17. Comparando-as com os resultados da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, depreende-se que os zeólitos têm uma porosidade superior, sendo o HBEA aquele que apresenta um volume total de poros e uma área superficial externa superior. Relativamente ao volume dos poros da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ao contrário dos zeólitos não revela praticamente microporosidade, apenas mesoporosidade.

**Tabela 17** - Sumário das propriedades texturais dos zeólitos utilizados no trabalho experimental<sup>[52]</sup>.

Parâmetro	HUSY	HBEA
Total vol/ (ml/g)	0,53	0,73
Micro vol/ (ml/g)	0,33	0,19
Área superficial externa (m <sup>2</sup> /g)	95	200

### 3.2.3 Caraterização da acidez

A caraterização dos centros ácidos é indispensável para interpretar de forma detalhada a atividade e seletividade dos catalisadores. Recorreu-se aos resultados de adsorção de piridina seguida por espectroscopia de infravermelhos com transformada de Fourier (FTIR) para estudar a acidez da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Foi ainda efetuado uma análise por Termodesorção a temperatura programada (TPD). A descrição da técnica e resultados encontra-se presente no Anexo A.3.

A caraterização da acidez da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por análise FTIR, permitiu determinar a quantidade de centros ácidos, o tipo e a força dos mesmos. O procedimento de análise encontra-se descrito no Anexo A.3.

O resultado da análise fornece um espectro de infravermelho que caracteriza a região de interação (1750-1350  $\text{cm}^{-1}$ ) dos centros ácidos com a piridina, para cada uma das temperaturas de dessorção (Anexo A.3). Teoricamente a banda (v8a) que corresponde às vibrações da piridina ligada aos centros de Lewis, situa-se na frequência (1456  $\text{cm}^{-1}$ ), sendo que a banda (v19b) a 1544  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às vibrações da piridina ligadas aos centros de Brönsted [13]. Através da análise do espectro, concluiu-se que apenas é observada a banda que corresponde à interação entre a piridina e os centros ácidos de Lewis. Esta técnica permitiu diferenciar o tipo de centros ácidos e as respectivas forças. No Anexo A.3 encontram-se os valores que correspondem, de uma forma relativa, ao número de centros ácidos dessorvidos por temperatura, sendo que os centros ácidos mais fortes são os que retêm a piridina a temperaturas mais elevadas (450°C).

A quantidade de centros ácidos presentes na amostra por patamar de temperatura foi determinada a partir dos valores de intensidade das bandas (Anexo A.3) e pelos seguintes parâmetros:

- Área da pastilha=2  $\text{cm}^2$
- Massa da pastilha (B.S) = 16 mg
- Coeficiente associado aos centros ácidos de Bronsted=1,67  $\text{cm}/\mu\text{mol}^{[61]}$
- Coeficiente associado aos centros ácidos de Lewis=2,22  $\text{cm}/\mu\text{mol}^{[61]}$

$$\mu\text{mol g}^{-1}\text{centro ácido} = \text{intensidade da banda (u. a)} \times \frac{\text{Área pastilha}}{\frac{\text{fator correção}}{\text{massa pastilha}}} \quad (6)$$

Na tabela seguinte apresenta-se a quantidade total de centros ácidos presentes na amostra, apresentando apenas acidez de Lewis, com uma quantidade total de 96  $\mu\text{mol/g}$ .

**Tabela 18** - Quantificação da quantidade e força de centros de Brönsted e Lewis presente na Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$				
Patamares de Temperatura	Centros Brönsted/ $(\mu\text{mol/g})$	Centros Lewis/ $(\mu\text{mol/g})$	Acidez total/ $(\mu\text{mol/g})$	n/total
2 h a 150°C	0	96	96	1,00
1 h a 250°C	0	40	40	0,41
1 h a 350°C	0	23	23	0,24
1 h a 450°C	0	17	17	0,18

A concentração total de centros ácidos para os zeólitos HBEA e HUSY, encontra-se expressa nas Tabelas 19 e 20. Analisando as 3 tabelas, constata-se que o zeólito HBEA é aquele que apresenta uma concentração de centros ácidos superior (572  $\mu\text{mol/g}$ ), com 352  $\mu\text{mol/g}$  de centros ácidos de Lewis e 220  $\mu\text{mol/g}$  de Brönsted.

O zeólito HUSY apresenta níveis de acidez menores (288  $\mu\text{mol/g}$ ), no entanto a quantidade de centros de Brönsted é aproximadamente a mesma da do HBEA (202  $\mu\text{mol/g}$ ). A Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , evidencia alguma acidez, que é aproximadamente 1/6 do valor de acidez do zeólito HBEA.

**Tabela 19** - Quantidade e força de centros de Brönsted e Lewis presente no zeólito HUSY.

HUSY				
Patamares de Temperatura	Centros Brönsted/ $(\mu\text{mol/g})$	Centros Lewis/ $(\mu\text{mol/g})$	Acidez total/ $(\mu\text{mol/g})$	n/total
2 h a 150°C	202	87	288	1
1 h a 250°C	158	76	234	0,81
1 h a 350°C	65	70	135	0,47
1 h a 450°C	0.0	43	43	0,15

**Tabela 20** - Quantificação da quantidade e força de centros de Brönsted e Lewis presente no zeólito HBEA.

HBEA				
Patamares de Temperatura	Centros Brönsted/ $(\mu\text{mol/g})$	Centros Lewis/ $(\mu\text{mol/g})$	Acidez total/ $(\mu\text{mol/g})$	n/total
2 h a 150°C	220	352	572	1
1 h a 250°C	139	325	464	0,81
1 h a 350°C	59	286	345	0,60
1 h a 450°C	7	242	249	0

O estudo da acidez dos catalisadores dos zeólitos com impregnação da Pt, utilizados nos testes catalíticos de HDC, foi efetuado já com o metal impregnado no zeólito. Este procedimento é realizado tendo em conta que a introdução dos átomos de Pt nos poros e na superfície externa dos zeólitos, pode provocar modificações nos grupos hidroxilo (OH) dos zeólitos. Para valores inferiores a 0,7%Pt a diferença de acidez não foi contabilizada, tendo em conta que a diferença é mínima [52]. Os resultados para os catalisadores 0,4%Pt/HBEA e 0,7%Pt/HUSY podem ser consultados na bibliografia [52]. A tabela dos resultados da acidez do catalisador 1%Pt/HBEA pode ser consultada no Anexo A.3.

### 3.2.4 Adsorção de CO por análise FTIR

A técnica de adsorção de moléculas de CO por análise FTIR foi efetuada a uma amostra de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  fresca. A amostra foi ativada sobre  $\text{H}_2$  a 723 K, seguido de um processo de desgaseificação da amostra. Após arrefecimento até à temperatura ambiente, foi progressivamente adicionado quantidades de moléculas de CO à amostra reduzida até à sua saturação, conduzindo a uma aumento da intensidade das bandas de IR que caracterizam as ligações de distensão-compressão do grupo carbonilo das moléculas, quando adsorvidas na superfície dos átomos de Pt<sup>0</sup> [52]. A análise do espectro de IR permitiu observar apenas uma banda localizada a 2094  $\text{cm}^{-1}$ . Se estes resultados forem comparados com os obtidos para as análises dos catalisadores cujos átomos de Pt se encontram impregnados à superfície dos zeólitos [52], verifica-se que a contribuição da Pt<sup>0</sup> na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  surge num comprimento de onda mais baixo, ou seja,

poderá indicar que as partículas de Pt impregnadas na  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se encontram com maior deficiência eletrónica.

**Tabela 21** - Resultados obtidos por análise de adsorção de CO por análise FTIR das amostras Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  e Pt/zeólito.

Amostra	$\nu\text{CO máx (cm}^{-1}\text{)}$
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	2094
Pt/HUSY	2097 <sup>[52]*</sup>
Pt/HBEA	2097 <sup>[52]*</sup>

\*Representa o valor médio do comprimento de onda da banda dos catalisadores (0,1; 0,4 e 0,7%Pt/zeólito)<sup>[52]</sup>

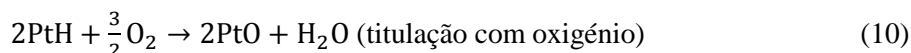
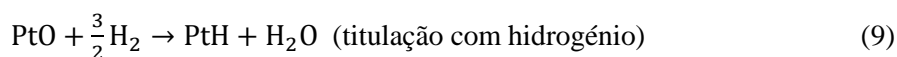
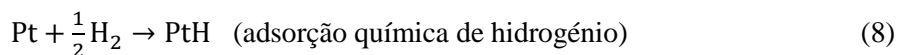
### 3.2.5 Caracterização da dispersão metálica

A dispersão metálica da Pt no suporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) foi determinada por quimissorção com  $\text{O}_2$ , seguido de titulação com  $\text{H}_2$ . A dispersão metálica define-se como a razão entre o número de átomos de metal expostos à superfície e o número total de átomos de metal existente no suporte <sup>[13]</sup>. O ensaio foi realizado no equipamento Autochem II 2920 (Micromeritics) (Figura 31), concebido com um detetor de condutividade térmica para medir a quantidade de gás que não foi adsorvido pelo material.

A primeira etapa do procedimento passou pela redução da amostra de Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  saturada (181 mg) através de um pré-tratamento com  $\text{H}_2$  (30 ml/min) a 473 K durante 30 min e 723 K durante 60 min, com uma variação de 5K por minuto, seguido de arrefecimento com  $\text{H}_2$  até à temperatura ambiente e purgado com Árgon (Ar) (20 mL/min) durante a noite. A temperatura dentro do forno que contém o reator com a amostra é deixada a estabilizar até 35°C, sendo posteriormente injetados pulsos de  $\text{H}_2$  de 3 em 3 minutos, até não haver registo de adsorção. Efetuada uma purga com um caudal de 25  $\text{cm}^3/\text{min}$  de Hélio (He) durante 45 min, injetou-se posteriormente pulsos de  $\text{O}_2$  até não haver nenhum sinal de adsorção, completando-se o 1º ciclo de titulação com oxigénio. Efetua-se uma purga ao sistema com um caudal de 30  $\text{cm}^3/\text{min}$  de Ar e posteriormente injetam-se pulsos consecutivos de  $\text{H}_2$  até não se registar nenhum sinal de adsorção de hidrogénio na amostra, completando-se o 1º ciclo de titulação com  $\text{H}_2$ . A seguir, é iniciado um novo ciclo de titulações, primeiro uma titulação com oxigénio e depois com hidrogénio. Esta forma de realizar o procedimento permite maiores certezas relativamente à reprodutibilidade do método, fornecendo duas medições de quantidade de gás consumido a partir da mesma amostra.

Para o tratamento dos resultados das amostras, recorreu-se aos ciclos de adsorção referentes à titulação com hidrogénio. O erro associado entre as duas medições relativo à quantidade total de  $\text{H}_2$  consumida é de apenas 1%. O volume do *loop* dos quais são injetados os pulsos de  $\text{H}_2$  e  $\text{O}_2$  é de 0,07 mL.

As equações seguintes, expressam a estequiometria das reações de adsorção entre os gases e a superfície metálica do catalisador <sup>[13]</sup>.



**Figura 31** - Equipamento Autochem II 2920 (Micromeritics) utilizado para avaliar a dispersão metálica da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A figura anterior ilustra parcialmente o esquema do equipamento utilizado, composto por 4 zonas principais: Zona de arrefecimento do gás antes do detetor; Detetor de condutividade térmica; Zona do reator; Zona de controlo de temperatura do reator. A descrição do funcionamento do equipamento encontra-se detalha no Anexo A.4.

### 3.2.5.1 Quantidade de metal acessível, dispersão metálica e dimensão de partícula

Neste item, apresentam-se os resultados associados à determinação da quantidade máxima de adsorção de hidrogénio pelos centros metálicos acessíveis; a dispersão metálica ( $D_M$ ) e as dimensões das partículas de Pt na superfície da amostra ( $D_{Pt}$ ). Estes parâmetros de caracterização foram estudadas para amostras de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frescas e amostras sujeitas ao protocolo de preparação dos catalisadores pelo método SSP e BSP.

#### Dados:

Área máxima=0,30 a.u.

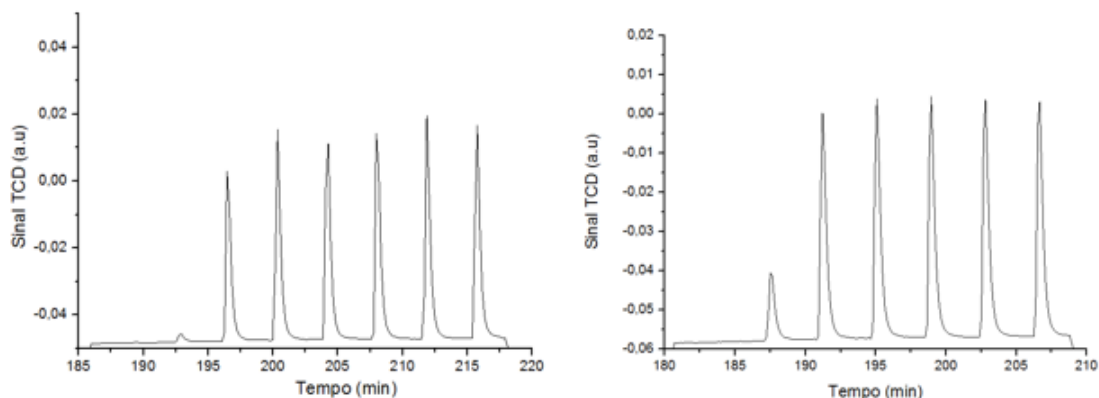
V loop (110°C) / cc STP=0,07 mL

MM<sub>Pt</sub> = 195,1 g/mol

Estq. (H<sub>2</sub>:Pt) =1,5

x<sub>Pt</sub> =0,008

$$V_i = \left(1 - \frac{A_i}{A_{\text{total}}}\right) V_{\text{loop}} \quad (11)$$



**Figura 32** - Representação gráfica dos picos de adsorção das moléculas de H<sub>2</sub> (Ciclo 1) na superfície metálica da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresca (esq.) e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BSP (Ciclo 1) (dir.).

$$V_{H_2\text{Total}} = \sum_i V_i \quad (12)$$

$$D_M = \frac{MM_{Pt} \left( \frac{g}{mol} \right) \times (V_{H_2} \left( \frac{cc}{g} \right)) / V_m}{x_{Pt} \text{ Estq.}(H_2 \cdot Pt)} \quad (13)$$

**Tabela 22** - Resultados globais dos dois ensaios, referentes à análise da caracterização da dispersão metálica da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresca.

Parâmetros	1º Ciclo Titulação com H <sub>2</sub> (TH)	2º Ciclo Titulação com H <sub>2</sub> (TH)
Área máx/TCD a.u. x s	0,300	0,301
VH <sub>2</sub> / cm <sup>3</sup>	0,0835	0,0843
VH <sub>2</sub> / (cm <sup>3</sup> /g)	0,605	0,611
n H <sub>2</sub> / (μmol/g)	27,1	27,3
H <sub>2</sub> / Pt	0,66	0,67
DM (%)	43,89	44,30

**Tabela 23** - Resultados globais dos dois ensaios, referentes à análise da caracterização da dispersão metálica da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes tamanhos de partícula (SSP e BSP).

0,8% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SSP			0,8% Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BSP		
Parâmetros	1º Ciclo TH	2º Ciclo TH	Parâmetros	1º Ciclo TH	2º Ciclo TH
Área máx/TCD a.u.	0,300	0,303	Área máx/TCD a.u.	0,304	0,305
VH <sub>2</sub> / cm <sup>3</sup>	0,080	0,076	VH <sub>2</sub> / cm <sup>3</sup>	0,056	0,055
VH <sub>2</sub> / (cm <sup>3</sup> /g)	0,605	0,575	VH <sub>2</sub> / (cm <sup>3</sup> /g)	0,522	0,512
nH <sub>2</sub> / (μmol/g)	27,06	25,70	nH <sub>2</sub> / (μmol/g)	23,3	22,9
H <sub>2</sub> / Pt	0,660	0,627	H <sub>2</sub> / Pt	0,569	0,559
DM (%)	44	42	DM (%)	38	37

**Dados:**

F=5

ρ<sub>Pt</sub> = 21,09 kg/m<sup>3</sup>

$$S_{d_{Pt}}=20,75 \mu\text{mol}/\text{m}^2$$

- Determinação da área metálica ( $S_{Pt}$  m<sup>2</sup>/g)

$$S_{Pt} = \frac{\left| \frac{D_M \times 1,5}{MM} \right|}{S_{d_{Pt}}} \quad (14)$$

- Determinação da dimensão de partícula ( $d_{Pt}$  nm)

$$d_{Pt} = \left| \frac{F/\rho_{Pt}}{S_{Pt} \times x_{Pt}} \right| \quad (15)$$

Analisando os resultados obtidos relativamente às  $D_M$ , verifica-se que o método de mistura mecânica BSP influencia a dispersão metálica, ou seja, a quantidade de centros de Pt acessíveis no catalisador ( $37,5\% < 44,1\%$ ) é menor comparativamente com a amostra fresca de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto no método de mistura SSP a diferença de  $D_M$  é mínima (Tabelas 22 e 23). Para além dos valores de dispersão, estão também presentes nas duas tabelas seguintes, a quantidade de metal acessível por catalisador e o tamanho das partículas metálicas, tendo em conta o valor de dispersão, para os diferentes métodos de mistura.

**Tabela 24** - Sumário dos valores das propriedades metálicas da série de catalisadores SSP.

Catalisador	% Pt	% Dispersão	$n_{Pt}/\mu\text{mol g}^{-1}$	$D_{Pt}$ (nm)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HUSY	0,1	43	2,1	2,18
	0,4		5,9	
	0,7		8,4	
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HBEA	0,1		2,1	
	0,4		6,2	
	0,7		8,6	
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Mistura	0,1		2	
	0,4		6	
	0,7		8,4	

**Tabela 25** - Sumário dos valores das propriedades metálicas da série de catalisadores BSP.

Catalisador	% Pt	% Dispersão	$n_{Pt}/\mu\text{mol g}^{-1}$	$D_{Pt}$ (nm)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HUSY	0,1	37,5	1,6	2,53
	0,4		4,5	
	0,7		5,3	
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HBEA	0,1		7,1	
	0,4		1,7	
	0,7		5,2	
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Mistura	0,1		7,2	
	0,4		1,7	
	0,7		5,1	

Na Tabela 26, encontram-se os resultados da caracterização metálica aos catalisadores Pt/zeólito. Verifica-se pelos resultados que para as mesmas % de Pt no zeólito, a  $D_M$  oscila de catalisador para catalisador, fruto do processo de impregnação do metal não permitir que a quantidade de Pt acessível na

superfície dos suportes seja exata. Contudo, o método garante que a quantidade de metal acessível no catalisador aumenta, em função do aumento da % de Pt no zeólito que se pretende.

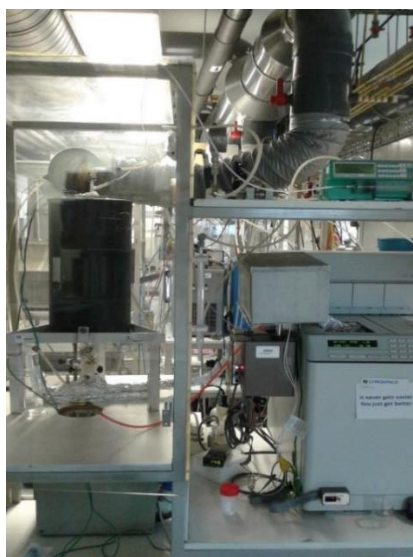
**Tabela 26** - Sumário dos valores das propriedades metálicas da série de catalisadores impregnados testados na reação de HT <sup>[52]</sup> e testes catalíticos de HDC.

Catalisador	%Pt	Dispersão	$n_{Pt}/\mu\text{mol g}^{-1}$	Tamanho de partícula $D_{Pt}$ (nm)
Pt/HUSY	0,1	38	2	2,5
	0,4	53	11	1,8
	0,7	52	19	1,8
Pt/HBEA	0,1	45	2,3	2,1
	0,4	43	8,8	2,2
	0,7	32	11	3
	1,0	37	18,9	2,6
Pt/Mistura	0,1	75	3,8	1,3
	0,7	45	16,2	2,1

### 3.3 Reação de hidrogenação do tolueno sob catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito (s)

As condições operatórias definidas para a realização dos testes catalíticos de HT (Figura 33) encontram-se sumarizadas nas Tabela 27 e 28. Os catalisadores antes de sujeitos aos testes catalíticos foram sempre sujeitos a pré-tratamento de redução com H<sub>2</sub> (Consultar Anexo B.1.2).

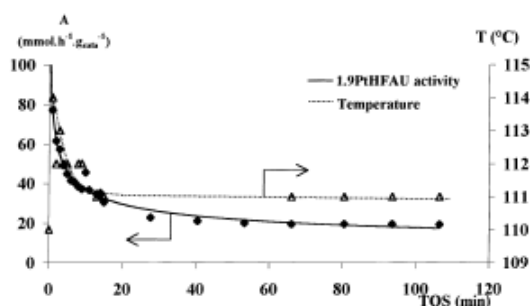
Estabeleceu-se para os testes a temperatura de 383 K à pressão atmosférica, utilizando reatores de leito fixo de pyrex, com o volume de catalisador mínimo, para que o tempo de residência dos produtos dentro do reator fosse suficientemente pequeno para que o perfil de composição de produtos analisados fosse representativo do instante de tempo a que a reação decorre.



**Figura 33** - Imagem da unidade de testes catalíticos DANI utilizada na reação de HT.

As amostras à saída do reator foram recolhidas nos instantes de tempo 1; 1,5; 2 e 3 minutos de reação manualmente e aos 5; 10; 15; 30; 60 e 120 minutos, através de uma válvula multiloop (ML) da Valco. As amostras depois de recolhidas foram posteriormente analisadas no cromatografo gasoso (GC) equipado com uma coluna capilar de 50 m (HP-PONA) da Agilent Technologies e um detetor de ionização de chama (FID). Toda a unidade entre a saída do reator e a entrada do GC, incluindo a válvula ML, estava aquecida a cerca de 423K de forma a prevenir a condensação dos produtos a analisar.

Relativamente às condições operatórias utilizadas, seguem a linha de orientação dos trabalhos experimentais desenvolvidos e publicados por J. Chupin *et al.*, (2001) e posteriormente por Mendes *et al.*, (2015) <sup>[50, 52]</sup>. A razão molar H<sub>2</sub>:Tolueno de 45 foi mantida, mas a razão molar da mistura *n*-hexano:tolueno variou-se para 4. Foi introduzido um diluente na carga líquida, que permite que a reação não esteja dependente de efeitos térmicos, ficando esta apenas dependente da cinética. Foi comprovado pelo trabalho de J. Chupin que ao introduzir-se apenas tolueno na composição da carga líquida, ocorria nos instantes iniciais da reação uma variação da temperatura do leito catalítico entre os 110°C e 114°C, dificultando a comparação direta da atividade inicial para os diferentes catalisadores (Figura 34) <sup>[52]</sup>.



**Figura 34** - Evolução da atividade hidrogenante em função do tempo, para catalisadores 1,9Pt/HFAU e monitorização da temperatura da reação <sup>[52]</sup>.

A opção pelo *n*-hexano recai no facto de ser um composto que, nas condições operatórias em estudo, não sofre qualquer alteração química, funcionando apenas como diluente. Em consonância com a bibliografia de referência, foi ajustada para cada teste catalítico, uma velocidade espacial de tolueno por grama de catalisador (WHSV), de maneira a que a conversão inicial para cada ensaio fosse mantida abaixo dos 15 %, afim de que a reação catalítica não fosse afetada pela rápida desativação dos catalisadores nem por efeitos térmicos promovidos pela exotermicidade da reação em causa <sup>[50]</sup>.

$$WHSV (h^{-1}) = \frac{Q_m \text{ tolueno} \left(\frac{g}{h}\right)}{m \text{ catalisador} (g)} \quad (16)$$

**Tabela 27** - Condições experimentais reacionais dos testes de hidrogenação do tolueno.

<b>Condições Experimentais Reacionais</b>	
Caudal Volumétrico (tolueno +hexano)	3,50 ml/h
Razão molar H <sub>2</sub> /tolueno	45
Razão vol. hexano/tolueno	5
Caudal molar de Tolueno	5,5 mmole/h
Caudal mássico de Tolueno	0,51 g/h
Caudal Volumétrico (hidrogénio)	5,55 L/h
Caudal molar de hidrogénio	250 mmole/h
Caudal molar de hexano	22,2 mmole/h
Razão molar tolueno/hexano	4,02
Massa de catalisador	30 mg
WHSV	16,91 h <sup>-1</sup>

**Tabela 28** - Condições operatórias de cada ensaio.

Temperatura (°C)	110
Pressão H <sub>2</sub> (bar)	1,2
$\Delta P$ H <sub>2</sub> (bar)	0,2
Massa de catalisador (g)	0,03
Tempo de cada ensaio (min)	120

**Nota:** O protocolo experimental completo da reação de HT pode ser consultado no Anexo B.1

### 3.4 Reação de HDC do n-C16 sob catalisadores Pt/zeólito

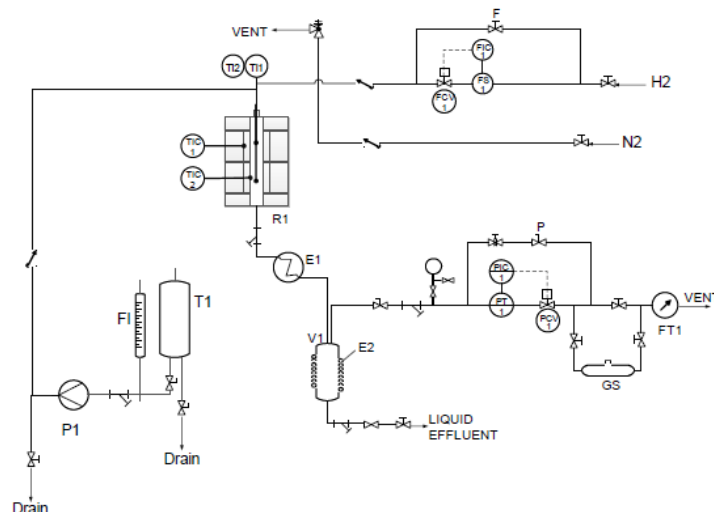
Os testes catalíticos de *hydrocracking* com catalisadores Pt/zeólito foram desenvolvidos numa unidade piloto MICRO CATATEST (Figura 35), composto por um reator tubular de leito fixo ( $v=60 \text{ cm}^3$ ) com fluxo descendente. O PID da unidade pode ser visualizado na Figura 36. A unidade tem dois sistemas de alimentação ao reator (líquida e gasosa). No caso particular desta reação, o reator é alimentado com H<sub>2</sub> e uma carga líquida composta por n-hexadecano. A zona de separação do reator é composto por um separador de fases que permite separar os produtos gasosos dos produtos da fase líquida. A unidade tem capacidade para operar até pressões de 150 bar e temperaturas de 550°C no reator.

Os catalisadores utilizados estão em forma de pó ( $200 < \mu\text{m} < 355$ ), contudo antes de serem carregados, são diluídos num inerte (SiC). A diluição do catalisador tem como objetivo o aumento do volume e altura do leito por forma a melhorar a condução térmica ao longo do mesmo. A composição do leito e o procedimento de carregamento está descrito no Anexo B.2.2.1.



**Figura 35** - Imagem frontal da unidade de *Hydrocracking* (MICRO CATATEST).

A zona de separação do reator é composta por um condensador (E1) e posteriormente um expansor (V1), que permite que os produtos sejam separados em função da sua fração de vapor. Os produtos líquidos são recuperados na base do separador para dentro de um frasco de vidro, pesados e posteriormente analisada a sua composição (w/w) no GC (HP5890-II). O efluente gasoso é recolhido antes da zona de emissão dos produtos pela chaminé. Os gases são recolhidos numa ampola com volume conhecido ( $70 \text{ cm}^3$ ), analisada a amostra gasosa posteriormente num outro GC (Shimadzu GC-9A). Como padrão interno da amostra gasosa é usado buteno. O caudal de gás à saída da unidade é possível ser medido através de um contador de água (FT1), que regista em contínuo o volume de gás que passa através do reator, em função do tempo.



**Figura 36** - Imagem do PID da unidade MICRO-CATATEST.

Todos os testes catalíticos decorreram em condições operatórias típicas dos processos de *hydrocracking* de cargas moderadas (*Mild Hydrocracking*) [8], operando a uma pressão relativa constante (40 bar) e um intervalo de temperaturas entre (255-285°C). Fixou-se a razão molar da alimentação H<sub>2</sub>/HC como constante (12,15). Deste modo, cada teste catalítico envolveu estudos de atividade, rendimentos em produtos isomerizados e de *cracking* a diferentes % de conversão de n-hexadecano.

Para cada teste catalítico, estabeleceu-se condições operatórias (COP) que permitissem a obtenção de pontos (ensaios) num intervalo de valores de conversão representativo, entre os 90-20%. As COP que se variaram em função da % de conversão pretendida, envolveram a temperatura da reação e a velocidade espacial do líquido (WHSV).

$$WHSV (h^{-1}) = \frac{Q_{n-C_{16}}}{\text{massa catalisador}^*} \quad (17)$$

\*massa de catalisador=0,498 g

É possível calcular, a partir da razão H<sub>2</sub>/HC estabelecida (12,15), o valor teórico do caudal de H<sub>2</sub> necessário ser fornecido ao reator de maneira a que as COP do ponto experimental sejam satisfeitas.

**Tabela 29** - Velocidade espaciais de referência adotadas nos ensaios dos testes catalíticos.

WHSV/h <sup>-1</sup>	Q n-C <sub>16</sub> (mL/min)	Q H <sub>2</sub> (NL/h)
19	0,204	12,2
25	0,268	16,1
36	0,386	23,2
44	0,472	28,3
65	0,698	41,9
84	0,902	54,1
95	1,020	61,2

Os ensaios catalíticos representativos de cada teste, foram validados através de um balanço de massa (BM) à entrada de reagente líquido e à saída dos produtos líquidos (Consultar folha de ensaios catalíticos no Anexo E.2.2). Heuristicamente, estabeleceu-se que para um ensaio fosse válido, o seu balanço de massa não poderia ter um erro associado > 5%. O erro associado ao BM é calculado em função da diferença entre caudal mássico de n-hexadecano à entrada e o somatório associado ao caudal mássico de produtos gasosos e líquidos à saída da unidade.

$$Err_{o_{BM}} = \frac{Q_{líquido\ entrada_{n-C_{16}}} - (Q_{gás\ saída} + Q_{líquido\ saída})}{Q_{líquido\ entrada_{n-C_{16}}}} \quad (17)$$

O caudal mássico de líquido à entrada é determinado pelo caudal que a bomba de líquido debita (P1), em função das COP impostas, medido em linha por consumo de volume. O caudal de produtos líquidos à saída é calculado em função da massa de líquido pesada e do tempo de duração do BM. O caudal mássico de produtos gasosos à saída da unidade, é determinado a partir do caudal volumétrico, calculado através do volume de gás que atravessa o reator durante o tempo de duração do BM.

Contudo, de realçar que o erro associado ao BM aumenta com a quantidade de produtos no estado gasoso, estando relacionado com o grau de conversão da reação.

Antes de se proceder a qualquer ensaio num dado teste catalítico, é necessário efetuar-se um pré-tratamento ao catalisador, que consiste na sua redução com um caudal de H<sub>2</sub> (12 L/h), associado a uma rampa de temperatura, cujo último patamar ocorre a 450°C durante 1h. Entre cada ensaio, ou seja, entre cada variação das COP, antes de se efetuar o BM correspondente, é necessário o catalisador estar num período de estabilização, isto é, tempo de estabilização das COP e da atividade intrínseca do catalisador. O estado estacionário é confirmado pela composição constante de produtos gasosos. O período de estabilização permite que as análises dos produtos presentes nas amostras líquidas e gasosas, sejam representativas da atividade do catalisador para as COP impostas.

As COP impostas aquando do período de estabilização, decorriam inicialmente nas condições que mais beneficiavam a atividade do catalisador, temperaturas mais elevadas (285°C) e velocidade espacial mais baixa (19 h<sup>-1</sup>), ou seja, os ensaios para um catalisador, iniciaram-se sempre a partir das conversões mais altas para as mais baixas. O tempo de estabilização foi tanto maior, quanto maiores fossem as dificuldades em estabilizar a atividade do catalisador, ou seja, com COP que promovessem níveis de conversão elevados.

Antes de se dar por concluído qualquer teste catalítico e efetuar-se o descarregamento do reator, realiza-se um ensaio nas mesmas COP do primeiro ponto experimental. Esse ensaio permite determinar a % de desativação do catalisador, através das diferenças obtidas ao nível da conversão do reagente.

**Nota:** O protocolo experimental completo dos testes de HDC, pode ser consultado no Anexo B.2.2.

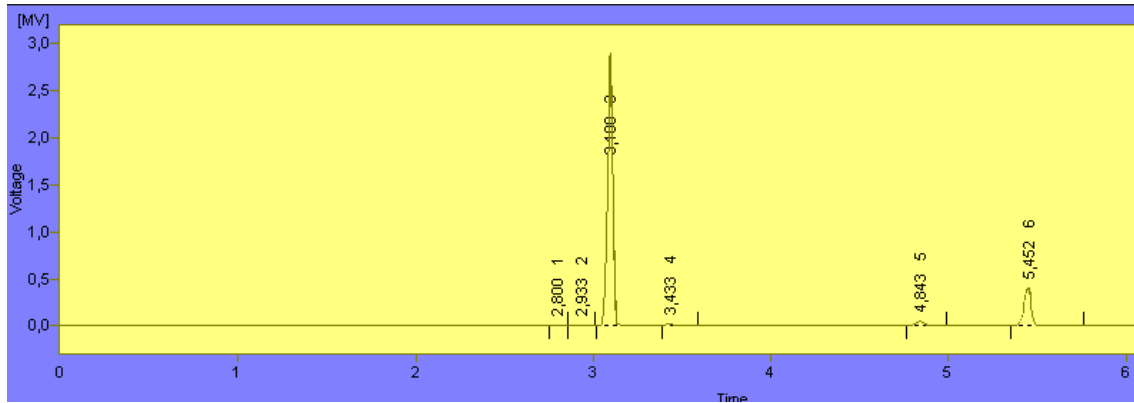


## **CAPÍTULO 4**

# **HIDROGENAÇÃO DO TOLUENO**

#### 4.1 Tratamento de resultados experimentais

O tratamento de resultados deste estudo, seguiu uma metodologia comum para todos os catalisadores testados. Depois de todos os *loops* (11) terem sido injetados no cromatógrafo (GC), a análise de cada *loop*, gera um cromatograma, característico do perfil de compostos que estão presentes na amostra recolhida a um dado tempo de reação.



**Figura 37** - Exemplo de um cromatograma característico da análise a uma amostra de um teste catalítico de HT ( $Tr=3,1$  min (n-hexano);  $Tr=4,8$  min (metilciclohexano);  $Tr=5,5$  min (tolueno)).

No próprio *software* é realizado a integração da área de cada pico, picos esses que correspondem à área dos produtos (metilciclohexano), do reagente não convertido (tolueno) e do diluente (n-hexano). A partir dos valores das áreas, determina-se a fração molar de cada composto por amostra recolhida. No Anexo E.1 estão presentes as propriedades físicas dos reagentes utilizados na reação.

$$y_i = \left( \frac{A_i}{\frac{n^{\circ} \text{carbonos}_i}{\sum n^{\circ} \text{carbono}_i}} \right) \quad (18)$$

A partir das frações molares, determinou-se a quantidade de reagente convertido (mol/h) a cada tempo da reação.

$$Q_{\text{Tolueno convertido}} = \frac{y_{\text{metilciclohexano}} \times Q_{\text{tolueno}}}{y_{\text{metilciclohexano}} + y_{\text{tolueno}}} \quad (19)$$

A partir dos dados da quantidade de reagente consumido em função do tempo de duração da reação, calculou-se alguns parâmetros para avaliar as propriedades catalíticas das amostras. A % de conversão de reagente em produto foi calculada a todos os tempos de reação.

$$\% \text{ Conversão} = \frac{\text{moles reagente convertido}}{\text{moles reagente à entrada}} \quad (20)$$

A atividade catalítica foi calculada em função da quantidade de tolueno consumida por grama de zeólito.

$$\text{Atividade catalítica por massa de zeólito} = \frac{\text{mmoles reagente convertido}}{\text{g zeólito} \times h} \quad (21)$$

O  $TOF_{Pt\text{ acessível}}$  foi calculado em função do quociente entre a quantidade de reagente consumido ( $\mu\text{mol}$ ) e a quantidade de Pt ( $\mu\text{mol}$ ) acessível no catalisador, a qual é determinada através dos dados da dispersão da Pt (DM) no suporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) por titulação de  $\text{H}_2$ , presente nas Tabelas 25 e 26, e pela quantidade de Pt total que existe no catalisador.

$$TOF_{Pt\text{ acessível}} = \frac{\mu\text{moles reagente convertido}}{\mu\text{moles Pt acessível} \times h} \quad (22)$$

A atividade por centro ativo, foi calculada em função do rácio entre a atividade catalítica e a soma entre o número de  $\mu\text{moles}$  de Pt acessível e  $\mu\text{moles}$  totais de centros ácidos presentes por grama de catalisador. A determinação da quantidade de centros ácidos presentes nos zeólitos (HUSY ou HBEA) e na  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  foi realizado através da adsorção de piridina a 423K pelo método FTIR, cujos valores estão presentes nas Tabelas 18, 19 e 20.

$$A_{t=1\text{ centro ativo}} = \frac{A_{t=1\text{ zeólito}}}{n_{Pt+nA}} \quad (23)$$

A taxa de desativação dos catalisadores foi calculada em função do rácio entre a perda de atividade do ponto a  $t=1\text{ min}$  e  $t=120\text{ min}$ .

$$\% \text{ Desativação} = \frac{\% A_{t_n}}{\% A_{t_{n+1}}} \quad (24)$$

#### 4.1.1 Parâmetros catalíticos de catalisadores $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$

O tratamento de resultados inicia-se pelo estudo das propriedades catalíticas de catalisadores  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , para que todo o tratamento e análise seja feito em função de uma propriedade comum a todos os catalisadores.

No anexo E.1 encontram-se as características de preparação de três amostras frescas, uma amostra preparada pelo método de mistura SSP e por último três amostras preparadas segundo o método de mistura BSP.

Os resultados catalíticos das amostras apresentam-se nas tabelas seguintes:

**Tabela 30** - Resultados catalíticos dos ensaios da  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  fresca.

Catalisador	$A_0(\text{mmol/g h})$	% Conv	% Des	TOF (t=1) ( $\text{h}^{-1}$ )	Média TOF
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ Fresca	17	7	66	946	837
	15	6	63	845	
	13	3	82	720	

**Tabela 31** - Resultados catalíticos dos ensaios da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SSP.

Catalisador	A <sub>0</sub> (mmol/ g h)	% Conv	% Des	TOF (t=1) h <sup>-1</sup>
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SPP	15	6	58	850

**Tabela 32** - Resultados catalíticos dos ensaios da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BSP.

Catalisador	A <sub>0</sub> (mmol/ g h)	% Conv	% Des	TOF (t=1) h <sup>-1</sup>	Media TOF
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BSP	26	10	59	1665	1961
	31	2	81	2038	
	34	13	61	2179	

Todas as amostras, num quadro global, se enquadram no perfil de conversões pretendido para que as comparações em termos de resultados catalíticos sejam concordantes (<15 %). De destacar que o valor de TOF mais elevado foi de 2179 h<sup>-1</sup>. Note-se que todo o tratamento de resultados cujo enfoque seja a atividade do catalisador, é sempre considerando a atividade a t=1 min, ou seja, o tempo da 1<sup>o</sup> recolha do ensaio. Considera-se que a t=1 o catalisador se encontra no seu estado máximo de atividade.

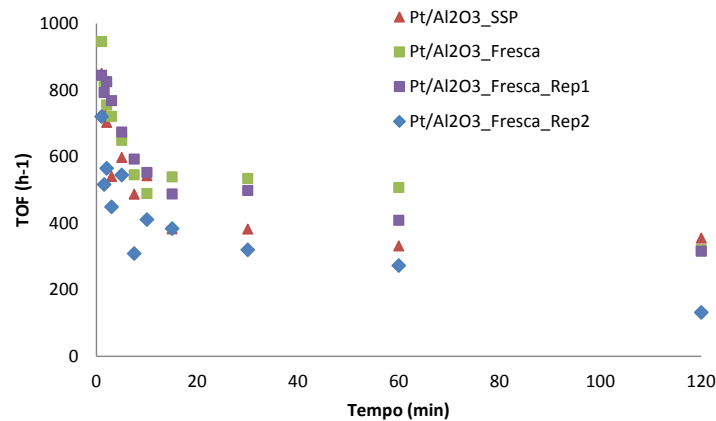
Os resultados catalíticos dos três ensaios com o suporte (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (Tabela 30), apresentam um desvio de atividade na ordem dos 24%. O valor de TOF característico para este tipo de amostra foi definido como a média aritmética entre os 3 ensaios (837 h<sup>-1</sup>). A desativação média deste tipo de amostra situa-se nos 70%.

Em seguida, encontram-se os parâmetros catalíticos associados ao suporte, através de dois diferentes protocolos de preparação. Pela consulta das tabelas anteriores, comparando o TOF das amostras frescas e SSP, a diferença de atividade é de apenas 2% e uma desativação menor (58%). As comparações estão feitas em função dos valores de TOF dado que os valores de dispersão das partículas de Pt no suporte, obtidas através da titulação com H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>, apresentam diferenças apenas de 1%.

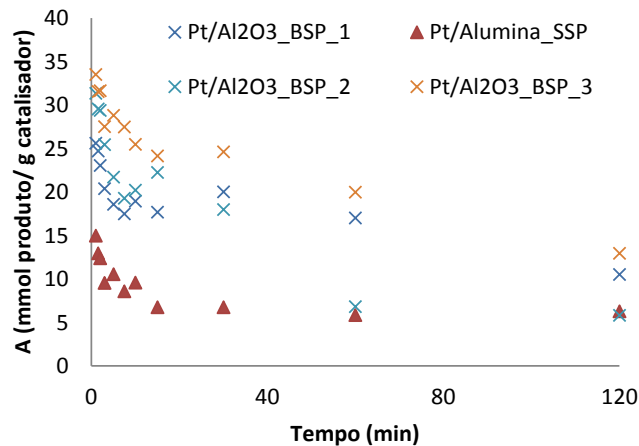
Relativamente aos ensaios efetuados com a amostra BSP, as comparações são feitas em função da atividade por grama de catalisador (A<sub>0</sub>), atendendo a que os valores de dispersão apresentam diferenças de 15% comparativamente com a amostra fresca. O valor de atividade, atribuído pela média dos ensaios é de 30 mmol produto/g h, valor 49 vezes superior. Apesar da atividade inicial das amostras BSP ser bastante elevada, a desativação não segue a mesma tendência, enquadrando-se dentro do mesmo perfil que os catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frescos, com 67% de desativação.

Os resultados sugerem que o modo como as amostras são preparadas (SSP vs BSP), considerando apenas a parte comum a todos os catalisadores, tem uma grande influência na sua atividade, não sendo no entanto, relativamente à desativação, essa diferenciação tão evidente. Sugere-se que o método de

preparação do catalisador moído no almofariz (SSP), não provoca implicações no catalisador ao nível da atividade. Esse facto é observado através da Figura 38, na qual se encontram presentes as curvas de perfil de atividade em função do tempo de reação, na qual é notório que as curvas das amostras sem modificação física e SSP, estão praticamente sobrepostas. Ao invés, observando a Figura 39, podemos verificar a grande diferença ao nível de atividade, quando se compara os resultados para diferentes métodos de preparação.



**Figura 38** - Gráfico que relaciona a evolução TOF em função do tempo de reação para catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frescos e SSP.



**Figura 39** - Gráfico que relaciona a evolução TOF em função do tempo de reação para catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SSP e BSP

#### 4.1.2 Catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito(s)

A tabela seguinte apresenta os resultados catalíticos para a série de catalisadores, preparados de acordo com o método SSP. Os catalisadores são diferenciados em função da razão Pt/zeólito e tipo de zeólito introduzido no suporte. No Anexo E.1 encontram-se as características de preparação dos catalisadores, 3 amostras por zeólito HUSY, HBEA e mistura (0,75HUSY+0,25HBEA), variando a % de Pt (0,1; 0,4 e 0,7 %) por massa de zeólito nos catalisadores.

**Nota:** Os resultados catalíticos dos catalisadores BSP serão abordados apenas como “*case study*” no ponto 4.2.5. Os parâmetros associados às preparações e estudos da atividade catalítica destas amostras encontram-se no Anexo E.1.

No mesmo Anexo E.1, encontram-se ainda as figuras que evidenciam o perfil da atividade por grama de zeólito ( $A_0$ ) em função do tempo de reação para os catalisadores com 0,1; 0,4 e 0,7 % Pt por g de zeólito.

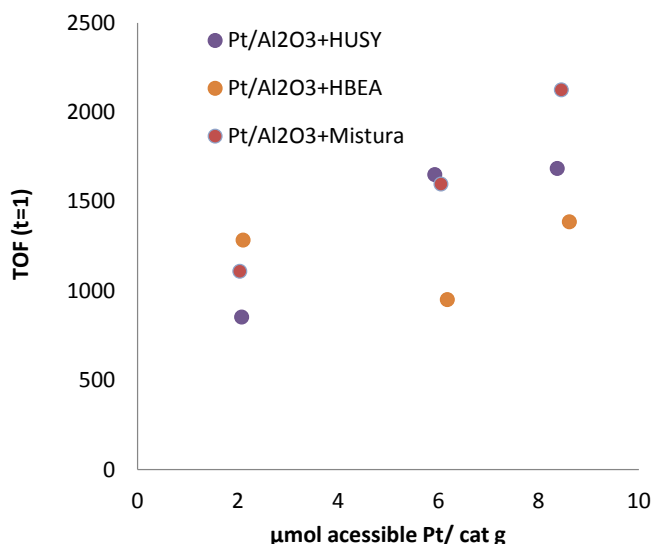
**Tabela 33** - Resultados catalíticos dos ensaios da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito(s) SSP.

Catalisador / Misturas SSP	% Pt	% Conv	%Des	A <sub>0</sub> (mmol/g zeólito h)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HUSY	0,1	0,9	95	2,0
	0,4	8,0	83	14,6
	0,7	8,0	92	26,3
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HBEA	0,1	1,4	97	3,1
	0,4	3,0	84	8,9
	0,7	6,0	45	22,8
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0,75HUSY+0,25HBEA	0,1	1,2	85	2,6
	0,4	5,0	96	14,5
	0,7	9,0	83	33,7

Todas as amostras se enquadram no perfil de conversões (<15 %) para que as comparações em termos de resultados catalíticos sejam possíveis. De destacar que o catalisador que mostrou ser mais ativo (33,7 mmol/g zeólito h) foi a amostra com mistura de zeólitos com 0,7% Pt.

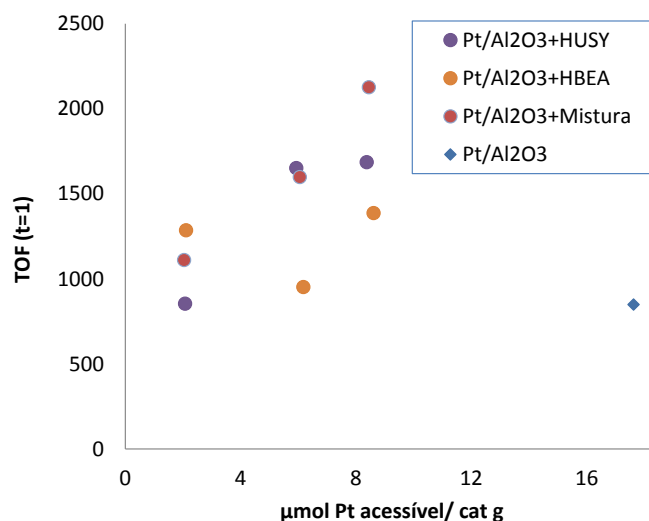
Analisando a Tabela 33, a evolução da desativação dos catalisadores não segue uma tendência coerente, exceção feita aos catalisadores Pt/HBEA cuja desativação diminuiu com o aumento da % de Pt no catalisador. Os fenómenos de maior desativação nos catalisadores com menor quantidade de Pt, devem-se teoricamente ao facto de terem na sua composição mássica maior quantidade de zeólito. Os zeólitos por terem centros ácidos e serem estes os responsáveis pela formação de olefinas e diolefinas, resultantes de reações secundárias de alquilação das moléculas de tolueno, percussoras do “coque”, causam o envenenamento dos catalisadores, bloqueando a acessibilidade das moléculas de reagente aos centros ativos, por obstrução dos canais do catalisador, diminuindo a sua área de superfície ativa.

Para catalisadores com composição em zeólito HUSY e mistura (Figura 40), o TOF teve uma evolução crescente com o aumento da quantidade de metal acessível no catalisador. Para o zeólito HUSY, houve um acréscimo de cerca de 50% e 47% com mistura de ambos. Ao invés, para o caso de catalisadores com zeólito HBEA ocorreu um decréscimo no valor de TOF de 25%, quando se variou a quantidade de metal acessível de 2,1 para 6,2  $\mu\text{mol/g}$  e um aumento em 32%, quando se variou de 6,05 para 8,45  $\mu\text{mol/g}$  no catalisador. No Anexo E.1 encontra-se a tabela que relaciona o TOF ( $\text{h}^{-1}$ ) para os diferentes catalisadores.



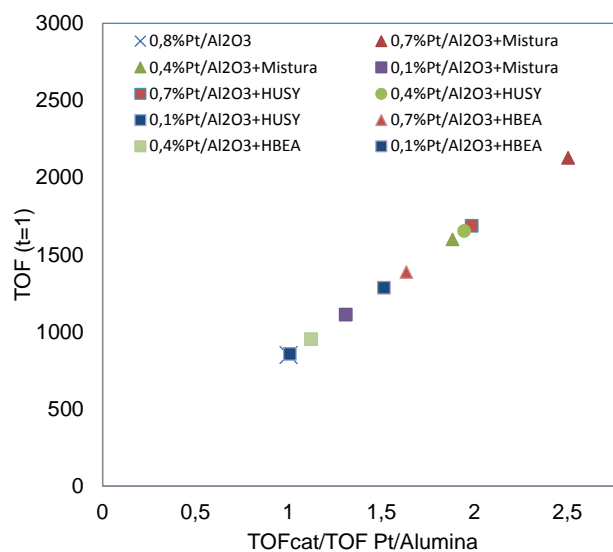
**Figura 40** - Gráfico que relaciona os valores do TOF (t=1) de catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito(s) SSP.

Fazendo uma análise global, através da observação do gráfico da figura, constata-se que o TOF para os diferentes catalisadores não segue a mesma tendência de evolução. Incorporando na análise aos resultados, o valor de TOF da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Figura 41), reforça o facto de que a capacidade de conversão do reagente em produto por ação do catalisador, não está apenas dependente da quantidade de centros metálicos disponíveis, porque isso implicaria valores de TOF constantes entre as séries.



**Figura 41** - Gráfico que relaciona os valores do TOF (t=1) de catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito(s) SSP e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SSP.

A figura seguinte, permite reforçar a ideia de que os valores de TOF para além de não estarem apenas associados à proporção de centros metálicos, também se constata que qualquer catalisador com zeólito na sua constituição, independentemente da sua composição em centros metálicos, é sempre superiores ao valor intrínseco do suporte.



**Figura 42** - Gráfico que relaciona o TOF ( $t=1$ ) de catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito(s) SSP e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SSP em função da razão do TOF Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito/ Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A Tabela 34, estabelece a comparação entre os valores de TOF ( $h^{-1}$ ) para uma dada quantidade de Pt/zeólito no catalisador, bem como os desvios de TOF, associados à variação do zeólito, para a mesma quantidade de Pt acessível.

**Tabela 34** - Valores do TOF médio e desvio do TOF em função do tipo de zeólito para a mesma % Pt.

Catalisador	% Pt	TOF ( $t=1$ ) ( $h^{-1}$ )	TOF médio ( $h^{-1}$ )	Desvio TOF
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HUSY	0,1	856	1084	-0,21
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HBEA		1286		0,19
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Mistura		1111		0,03
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HUSY	0,4	1652	1401	0,18
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HBEA		953		-0,32
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Mistura		1599		0,14
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HUSY	0,7	1686	1734	-0,03
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HBEA		1388		-0,20
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Mistura		2127		0,23

Verifica-se que para 0,1% Pt, o catalisador com zeólito HBEA apresenta um valor de TOF superior ( $1286 h^{-1}$ ), seguido do catalisador com mistura e por último, com HUSY. Para 0,4% de Pt, o catalisador mais ativo é com zeólito HUSY ( $1652 h^{-1}$ ), seguido da mistura e por fim HBEA. Para 0,7 % Pt, o catalisador mais ativo é a mistura ( $2127 h^{-1}$ ).

Os resultados sugerem que o tipo de zeólito, ou as proporções dos mesmos, no caso da mistura, tem uma influência significativa quando se varia, para a mesma quantidade de Pt, a componente ácida do

catalisador. Para catalisadores com 0,1 % Pt, o catalisador com a presença de zeólito HUSY foi o que apresentou um desvio relativo inferior (0,21) face à média dos TOF. Com 0,4%Pt, os desvios face ao valor médio foram superiores, sendo que na presença de HBEA, o catalisador apresentou um desvio inferior de 0,32. Para 0,7%Pt, o catalisador com HBEA apresentou um desvio negativo de 0,20 face ao valor médio e o com mistura de zeólitos um desvio positivo de 0,23.

Concluiu-se que para a mesma quantidade de metal acessível, o tipo de zeólito tem influência na atividade do catalisador, sendo que para uma quantidade de metal acessível intermédia, as características da fase ácida do catalisador parecem ter ainda mais preponderância.

## 4.2 Discussão e crítica dos resultados

Os resultados apresentados no capítulo 4.1, caracterizam a evolução dos parâmetros catalíticos mais relevantes e que são: a proporção relativa de Pt e de zeólito; as características dos diferentes tipos e proporções de zeólitos e a avaliação do método de preparação dos catalisadores.

Num primeiro ponto de análise, estes resultados parecem sustentar que a atividade por Pt acessível (TOF) não é diretamente proporcional à quantidade de metal acessível no catalisador, existindo uma influência do suporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e dos zeólitos introduzidos. Esta observação, é concordante com resultados experimentais publicados na literatura [52].

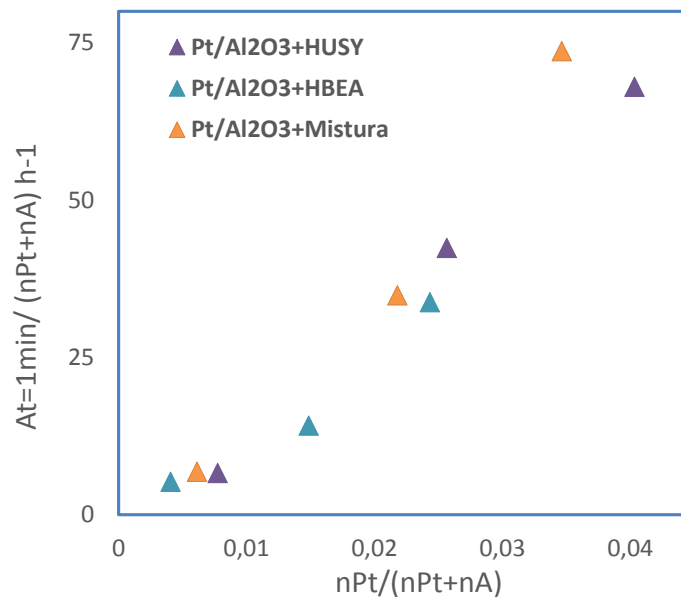
Tendo em conta que ambos os zeólitos são classificados como tendo poros bastante largos, parâmetros de diferenciação de zeólitos como as propriedades texturais, tortuosidade ou o impacto da porosidade na capacidade de difusão das moléculas, não influenciam o mecanismo da reação, as diferenças na atividade poderão ser explicadas através da acidez dos mesmos. Este fenómeno, o do contributo da acidez no mecanismo de hidrogenação de moléculas aromáticas (tolueno), está explicado na literatura, através da capacidade, à semelhança dos centros metálicos, dos centros ácidos adsorverem as moléculas de tolueno [50, 52, 54]. As moléculas ao serem também adsorvidas junto dos centros ácidos, o hidrogénio de *spilled over* ( $\text{H}_{\text{sp}}$ ) resultante da dissociação das moléculas de  $\text{H}_2$  nos centros metálicos, pode, por fenómenos de difusão, migrar da superfície metálica e hidrogenar as moléculas de reagente que se encontrem adsorvidas nos centros ácidos, contribuindo para a atividade hidrogenante global.

### 4.2.1 Atividade por centro ativo

Perante os resultados experimentais sustentados pela bibliografia, apontando que a atividade catalítica também possa ser influenciada com a capacidade de hidrogenação do tolueno nos centros ácidos, conclui-se que a atividade dos catalisadores necessita de ser avaliada em função do balanço entre centros metálicos acessíveis e o número de centros ácidos totais presentes [52].

Assim sendo, o parâmetro mais adequado para estudar a evolução da atividade entre diferentes catalisadores, passa por dividir a atividade global do catalisador, por todos os centros que participam na reação de hidrogenação, ou seja, todos os centros ativos que tem a capacidade de adsorver as moléculas de tolueno. Esta razão, permite determinar a atividade do catalisador por centro ativo ( $A_0(t=1) / n_{Pt+nA}$ ) [52].

A quantificação do número total de centros ácidos foi determinada através do método de dessorção de piridina seguida por IV, com transformada de Fourier para cada zeólito e para Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados da caracterização podem ser consultados nas tabelas 18,19 e 20.



**Figura 43** - Gráfico que relaciona a atividade por centro ativo das diferentes séries de catalisadores em função da razão centros metálicos/centros totais.

O gráfico acima, pretende ilustrar a evolução da atividade por centro ativo dos catalisadores HUSY e HBEA e mistura (0,75HUSY+0,25BEA) em função da razão entre o número total de centros metálicos acessíveis e o número total de centros ativos no catalisador. Os dados que suportam o gráfico encontram-se presentes no Anexo E.1.

Para ambas as séries de catalisadores testados, existe um crescimento da atividade por centro, à medida que se aumenta a disponibilidade em centros metálicos, apresentando a mesma tendência de evolução. Concluiu-se que o passo que limita a velocidade da reação, encontra-se na formação de H<sub>sp</sub> nos centros metálicos, tendo em conta que a atividade aumenta progressivamente com o aumento da disponibilidade de centros metálicos acessíveis.

Centrando a análise nos pontos de cada série, pode-se observar, que as diferenças de atividade entre os diferentes catalisadores, é mais notória, quanto maior a disponibilidade de centros metálicos acessíveis

( $n_{Pt}$ ), ou seja, quanto maior é a razão  $n_{Pt}/n_{Pt+n_A}$ . Essa diferença chega a atingir os 64% entre o catalisador mais ativo (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Mistura) e o menos ativo (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-HBEA). Atribui-se essa evolução ao facto de existir uma maior disponibilidade de H<sub>sp</sub> a serem dissociados nos centros metálicos, a estarem disponíveis para “migrarem” para os centros ácidos ( $n_A$ ) e hidrogenarem as moléculas de tolueno adsorvidas. Uma maior razão  $n_{Pt}/n_A$  tende a que uma maior quantidade de  $n_A$  na estrutura do catalisador passem a estar ativos. Tendo em conta que é o zeólito HBEA (572  $\mu\text{mol/g}$ ), aquele que apresenta mais quantidade de centros ácidos por grama de catalisador, os valores de atividade dos catalisadores com HBEA presente, deverão estar associados ao facto de que nem todos os centros ácidos estarão a participar na reação, por limitação na velocidade de formação e/ou difusão do H<sub>sp</sub> aos centros ácidos, devido aos centros metálicos disponíveis serem insuficientes.

#### 4.2.2 Influência do zeólito

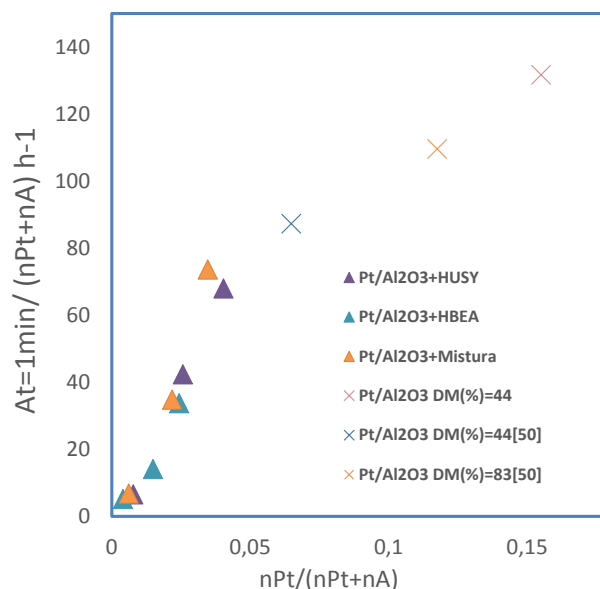
Concluiu-se que a velocidade da reação de hidrogenação está dependente da razão  $n_{Pt}/n_{Pt+n_A}$ . Contudo, poderá também estar a ser influenciada pela proporção entre espécies de centros (Brönsted e Lewis) presentes nos catalisadores. O fator relacionado com a influência da força dos centros ácidos presentes nos zeólitos, foi excluído, tendo em conta que os zeólitos (HBEA e HUSY) revelam a aproximadamente a mesma proporção de centros fortes/centros totais (0,81) (Consultar Tabelas 19 e 20).

Relativamente à proporção entre tipo de centros, analisando os resultados da adsorção com piridina de ambos os zeólitos verifica-se que os catalisadores com zeólito HBEA na sua estrutura, têm uma proporção ( $n_{CL}/n_{CT}$ ) 2 vezes superior em relação aos catalisadores HUSY (0,61 > 0,31). Perante este dado, se analisarmos a atividade por centro ativo, entre dois catalisadores HUSY e HBEA, com aproximadamente a mesma razão  $n_{Pt}/n_{Pt+n_A}$  (0,026-0,024), ou seja, com velocidades de formação e difusão de H<sub>sp</sub> similares, podemos avaliar a velocidade de adsorção das moléculas de tolueno nos centros ácidos. Verifica-se que a atividade do catalisador com zeólito HUSY é ligeiramente superior (42,4 > 33,8). Pressupondo que ambos os catalisadores tem a mesma razão de centros metálicos/centros ácidos, o facto do zeólito HBEA ter o dobro dos centros de Lewis face ao HUSY, não produziu benefícios ao nível da sua atividade.

Reforçando a análise anterior, com os dados experimentais de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, acrescidos de dados de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> retirados da literatura <sup>[50]</sup>, podemos constatar que parece existir uma tendência única de evolução (Figura 44) para o comportamento dos catalisadores só com Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cuja composição ácida apenas tem presentes centros de Lewis (Consultar Tabelas 18 e 35) e para os catalisadores com zeólito, que se distinguem por terem além de centros de Lewis, centros de Brönsted.

**Tabela 35** - Propriedades metálicas, ácidas e catalíticas de catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [50].

Catalisador	D <sub>M</sub> (%)	nM (10 <sup>18</sup> átomos/g)	Pt acessível μmol /g	Ao (mmol/g)	C <sub>L</sub> (μmol/g)	C <sub>B</sub> (μmol/g)	nPt+nA	Ao/nPt+nA
0,57 % Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43	7,6	12,6	17	182	0	0,065	87,3
0,57 % Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	83	14,6	24,2	22,6	182	0	0,118	109,6

**Figura 44** - Gráfico de atividade por centro ativo de catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + zeólito(s) e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (s) em função da razão centros metálicos/centros totais.

Com esta gama de resultados, verifica-se que apenas a razão  $n_{Pt}/n_A$ , tem influência na atividade dos catalisadores, ou seja, a velocidade da reação dentro da gama  $n_{Pt}/n_{Pt+nA}$  estudada, apenas parece estar a ser limitada pela quantidade de  $H_{sp}$  que é disponibilizada, face à quantidade de centros ativos presentes, logo uma possível influência do tipo de centros ácidos, poderá apenas ser observada quando a velocidade da reação estiver dependente da adsorção das moléculas de tolueno nos centros ácidos.

Apesar da exploração de hipóteses em torno do papel do contributo da acidez dos zeólitos na velocidade da reação, estudos complementares poderiam ser realizados para se conseguir perceber melhor o tipo de influência dos centros ácidos. Tendo em consideração apenas os resultados experimentais presentes, não é possível avaliar em termos quantitativos a contribuição exata do tipo de centro na atividade total de um dado catalisador, no sentido em que a atividade das amostras, está calculada em função da massa de catalisador utilizado, sendo impossível decompô-la em função da proporção entre centros de Bronsted ou de Lewis, não sabendo à partida qual o grau de preponderância na reação nos respetivos centros. Por outro lado, a razão  $n_{Pt}/n_{Pt+nA}$  não é possível de ser decomposta linearmente, o que também não permite fazer uma soma das contribuições.

Em termos experimentais, uma possível via para se estudar a contribuição de cada tipo de centro, seria efetuar uma comparação entre a atividade dos catalisadores estudados e catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-zeólito, mas apresentando apenas um tipo de centros ácidos na sua estrutura. No entanto, a preparação desses catalisadores implicaria modificações pós-síntese.

Perante os resultados experimentais, o contributo do tipo de acidez dos zeólitos, poderá ser explorado com mais clareza, se a velocidade da reação de hidrogenação do tolueno estiver dependente da velocidade de adsorção/desorção das moléculas de tolueno dos centros ácidos. Esse fenómeno poderá ser atingido, se forem preparados catalisadores adicionais, com uma razão  $n_{Pt}/n_{Pt+n_A}$  à semelhança dos catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> expressos na Figura 44. Uma comparação direta das atividades entre os catalisadores com Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, para a mesma razão  $n_{Pt}/n_{Pt+n_A}$ , poderia permitir verificar se de facto, o tipo de centro ácido, tem preponderância ou influência na etapa de adsorção das moléculas de tolueno.

Para além de testes catalíticos, análises complementares de caracterização da acidez, nomeadamente a substituição da molécula sonda utilizada (piridina), pela molécula reagente (tolueno), poderá ser uma via a explorar. Tendo em conta que a molécula de tolueno é uma base mais fraca comparativamente com a piridina, a quantificação dos centros fortes/centros fracos para os diferentes tipos de centros ácidos, poderá ser diferente. Para além disso permitiria trabalhar com dados mais efetivos sobre o que acontece no mecanismo da reação de adsorção/desorção nos centros ácidos, tendo em conta que se utiliza a mesma molécula que se usa nos testes catalíticos.

### 4.2.3 Impacto da mistura de zeólitos na atividade

Os testes catalíticos utilizando uma mistura 0,75HUSY+0,25BEA, foram efetuadas no sentido de explorar possíveis sinergias em relação aos catalisadores individuais HUSY e HBEA. Como já foi abordado anteriormente, possíveis contribuições ao nível da atividade dos catalisadores, em função do tipo de zeólitos, apenas estão associadas à acidez intrínseca de cada suporte ácido. Tendo em conta que a tendência de evolução da atividade por centro para os catalisadores mistura é similar aos catalisadores individuais, reforça o facto de que apenas o nível de acidez tem influência no mecanismo da reação.

Dentro deste âmbito, uma possível sinergia, só poderia estar associada, a uma contribuição na atividade, através de uma proporção HUSY:HBEA, que beneficia-se a estrutura do catalisador, em maior quantidade de centros ácidos do tipo e força, que favorecessem a velocidade da reação de hidrogenação.

Analisando os resultados catalíticos (Figura 43) verifica-se que apenas comparando os catalisadores para a máxima quantidade de Pt (0,7 %), os valores de atividade por centro (Anexo E.1) são ligeiramente superiores (74) em relação aos com zeólito HUSY (68). Para razões  $n_{Pt}/n_A$  inferiores, a atividade dos

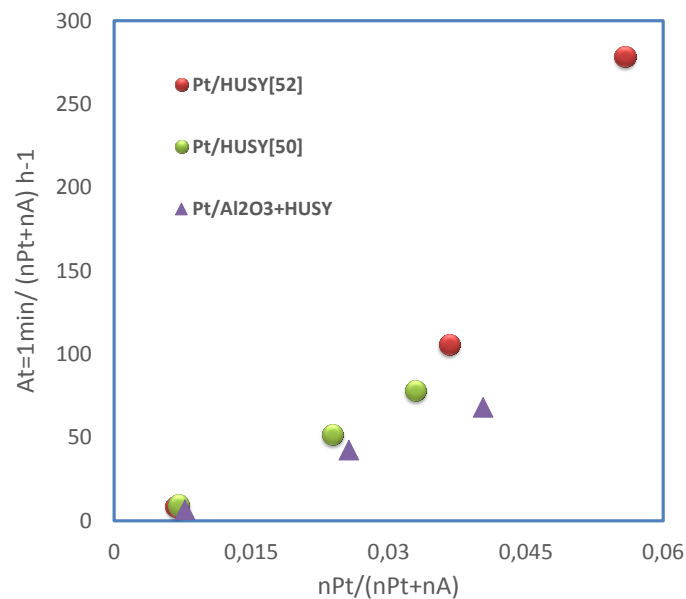
catalisadores com mistura, encontra-se num patamar intermédio, sempre mais próxima da atividade dos catalisadores com HUSY, devido essencialmente a  $\frac{3}{4}$  da mistura ser com zeólito HUSY.

Constata-se que a diferença em termos de benefício da atividade apenas se reflete num caso, sendo essa diferença mínima. Considerando ainda o erro experimental associado a este tipo de testes catalíticos, parecem não existir sinergias nos testes catalíticos efetuados.

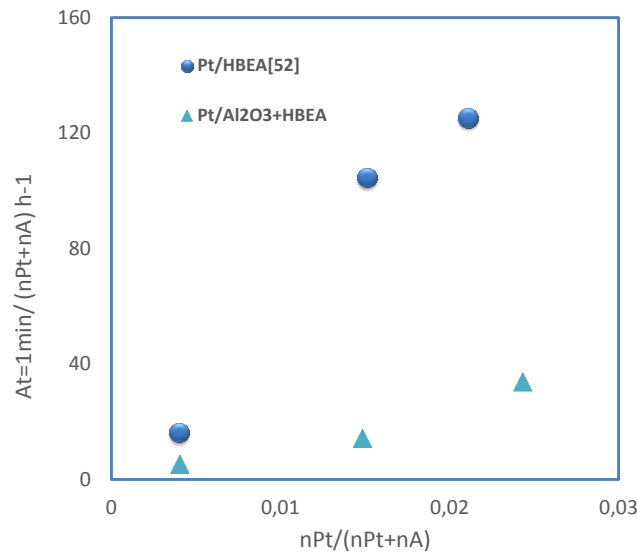
#### 4.2.4 Influência da distância entre centros

A influência da distância entre centros ativos, em catalisadores bifuncionais, no mecanismo da reação de hidrogenação do tolueno, foi avaliada neste estudo comparando os resultados experimentais com catalisadores com os mesmos zeólitos (HUSY e HBEA) e as mesmas proporções metal/ácido, presentes na literatura consultada [50, 52]. O que permite relacionar a distância entre centros e a atividade dos catalisadores, reside no seu método de preparação. Na literatura, o método de preparação dos catalisadores envolveu a impregnação direta das partículas de Pt na estrutura cristalina dos zeólitos, enquanto que na preparação dos catalisadores experimentais, as partículas de Pt encontram-se suportadas ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com uma dispersão constante, aumentando assim a distância entre as partículas metálicas e os centros ácidos do zeólito.

Analisando os resultados dos gráficos seguintes, a primeira observação está associada ao perfil de evolução dos catalisadores impregnados com zeólito HUSY e HBEA, que revela, à semelhança dos resultados com  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , a mesma tendência de evolução. Este dado reforça que a atividade catalítica parece estar apenas dependente de fatores associados ao número e tipo de centros ativos.



**Figura 45** - Gráfico de atividade por centro ativo de catalisadores  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{HUSY}$  e  $\text{Pt}/\text{HUSY}$  em função da razão centros metálicos/centros totais.



**Figura 46** - Gráfico de atividade por centro ativo de catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HBEA e Pt/HBEA em função da razão centros metálicos/centros totais.

Apesar de ambos os conjuntos de catalisadores revelarem o mesmo perfil, em termos de evolução da atividade em função da razão entre centros metálicos e centros totais, a amplitude das curvas referentes aos impregnados é menor, ou seja, a atividade por centro ativo, mantendo constante a razão  $n_{Pt}/n_{Pt+n_A}$ , é superior às amostras Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ zeólito(s). O declive mais acentuado das curvas, pode estar associado à maior proximidade entre os centros metálicos e os centros ácidos. Essa maior proximidade, pode proporcionar que os H<sub>sp</sub> dissociados nos centros metálicos, tenham maior capacidade de chegar a mais centros ácidos, aumentando a velocidade das reações de *spilled-over*.

O facto da distância entre centros ativos poder ser o parâmetro que melhor permita explicar a diferença de atividade entre as diferentes séries catalíticas, é reforçado se atendermos aos resultados da adsorção de CO por IR. Verificou-se que o comprimento de onda da banda que caracteriza a Pt<sup>0</sup> na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é 3cm<sup>-1</sup> inferior à característica dos catalisadores Pt/zeólito, resultado do facto dos átomos de Pt na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentarem uma maior deficiência eletrónica, permitindo uma maior adsorção das moléculas de tolueno na superfície metálica [54], fator que poderia contribuir para o favorecimento da atividade nos catalisadores. Contudo, parece que este efeito é mitigado pela maior distância entre centros ativos que caracterizam cada um dos suportes onde os átomos de Pt estão alocados.

Para além de se ter conseguido avaliar o parâmetro da proximidade entre centros, comparando as diferentes séries de catalisadores, os resultados experimentais permitem retirar outras conclusões em relação ao perfil da curva, associada aos catalisadores impregnados com zeólito HBEA. Na bibliografia consultada [52], foram exploradas duas hipóteses para explicar a maior atividade por centro ativo comparativamente com os catalisadores HUSY. Associou-se a maior atividade do HBEA, à possibilidade de ter 4 vezes mais centros de Lewis na sua estrutura comparativamente com o HUSY,

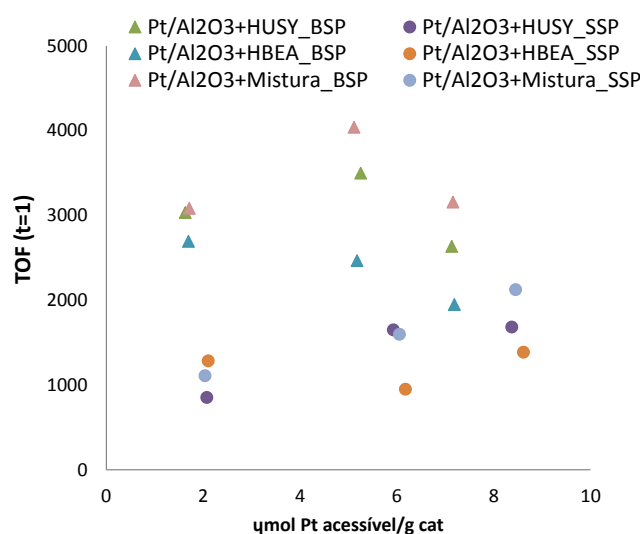
conduzindo a que estes sejam mais ativos, através de uma maior capacidade de adsorção/dessorção das moléculas de tolueno. A outra hipótese, reforçada com dados de caracterização, apontou para a existência de uma maior afinidade das partículas de Pt com os centros ácidos de Brönsted presentes na estrutura do HBEA, face aos centros OH presentes no zeólito HUSY.

Nos resultados dos catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólitos(s), considerando que a proximidade das partículas de Pt com os centros ácidos dos zeólitos é constante, apenas o fator que permite distinguir a maior ou menor atividade por centro de um catalisador face a outro, reside nas propriedades ácidas. Considerando que os catalisadores com zeólito HBEA revelam neste caso, menor atividade face ao HUSY para a mesma razão  $n_{Pt}/n_{Pt+n_A}$ , sugere-se que no caso concreto dos catalisadores Pt/zeólito, os catalisadores Pt/HBEA revelam maior atividade fruto da maior interação entre centros OH-centros metálicos, afastando a hipótese dos centros de Lewis terem uma influência superior face aos centros de Brönsted.

#### 4.2.5 Influência da granulometria

Estabeleceu-se dois protocolos de preparação da série de catalisadores em estudo, com o objetivo de avaliar a sua influência nas propriedades catalíticas. Preparou-se uma mistura Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito, cujo tamanho de partículas fosse inferior a <200µm, sendo necessário a sua moagem (método SSP). Uma segunda preparação consistiu em misturas, cuja dimensão das partículas estivesse compreendida entre os 200<µm<355. Para isso foi necessário peneirar os zeólitos e o suporte, para se obter partículas dentro dessa dimensão (método BSP). Estes dois métodos de preparação, permitem estabelecer distâncias relativas entre os centros metálicos-centros ácidos diferentes, influenciando o grau de proximidade, e permitem avaliar se o tamanho entre as partículas tem ou não influência na reação.

Comparando os resultados de TOF, para ambas as séries de catalisadores (Figura 47), verifica-se que todas os catalisadores preparados pelo método BSP, evidenciaram TOF muito superiores, mais do dobro em muitos casos, comparativamente com os catalisadores SSP.



**Figura 47** - Gráfico que compara os TOF ( $t=1$ ) em função da quantidade de metal acessível, das séries catalíticas SSP e BSP.

Comparando os dados de dispersão metálica ( $D_M$ ) para ambos os métodos, verificou-se que, apesar dos catalisadores BSP evidenciarem atividades muito superiores, este dado não é sustentado pelos valores de dispersão, evidenciando valores de dispersão inferiores ( $38 < 43\%$ ). O facto do valor de  $D_M$  ser diferente entre preparações, significa que durante o processo de preparação da  $Pt/Al_2O_3$  em dimensões compreendidas entre  $200 < \mu m < 355$ , ocorre um fenómeno de aglomeração das partículas metálicas depositadas na  $Al_2O_3$ , resultando numa diminuição da área de metal acessível.

Considerando que os valores de atividade estão diretamente relacionados com a disponibilidade em centros metálicos, esperar-se-ia que  $D_M$  inferiores, conduzissem à diminuição do reagente que é convertido.

No entanto, os resultados mostram uma tendência totalmente contrária. Parece existir outro efeito, do ponto de vista reacional e não do catalisador, que afeta muito mais a velocidade da reação do que a influência da razão  $n_{Pt}/(n_{Pt}+n_A)$ .

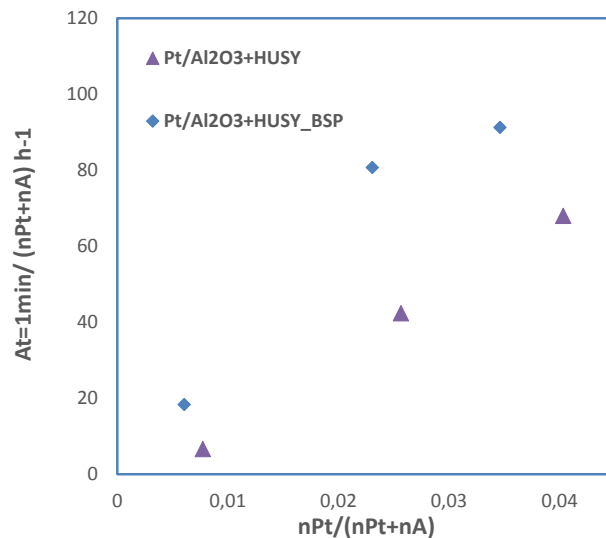
A aglomeração das partículas de Pt conduz a que o tamanho dos “clusters” de metal sejam superiores. Esse fenómeno pode ser avaliado, através da comparação da atividade por centro ativo, de duas amostras de  $Pt/Al_2O_3$  preparadas por cada um dos métodos.

Entre estas duas amostras, o único parâmetro que se altera é a dispersão metálica, e tendo já sido concluído que a grande diferença possa estar relacionada com a aglomeração das partículas, estes dados

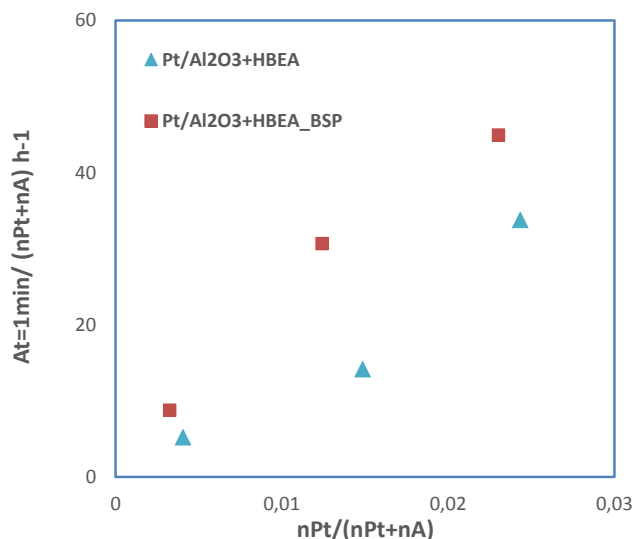
revelam que essa alteração da disposição do metal, tem uma influência expressiva em termos de atividade catalítica ( $230 > 132 \text{ h}^{-1}$ ).

Analisando o perfil de evolução das séries de catalisadores dos diferentes métodos em simultâneo (Figuras 48, 49 e 50), em termos da influência da distância entre centros na atividade, verifica-se que o grau de curvatura das séries catalíticas preparados pelo método BSP são mais acentuados, comparativamente com os catalisadores SSP.

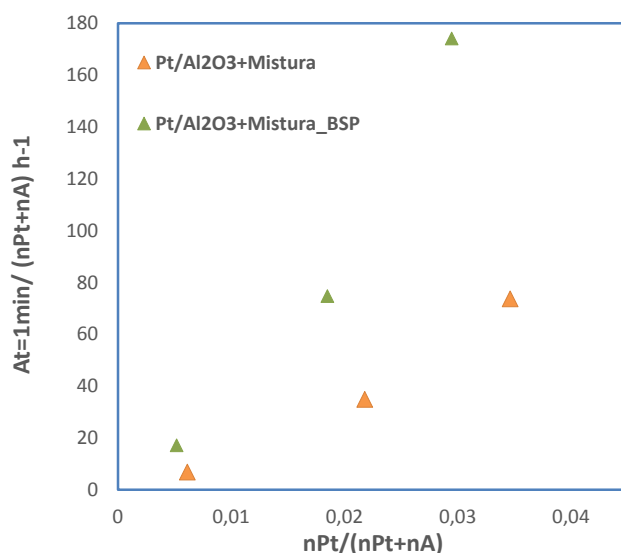
Tendo em conta que o método SSP proporciona um grau superior de intimidade, devido aos sólidos terem dimensões inferiores ( $< 200 \mu\text{m}$ ), a tendência observada nos gráficos das Figuras 48, 49 e 50 não vai de encontro ao esperado, nem reforça a tendência observada anteriormente, de que a menor distância entre os centros metálicos-centros ácidos (catalisadores impregnados), favorecia a atividade total dos catalisadores.



**Figura 48** - Gráfico que compara atividade por centro ativo de catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HUSY SSP e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HUSY BSP, em função da razão centros metálicos/centros totais.



**Figura 49** - Gráfico que compara atividade por centro ativo de catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + HBEA SSP e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HBEA BSP, em função da razão centros metálicos/centros totais.



**Figura 50** - Gráfico que compara atividade por centro ativo de catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Mistura SSP e Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Mistura BSP em função da razão centros metálicos/centros totais.

Os resultados sugerem que o facto das partículas de metal se aglomerarem, pode ter uma influência muito superior em termos da velocidade da reação de hidrogenação que torne os efeitos da área de metal acessível e maior distância centros metálicos-centros ácidos, parâmetros secundários.

A maior velocidade da reação de hidrogenação do tolueno para o caso das partículas catalíticas BSP, foi também avaliado na perspetiva da possibilidade de existência de limitações difusionais internas (LDI) à transferência de calor. As limitações difusionais externas, não foram exploradas porque a reação ocorre num sistema trifásico, em que a fase líquida e a fase gasosa são bons condutores térmicos.

Foi explorada a existência de gradientes de temperatura entre o interior e a superfície de partículas de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com tamanhos de partícula característicos dos dois métodos de mistura mecânica adotados. Sendo a reação exotérmica, teoricamente quanto maior for o gradiente de temperatura entre o interior e a superfície do catalisador, maior será a velocidade da reação catalítica.

Foram efetuados os cálculos para a determinação da termicidade da reação ( $\Delta T_s$ , máx) para ambas as situações, que representa a diferença máxima de temperatura entre o centro e a superfície do grão.

$$\Delta T_{s,m\acute{a}x} = \frac{D_{e,tolueno}}{\lambda_e} \times (-\Delta H_r) \times C_{A,S} \quad (25)$$

**Legenda:**

$D_{e,tolueno}$ =Difusão efetiva do reagente (m<sup>2</sup>/s) (Valor presente no Anexo E.1)

$\lambda_e$ = Condutividade térmica efetiva da partícula de catalisador (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (J/msK) (Fórmula presente no Anexo E.1 )

$-\Delta H_r$ =Calor de reação (J/mol) (Valor presente no Anexo E.1)

$C_{tolueno,s}$ = A concentração do reagente à superfície (mol/dm<sup>3</sup>)

$$V_r = \frac{V_c}{1-\varepsilon_l} \quad (26)$$

$V_c$ =volume do catalisador (m<sup>3</sup>) ( $V_c=V_s+V_p$ )

$V_s$ =volume da partícula (m<sup>3</sup>)

$V_p$ =Volume de poros da partícula

$\varepsilon_l$ = porosidade do leito catalítico

Considerando que as diferenças ao nível do tamanho e densidade da partícula de catalisador, influenciam o volume da partícula ( $V_s$ ) e volume de leito ( $V_r$ ), a porosidade do leito catalítico ( $\varepsilon_l$ ) em ambas as situações é diferente. Diferentes níveis de porosidade conduzem a diferentes valores de condutividade térmica do catalisador ( $\lambda_e$ ). Os dados relativos a estes parâmetros encontram-se presentes no Anexo E.1.

Apesar das diferenças entre as partículas de catalisador influenciarem a capacidade de condução de calor, este dado, nas condições do estudo, não tem implicações relativamente à diferença máxima de temperaturas determinada (Tabela 36).

**Tabela 36** - Resultados da diferença máxima de temperatura entre o centro e a superfície do grão ( $\Delta T_s$ , máx) em função do tamanho de partícula de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalisador	Tamanho partícula (µm)	$\Delta T_s, máx$ (K)
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _SSP	<200	1,18
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> _BSP	200-355	2,14

Em ambos os casos o valor é positivo, devido à exotermicidade da reação, contudo, em ambas as situações a diferença de  $\Delta T_s$  é mínima (<5K), logo as LDI à transferência de calor são desprezáveis.

Importa destacar que o maior gradiente de temperatura se verificou na situação cujo tamanho de partícula é menor. Conclui-se que as diferenças de atividade entre os catalisadores preparados pelos diferentes métodos, não são explicadas em função das LDI ao calor.



## **CAPÍTULO 5**

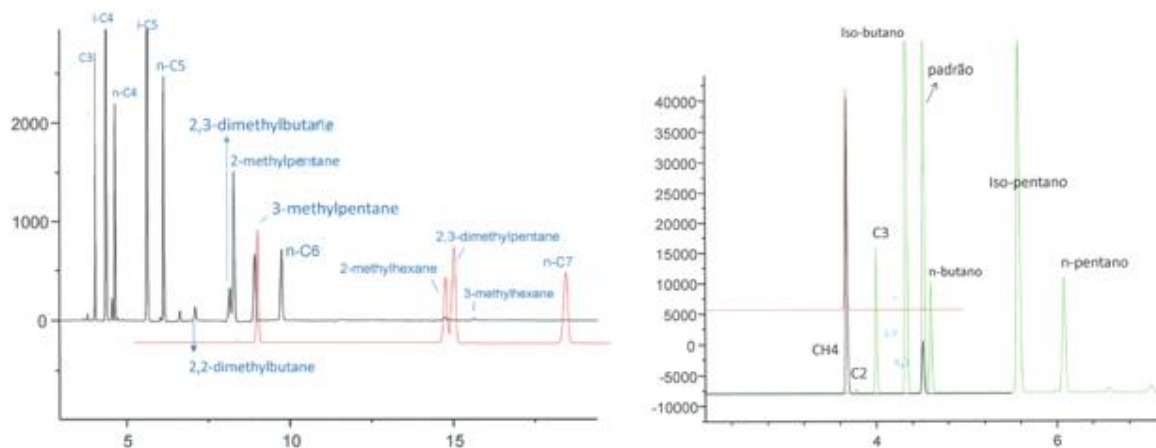
### **REAÇÃO DE HDC DE N-HEXADECANO**

## 5.1 Tratamento dos resultados experimentais

### 5.1.1 Identificação e quantificação dos produtos da reação

Concluído o ensaio catalítico (período de estabilização + BM), procede-se ao tratamento de resultados relacionado com a identificação das amostras de produtos gasosos e líquidos obtidos no ensaio.

A partir dos dados de integração das áreas dos picos presentes nos cromatogramas e que são atribuídos aos produtos presentes nas amostras de gás recolhidos durante o balanço (Tabela de produtos em Anexo E.2), determina-se a % molar de cada composto *i* nas amostras e possibilita o cálculo do caudal molar de cada componente *i*. No Anexo C encontra-se as COP das análises de cromatografia dos produtos gasosos.



**Figura 51** - Representação gráfica de todos compostos em função do tempo possíveis de serem identificados nas amostras de produtos gasosos (direita). Na imagem da esquerda está presente a localização do padrão (buteno) na corrida cromatográfica.

Posteriormente calcula-se o caudal mássico de cada componente individualmente e o seu somatório ( $Q_{\text{gás}}$  à saída (g/h)) permite determinar o erro associado ao BM.

$$\% \text{ molar}_i = \frac{\frac{\text{Fator resposta}_i}{MM_i} \times \frac{\text{Área}_i}{\text{Área}_{\text{padrão}}} \times \frac{MM_{\text{padrão}}}{\text{Fator resposta}_{\text{padrão}}} \times \% \text{ molar}_{\text{padrão}}^{**}}{\left(1 - \frac{\% \text{ molar}_{\text{padrão}}}{100}\right)} \quad (27)$$

\*fator de resposta do padrão (buteno)=1

\*\*% molar padrão=1

$$Q \left( \frac{\text{mmol}}{\text{h}} \right)_i = \frac{\% \text{ mol}_i}{100} \times Q_{\text{saída gás}} \left( \frac{\text{dm}^3}{\text{h}} \right) \times \frac{P_{\text{atm}}(\text{Pa})}{T_{\text{amb}}} \quad (28)$$

#### Legenda:

R=constante dos gases perfeitos

$$Q \left( \frac{\text{mg}}{\text{h}} \right) = Q \left( \frac{\text{mmol}}{\text{h}} \right)_i \times MM_i \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \quad (29)$$

Finalizado o BM e calculado o seu erro associado, se o erro estivesse dentro do intervalo admissível, conclui-se o ensaio e passa-se para o ensaio das COP seguintes.

A % de conversão de n-C<sub>16</sub> é calculada em função da razão entre o caudal de reagente convertido e o caudal total de saída de produtos (líquidos e gasosos).

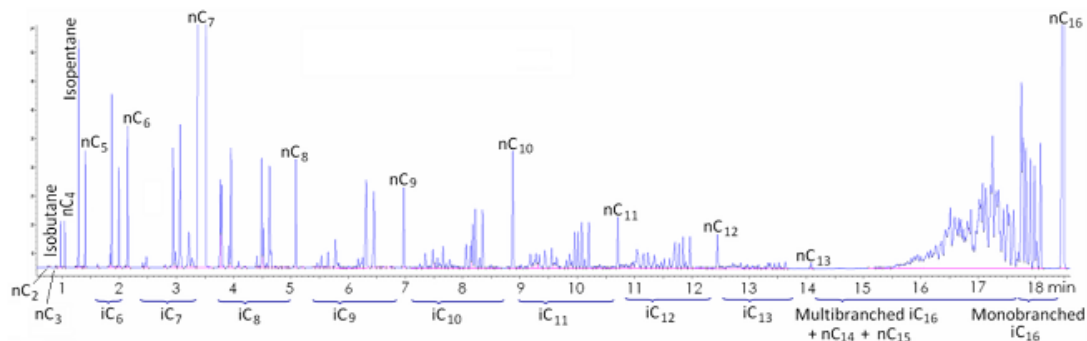
$$\% Conv_{C_{16}} = \frac{1 - Q_{saída nC_{16}}}{Q_{total à saída}} \quad (30)$$

**Legenda:**

$Q_{saída nC_{16}}$  (mg/h) = Caudal de reagente (n-C<sub>16</sub>) presente na fração líquida dos produtos

$Q_{total à saída}$  (mg/h) = Somatório dos caudais mássicos dos produtos i presentes na mistura líquida e gasosa

Para se calcular  $Q_{saída de n-C_{16}}$ , é necessário realizar uma análise de cromatografia aos produtos na fase líquida. Em anexo (D) encontra-se as COP das análises de cromatografia das análises dos produtos líquidos. A análise dos produtos por cromatografia permite identificar todas as áreas dos compostos (isómeros e n-parafinas) por número de átomos de carbono. Na figura seguinte, está presente o perfil de cromatograma de análise dos produtos líquidos.



**Figura 52** - Representação por cromatografia gasosa do perfil dos produtos presentes numa amostra líquida, encontrando-se assinalados os picos correspondentes às n-parafinas e intervalo de picos que correspondem aos isómeros em função do número de átomos de carbono.

A identificação dos compostos é realizada a partir de um *software* que permite identificar e quantificar a % (m/m) de cada família de compostos por número de átomos de carbono, a partir de picos de referência (n-parafinas).

A partir do valor da % (m/m) de n-hexadecano na mistura líquida, calcula-se o caudal mássico correspondente.

$$Q_{saída n-C_{16}} = \% \left( \frac{m}{m} \right)_{n-C_{16}} \times \text{fator de resposta}^* \times Q_{líquido à saída} \quad (31)$$

\*fator de resposta dos HC na fase líquida=1

### 5.1.2 Estudo da Atividade Catalítica

**Nota:** Os resultados catalíticos da atividade, produtos isomerizados, *cracking* e desativação do catalisador 0,18Pt/(0,175HUSY+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) não estão presentes neste título. O estudo catalítico deste catalisador irá ser abordado como “*case study*” no ponto 5.2.4.

A atividade dos catalisadores testados foi avaliada através da determinação da constante cinética aparente (*k*) a diferentes temperaturas de reação. Considerou-se que a reação é de 1ª ordem.

$$k = \frac{\Delta\theta}{\Delta(\log(\frac{1}{1-X}))} \quad (32)$$

**Legenda:**

*k*-constante cinética aparente (mmol/ g h)

$\theta$ -tempo de residência (h)

X-Conversão de n-C<sub>16</sub>

Através da linearização da lei de Arrhenius, determinou-se o fator pré-exponencial *k*<sub>0</sub> (mmol/ g h) e a Energia de Ativação (*E*<sub>a</sub>) (J/mol) para os diferentes catalisadores testados.

$$k = k_0 \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \Leftrightarrow \ln k = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (33)$$

Na tabela seguinte encontra-se o cálculo do valor de *k* para as diferentes temperaturas (255, 265 e 275°C) e o valor de *k*<sub>0</sub> e *E*<sub>a</sub> em função dos catalisadores testados.

**Tabela 37** - Determinação dos parâmetros cinéticos próprios de cada catalisador.

Catalisador	Tr (°C)	k (mmol/ g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	k <sub>0</sub> (mmol/ g <sup>-1</sup> h <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (J/mol)
0,4 Pt/HBEA	265	62	0,98	-	-
1Pt/HBEA	255	31	0,99	3,15E+24	2,33E+05
	265	84	0,97		
0,7Pt/HUSY	255	10	0,91	3,67E+19	1,88E+05
	265	23	0,90		
	275	50	0,97		
0,1Pt/Mistura	255	8	0,99	2,19E+28	2,78E+05
	265	20	0,95		
	275	85	0,92		
0,7Pt/Mistura	255	17	0,80	4,81E+01	1,99E+05
	265	42	0,98		
	275	89	0,98		

Através da análise aos valores obtidos de *k*, verifica-se que a atividade dos catalisadores, ou seja, a velocidade das reações, é favorecida à medida que se opera a temperaturas mais elevadas. Destacar que o catalisador cuja influência da temperatura na atividade foi mais expressiva foi para o caso do

catalisador 1%Pt/HBEA em que apenas uma diminuição de 10°C na temperatura da reação, resultou num decréscimo de atividade elevado (84 para 31mmol/g h).

Também se verifica, que a temperatura constante, a atividade catalítica é superior para catalisadores cuja % de Pt introduzida é superior. Essa diferença foi mais notória quando se compara os catalisadores com zeólito HBEA.

No entanto, comparando os valores das constantes cinéticas entre os catalisadores com zeólito HBEA (0,4 e 1%Pt) e HUSY (0,7%Pt), verifica-se que ambos os catalisadores com HBEA, apresentam atividades superiores, independentemente da quantidade de metal presente no catalisador. De realçar portanto que parece existir uma dependência maior da atividade intrínseca dos catalisadores em função do tipo de zeólito presente do que em função da quantidade de Pt introduzida.

Se forem comparadas as atividades dos catalisadores de mistura com os individuais, para as mesmas condições de temperatura (255 e 265°C), para catalisadores com maior quantidade de Pt, as atividades dos primeiros situam-se num patamar intermédio relativamente às atividades dos individuais.

Contudo, o valor das atividades dos catalisadores de mistura encontra-se mais próximo dos valores de atividade registados para o catalisador com HUSY, sendo certo que essa maior convergência, se verifica em função da maior proporção do zeólito HUSY face ao HBEA (0,75:0,25), nos catalisadores em que se misturam os dois zeólitos. A 275°C não se consegue comparar a atividade, porque não existem pontos experimentais de catalisadores Pt/HBEA a essa temperatura.

Relativamente aos valores de energia de ativação ( $E_a$ ) para os diferentes catalisadores, concluiu-se que não varia de forma significativa, ou seja, a energia cinética mínima de ativação necessária para os catalisadores catalisarem as reações, não está dependente da variação das COP dentro da gama estabelecida de trabalho. Em oposição, os valores referentes à constante pré-exponencial ( $k_0$ ), variam bastante, estando portanto este parâmetro diretamente relacionado com as diferenças obtidas nas constantes cinéticas globais ( $k$ ) de cada um dos catalisadores. Sendo portanto de concluir, que a atividade intrínseca dos catalisadores, encontra-se apenas dependente da velocidade global com que estes catalisam todas as reações, sendo estas como já foi referido dependentes da quantidade de centros metálicos e do tipo de suporte ácido.

### 5.1.3 Rendimento em Isómeros

O rendimento em isómeros totais do n-hexadecano ( $\% \eta_{\text{iso-C}_{16}}$ ), foi determinado em função dos resultados da integração dos compostos presentes na fase líquida dos produtos da reação.

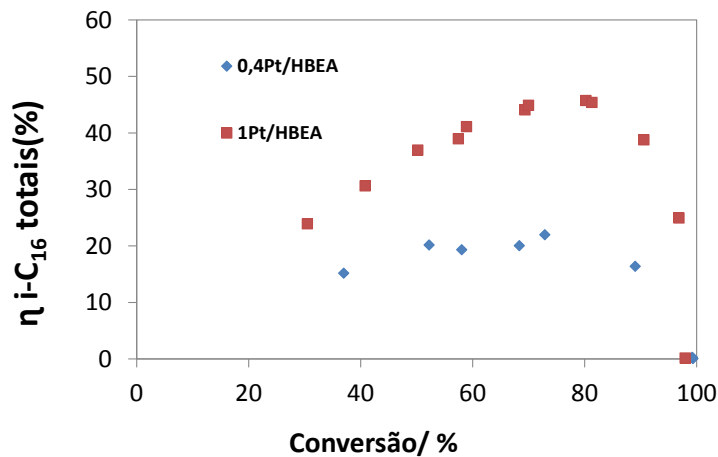
$$\% \eta_{\text{iso-C}_{16}} = \frac{\sum Q_{\text{iso-C}_{16}} \text{ saída}}{Q_{\text{total à saída}}} \quad (34)$$

Em seguida encontra-se o método de cálculo dos isómeros mono (iso-MB) e multiramificados (iso-MTB).

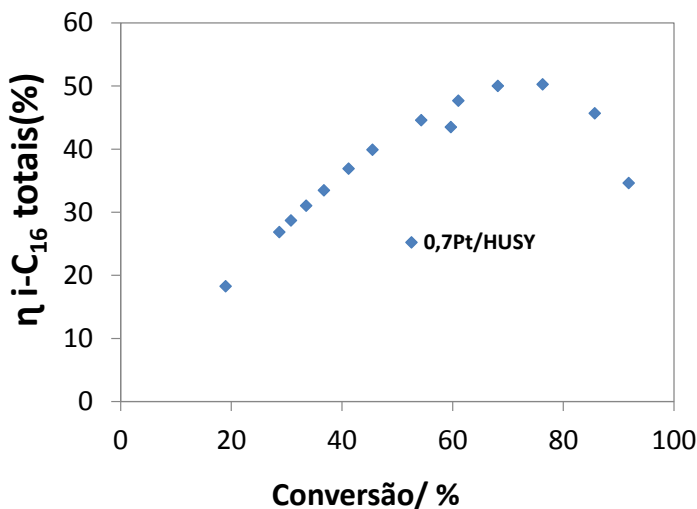
$$\eta_{\text{iso-MB}} = \frac{\sum Q_{\text{iso-MB}} \text{ saída}}{Q_{\text{total à saída}}} \quad (35)$$

$$\eta_{\text{iso-MTB}} = \frac{\sum Q_{\text{iso-MTB}} \text{ saída}}{Q_{\text{total à saída}}} \quad (36)$$

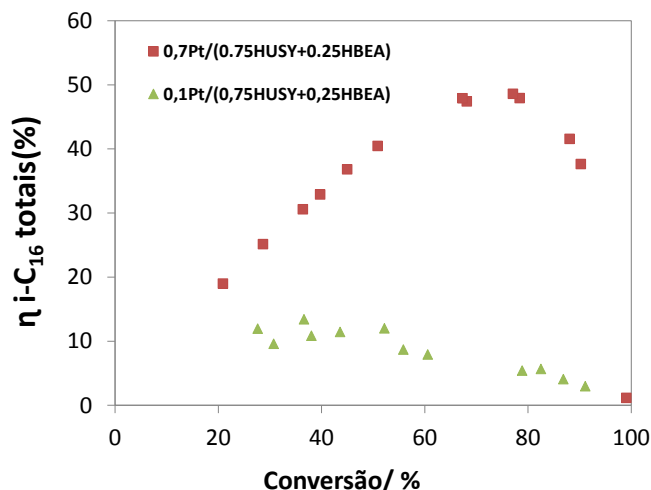
Os gráficos seguintes, evidenciam a tendência de evolução do rendimento em isómeros totais, mono (MB) e multi-ramificados (MTB) em função da conversão de n-hexadecano (n-C<sub>16</sub>). Os resultados estão organizados em função da composição do suporte ácido utilizado.



**Figura 53** - Evolução do rendimento em isómeros do n-C<sub>16</sub> obtidos pelos catalisadores Pt/HBEA em função da conversão em produtos.



**Figura 54** - Evolução do rendimento em isómeros do n-C<sub>16</sub> obtidos pelo catalisador Pt/HUSY em função da conversão em produtos.



**Figura 55** - Evolução do rendimento em isômeros do n-C<sub>16</sub> obtidos pelos catalisadores Pt/Mistura em função da conversão em produtos.

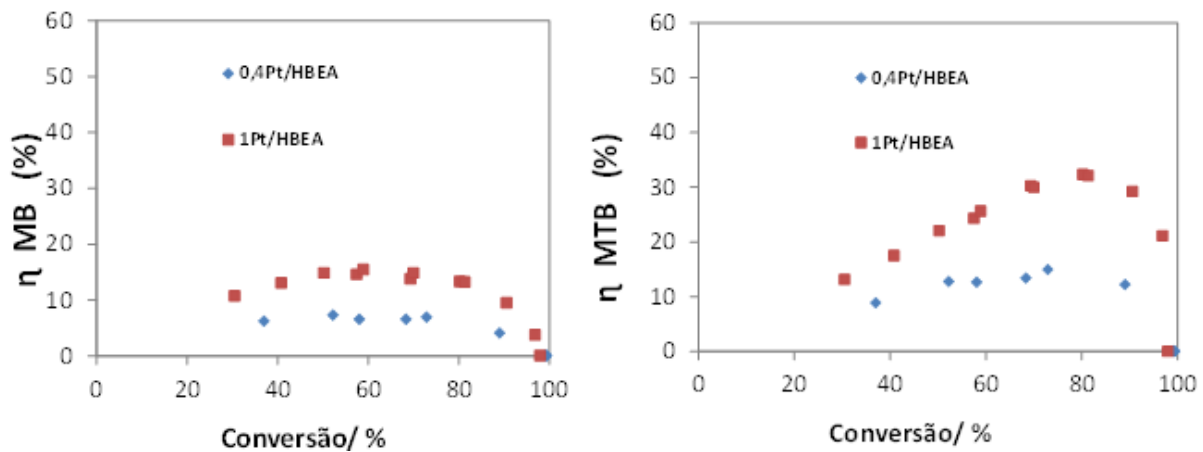
A partir da observação dos gráficos anteriores, que relacionam a evolução do rendimento em isômeros totais em função da conversão para os diferentes catalisadores, a tendência de evolução das curvas dos catalisadores com maior quantidade de Pt introduzida é muito idêntica (Figuras 53, 54 e 55), sendo estas superiores às curvas de rendimentos obtidas para catalisadores com menor quantidade de Pt dispersa no zeólito (Figuras 53 e 55).

Apresentam uma tendência em forma de parábola, com concavidade negativa e encontram-se mais deslocadas no sentido das maiores conversões (76-80%). O máximo das curvas corresponde à quantidade máxima de isômeros do C<sub>16</sub> que o catalisador conseguiu produzir, na gama de condições operatórias estudadas. Esse rendimento máximo corresponde a um determinado nível de conversão. Verifica-se que o catalisador que obteve maiores rendimentos foi o 0,7%Pt/HUSY, apresentando um rendimento de 50%. No entanto a diferença de rendimentos em comparação com os restantes catalisadores com razões  $n_{Pt}/n_A$  elevados, é mínima. De realçar que no catalisador com mistura de zeólitos (0,75HUSY0,25HBEA) a diferença de rendimentos é de apenas 2% e é conseguida operando com menos 10°C de temperatura.

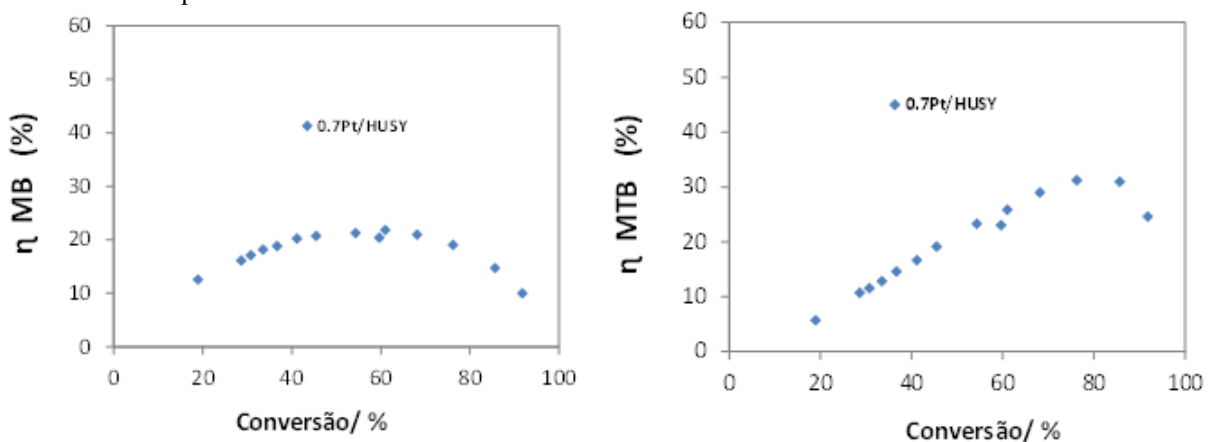
Nos catalisadores com menor % de Pt, a curva de tendência de rendimento em isômeros, ao contrário das restantes, não apresenta uma evolução tão bem definida, no sentido é que não lhes é identificado um máximo de isomerização bem determinado, tendo em conta que os pontos experimentais consecutivos apresentam desvios consideráveis. No entanto, ambos os catalisadores, apresentam um ponto com rendimento mais elevado, obtido para valores de conversão mais baixos comparativamente com os catalisadores com a mesma constituição ácida, mas razões  $n_{Pt}/n_A$  superiores (Figura 53 e 55).

Nos gráficos das Figuras 56, 57 e 58, estão presentes os resultados dos rendimentos em produtos mono e multiramificados do C<sub>16</sub> obtidos para os diferentes catalisadores. A evolução das curvas é semelhante aos gráficos anteriores, o que é expectável tendo em conta que o rendimento em MB e MTB resultam do somatório do rendimento em isómeros totais. No entanto, há a destacar que o ponto experimental que permitiu um maior rendimento em isómeros totais (máximo da curva) por catalisador, não corresponde ao máximo da curva para os produtos MB nem para a curva característica dos MTB. No caso das curvas de rendimento em produtos MB, o máximo das curvas está mais deslocado para o centro (conversões intermédias) e dos MTB deslocado para conversões mais elevadas.

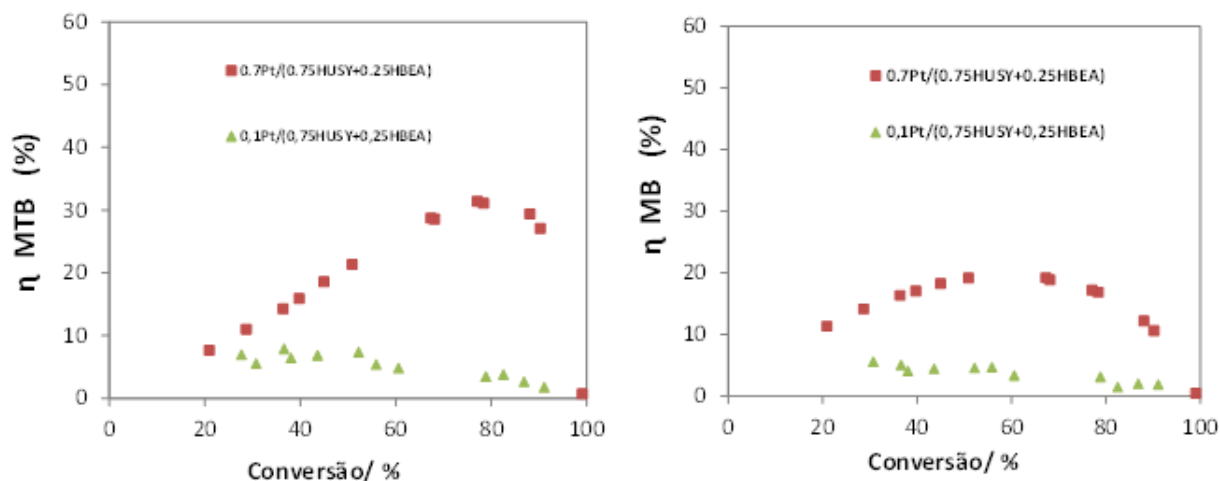
O catalisador que apresenta maior rendimento em produtos monoramificados é o catalisador com zeólito HUSY, sendo que no caso dos MTB, o maior rendimento foi obtido com os resultados do 1%Pt/HBEA. De salientar que as maiores diferenças de rendimento entre os catalisadores com maior  $n_{Pt}/n_A$ , foram mais significativas para os produtos MB (32%) face ao catalisador com menores rendimentos sendo que para os produtos MTB a diferença foi mínima (3%).



**Figura 56** - Evolução do rendimento em isómeros MB e MTB obtidos pelos catalisadores Pt/HBEA em função da conversão em produtos.



**Figura 57** - Evolução do rendimento em isómeros MB e MTB obtidos pelo catalisador Pt/HUSY em função da conversão em produtos.



**Figura 58** - Evolução do rendimento em isômeros MB e MTB obtidos pelos catalisadores Pt/Mistura em função da conversão em produtos.

#### 5.1.4 Rendimentos em produtos de *Cracking* (PC)

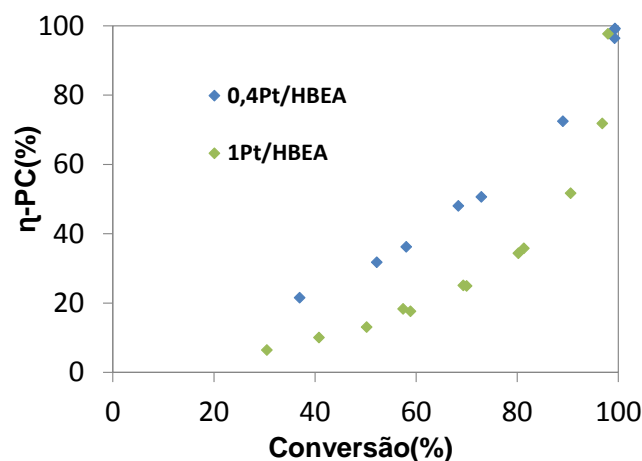
O rendimento em produtos obtidos por craqueamento das moléculas de reagente também foi um parâmetro comparativo entre catalisadores e que permite caracterizar o perfil catalítico das amostras. No método de cálculo do rendimento ( $\eta$ ) para os produtos de *cracking* (PC) foi usada a seguinte fórmula:

$$\eta_{PC}(\%) = \frac{\sum Q_{mássico_i} \times n^{\circ} \text{ carbonos}_i^*}{Q_{total \text{ saída}}} \quad (37)$$

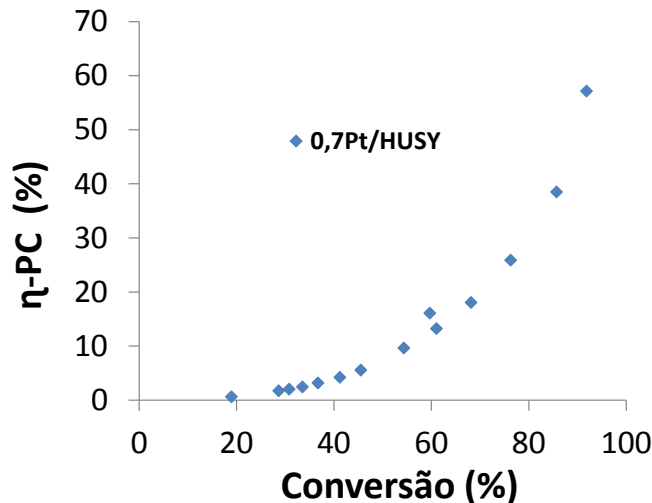
**Legenda:**

\* Produtos constituídos por 1-15 carbonos (C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub>)

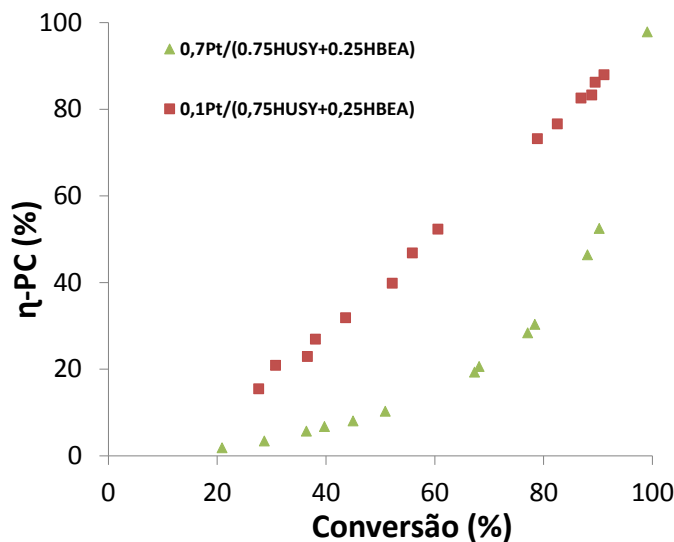
Os 3 gráficos seguintes (Figuras 59, 60 e 61), evidenciam a tendência de evolução do rendimento em PC em função da conversão de n-hexadecano (C<sub>16</sub>). Os resultados estão organizados em função da composição do suporte ácido utilizado.



**Figura 59** - Evolução do rendimento em PC obtido pelos catalisadores Pt/HBEA em função da conversão em produtos.



**Figura 60** - Evolução do rendimento em PC obtido pelo catalisador Pt/HUSY em função da conversão em produtos.



**Figura 61** - Evolução do rendimento em PC obtidos pelos catalisadores Pt/Mistura em função da conversão em produtos.

A partir da observação dos gráficos anteriores, que relacionam a evolução do rendimento em PC em função da conversão para os diferentes catalisadores, a tendência de evolução das curvas de todos os catalisadores, sugere que existe um aumento gradual do rendimento em PC em função da conversão. A tendência de evolução é semelhante, independentemente da razão  $n_{Pt}/n_A$  e do tipo de zeólitos, no entanto, para o mesmo intervalo de conversões [20-99%] os catalisadores com menor quantidade de Pt, revelam índices de PC superiores. Essa diferença vai-se tornando evidente à medida que se evolui no nível de conversão. No entanto para valores de conversão máximos, o rendimento em produtos é em todo semelhante, independentemente da quantidade de Pt presente.

Comparando o rendimento em produtos PC em função do tipo de zeólito, o catalisador com zeólito HUSY apresenta, para níveis de conversão idênticos, rendimentos menores em 42% face ao catalisador com maior quantidade de PC (1%Pt/HBEA). Analisando o comportamento do catalisador com mistura de zeólitos (Figura 61) este revela um rendimento máximo muito similar ao obtido só com HBEA, no entanto destaque-se que o rendimento diminuiu 51% quando a conversão variou apenas 11%. Nos ensaios subsequentes, o rendimento em PC segue uma tendência mais próxima da evolução verificada no catalisador com HUSY (Figura 60).

### 5.1.5 Desativação dos Catalisadores

O estudo da desativação dos catalisadores testados na reação de HDC, envolveu a comparação dos resultados experimentais do ensaio catalítico, com conversão de reagente máxima, normalmente obtida para o primeiro ensaio e o último ponto do teste catalítico, denominado por ponto de “retorno”. No ponto de retorno adota-se as mesmas condições operatórias e compara-se a diferença ao nível da % de conversão. A diferença de conversões permite averiguar a perda de atividade catalítica que o catalisador sofreu, em função da quantidade de testes que o catalisador foi sujeito.

**Nota:** Os ensaios catalíticos usados para comparar o grau de desativação dos catalisadores, estão presentes nas tabelas resumo em Anexo E.2.1. É usado para a determinação da % desativação o 1º e o último ensaio que consta em cada tabela

Avaliando os catalisadores Pt/HBEA, ambos evidenciaram um decréscimo de conversão inferior a 10%, não sendo visível um efeito na atividade pelo facto de terem diferentes razões  $n_{Pt}/n_A$ . Os rendimentos para os isómeros e PC não sofreram também alterações significativas, tendo-se registado em certos casos, situações em que estes parâmetros catalíticos subiram ligeiramente.

O catalisador Pt/HUSY evidenciou um decréscimo de conversão superior (13%), e essa diferença de conversão teve impacto nos parâmetros catalíticos. O rendimento em produtos MB aumentaram. No sentido inverso diminuíram os índices relacionados com os PC.

Por último, relativamente aos catalisadores Pt/misturas, ambos baixaram os seus níveis de conversão, cujo catalisador com menor % de Pt revelou menor perda de atividade (4<10%). Em ambos os catalisadores o rendimento em isómeros aumentaram e em sentido inverso, os PC diminuíram.

## 5.2 Discussão dos Resultados

### 5.2.1 Efeito da temperatura na performance catalítica

Como anteriormente abordado no capítulo 5.1, os parâmetros catalíticos dos catalisadores foram avaliados através de ensaios variando a velocidade espacial ( $WHSV/h^{-1}$ ) e a temperatura da reação ( $T/^\circ C$ ). A variação das COP de ensaio para ensaio, revelaram-se diferentes em função dos catalisadores

testados na unidade. Esta análise pode ser comprovada, analisando os primeiros 4 ensaios realizados aos catalisadores 1%Pt/HBEA (PM\_R020) e 0,7%Pt/HUSY (PM\_R018), catalisadores cuja razão  $n_P/n_A$  é comparável.

**Tabela 38** - Condições operatórias de ensaios catalíticos realizados ao catalisador 0,7%Pt/HUSY.

Nº ensaio	PM_R018A	PM_R018B	PM_R018C	PM_R018D
T/ °C	275	275	275	275
WHSV/ h <sup>-1</sup>	19	26	35	46
θ/ h	0,053	0,038	0,029	0,022
Conversão%	92	86	76	68

**Tabela 39** - Condições operatórias de ensaios catalíticos realizados ao catalisador 1%Pt/HBEA.

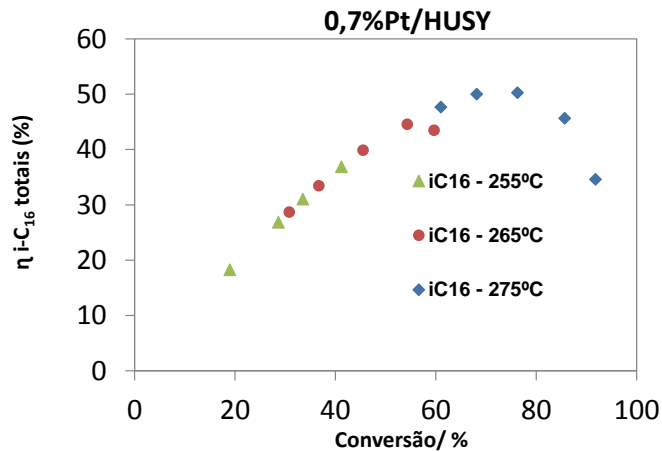
Nº ensaio	PM_R020A	PM_R020B	PM_R020C	PM_R020D
T/ °C	275	265	265	265
WHSV/ h <sup>-1</sup>	35	26	35	46
θ/ h	0,029	0,038	0,029	0,022
Conversão/ %	98	97	91	80

Comparando as tabelas anteriores verifica-se que o catalisador com zeólito HUSY evidenciou menos atividade e conseqüentemente maior facilidade em estabilizar as COP entre ensaios, comparativamente com o Pt/HBEA. O catalisador com HBEA atingiu um nível de conversão maior (98>92 %) no 1º ensaio, com COP que promovem menos o tempo de contato entre o reagente e o catalisador (WHSV=35 h<sup>-1</sup>). Nos ensaios seguintes, no caso do Pt/HUSY apenas foi necessário variar o WHSV numa sequência constante (T=275°C), procurando-se cumprir o intervalo de conversão pretendido entre cada ensaio (aproximadamente 10%). No caso do Pt/HBEA, para baixar a conversão de forma significativa, foi necessário baixar a temperatura dos ensaios subsequentes. Através da comparação destes dois exemplos, depreende-se que a temperatura em detrimento da velocidade espacial, é a COP que mais influencia a atividade de um dado catalisador.

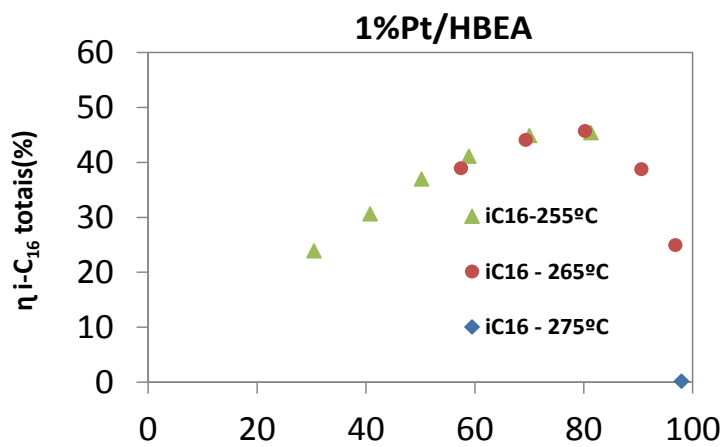
Conclui-se que o catalisador com HBEA na sua composição, é o catalisador mais ativo, porque necessita de temperaturas menores e tempo de residência de reagente menores, para atingir a mesma conversão do catalisador com HUSY, para a mesma razão  $n_P/n_A$ . Ou seja, em função dos diferentes níveis de atividade dos catalisadores, é necessário para se atingir níveis semelhantes de conversão entre catalisadores operar sobretudo a temperaturas diferentes.

Para além da atividade, pretendeu avaliar-se se a temperatura tem influência na distribuição dos produtos da reação. A análise é feita em função das características dos produtos resultantes, nomeadamente do rendimento em isómeros e produtos de *cracking* (PC).

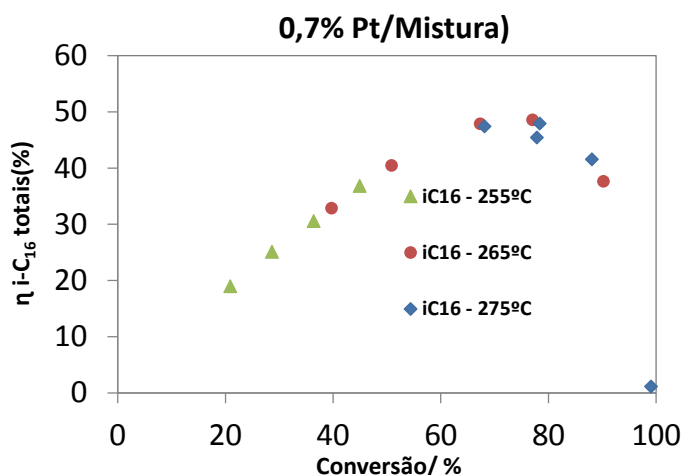
A evolução da quantidade de isômeros em função da conversão, para as diferentes temperaturas de reação, dos catalisadores 1%Pt/HBEA, 0,7%Pt/HUSY e 0,7%Pt/Mistura encontram-se nos gráficos das figuras seguintes (Figuras 62, 63 e 64). Verifica-se que existe uma tendência única das curvas, independentemente da temperatura do ensaio, para ambos os catalisadores. Esse dado esclarece que a capacidade de isomerização, está apenas dependente da atividade intrínseca do catalisador, nomeadamente dos centros ativos.



**Figura 62** - Evolução do rendimento em isômeros do n-C<sub>16</sub> obtidos pelo catalisador Pt/HUSY em função da conversão em produtos por temperatura de reação.

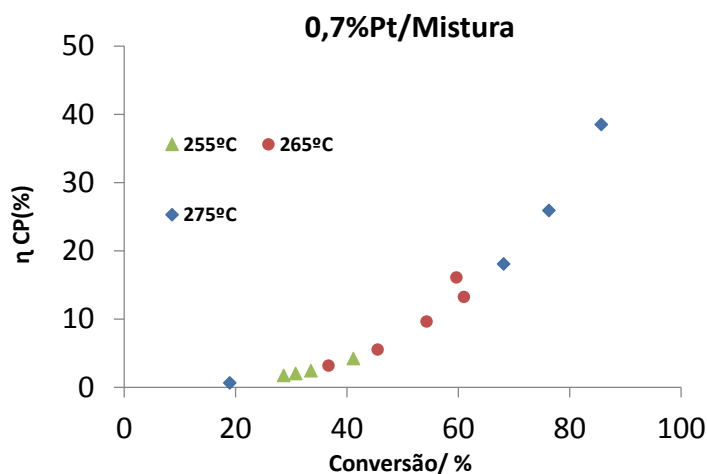


**Figura 63** - Evolução do rendimento em isômeros do n-C<sub>16</sub> obtidos pelo catalisador 1%Pt/HBEA em função da conversão em produtos por temperatura de reação.



**Figura 64** - Evolução do rendimento em isômeros do n-C<sub>16</sub> obtidos pelo catalisador 0,7%Pt/Mistura em função da conversão em produtos por temperatura de reação.

O mesmo raciocínio se aplica quando se avalia o perfil de evolução das séries referentes aos produtos de *cracking* em função da conversão, para as diferentes temperaturas de reação, exemplificado pelo gráfico da Figura 64 referente ao catalisador 0,7%Pt/Mistura. No Anexo E.2 encontram-se os gráficos referentes aos catalisadores 1%Pt/HBEA e 0,7%Pt/HUSY. Através da observação desses gráficos, evidencia-se uma tendência única de evolução dos produtos de *cracking* em função da conversão.

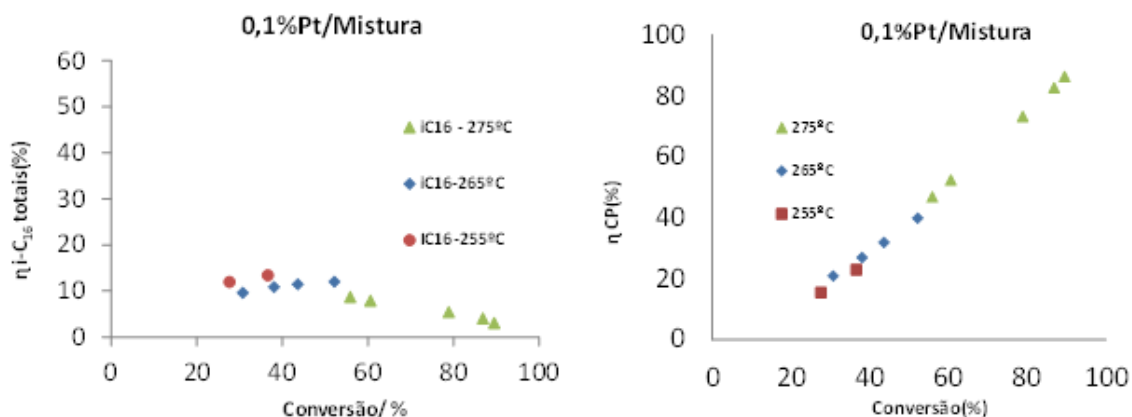


**Figura 65** - Evolução do rendimento em PC obtidos pelo catalisador 0,7%Pt/Mistura em função da conversão em produtos por temperatura de reação.

O perfil único da evolução em produtos de *cracking*, aponta para que a capacidade de craqueamento dos carbocatiões nos centros ácidos, não é influenciado pelo aumento da temperatura.

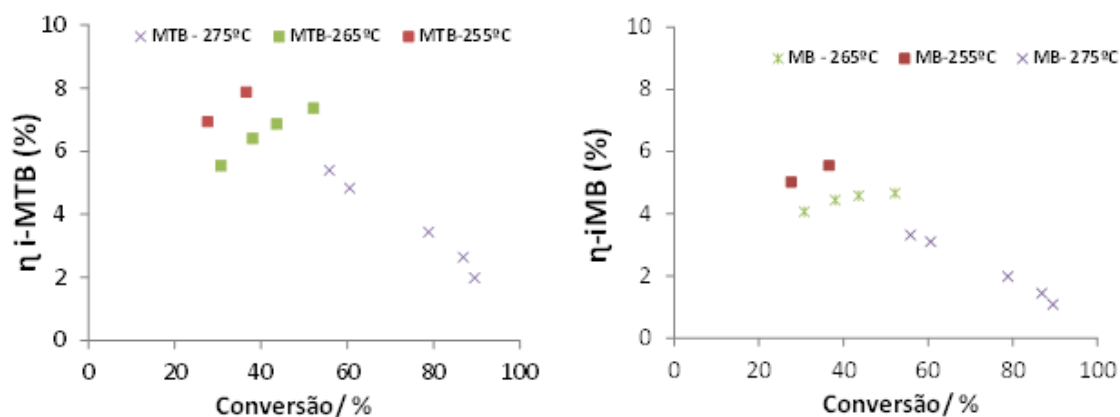
Contudo, o raciocínio sobre a atividade catalítica estar muito dependente das propriedades intrínsecas aos catalisadores, suportado nos dados anteriores, não se comprova quando se avalia a curva do rendimento em isômeros totais (Figura 66) referente ao teste catalítico com o catalisador 0,1%Pt/Mistura. A análise do gráfico, evidencia 3 tendências distintas de evolução do rendimento em

isômeros em função da temperatura. A curva de rendimento em isômeros que mais se sobrepõe é dos ensaios catalíticos realizados a temperaturas mais baixas (255°C).



**Figura 66** - Evolução do rendimento em isômeros (esq) e PC (dir) obtidos pelo catalisador 0,1%Pt/Mistura em função da conversão em produtos por temperatura de reação.

Centrando a análise, no rendimento em isômeros mono e multi-ramificados (Figura 67), verifica-se que ambas as situações, os produtos MB e MTB sofrem flutuações com a mudança de temperatura para os mesmos intervalos de conversão. Ou seja, pode excluir-se a hipótese de a temperatura poder favorecer a seletividade para produtos mono ou multi-ramificados.



**Figura 67** - Evolução do rendimento em isômeros MTB (esq) e MB (dir) obtidos pelo catalisador 0,1%Pt/Mistura em função da conversão em produtos por temperatura de reação.

Esse fenómeno de favorecimento da isomerização a temperaturas mais baixas, pode estar associado ao facto do catalisador, em comparação com os catalisadores anteriormente referenciados, ter uma razão  $n_P/n_A$  mais baixa. Segundo o mecanismo bifuncional, para catalisadores com razões  $n_P/n_A$  baixas, o passo limitante do mecanismo ocorre nos centros metálicos, logo na etapa inicial do percurso reacional. Devido à energia de ativação aparente das reações que ocorrem nos centros ácidos ser mais elevada que as reações que ocorrem nos centros metálicos, a temperaturas mais baixas, para as mesmas COP, as reações nos centros ativos ácidos é que passam a limitar a velocidade da reação, aproximando o catalisador de um comportamento “ideal” [62].

No entanto, a observação de que a variação da temperatura afeta a atividade catalítica deste catalisador, comprovada pelo perfil da curva de isomerização, não se verifica quando se analisa a curva do rendimento em produtos de *cracking* (Figura 66), apresentando um comportamento comum aos catalisadores com elevado  $n_{Pt}/n_A$ . No sentido de explorar a influência da temperatura na atividade catalítica de catalisadores com razão  $n_{Pt}/n_A$  baixa, ao nível do perfil de produtos isomerizados, testes catalíticos 0,1%Pt com zeólitos individuais (HUSY e HBEA) podem ajudar a clarificar os resultados obtidos.

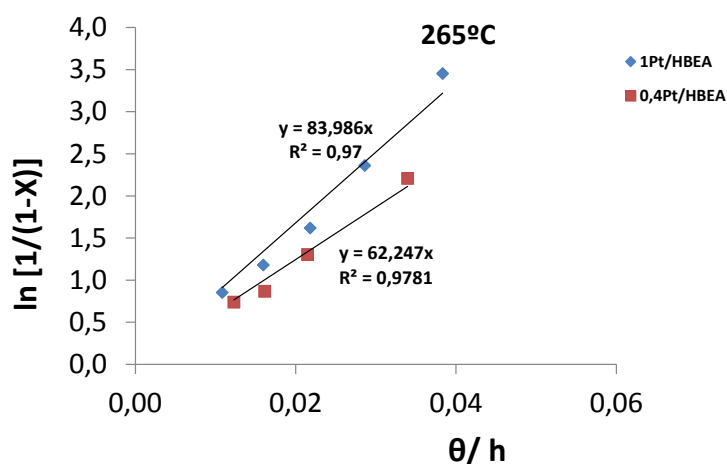
### 5.2.2 Influência do balanço $n_{Pt}/n_A$

A partir dos resultados catalíticos referentes aos catalisadores Pt/HBEA, é possível enquadrar os resultados sob o ponto de vista da influência do equilíbrio  $n_{Pt}/n_A$ . Na tabela seguinte está presente a razão centros metálicos de Pt ( $n_{Pt}$ )/ centros ácidos de Brönsted ( $n_{BAS}$ ) em função da % de Pt introduzida no zeólito HBEA.

**Tabela 40** - Razão  $n_{Pt}/n_A$  evidenciada pelos catalisadores Pt/HBEA.

Pt/ HBEA (wt.%)	$n_{Pt}/n_{BAS}$
0,4	0,040
1,0	0,131

Reportando às Figura 68, que representam a determinação das constantes cinéticas (k), conclui-se pelos valores de k, que a atividade do catalisador 1%Pt/HBEA apresenta alguma superioridade (84 mmol/g h > 62 mmol/g h).



**Figura 68** - Determinação das constante cinéticas (k) através dos ensaios catalíticos realizados a 265°C pelos catalisadores 1% e 0,4%Pt/HBEA.

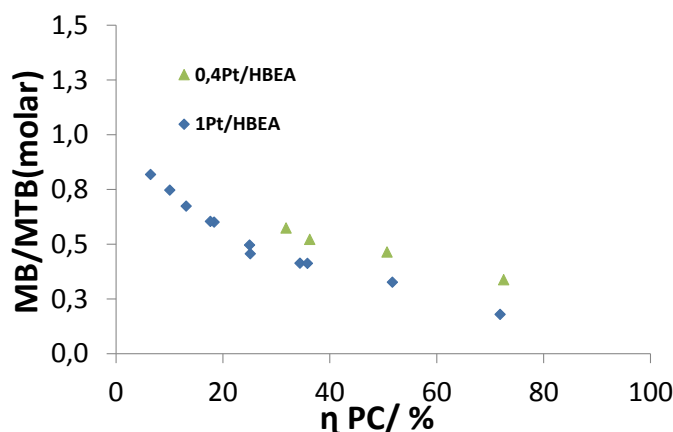
Tendo em consideração que ambos os catalisadores têm a mesma fase ácida (HBEA), a diferença na atividade estará relacionada com o balanço entre o número de centros metálicos acessíveis ( $n_{Pt}$ ) e os centros ácidos de Brönsted ( $n_A$ ) nos catalisadores. O facto do catalisador 1%Pt/HBEA ser mais ativo, é devido a ter uma capacidade hidrogenante mais elevada, derivado a apresentar um rácio  $n_{Pt}/n_A$  muito

superior ( $0,131 > 0,04$ ). Esse balanço, tendo em conta que se está perante o mesmo zeólito e o mesmo método de preparação, depende em particular do tempo de residência de adsorção dos carbocatiões intermediários nos centros ácidos, estando esse tempo diretamente relacionado com a proporção e consequentemente com a proximidade entre os dois tipos de centros ativos na superfície do catalisador. Quanto maior for o balanço  $n_{Pt}/n_A$  (1% Pt), o passo que limita o mecanismo reacional, são as reações que ocorrem nos centros ácidos, contribuindo para que a atividade do catalisador aumente. Ao invés, para catalisadores com menos  $n_{Pt}$  (0,4%Pt), o passo limitante da reação, ocorre logo na 1ª etapa do mecanismo bifuncional. Isso acontece devido ao número de centros metálicos de Pt serem insuficientes para desidrogenar as moléculas de reagente em olefinas, de forma a estarem disponíveis a todos os centros ácidos presentes na estrutura do catalisador. Essa quantidade insuficiente de centros metálicos face aos centros ácidos, proporciona que o tempo de residência dos carbocatiões nos centros ácidos seja elevado, levando a reações em cadeia.

A análise feita anteriormente, permite constatar que o catalisador 1%Pt/HBEA é um catalisador mais equilibrado face aquele com menor quantidade de Pt (0,4%Pt/HBEA). O facto de catalisadores com maior rácio  $n_{Pt}/n_A$ , proporcionarem uma difusão das moléculas de reagente intermediárias mais rápida, que conduz a menos reações em cadeia nos centros ácidos, permite que a distribuição dos produtos da reação seja mais concordante com o mecanismo. Um catalisador de HDC cuja distribuição de produtos vá de encontro à sequência do mecanismo bifuncional, considera-se que é um catalisador com um comportamento “ideal”.

Em resumo, o aumento da atividade do catalisador através do aumento do balanço entre centros ativos, afeta a distribuição de produtos obtidas da reação, conduzindo a que essa distribuição se aproxime do perfil apresentado por catalisadores com comportamento “ideal”. Esta última afirmação é sustentada através da análise comparativa dos produtos obtidos nos ensaios catalíticos efetuados aos catalisadores 0,4%Pt/HBEA e 1%Pt/HBEA.

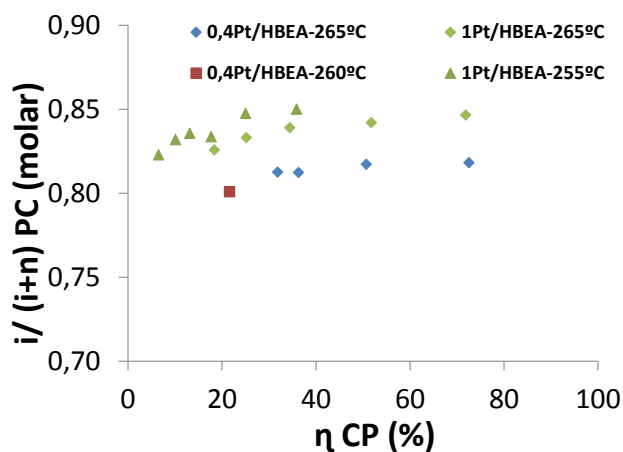
Se avaliarmos o rácio de isómeros MB/MTB em função do rendimento em PC (Figura 69), verificamos que têm a mesma tendência de evolução. Isso demonstra que o rendimento em PC é um parâmetro adequado para se avaliar a evolução do mecanismo da reação de HDC. À medida que se aumenta o rendimento em PC, favorecido para catalisadores com menor balanço  $n_{Pt}/n_A$ , existem mais isómeros intermediários a serem craqueados nos centros ácidos. Com base na interpretação do mecanismo bifuncional das reações de HDC, o aumento da severidade ( $> \eta_{PC}$ ) faz com que o rácio MB/ MTB diminua progressivamente, ou seja, a ocorrência de reações de craqueamento dos isómeros monoramificados nos centros ácidos aumenta, ao invés de serem hidrogenados nos centros metálicos.



**Figura 69** - Evolução da razão MB/MTB em função da evolução dos PC obtida para catalisadores 0,4 e 1%Pt/HBEA.

Verifica-se portanto que o maior balanço  $n_{PI}/n_A$  (1%Pt/HBEA), para as mesmas condições operatórias, o rendimento em PC é menor, sendo esse rendimento o resultado de reações de *cracking* apenas maioritariamente a produtos intermediários com elevado índice de isomerização, tendo em conta que o aumento do grau de ramificação da molécula, favorece a quebra das ligações C-C dos compostos nos centros ácidos.

A diferença que existe em termos de percurso mecanístico é ainda reforçada, se atendermos ao estudo do rácio de produtos de *cracking* isomerizados totais e produtos de *cracking* totais ( $i/(i+n)$ ) em função da evolução do rendimento em produtos de *cracking* ( $\eta$ -PC) para ambos os testes catalíticos (Figura 70).

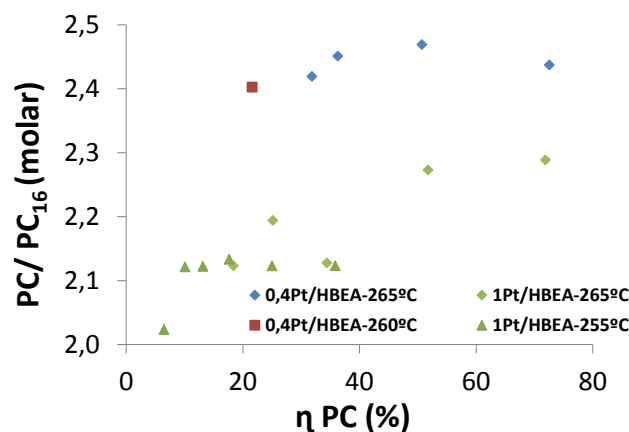


**Figura 70** - Evolução da razão entre produtos de *cracking* isomerizados totais e produtos de *cracking* totais em função da evolução dos PC obtida para catalisadores 0,4 e 1%Pt/HBEA.

A análise do gráfico da Figura 70 permite visualizar que as curvas referentes ao catalisador 1%Pt/HBEA se sobrepõem às que correspondem ao catalisador 0,4%Pt/HBEA. Essa sobreposição atribuiu-se ao facto de que, para o mesmo rendimento em PC, os produtos obtidos pelo catalisador com uma razão  $n_{PI}/n_A$  superior, as reações de *cracking* que ocorrem nos centros ácidos, têm uma maior probabilidade de ocorrer a partir de moléculas entretanto já isomerizadas. Este dado indica o que o percurso reacional dos

reagentes apresenta uma sequência mais direta, utilizando o catalisador 1%Pt/HBEA. Este tipo de percurso mecanístico (Consultar Tabela 8) é atribuído a um catalisador com comportamento “ideal”.

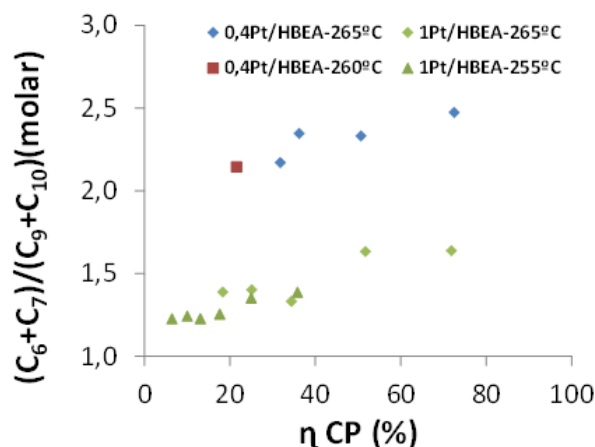
Além do perfil de produtos de isomerização permitir diferenciar o padrão catalítico dos catalisadores em função do rácio  $n_{Pt}/n_A$ , também no que respeita aos produtos de *cracking*, existem diferenças entre os catalisadores. O gráfico da figura seguinte, permite comparar a razão molar entre produtos de *cracking* totais e os produtos de *cracking* obtidos a partir diretamente da molécula de reagente (*cracking* primário) em função da evolução do  $\eta$ -PC.



**Figura 71** - Evolução da razão molar entre produtos de *cracking* totais e os produtos de *cracking* do n-C<sub>16</sub> em função da evolução dos PC obtida para catalisadores 0,4 e 1%Pt/HBEA.

Analisando a evolução das séries presente na Figura 71, verifica-se que a curva experimental do catalisador 0,4%Pt/HBEA se sobrepõe à curva que descreve a tendência para o 1%Pt/HBEA. Essa sobreposição sugere-nos que existem mais produtos de *cracking* secundário a serem produzidos. No caso oposto, a razão molar entre os produtos de *cracking* e o *cracking* primário ou direto de moléculas de n-hexadecano, os valores oscilam entre [1,8-2,3], o que é um dado indicativo que existe maior propensão para que as moléculas de reagente sejam craqueadas apenas uma vez e os produtos de *cracking* sejam desorvidos do catalisador antes de ocorrer nova cisão heterolítica no esqueleto carbonado.

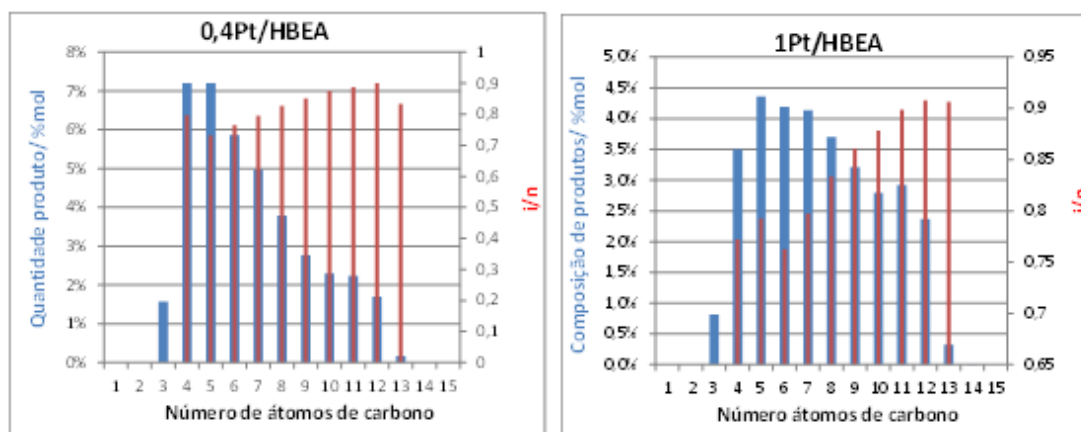
O *cracking* secundário conduz a que o perfil de produtos privilegie o rendimento em produtos mais leves. O gráfico da figura seguinte, relaciona a razão molar entre produtos com composição carbonada entre o C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>, e produtos mais pesados C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> em função do  $\eta$ -PC. Verifica-se uma sobreposição da curva do catalisador 0,4%Pt/HBEA, consequência da maior proporção de produtos leves, resultantes de reações de *cracking* sucessivas, em comparação com o catalisador 1%Pt/HBEA, onde a formação de compostos C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub> contrapondo com o rendimento em produtos C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub>, não é tão contrastante.



**Figura 72** - Razão molar entre produtos com composição carbonada entre o C<sub>6</sub>-C<sub>7</sub>, e produtos mais pesados C<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> em função do η-CP.

De destacar à medida que se evoluiu no η-PC, em ambos os catalisadores existe uma tendência para que a formação de produtos mais leves (*cracking* secundário) face a produtos mais pesados, aumente.

A maior relevância de % em produtos resultantes do *cracking* secundário no catalisador 0,4%Pt/HBEA, pode ser mais facilmente interpretado através da comparação das curvas de distribuição do rendimento molar em produtos a partir da molécula de reagente (n-C<sub>16</sub>) em função do número de átomos de carbono (Figura 73). Verifica-se que a reação de *hydrocracking* de n-C<sub>16</sub> com o catalisador 1%Pt/HBEA, resulta numa distribuição cujos rendimentos em produtos se situam entre o C<sub>5</sub> e o C<sub>8</sub> para 18% de conversão em PC, traduzindo-se num perfil de curva mais simétrico do que a obtida para o catalisador 0,4%Pt/HBEA, para 22% de PC, cuja distribuição de produtos, se situa maioritariamente entre C<sub>4</sub> e o C<sub>5</sub>.



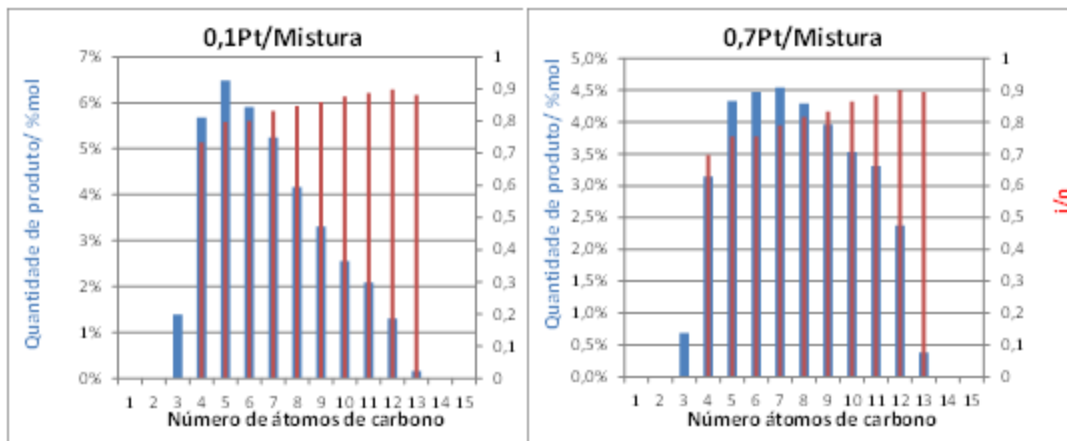
**Figura 73** - Histogramas representativos da % mol de produtos e razão (i/n) em função por número de carbono para o catalisadores 0,4 e 1% Pt/HBEA.

Tendo presente que a curva de distribuição típica de produtos obtidos através de catalisadores de *hydrocracking* “ideais” é simétrica <sup>[29]</sup>, cujo centro corresponde à molécula com metade do número de

átomos de carbono do reagente, a análise aos histogramas dos catalisadores em estudo (Figura 73), permite concluir que o catalisador que apresenta uma curva de distribuição de produtos que mais se assemelha ao perfil de performance ideal é o catalisador 1%Pt/HBEA.

Como trabalho futuro, poderá ser conveniente testar-se um catalisador, com maior % de Pt (ex:1,5%Pt/HBEA) de modo a avaliar, se o catalisador 1%Pt/HBEA, está devidamente equilibrado, de tal forma que um aumento da razão  $n_{Pt}/n_A$ , não proporcione uma alteração na distribuição dos produtos que conduza a um perfil mais próximo de um catalisador “ideal”.

Se a esta análise for acrescentado o perfil das curvas de distribuição de produtos, para os catalisadores com mistura de zeólitos 0,1%Pt/ (0,75HUSY0,25HBEA) e 0,7%Pt/ (0,75HUSY0,25HBEA) com 21% em  $\eta$ -PC, é possível através dos seus histogramas (Figura 74), visualizar-se uma diferença mais clara do que se considera ser um perfil correspondente a um catalisador não-ideal e ideal.



**Figura 74** - Histogramas representativos da % mol de produtos e razão ( $i/n$ ) em função por número de carbono para o catalisadores 0,1 e 0,7% Pt/Mistura.

A curva de distribuição de produtos do catalisador 0,1%Pt/Mistura apresenta-se bastante assimétrica, cujo máximo está deslocada para um intervalo de produtos entre o  $C_4$ - $C_6$ . Este perfil é mais demonstrativo da elevada proporção de produtos resultantes de *cracking* secundário em relação a produtos resultantes apenas de *cracking* primário. Em oposição, a curva do catalisador 0,7%Pt/Mistura, apresenta um perfil mais característica de um catalisador “ideal”, com a curva em forma de “sino”. Importa destacar que o catalisador 0,7%Pt/Mistura apresenta uma distribuição de produtos mais semelhante a um catalisador ideal, com uma razão  $n_{Pt}/n_A$  mais baixa que a do 1%Pt/HBEA ( $0,089 < 0,131$ ). Depreende-se deste facto, que não é apenas o equilíbrio entre centros metálicos/centos ácidos que têm influência nas características dos produtos de HDC, mas também as características do zeólito presente na estrutura do catalisador.

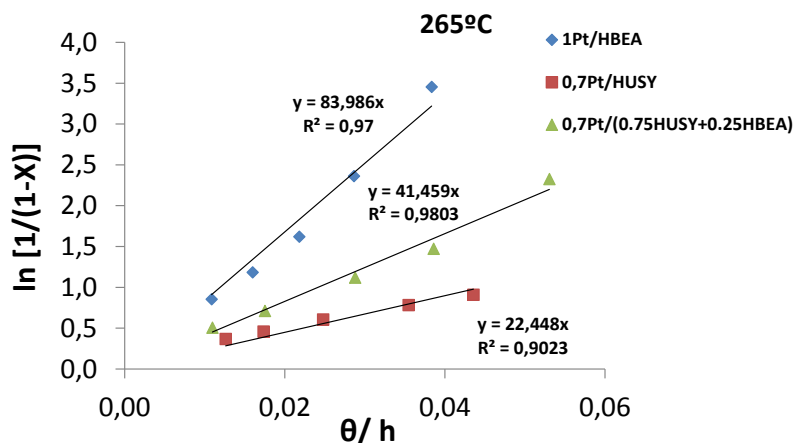
### 5.2.3 Comparação de catalisadores para $n_{Pt}/n_A$ elevada

No ponto anterior, foi concluído que o perfil dos produtos que resultam da reação de HDC não estão apenas dependentes da razão  $n_{Pt}/n_A$  no catalisador, tendo o tipo de zeólitos introduzido um contributo importante. Em função disso, pretendeu-se colocar em comparação 3 catalisadores com fases ácidas distintas, com razão  $n_{Pt}/n_A$  comparáveis entre si. Os catalisadores estão presentes na tabela seguinte.

**Tabela 41** - Razão  $n_{Pt}/n_A$  evidenciada pelos catalisadores 1%Pt/HBEA, 0,7%Pt/HUSY e 0,7%Pt/Mistura.

Catalisador	$n_{Pt}/n_{BAS}$
0,7Pt/HUSY	0,103
1Pt/HBEA	0,131
0,7Pt/(0,75HUSY+0,25HBEA)	0,089

Entrando em consideração com a atividade dos catalisadores (Figura 75), a 265°C, verifica-se que a atividade do catalisador com zeólito HBEA é 2x superior ao catalisador com mistura (0,75HUSY0,35HBEA) e 4x superior face ao catalisador com zeólito HUSY.



**Figura 75** - Determinação das constantes cinéticas (k) através dos ensaios catalíticos realizados a 265°C pelos catalisadores 1% Pt/HBEA, 0,7%Pt/HUSY e 0,7%Pt/Mistura.

A atividade do catalisador com HBEA ser 4x superior face ao HUSY não se restringe ao facto do catalisador 1%Pt/HBEA apresentar uma razão  $n_{Pt}/n_A$  ligeiramente superior (21%) face ao Pt/HUSY. Isto porque se for avaliada a diferença de atividades entre o catalisador 0,4%Pt/HBEA e 1%Pt/HBEA (Consultar Tabela 37), cuja variação da razão metal/ácido foi na ordem dos 70%, apenas houve um aumento da velocidade das reações em 25%. Consta-se portanto, que os catalisadores com zeólito Pt/HBEA são intrinsecamente mais ativos comparando com o catalisador Pt/HUSY.

Verifica-se ainda que a atividade do catalisador com mistura dos dois zeólitos, não parece ser influenciado por nenhum outro fator que não seja a contribuição de cada zeólito, em função da massa presente de cada um.

Na literatura consultada, os catalisadores com zeólito HBEA evidenciaram ser mais ativos comparativamente com Pt/HUSY. A justificação para a maior atividade do HBEA em detrimento do HUSY, relacionou-se com a maior concentração de centros ácidos entre os dois catalisadores. No entanto estes zeólitos em concreto apresentam quer em termos de concentração de centros ácidos totais, quer em termos da proporção entre centros fortes e centros totais (Consultar Tabelas 19 e 20), perfis muito semelhantes.

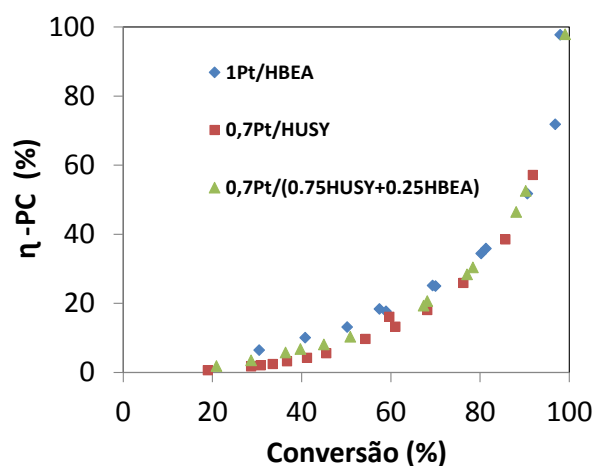
Um fator que pode estar associado ao facto dos catalisadores Pt/HBEA serem mais ativos em comparação com Pt/HUSY, estará relacionado com a distribuição dos átomos de Pt no momento da sua impregnação nos suportes ácidos. Foi demonstrado através dos resultados publicados por Mendes *et al.*, que os átomos de Pt aquando da sua dispersão no zeólito, ficaram mais próximos aos centros de Brønsted da superfície do zeólito HBEA <sup>[52]</sup>. A maior atividade dos catalisadores com HBEA no estudo da reação da hidrogenação do tolueno, foi portanto, explorada com base na teoria de que a maior proximidade entre centros metálicos e centros ácidos, favorecia a velocidade da reação de hidrogenação das moléculas de tolueno, através do menor percurso difusional dos  $H_{sp}$  até aos centros ácidos.

Tendo em consideração que os catalisadores utilizados neste trabalho resultam do mesmo processo de preparação, a maior atividade dos catalisadores com zeólito HBEA pode estar realmente associada, a maior proximidade entre os centros metálicos e centros ácidos, que permite que a velocidade das reações de hidrogenação (centros metálicos) e de isomerização e *cracking* (centros ácidos) estejam menos condicionadas pela variação da razão  $n_{Pt}/n_A$  no catalisador. A evolução da atividade com o aumento do  $n_{Pt}/n_A$  dos catalisadores Pt/Mistura, ajuda a reforçar esta hipótese, tendo em conta que uma variação de 59% na razão  $n_{Pt}/n_A$ , fez com que os valores das constantes cinéticas a 255 e 265°C, aumentassem cerca de 50% (Consultar Tabela 39). Estes resultados, dado que a maior proporção de zeólito na mistura é HUSY, reforçam que a atividade do zeólito HUSY é mais dependente da razão  $n_{Pt}/n_A$ , por não ter uma atividade intrínseca tão elevada quanto o HBEA.

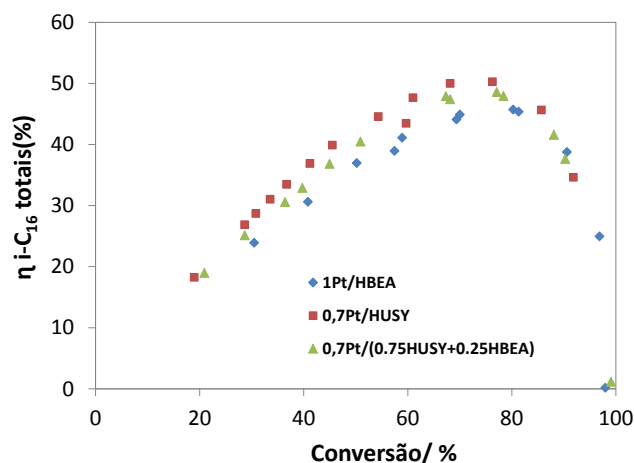
No entanto, verifica-se que em comum com os estudos consultados (Tabela 42), a menor atividade do zeólito HUSY face ao HBEA, favorece o rendimento em isómeros, tendo em conta que as reações de *cracking* nos centros ácidos não são tão favorecidas. A evolução do rendimento em PC pode ser visualizada na Figura 76.

**Tabela 42** - Distribuição de produtos isomerizados e de *cracking* obtidos para catalisadores 0,5% Pt/USY e BEA a partir de diferentes moléculas de reagente padrão.

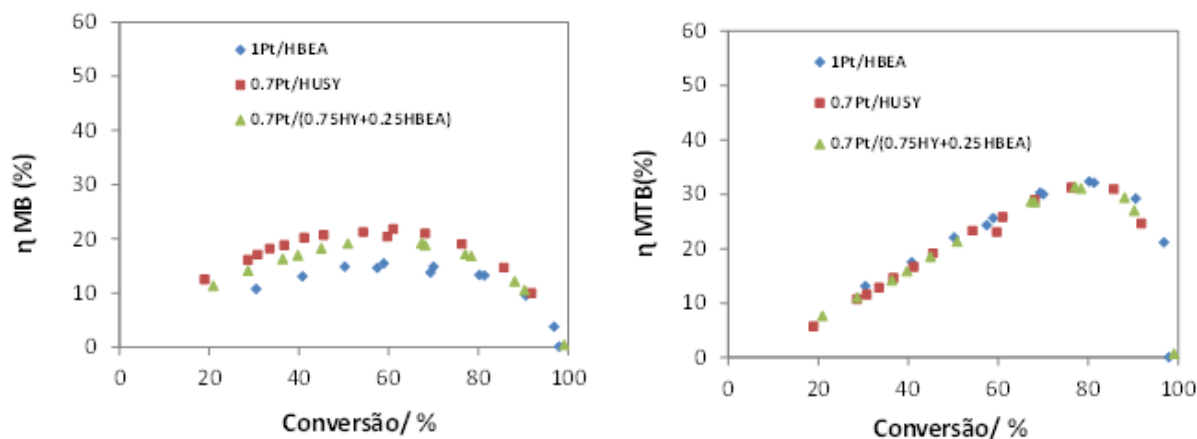
Reagente	% Metal	Zeólito USY			Zeólito BEA		
		Rácio Si/Al	Conversão/%	isómeros/%	Rácio Si/Al	Conversão/%	isómeros/%
n-C <sub>8</sub> [40]	0,5% Pt	2,6	52	39	15	52	9
		28	56	46	132	48	28
n-C <sub>16</sub> [21]	0,5% Pt	2,5	39	76	50	43	51

**Figura 76** - Evolução do rendimento em PC obtidos pelos catalisadores 0,7%Pt/Mistura, 1%Pt/HBEA e 0,7%Pt/HUSY em função da conversão.

Comparando a evolução do rendimento em isómeros do n-C<sub>16</sub> (Figura 78) com os dados fornecidos pela literatura (Tabela 42), verifica-se que a diferença de rendimentos é menor (8%). De destacar no entanto que as comparações em termos de diferença absoluta de rendimentos em isómeros, só será mais coerente cientificamente, se forem comparados catalisadores com razões  $n_{Pt}/n_A$  ainda mais próximas. Ou seja, esta comparação só seria de facto conclusiva se houvesse a certeza de que o catalisador 0,7%Pt/HUSY estivesse equilibrado.

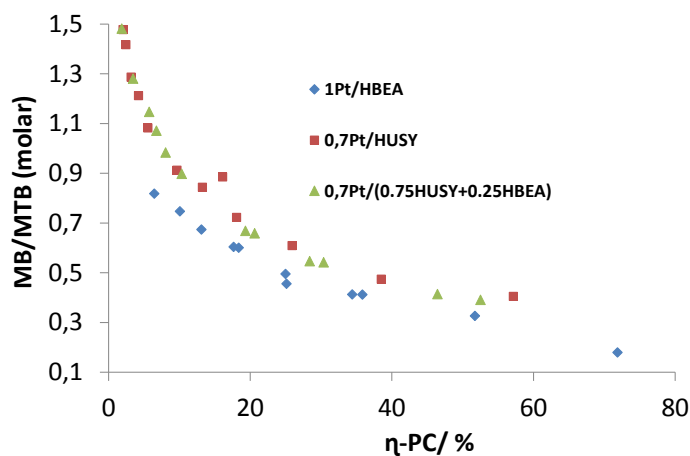
**Figura 77** - Evolução do rendimento em isómeros do n-C<sub>16</sub> obtidos pelo catalisador 0,7%Pt/HUSY, 1%Pt/HBEA e 0,7%Pt/Mistura em função da conversão em produtos.

A ligeira diferença nos rendimentos deve-se ao rendimento em isómeros monoramificados (MB) ser 32% superior face ao HBEA (Figura 78). Depreende-se pelos resultados, que o zeólito HUSY apresenta maior seletividade, para produtos com apenas uma ramificação no seu esqueleto carbonado.



**Figura 78** - Evolução do rendimento em isómeros MB (esq) e MTB (dir) obtidos pelo catalisador 0,7%Pt/HUSY, 1%Pt/HBEA e 0,7%Pt/Mistura em função da conversão em produtos.

Estes resultados são reforçados se a análise for feita em função da evolução do rácio MB/MTB em função do aumento do  $\eta$ -PC (Figura 79). Verifica-se que a curva do catalisador 1%Pt/HBEA se encontra abaixo das restantes curvas. Não havendo seletividade, ou seja, percursos reacionais preferenciais por razão da constituição das moléculas que se encontram adsorvidas na superfície dos zeólitos, as curvas de evolução de catalisadores ( $n_{\text{Pt}}/n_{\text{A}}$  comparável) deveriam estar sobrepostas. O facto da curva do catalisador com HBEA evoluir inferiormente, pressupõe que mais moléculas monoramificadas estão a ser craqueadas nos centros ácidos do zeólito HBEA, ou seja, o maior rendimento em PC obtido com zeólito HBEA está diretamente relacionado com o craqueamento destas moléculas e não através das moléculas multiramificadas.



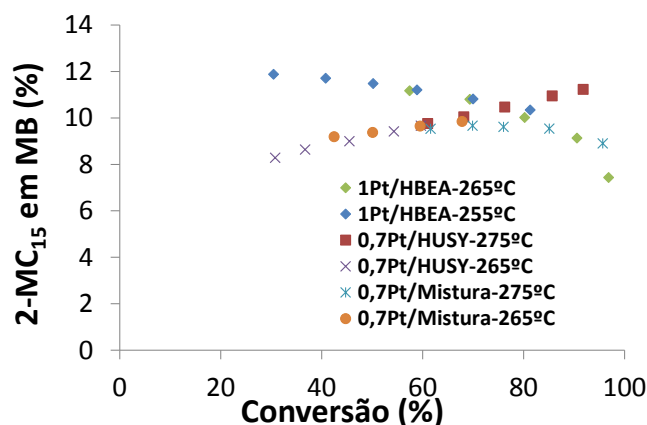
**Figura 79** - Evolução da razão MB/MTB em função da evolução dos PC obtida para catalisadores 1%Pt/HBEA, 0,7%Pt/HUSY e 0,7%Pt/Mistura.

Contudo nos casos até aqui considerados, apesar do zeólito HBEA ser mais ativo que HUSY e esse facto resultar num rendimento menor em produtos isomerizados e maior rendimento em produtos de *cracking*, não se verificou que a opção pelo zeólito HUSY nos catalisadores, resulta-se num aumento da seletividade nem para produtos monoramificados nem para multiramificados [21,40]. Através da consulta da Tabela 43, concluiu-se que apenas catalisadores com abertura de poros menor (10 MR), houve seletividade para os produtos monoramificados em detrimento dos multiramificados.

**Tabela 43** - Rendimentos atribuídos a compostos moleculares monoramificados e multiramificados obtidos utilizando diferentes zeólitos [40].

Zeólito	ZSM-12-35	ZSM-12-69	Beta-15	Beta-132	USY-2.6	USY-28
2-MC <sub>7</sub>	39,9	40,9	32,6	35,6	33,5	34,6
3-MC <sub>7</sub>	40,3	38,6	43,7	36,5	41,3	38,1
4-MC <sub>7</sub>	14,7	15,2	17,5	18,1	17,1	17,6
3-EC <sub>6</sub>	5,1	5,4	6,2	9,8	8,3	9,7

Analisando em particular o rendimento em 2-metilpentadecano (2-MC<sub>15</sub>), produto que permite um menor erro no processo de identificação nos cromatogramas, a evolução não segue uma tendência única quando comparando a evolução das restantes curvas. As curvas relacionadas com o catalisador 1%Pt/HBEA evoluem desfavoravelmente, contrapondo com os catalisadores Pt/HUSY e Mistura, ambas apresentando evolução crescente. Estes resultados reforçam a maior apetência para os produtos monoramificados serem craqueados utilizando o zeólito HBEA como fase ácida dos catalisadores.



**Figura 80** - Evolução do rendimento em 2-MC<sub>15</sub> em função da conversão obtida para catalisadores 1%Pt/HBEA, 0,7%Pt/HUSY e 0,7%Pt/Mistura.

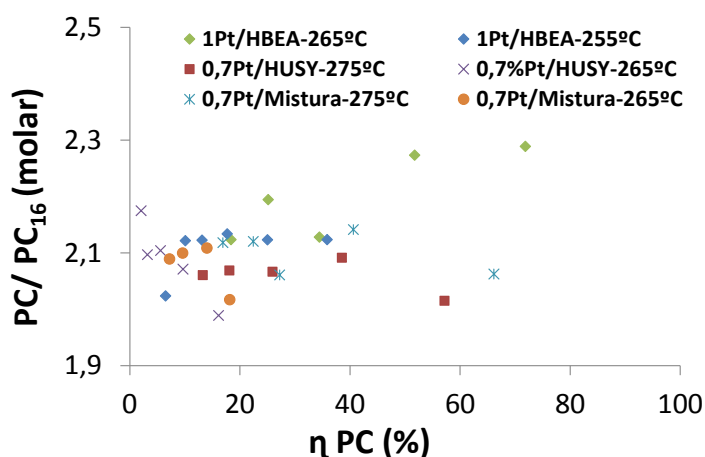
Apesar destes resultados não estarem de acordo com os dados bibliográficos, que justifica a não seletividade de forma destes zeólitos para os produtos intermediários, devido a ambos apresentarem uma abertura de poros bastante larga, estes resultados poderão ser justificados com base na maior acidez em centros de Lewis apresentada pelo HBEA (352 μmol/g) face ao HUSY (87 μmol/g). Atendendo às reações de *cracking* de moléculas MB apresentarem uma energia de ativação superior à dos MTB, o facto dos centros de Lewis poderem conferir um aumento da força ácida aos centros de Brønsted [13], o

zeólito pode ser capaz de ultrapassar a barreira de energia de ativação mais facilmente e aumentar a velocidade das reações de *cracking* de monoramificados.

Se a esta análise, for ainda considerado a hipótese já apresentada no capítulo anterior, de que o catalisador 1%Pt/HBEA poder não estar totalmente balanceado ( $n_{Pt}/n_A$  intermédia), isso conduz a que a velocidade de ocorrerem reações de *cracking* em ambos os tipos de moléculas (MB e MTB) seja equilibrada, passando o equilíbrio a estar mais a favor do craqueamento dos MB, devido à maior força dos centros de Brönsted, conferida pela maior proporção de centros de Lewis no HBEA. Esta análise reforça ainda mais a necessidade de se efetuar um teste catalítico com um catalisador Pt/HBEA com maior % de Pt (ex:1,5%Pt/HBEA).

Para além dos resultados comparativos do nível do rendimento em isómeros, a distribuição dos produtos de *cracking* irá ser explorada de seguida. Como foi anteriormente discutido, a maior atividade do catalisador 1%Pt/HBEA, proporcionou que o perfil de produtos fosse mais representativo em produtos de *cracking* do que em produtos sofrendo apenas reações de hidroisomerização.

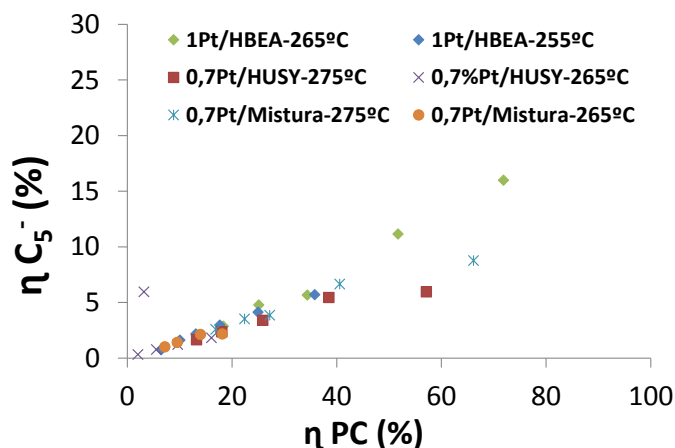
Consequentemente, a comparação dos índices de *cracking* secundário entre os catalisadores, é mais favorável ao catalisador com HBEA, sobretudo a temperaturas (265°C) que favoreçam mais a atividade do catalisador. No que concerne aos restantes catalisadores, parece existir contrariamente ao esperado, uma diminuição do *cracking* secundário para condições mais severas. Não entanto é de realçar a não existência de uma tendência clara de evolução deste parâmetro com a evolução do rendimento em *cracking*.



**Figura 81** - Evolução da razão em produtos de *cracking* secundário e primário em função do rendimento em PC obtida para catalisadores 1%Pt/HBEA, 0,7%Pt/HUSY e 0,7%Pt/Mistura.

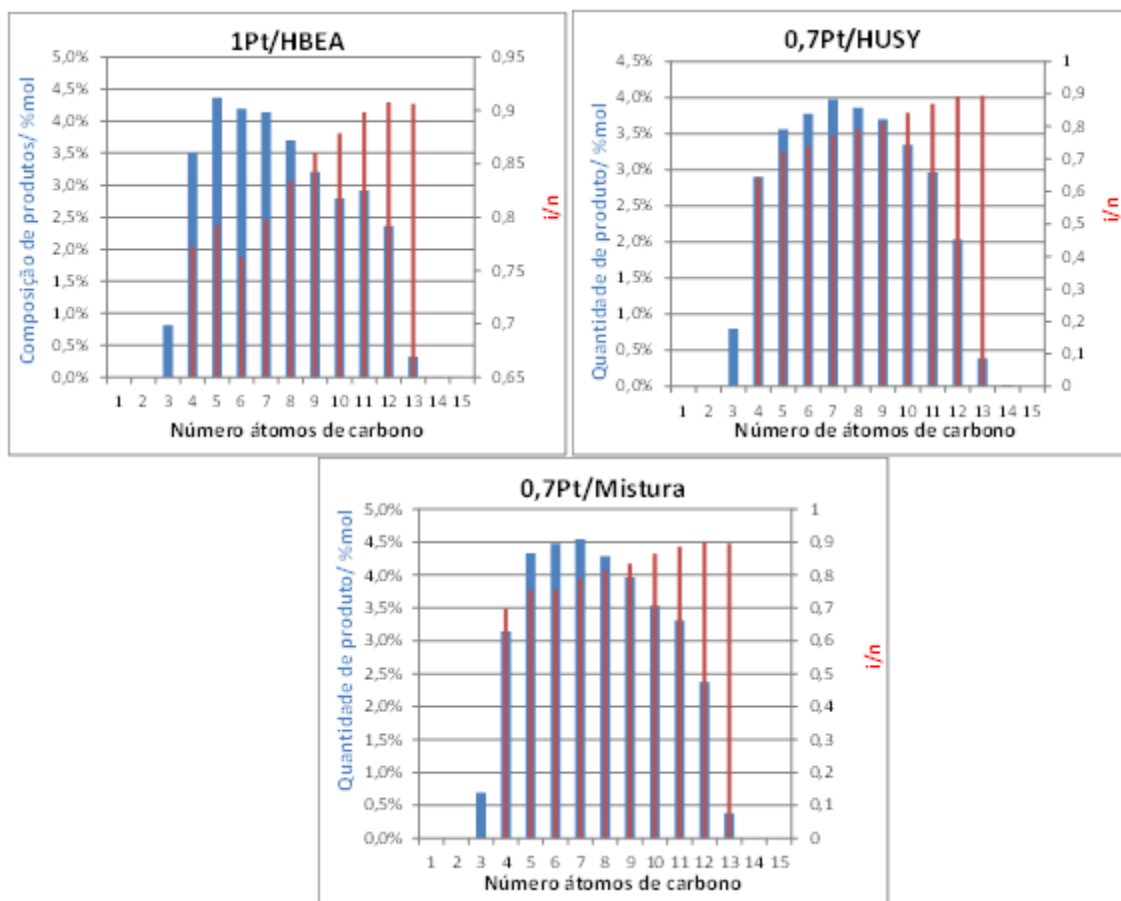
Se for observado a evolução do rendimento em produtos com menos do que cinco átomos de carbono na sua constituição ( $\eta\text{-C}_5^{-1}$ ), consegue-se visualizar tendências mais claras. Estes produtos em presença do zeólito HBEA são mais favorecidos e a sua preponderância aumenta em função da severidade das

condições da reação, enquanto que os catalisadores Pt/Mistura revelam uma tendência intermédia expectável, seguindo-se o catalisador Pt/HUSY.



**Figura 82** - Evolução do rendimento em produtos  $< C_5$  em função do rendimento em PC obtida para catalisadores 1%Pt/HBEA, 0,7%Pt/HUSY e 0,7%Pt/Mistura.

Se forem comparadas as distribuições dos produtos em função do número de carbonos, para rendimentos de PC similares (Figura 83), verifica-se que a curva de distribuição de produtos no caso do 1%Pt/HBEA está mais desequilibrada para os produtos mais leves, facto demonstrado pelas figuras anteriores (81 e 82), apesar de evidenciar uma razão  $n_{Pt}/n_A$  superior. O catalisador Pt/HUSY evidencia uma distribuição muito mais simétrica, característica de um catalisador com uma distribuição de produtos “ideal”. Esta observação, permite concluir que é necessário dotar os catalisadores Pt/HBEA de muito mais quantidade de centros metálicos face a centros ácidos, para que a distribuição de produtos se aproxime de um catalisador “ideal”, ou seja, a maior atividade do HBEA faz com que o catalisador não seja tão influenciado pela razão  $n_{Pt}/n_A$ .



**Figura 83** - Histogramas representativos da % mol de produtos e razão (i/n) em função por número de carbono para os catalisadores 1%Pt/HBEA ( $\eta$ -PC (%) =18) 0,7%Pt/HUSY ( $\eta$ -PC (%) =18) e 0,7% Pt/Mistura ( $\eta$ -PC (%) =21).

Analisado o perfil em termos de atividade, rendimento em isómeros e produtos de *cracking* e distribuição de produtos dos catalisadores Pt/Mistura face aos individuais, a evolução destes parâmetros revelam que os catalisadores Pt/Mistura apresentam um comportamento intermédio. Revelam um comportamento catalítico que é conjugado em função das características intrínsecas de cada zeólito, nomeadamente a maior atividade (Consultar Figura 75) e rendimento em PC (Consultar Figura 76) face ao Pt/HUSY conferida pela composição mássica em zeólito HBEA e maiores rendimento em isómeros (Figura 77) e consequentemente uma distribuição de produtos mais próxima do comportamento ideal face ao Pt/HBEA (Figura 83), conferida pela maior contribuição mássica do HUSY. Concluiu-se portanto que a partir da análise dos catalisadores apresentados, não se identifica nenhuma sinergia conjugando os dois zeólitos como matriz ácida do catalisador, ou seja, as características catalíticas destes catalisadores, provém diretamente da capacidade intrínseca de cada zeólito individualmente, sendo essas mais ou menos predominantes em função da proporção mássica entre ambos.

#### 5.2.4 Catalisador extrudido: Otimização das condições operatórias e estudo catalítico

Para além de se ter efetuado testes catalíticos a uma gama de catalisadores impregnados (Pt/zeólito), testou-se na unidade CATATEST um catalisador em forma de extrudido. O objetivo principal deste teste foi determinar em que COP, mantendo a altura do leito constante, puder ter-se testes comparáveis entre catalisadores Pt/zeólito em pó e extrudidos moídos. A estrutura física dos catalisadores industriais encontram-se sob a forma de extrudido <sup>[8]</sup>, o que permite uma maior aproximação entre resultados catalíticos efetuados no laboratório com a realidade industrial.

O extrudido foi preparado no IFP Energies Nouvelles (Lyon, França), com 0,18%Pt impregnada num suporte extrudado, composto por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito HUSY, em que 17,5% da massa do suporte é zeólito. A impregnação do metal realizou-se através de permuta iónica com competição, para aumentar o grau de distribuição dos átomos de Pt pela superfície do material. Na Tabela 44, encontram-se os resultados da caracterização metálica e ácida.

**Nota:** Foi considerado para o cálculo do n<sub>A</sub> (μmol/g) o número de centros de Brønsted do catalisador 0,7% Pt/HUSY, tendo em conta que não se teve acesso aos dados de caracterização dos centros ácidos do suporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HUSY).

**Tabela 44** - Caracterização metálica e ácida do catalisador extrudido 0,18%Pt/ (0,175HUSY+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

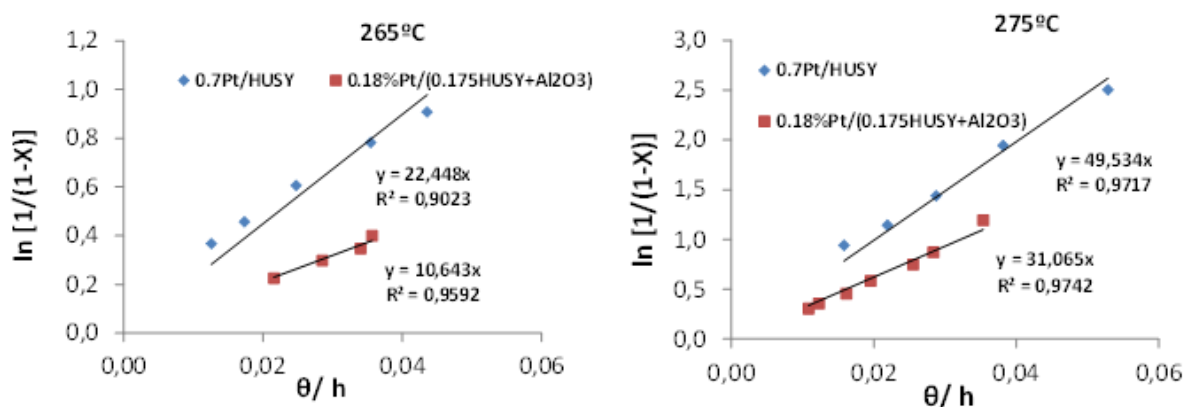
Catalisador	%D <sub>M</sub>	nPt(μmol/g)	n <sub>A</sub> (μmol/g)	n <sub>Pt</sub> (μmol/g)	n <sub>Pt</sub> /n <sub>A</sub>	Dp (nm)
0,18%Pt/ (0,175HUSY+Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	51	4,7	35	18,9	0,133	1,9

O catalisador antes de ser carregado no reator, foi peneirado para que as partículas de catalisador estivessem nas mesmas dimensões (200-355 μm) que os preparados por impregnação direta no zeólito, de forma a evitar limitações difusionais. Carregou-se o reator com 2,1 gramas (B.H), quantidade que foi ajustada de forma a cobrir a altura do leito catalítico. As COP tipo (WHSV e Temperatura) foram ajustadas em função da massa de zeólito presente no catalisador (0,328 g). Os ensaios catalíticos foram efetuados num intervalo de WHSV entre 28 e 92 h<sup>-1</sup>e a duas temperaturas de reação (275°C e 265°C). Esta gama de COP permitiu obter-se um intervalo de conversão de reagente entre (80-21%).

A conclusão que se tira com base no intervalo de conversões atingido, é que é possível operando a COP dentro da mesma escala, uma gama de conversões, que permite efetuar comparações catalíticas com os catalisadores Pt/zeólito. Concretizando, método de preparação do extrudido, nomeadamente a massa de zeólito e a massa de catalisador carregada revelaram ser adequadas às condições operatórias usadas na unidade.

No entanto, será necessário no futuro, testar outros extrudidos com razões  $n_{Pt}/n_A$  mais baixas, de forma a averiguar, se com menores quantidades de Pt se consegue garantir uma boa dispersão do metal por toda a superfície do extrudido, tendo em conta que este catalisador testado, apresentava uma razão  $n_{Pt}/n_A$  elevada, proporcionando que a Pt estivesse bem distribuída por todo o suporte, não permitindo tirar muitas conclusões acerca do melhor método de impregnação a utilizar em extrudidos.

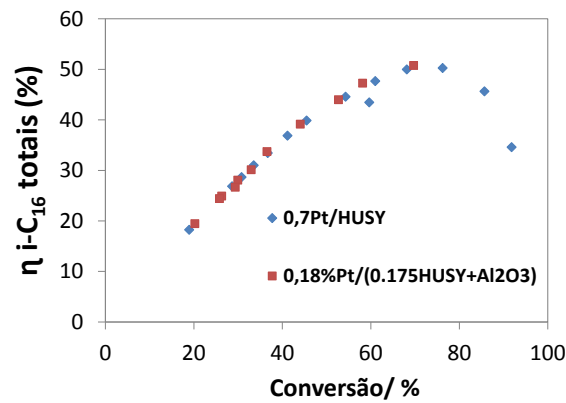
Centrando a análise, nos resultados catalíticos do catalisador extrudido foram comparadas diretamente com o catalisador 0,7%Pt/HUSY, tendo em conta que apresentam o mesmo zeólito, e razões  $n_{Pt}/n_A$  próximas.



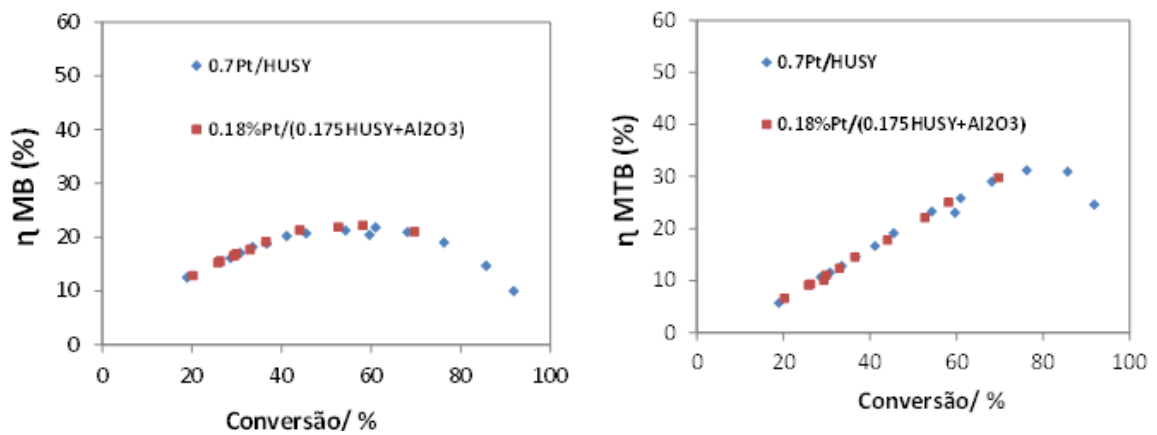
**Figura 84** - Determinação das constantes cinéticas (k) através dos ensaios catalíticos realizados a 265°C e 275°C pelo catalisador 0,18% Pt/(0,175HUSY+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

A comparação da atividade dos catalisadores (Figura 84) revela que se encontram na mesma ordem de grandeza, no entanto de destacar que o catalisador extrudido apesar de ter uma razão  $n_{Pt}/n_A$  superior, apresenta ser cerca de 2x menos ativo. Este facto sugere que a maior distância entre centros metálicos/centros ácidos que se verifica quando se tem um catalisador extrudido, tem bastante influência na atividade catalítica, ou seja é um fator que limita a velocidade das reações, apresentando uma preponderância superior à variação da relação entre centros metálicos/centros ácidos. Este resultado sustenta a hipótese de que a maior atividade evidenciada pelo zeólito HBEA face ao zeólito HUSY, possa estar na maior proximidade entre os átomos de Pt e os centros ácidos de Bronsted verificado para o zeólito HBEA.

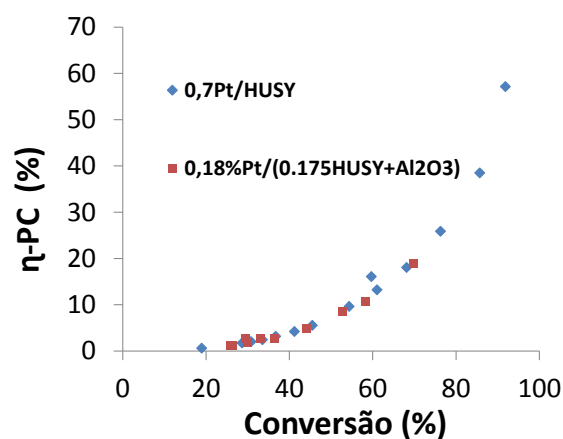
Se a análise dos resultados catalíticos do extrudido, for estendida ao rendimento em isómeros (Figuras 85, 86) e rendimento em PC em função da conversão (Figura 87), verifica-se que ambos os catalisadores comparados apresentam o mesmo nível de rendimentos.



**Figura 85** - Evolução do rendimento em isômeros do n-C<sub>16</sub> obtidos pelo 0,18% Pt/(0,175HUSY+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em função da conversão em produtos.



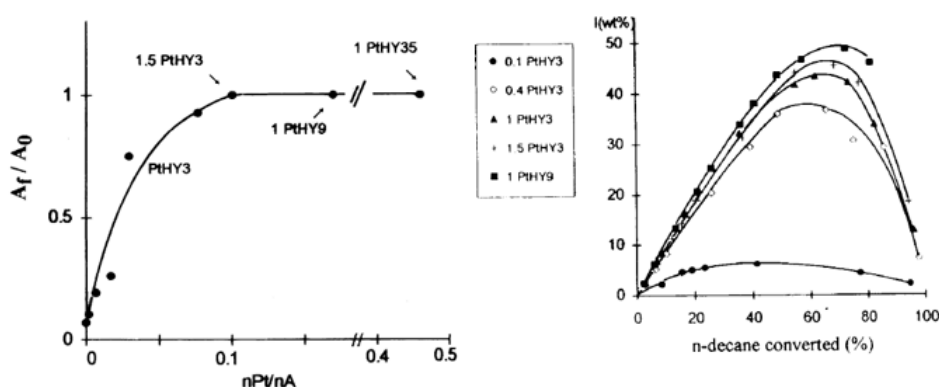
**Figura 86** - Evolução do rendimento em isômeros MB e MTB obtidos pelo 0,18% Pt/(0,175HUSY+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em função da conversão em produtos.



**Figura 87** - Evolução do rendimento em PC obtidos pelos catalisadores 0,18% Pt/(0,175HUSY+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) em função da conversão.

O facto dos resultados em termos de distribuição de produtos em isómeros (Figura 85 e 86) e PC (Figura 87) serem muito idênticos, revela que o catalisador 0,7%Pt/HUSY já se encontra devidamente equilibrado, ou seja, o aumento da razão  $n_{Pt}/n_A$ , deixa de proporcionar o aumento do rendimento em produtos isomerizados, porque a quantidade de centros metálicos passa a ser suficiente para disponibilizar olefinas em quantidade suficiente, passando a velocidade da reação a estar totalmente dependente das reações que ocorrem nos centros ácidos.

Outro facto curioso que os parâmetros catalíticos do catalisador extrudido permitiram concluir é que parece ser mais fácil estabilizar o rendimento em isómeros e PC do que estabilizar a atividade intrínseca dos catalisadores. Está demonstrado que o aumento da razão  $n_{Pt}/n_A$ , permite numa primeira fase estabilizar a atividade do catalisador e só posteriormente o rendimento em isómeros e de *cracking* atingem um equilíbrio [31]. Este fenómeno verifica-se porque a partir duma certa quantidade de centros metálicos relativamente a centros ácidos, a velocidade das reações passa a ser constante, no entanto, as reações de isomerização com o aumento dos centros metálicos são privilegiadas em face às reações que de *cracking*, tendo em conta que as moléculas intermediárias têm uma maior facilidade em se desorver dos centros ácidos, quando rodeadas por mais centros metálicos. Estes resultados podem ser observados através dos gráficos da Figuras 88, em que a partir do zeólito HUSY, se vai continuamente adicionando maiores quantidades de Pt [31].



**Figura 52** - Rácio da atividade final/inicial para catalisadores Pt/HY em função da razão  $n_{Pt}/n_A$  (esq) e evolução do rendimento em isómeros em função da conversão em n-decano para catalisadores Pt/HY (dir) (Adaptado de [31]).

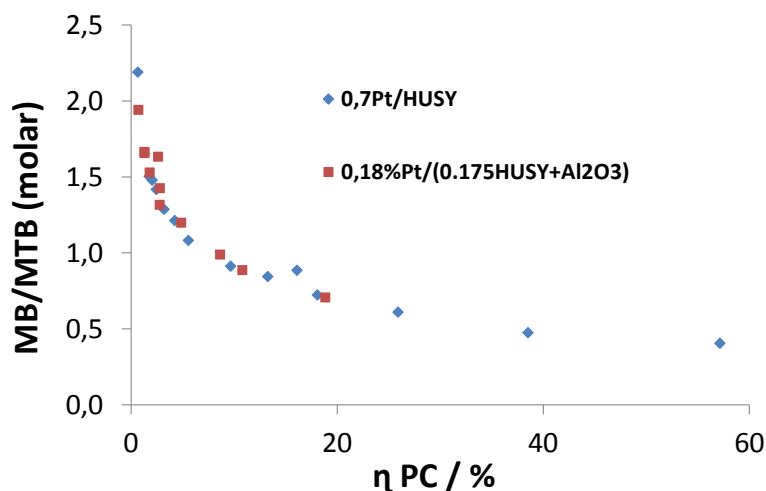
Com os resultados experimentais verifica-se a tendência contrária do que foi anteriormente afirmado, ou seja, o rendimento em isómeros do catalisador 0,7%Pt/HUSY e extrudido é idêntico, mas a atividade dos catalisadores não é similar (22-11 mmol/h g), ou seja em função do que se encontra publicado, era esperado que a atividade do 0,7%Pt/HUSY não fosse tão superior a do extrudido.

No entanto, é importante ter em consideração que o estudo em que se concluiu que através do aumento da razão  $n_{Pt}/n_A$  é mais fácil equilibrar a atividade e posteriormente o rendimento em produtos, foi justificada variando apenas a % de Pt para o mesmo zeólito (HUSY), ou seja, as comparações elaborados

com base nos resultados experimentais, podem ser explicadas em função das diferentes características dos materiais (distância entre centros), característica essa que parece influenciar em muito a atividade catalítica, mas que não tem reflexo no rendimento em produtos, parecendo estes estarem maioritariamente dependentes da variação da razão  $n_{Pt}/n_A$ .

Esta conclusão, em sentido inverso, também pode justificar a diferença entre rendimentos máximos em produtos isomerizados (Consultar Figura 77) e de *cracking* (Consultar Figura 76) não ser dispare (8%) entre o catalisador 1%Pt/HBEA e 0,7%Pt/HUSY apesar da diferença de atividades entre ambos ser bastante considerável (84-22 mmol/g h), ou seja, a menor distância entre centros ativos no HBEA poderá justificar a maior atividade, mas não tem influência significativa nos rendimentos dos produtos, estando maioritariamente dependente da razão  $n_{Pt}/n_A$  do catalisador.

A análise da evolução dos produtos da reação em função do grau de severidade da mesma (Figura 89), também permite tirar algumas conclusões relativamente aos testes catalíticos anteriormente apresentados. A evolução dos produtos seguem uma tendência única, ou seja, em ambos os catalisadores ocorre uma diminuição progressiva da formação de isómeros MB em MTB em função do aumento do rendimento em PC, fenómeno apoiado pela teoria do mecanismo bifuncional.



**Figura 89** - Evolução da razão MB/MTB em função da evolução dos PC obtida para catalisadores 0,7%Pt/HUSY e 0,18%Pt/(0,175HUSY+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Verifica-se portanto que apenas os resultados catalíticos com zeólito HBEA (1%Pt/HBEA) a evolução apresenta diferenças, em face de se ter observado o favorecimento do *cracking* de compostos MB em detrimento dos MTB (Consultar Figura 79). Estes resultados reforçam que a maior concentração de centros de Lewis no HBEA face ao HUSY, o torna mais seletivo a que compostos MB tenham mais apetência a serem craqueados em vez daqueles (MTB) que apresentam maior facilidade em sofrer reações de *cracking* nos centros ácidos.

Concluiu-se que o estudo catalítico 0,18%Pt/ (0,175HUSY+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) permitiu não só ajustar as condições experimentais para a realização de testes catalíticos em forma de extrudido, mas também permitiu ajudar à sustentação de algumas interpretações em relação a estudos comparativos entre os catalisadores impregnados (Pt/zeólito).



## CONCLUSÕES

Numa fase inicial, este trabalho experimental consistiu na realização de testes catalíticos recorrendo à reação modelo de hidrogenação do tolueno, com catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + zeólito(s), com o intuito de sustentar e aprofundar as conclusões obtidas para catalisadores Pt/zeólito. Também foram efectuados catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com mistura de zeólitos (HUSY e HBEA), de modo a averiguar possíveis sinergias, que pudessem ser estabelecidas e justificar comportamentos catalíticos distintos, em comparação com a performance catalítica dos catalisadores individuais.

Os resultados obtidos confirmaram algumas conclusões sobre os catalisadores Pt/zeólito, nomeadamente que a sua atividade hidrogenante não se encontra dependente apenas da quantidade de metal acessível na massa de catalisador, mas também da contribuição total dos centros ativos capazes de adsorver as moléculas de tolueno (teoria do *spillover* do hidrogénio). Assim, foi possível concluir que o melhor modo de descrever a atividade hidrogenante, passa por avaliar a atividade por centro ativo ( $A_o/n_{Pt+n_A}$ ) e não o centro metálico acessível (TOF).

Para ambas as séries de catalisadores testados, existe um crescimento progressivo da atividade por centro, com o aumento da disponibilidade em centros metálicos, observando-se o mesmo quando comparados com os catalisadores Pt/zeólito. Concluiu-se que o passo limitante da velocidade da reação se encontra na formação de H<sub>sp</sub> nos centros metálicos e a sua conseqüente difusão até às moléculas de tolueno adsorvidas nos centros ácidos, logo, uma possível influência do tipo e força dos centros ácidos (Brönsted e Lewis) na atividade global só poderá ser avaliada, se a velocidade da reação estiver dependente da adsorção do tolueno nos centros ácidos.

Apesar dos catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito e Pt/zeólito, apresentarem o mesmo perfil de atividade, verificou-se para os primeiros, valores mais baixos, para a mesma razão  $n_{Pt}/n_{Pt+n_A}$ . A menor atividade atribuiu-se ao facto da distância entre centros ativos ser superior em catalisadores suportados em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A maior proximidade entre os centros ativos pode aumentar a velocidade das reações de *spilled-over*, assim a distância entre eles permite explicar a diferença de atividade entre as diferentes séries catalíticas, sendo esta suspeita reforçada pelos resultados da adsorção de CO por IR. Verificou-se que pelo facto do comprimento de onda da banda que caracteriza a Pt<sup>0</sup> na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ser inferior à característica dos catalisadores Pt/zeólito, os átomos de Pt na Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam uma maior deficiência eletrónica, permitindo uma maior adsorção das moléculas de tolueno na superfície metálica. No entanto, esse efeito parece ser mitigado pela maior distância entre centros ativos que caracteriza cada um dos suportes onde os átomos de Pt estão alocados.

A mesma série de catalisadores foi ainda testada com um método de preparação diferenciado, que permitiu variar o tamanho entre as partículas (método SSP vs BSP), de modo a se avaliar o grau de intimidade entre os componentes dos catalisadores que influenciam o mecanismo da reação.

Comparando os dois métodos, os resultados revelaram níveis de atividade catalítica muito diferentes, favorecidas para tamanhos de partículas superiores. Verificou-se no método BSP um aglomeramento das partículas metálicas e que esse facto, pode ter influência na velocidade da reação, fazendo com que a área de metal acessível e distância centro metálicos-centros ácidos sejam considerados parâmetros secundários. Foram exploradas limitações difusionais internas à transferência de calor para ambos os tamanhos. Os diferentes métodos de preparação das misturas foram comparados, com base no cálculo do  $\Delta T_{s, \text{máx}}$ , não considerando limitações à transferência de calor, onde os resultados foram similares.

A segunda etapa do trabalho experimental envolveu testes catalíticos de HDC na unidade de alta pressão (CATATEST). Nestes foram usados catalisadores Pt/zeólito, testados para uma melhor compreensão da influência da razão centros metálicos/centros ácidos, a influência do tipo de zeólito e exploração de possíveis sinergias através de testes catalíticos com catalisadores com mistura de zeólito HUSY e HBEA. Optou-se pelos catalisadores impregnados (Pt/zeólito), porque pelos resultados obtidos com base na reação de hidrogenação do tolueno, concluiu-se ser mais apropriado estudar, numa primeira fase, catalisadores cuja atividade fosse menos dependente da distância entre centros ativos, para que os produtos obtidos não pudessem ser condicionados por esse parâmetro.

O teste catalítico efetuado ao catalisador extrudido (0,18%Pt/(0,175HUSY+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), reforçou os resultados provenientes da reação modelo, de que a maior distância entre centros ativos, nas reações de HDC, desfavorece a sua atividade. Aparentemente, a distribuição dos produtos está dependente da razão  $n_{Pt}/n_A$  e das características intrínsecas do zeólito.

Os testes permitiram verificar que os catalisadores com zeólito HBEA na sua composição, são mais ativos, necessitando de temperaturas e tempo de residência do reagente menores, para atingir os mesmos valores de conversão do catalisador com HUSY, para a mesma razão  $n_{Pt}/n_A$ .

Verificou-se que, à exceção do catalisador 0,1%Pt/Mistura, a temperatura na distribuição dos produtos da reação, apesar de favorecer a atividade, não interfere na seletividade dos produtos. Ao nível do catalisador mistura a evolução do rendimento em isómeros era influenciada pela mudança da temperatura da reação, obtendo-se rendimentos superiores a temperaturas menores. Como ensaio futuro será importante realizar testes com catalisadores individuais (Pt/zeólito) com  $n_{Pt}/n_A$  comparáveis a este último, de forma a comprovar-se se a temperatura tem de facto influência quando os catalisadores apresentam um balanço  $n_{Pt}/n_A$  baixo.

Relativamente à evolução dos parâmetros catalíticos com o aumento do balanço  $n_{Pt}/n_A$ , verificou-se que o aumento dessa razão faz com que um catalisador seja mais ativo, ou seja, o mecanismo da reação passa a estar limitado pelas reações que ocorrem na superfície dos centros ácidos. O aumento do balanço afeta

a distribuição de produtos obtidas da reação, fazendo com que se aproxime do perfil de catalisadores com comportamento “ideal”. Através do comportamento catalítico dos catalisadores HBEA e Mistura, verificou-se que o rendimento em isómeros MB e MTB é beneficiado para catalisadores com maior % de Pt em detrimento dos produtos de *cracking*, nomeadamente em produtos de *cracking* secundário. De destacar que o catalisador 0,7%Pt/Mistura apresentou uma distribuição de produtos mais semelhante a um catalisador ideal. Este facto depreendeu-se, não apenas do equilíbrio entre centros metálicos/centros ácidos, mas também as características do zeólito presente na estrutura do catalisador.

Através da comparação de catalisadores com  $n_{Pt}/n_A$  similares, verificou-se que o catalisador com zeólito HUSY apresentou maiores rendimentos em isómeros e menores em produtos de *cracking*. Sustentou-se essa análise com o fato do zeólito HUSY ser menos ativo face ao zeólito HBEA, sendo mais seletivo a hidrogenar as moléculas intermediárias. Essa diferença de rendimentos fez com que a curva de distribuição de produtos no caso do 1%Pt/HBEA estivesse desequilibrada a favor dos produtos mais leves. O catalisador 0,7%Pt/HUSY evidenciou uma distribuição muito mais simétrica, característica de um catalisador com uma distribuição de produtos “ideal”. Esta observação, permitiu concluir que é necessário dotar os catalisadores Pt/HBEA de uma maior quantidade de centros metálicos face a centros ácidos, pois a maior atividade do HBEA faz com que o catalisador não seja tão influenciado pela razão  $n_{Pt}/n_A$ .

Como trabalho futuro, poderá ser conveniente testar-se um catalisador, com maior % de Pt (ex:1,5%Pt/HBEA) de modo a avaliar se o catalisador 1% Pt/HBEA está devidamente equilibrado, de tal forma que um aumento da razão  $n_{Pt}/n_A$ , não proporcione uma alteração na distribuição dos produtos que conduza a um perfil mais próximo de um catalisador “ideal”.

Considerando que a força e concentração dos centros de Brönsted entre o HUSY e HBEA é similar e apresentam a mesma abertura de poros, a atividade mais elevada dos catalisadores com zeólito HBEA (0,4%Pt/HBEA e 1%Pt/HBEA) face aos demais, seja consequência da maior proximidade dos átomos de Pt dos centros de Brönsted do zeólito HBEA e/ou maior concentração de centros de Lewis na superfície do HBEA em relação ao HUSY.

Relativamente aos catalisadores com mistura de zeólito (0,75HUSY:0,25HBEA), os resultados experimentais obtidos, quer a partir dos testes catalíticos de hidrogenação do tolueno, quer através dos testes catalíticos de HDC, revelaram um comportamento intermédio face aos catalisadores com zeólito HUSY e HBEA. Concluiu-se que as características destes catalisadores, provêm diretamente da capacidade intrínseca individual de cada zeólito, sendo função da proporção mássica entre ambos.

Relativamente ao catalisador extrudido, concluiu-se que é possível comparar este tipo de catalisadores diretamente com a performance dos catalisadores Pt/zeólito, operando a COP dentro da mesma escala.

Será no entanto necessário efetuar-se testes futuros com catalisadores com razões  $n_{Pt}/n_A$  mais baixas para se validar o método de impregnação do metal na superfície do extrudido e para se perceber se de facto, em condições em que os catalisadores se encontram menos equilibrados, os resultados catalíticos são coerentes com os resultados obtidos com a sequência de catalisadores Pt/zeólito.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] - European Comission, Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Refining of Mineral Oil and Gas, July **2013**.
- [2] – J. G. Speight, John Wiley & Sons, Inc., **2002**.
- [3] - Jr. Degnan, Topics in Catalysis, 13 (**2000**) 349-356.
- [4] - Refinaria de Sines, Overview 2013 (Apresentação Power Point).
- [5] - R. Rossi, D. Banks, V. Thakkar, J. Meister, UOP LLC, A Honeywell Company, Des Plaines, Illinois, U.S.A, **2009**.
- [6]-A. L. Luaces, Purvin & Gertz, Inc, Houston, Texas, **2010**.
- [7] - <http://www.eia.gov/>, Acedido a 25 de Outubro de **2014**.
- [8] - F. Bertoncini, A. B. Skrzypczak, J. Francis, E. Guillon, H. Toulhoat, P. Raybaud (Editors), Paris, (**2013**) Ed. Technip: 609-677.
- [9] - M. Motaghi, B. Ulrich, Hydrocarbon Processing special report, Houston, Texas, **2011**.
- [10] - <http://www.petrochem.co.uk/api>, Acedido a 25 Outubro de **2014**.
- [11] – J. Ancheyta, M. S. Rana, E. Furimsky, Catalysis Today 109 (**2005**) 3-15.
- [12] - <http://www.shell.com/global/products-services/solutions-for-businesses/globalsolutions/impact-online/read-full-issues/2011/issue-2/hydrocracking-overview-misconceptions.html>, Acedido a 20 Outubro **2014**.
- [13] - F.R. Ribeiro, J.L. Figueiredo, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **2007**.
- [14] – 2011 Refining Process Handbook, Hydrocarbon Processing, Gulf Publishing Company, **2011**.
- [15] - W. Vermeiren, J.P. Gilson, Topics in Catalysis, 52 (**2009**) 1131-1161.
- [16] – A. William, J.G. Speight (Editor), Publishing, Boston (**2011**) 315.
- [17] - C. Bouchy, G. Hastoy, E. Guillon, J.A. Martens, Oil Gas Sci Technol, 64 (**2009**) 91-112.
- [18] – I. Rossetti, C. Gambaro, V. Calemma, Chemical Engineering Journal (**2009**) 295-301.
- [19] - L.C. Castaneda, J.A.D. Munoz, J. Ancheyta, Fuel, 90 (**2011**) 3593.
- [20] – N. Batalha, Tese de Doutorado, IST-Universite Poitiers, **2012**.
- [21] - K.C.Park, S.K. Ihm, Applied Catalysis a-Gen, 203 (**2000**) 201-209.
- [22] - M.Guisnet, F. R. Ribeiro, Zeólitos, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **2004**.
- [23] - G.C. Bond, Springer US, (**2005**) 591.
- [24] - J.H. Sinfelt, Catalysis Letters, 9 (**1991**) 159.
- [25] - B.S. Greensfelder, H.H. Voge, G.M. Good, Catalytic Cracking of Pure Mechanisms of Reaction, Industrial and Engineering Chemistry, 41 (**1949**) 2573.
- [26] - G. Valavarasu, M. Bhaskar, K.S. Balaraman, Reactions, Kinetics, and Advantages, Petrol Sci Technol, 21 (**2003**) 1185.
- [27] - G.Z. Wu, Y. Katsumura, C. Matsuura, K. Ishigure, J. Kubo, Ind Eng Chem Res, 35 (**1996**) 4747.
- [28] – H. L. Coonradt, W.E. Garwood, 3 (**1964**) 38.
- [29] - J. Weitkamp, Chemcatchem, 4 (**2012**) 292-306.
- [30] - J.A. Martens, P.A. Jacobs, J. Weitkamp, Applied Catalysis, 20 (**1986**) 239.

- [31] - F. Alvarez, F.R. Ribeiro, G. Perot, C. Thomazeau, M. Guisnet, *Journal of Catalysis*, 162 (1996) 179-189.
- [32] - G.Kinger, H.Vinek, *Applied Catalysis*, 218 (2001) 139-149.
- [33] - M. Guisnet, *Catalysis Today*, 218–219 (2013) 123-134.
- [34] - P.Sanchez, F. Dorado, M.J.Ramos, R. Romero, V. Jimenez, J.L.Valverde, *Applied Catalysis aGen*, 314 (2006) 248.
- [35] - T.D. Pope, J.F. Kriz, M. Stanculescu, J.Monnier, *Applied Catalysis a-Gen*, 233 (2002) 45.
- [36] - C. Flego, V. Calemma, Vol.US 0130554 A1, 2003.
- [37] - A. Nunes, Tese de Doutoramento, IST-UTL, 2007.
- [38]-V.M.Akhmedov, S.H. Al-Khowaiter, *Catal Ver*, 49 (2007) 33.
- [39] - L.B. McCusker, C. Baerlocher, J.Cejka, H. VanBekum (Editors), Vol. 157 Elsevier Science Bv, Amsterdam, (2005) 1.
- [40] - W.M. Zhang, P.G. Smirniotis, *Journal of Catalysis*, 182 (1999) 400.
- [41] - Ch. Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson, Elsevier 6<sup>a</sup> edition, 2007.
- [42] - M.A. Cambor, A. Corma A.Martinez, V. Martinez-Soria, S.Valencia, *Journal of Catalysis*, 179 (1998).
- [43] - L.H.Ding, Y.Zheng, Z.S. Zhang, Z. Ring and J.W. Chen, *Applied Catalysis a-Gen*, 319 (2007) 25.
- [44] - G. Kinger, D. Majda, H. Vinek, *Applied Catalysis a-Gen*, 225 (2002) 301.
- [45] - R. Parton, L.Uytterhoeven, J.A.Martens. P.A. Jacobs, G.F. Froment, *Applied Catalysis*, 76 (1991) 131.
- [46] - J.A.Martens, L.Uytterhoeven, P.A. Jacobs, G.F. Froment, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75 (1993) 131.
- [47] - G.Hastoy, E. Guillon, J.Martens, 158 (2005) 1359.
- [48] - John J. Ward, US5350501, 1994 (Patente).
- [49] - G.C. Bond, Springer US, (2005) 437-471.
- [50] - J. Chupin, N.S. Gnep, S. Lacombe, M. Guisnet, *Applied Catalysis a-Gen*, 206 (2001) 43-56.
- [51] - S.D. Lin, M.A. Vannice, L. Guzzi, F. Solymosi, P. Tétényi (Eds.) *Stud. Surf. Sci. Catal.*, Elsevier, (1993) 861-874.
- [52] - P.S.F. Mendes, G. Lapisardi, C. Bouchy, M. Rivallan, J.M. Silva, M.F. Ribeiro, *Applied Catalysis A: General*, 504 (2015) 17-28.
- [53] - M. Boudart, A. Aldag, J.E. Benson, N.A. Dougharty, C. Girvin Harkins, *J. Catal.*, 6 (1966) 92-99.
- [54] - S.D. Lin, M.A. Vannice, *Journal of Catalysis*, 143 (1993) 554-562.
- [55] - F. Rößner, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008.
- [56] - J. Wang, L.M. Huang, H.Y. Chen, Q.Z. Li, *Catalysis Letters*, 55 (1998) 157-163.
- [57] - J. Wang, H.Y. Chen, Q.Z. Li, 69 (2000) 277-284.
- [58] - H. Deldari, *Applied Catalysis, A: General*, 293 (2005) 1-10.

[59] - J. Hagen, Wiley, (2006) 254.

[60] - N. Batalha, L. Pinard, C. Bouchy, E. Guillon, M. Guisnet, Journal of Catalysts, 307 (2013) 122-131.

[61] - C.A. Emeis, Journal of Catalysis, 141 (1993) 347-354.

[62] -J. W Thybaut, C. S. L. Narasimhan, J. F. Denayer, G. V. Baron, P. A. Jacobs, J.A. Martens, G.B. Marin, Ind. Eng. Chem. Res, 44 (2005) 5159-516

## **ANEXOS**

## A. Caracterização de catalisadores

### A.1 Calcinação do zeólito NH<sub>4</sub>-HBEA

A calcinação serviu para dotar o zeólito de propriedades ácidas, ou seja, com prótons a compensar os íons orgânicos que estão presente no interior da estrutura porosa do zeólito [13]. Colocou-se a massa medida de catalisador (6,69 g) dentro de um reator de vidro, o qual foi colocado no interior do forno e fixado com a ajuda de uma pinça, realizando-se de seguida a conexão com a tubagem de gás oxidante (Ar reconstituído). Fechou-se o forno, tendo-se o cuidado de colocar quer na base quer no topo, lâã cerâmica para que o reator fique bem isolado. Após o isolamento e fecho do forno, abre-se a pinça de apoio do reator, de forma a evitar pressões nas suas paredes durante o tratamento térmico. Ligou-se o gás, impondo-se com a ajuda de um fluxímetro um caudal de 7,77 ml/s, tendo como referência operatória, um caudal de 4L/h g de zeólito.

O programa de temperatura utilizado para a calcinação encontra-se na figura seguinte. A perda de massa de zeólito decorrente do processo de calcinação foi de 16,3 %.

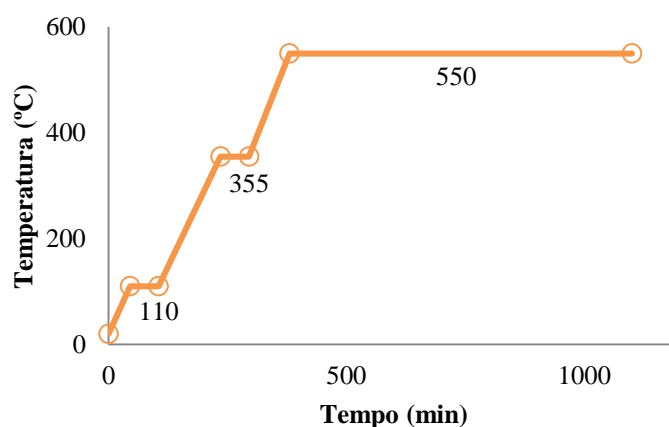


Figura 90 - Rampa de temperatura utilizado na calcinação do zeólito NH<sub>4</sub>-BEA.

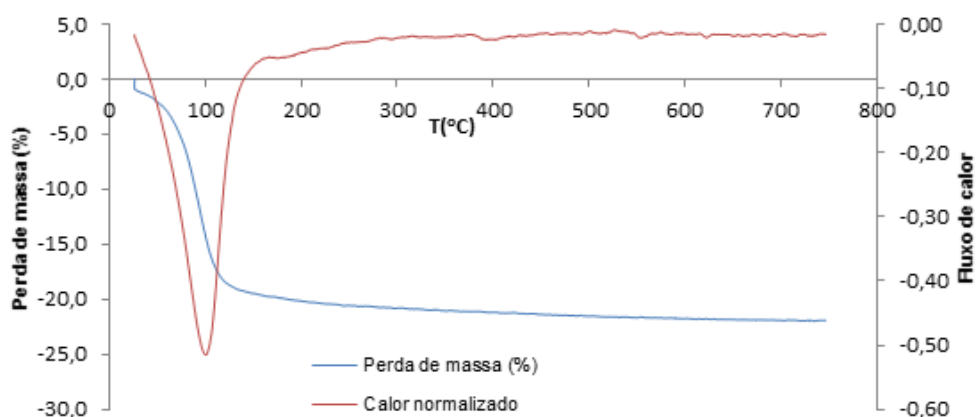
### A.2 Caracterização da perda de massa

Tabela 45 - Pesagem da amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para determinação da perda de massa na termobalança (ensaio 1).

Pesagens Base Húmida (mg)		Pesagens em Base Seca (Após TG) (mg)	
Pt/Alumina	27,54	Pt/Alumina	22,63
Cadinho	708,82	Cadinho	708,82
Cadinho+Pt/Alumina	736,36	Cadinho+Pt/Alumina	731,45

**Tabela 46** - Pesagem da amostra Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para determinação da perda de massa na termobalança (ensaio 2).

Pesagens Base Húmida (mg)		Pesagens em Base Seca (Após TG) (mg)	
Pt/Alumina	31,08	Pt/Alumina	24,27
Cadinho	708,73	Cadinho	708,73
Cadinho+Pt/Alumina	739,81	Cadinho+Pt/Alumina	733,00

**Figura 91** - Gráfico que representa a evolução da perda de massa e calor absorvido de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em função da temperatura.**Tabela 47** - Composição mássica dos componentes que perfazem cada amostra a testar (B.S).

Nome da Amostra	% Pt	Pt (mg)	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg)	Zeólito HUSY (mg)	Zeólito HBEA (mg)
AG_001	0,1	0,027	3,3	26,7	0,000
AG_002	0,4	0,080	10,0	20,0	0,000
AG_003	0,7	0,112	14,1	16,0	0,000
AG_004	0,1	0,027	3,3	0,000	26,7
AG_005	0,4	0,080	10,0	0,000	20,0
AG_006	0,7	0,112	14,1	0,000	16,0
AG_007	0,1	0,027	3,3	20	6,7
AG_008	0,4	0,080	10,0	15	5,0
AG_009	0,7	0,112	14,1	12,0	4

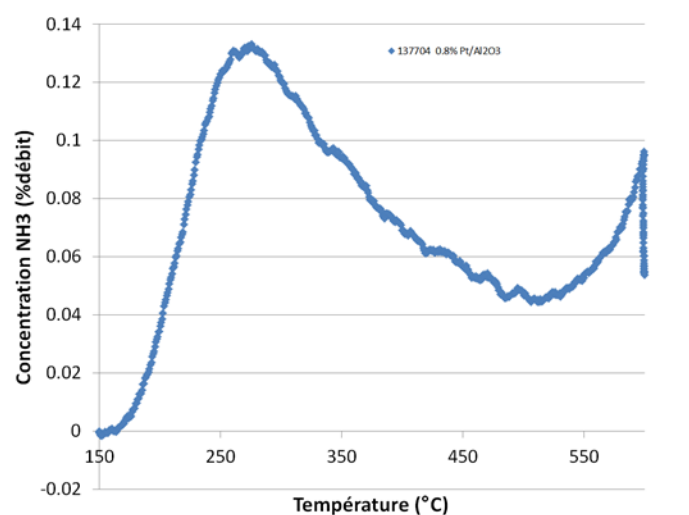
### A.3 Caracterização da acidez

A TPD é uma técnica que consiste numa primeira fase, na adsorção de uma base. A temperatura da amostra é aumentada regularmente, medindo-se a quantidade de base que é desorvida em função do tempo de análise. Esta técnica permite obter-se descrições quantitativas da distribuição dos centros ácidos <sup>[13]</sup>.

O procedimento de análise, operado no equipamento Autochem II 2920, envolveu três etapas:

- Pré-Tratamento da amostra, que consistiu na sua exposição a uma atmosfera em Hélio (He) (50 ml/min), com rampa de temperatura (10°C/min), estando em patamar a 500°C durante 2h;
- Adsorção de amoníaco (NH<sub>3</sub>) em excesso, expondo toda a superfície da amostra à molécula, de forma a possibilitar que todos os centros ácidos tenham moléculas de NH<sub>3</sub> adsorvidas. A adsorção foi efetuada a 150°C durante 30 min. Realizou-se uma purga com He nas mesmas condições;
- Dessorção das moléculas de NH<sub>3</sub> dos centros ácidos, através do aumento programado da temperatura (10°C/min), estando em patamar a 600°C durante 30 min. É um procedimento que visa a dessorção total das moléculas sonda, sendo os centros ácidos regenerados à sua forma inicial.

Assumindo que cada molécula de NH<sub>3</sub> desorvida corresponde a um centro ácido, a área sob a curva de TPD (Figura 93) é proporcional à quantidade de centros, correspondendo a área total ao número total de centros ácidos <sup>[13]</sup>. A observação da curva permite verificar que a desorção do NH<sub>3</sub> se distribuiu por uma gama alargada de temperaturas, o que resulta do facto de que as ligações entre os centros e as moléculas sonda, terem intensidades diferentes. Assume-se que o aumento da temperatura de desorção, corresponde a uma maior ligação entre o NH<sub>3</sub> e o centro ácido. Analisando a figura, verifica-se um pico de concentração de NH<sub>3</sub> desorvido da amostra entre os 250-300°C. A concentração total de NH<sub>3</sub> determinada pelo método e que se correlaciona com o número de centros ácidos foi de 296 µmol/g, com uma margem de incerteza de 10%.



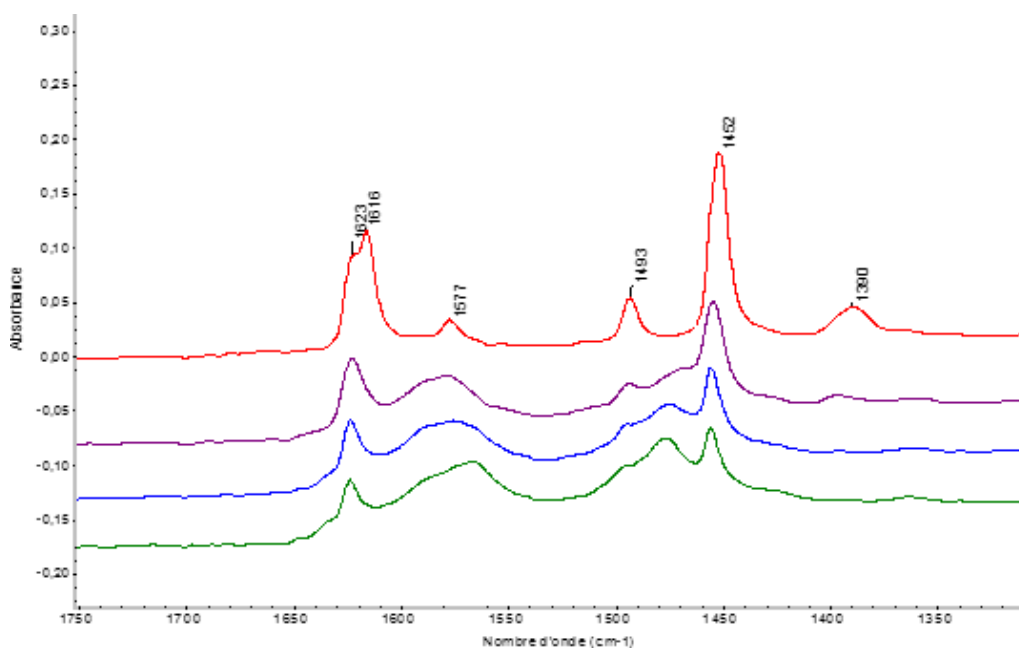
**Figura 92** - Representação gráfica do resultado da caracterização da acidez da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por análise TPD de NH<sub>4</sub><sup>+</sup>.

O procedimento de análise da técnica de espectroscopia por análise FTIR envolveu as seguintes etapas:

- A amostra, numa primeira fase pastilhada (20 mg em base húmida), sofre no aparelho Nexus 2 (ThermoOptek Nicolet), um processo térmico a 450°C durante 10h, sob vácuo, para limpar o

mais completamente possível a superfície de quaisquer compostos químicos que pudessem estar adsorvidas na estrutura;

- A amostra foi posteriormente exposta a um excesso de H<sub>2</sub> durante 30 min;
- Adsorção de piridina a 150°C, sendo depois submetida a um vácuo secundário a temperaturas crescentes de 150°C durante 2h, 250°C durante 1h, 350°C durante 1h e 450°C durante 1h.



**Figura 93** - Representação gráfica do resultado da caracterização da acidez da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por análise FTIR, com adsorção de piridina.

**Tabela 48** - Dessorção de piridina da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a diferentes patamares de temperatura.

Temperatura	v19b (1544 cm <sup>-1</sup> )/ a.u	v8a (1456 cm <sup>-1</sup> )/ a.u
2h à 150°C	0	1.7
1h à 250°C	0	0.7
1h à 350°C	0	0.4
1h à 450°C	0	0.3

**Tabela 49** - Quantidade e força de centros de Brönsted e Lewis presente no catalisador 1%Pt/HBEA.

Programa de Temperatura	Centros de Brönsted / (μmol/g)	Centros de Lewis / (μmol/g)	Acidez Total/ (μmol/g)
2 h at 150°C	144	271	415
1 h at 250°C	101	238	339
1 h at 350°C	43	206	249
1 h at 450°C	0	190	190

#### A.4 Caracterização da dispersão metálica

**Descrição do equipamento:** Autochem II 2920 (Micromeritics)

O local de arrefecimento do gás é composto por uma “Trap” suspensa no equipamento, imersa em gelo seco através de um Dewar. A função da “Trap” é condensar substâncias que possam ser arrastadas pelo gás, quando o mesmo atravessa a superfície da amostra. É importante reter essas substâncias para impedir que as mesmas cheguem ao detetor, porque vão interferir com a análise de condutividade, que se pretende que seja característica do gás que está a passar no equipamento naquela altura. Os reatores utilizados neste tipo de análises são tipicamente reatores de vidro em forma de U e encontram-se inseridos numa camisa que permite que este não esteja exposto às condições do exterior, ajudando a manter as condições de temperatura pretendidas. Contudo, para a temperatura se mantenha constante e perto dos 35°C ao longo do ensaio, é utilizado ar comprimido, à pressão de 2 bar, que circula à volta da câmara onde se encontra o reator. Para que o ar comprimido não aqueça, em virtude da reação de adsorção ser exotérmica, o sistema por onde circula o ar comprimido tem acoplado um Dewar com gelo, que permite que aquele não aqueça durante o ensaio.

**Tabela 50** - Resultados das áreas dos pulsos de H<sub>2</sub> adsorvido nos centros metálicos da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresca (ensaio 1).

Pulso	1	2	3	4	5	6	7
Área/ TCD a.u. x s	0,012	0,243	0,282	0,296	0,298	0,293	0,301
A/Amáx	0,041	2,703	3,140	0,989	0,995	0,978	1,005
Vi/ cm <sup>3</sup>	0,0663	0,0131	0,0041	-	-	-	-

**Tabela 51** - Resultados das áreas dos pulsos de H<sub>2</sub> adsorvido nos centros metálicos da Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fresca (ensaio 2).

Pulso	1	2	3	4	5	6	7
Área/ TCD a.u. x s	0,013	0,243	0,289	0,290	0,298	0,303	0,294
A/Amáx	0,044	0,808	0,962	0,966	0,990	1,010	0,979
Vi/ cm <sup>3</sup>	0,066	0,013	0,003	0,002			

## A. Protocolos Experimentais

### B.1 Reação de hidrogenação do tolueno sob catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito (s)

#### B.1.1 Procedimento de preparação do reator

1. Carregar o catalisador para dentro do reator através de um funil de carga;  
Nota: Deve-se evitar deixar partículas de catalisador nas paredes do reator.
2. Colocar o termopar que lê a temperatura do leito catalítico envolta no reator e suficientemente bem ajustado para que a temperatura que se lê, seja representativa da temperatura a que se encontra o leito catalítico;
3. Colocar o septo na entrada do líquido e grease nos esmerilados de entrada e saída do gás do reator;
4. Colocar o reator dentro do forno ligando a parte superior do reator à linha de gases e sua saída à válvula de recolha das amostras. Utilizar duas pinças para fechar os esmerilados de entrada e saída do reator.

#### B.1.2 Fase de ativação do catalisador

Antes da reação, é efetuado ao catalisador um pré-tratamento sob H<sub>2</sub> (16 mL/ h g), acompanhado com um programa de temperatura que submete o leito catalítico a 473 K durante 30 minutos e 723 K durante uma hora. A temperatura dentro do forno está programada para subir durante 5K/ min (Figura 96). Os passos efetuados para este procedimento encontram-se enumerados em seguida:

1. Abrir os manorredutores dos gases a usar (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, ar);
2. Abrir a válvula de corte do N<sub>2</sub> na unidade e purgar o sistema com N<sub>2</sub> para eliminar ar nos tubos (7% Abertura ou equivalente a 40,06 L/ g h) durante 5 min.
3. Regular o caudal um valor ligeiramente superior ao da reação (> 79 % ou 183 L/g h) para detetar possíveis fugas de H<sub>2</sub> resultantes de más conexões na instalação. Para se detetar essas fugas utiliza-se um detetor específico de H<sub>2</sub> e verifica-se se existem fugas por rotina nos esmerilados de entrada e saída do gás do reator e na zona do borbulhador.
4. Se não existirem fugas, regular o caudal de H<sub>2</sub> para o caudal de pré-tratamento do catalisador. Normalmente para catalisadores de Pt será 16 L/ h/g (6,9% abertura)
5. Ligar o forno e a resistência e colocar o programa de temperatura a correr



Figura 94 - Controlador de Temperatura da unidade DANI.

### B.1.3 Preparação da carga líquida

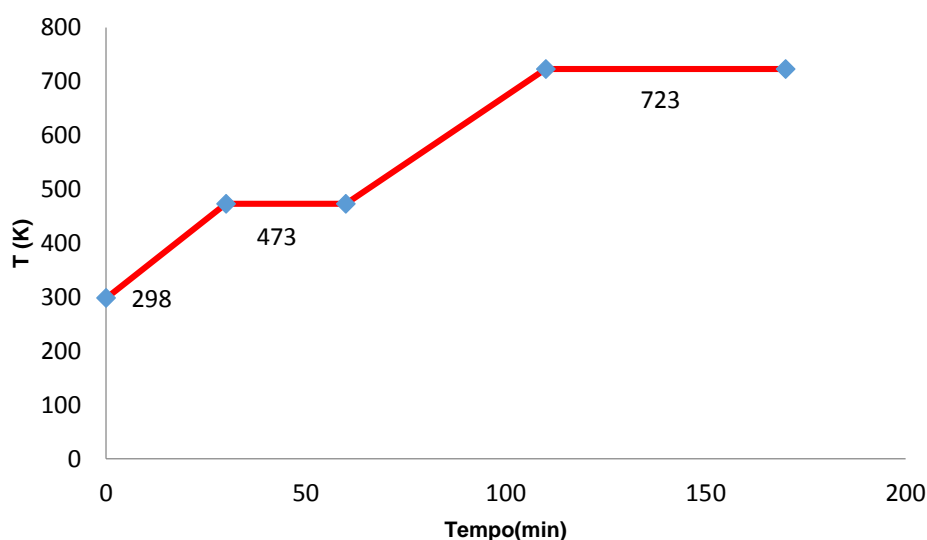


Figura 95 - Programa de Temperatura do Pré-Tratamento dos catalisadores.

Tarar previamente um frasco de vidro, de forma a verter para o mesmo 72 mL de uma solução contendo tolueno e n-hexano. A mistura é preparada com uma razão volumétrica (hexano/tolueno) de 5. Desta forma, pesar previamente para o frasco 10,44 mL (12 mL) de tolueno e de seguida, com o copo tarado, pesar 39,29 g (60 mL) de n-hexano. Deve primeiro medir-se a massa de tolueno de modo a evitar que o hexano volatilize durante a fase de preparação da mistura. Por fim, agita-se a mistura até deixar de se evidenciar duas fases no frasco.

Tabela 52 - Dados de informação técnica dos reagentes líquidos utilizados nos testes.

Composto	Marca	Nº Lote	MM (g/mol)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
n-hexano	Carlos Erbar	D3G010223G	86,18	0,65
tolueno	Sigma-Aldrich	SZBC114DV	92,14	0,87

Verter para um copo de precipitação parte da mistura para posteriormente recolhe-la para uma seringa (min 10 ml de reagente). Colocar o tubo que acopla a agulha a seringa e remover as bolhas de ar que estejam presentes no tubo. Ligar a bomba doseadora de reagente (Perfursor Compact S) e purgar para um copo (junto à instalação) com um caudal de aproximadamente 20 ml/h.



**Figura 96** - Imagem da bomba de injeção da carga líquida.

Abertura da válvula de corte de  $H_2$ ,  $N_2$  e imposição das respetivas pressões no manorredutor. ( $H_2=2$  bar;  $N_2=6$  bar).



**Figura 97** - Manorredutores da unidade.

Verificar se o GC está nas condições do método inicial (22) e a sequência de métodos está ativa. Se não estiver deve-se ir a (Extrafunction) e colocar ativa a sequencia de métodos. Ligar a chama do cromatógrafo assim que se liga o equipamento ( Extrafunction-FID ignition) . STOP na sequência de métodos anterior (29 → 22);



**Figura 98** - Imagem do GC, e válvula de recolha das amostras.

#### B.1.4 Início da Reação

1. Deixar estabilizar a temperatura que o leitor do termopar do reator regista (SP=110°C) durante pelo menos 5 minutos. Deve registar-se a temperatura do reator para t=1 min, t=5 min e t=120 min de reação;
2. Voltar a verificar se não existem bolhas de ar no tubo de injeção do reagente;
3. Regular o Caudal de Hidrogénio para (79 % abertura ou 185 L/h/g).



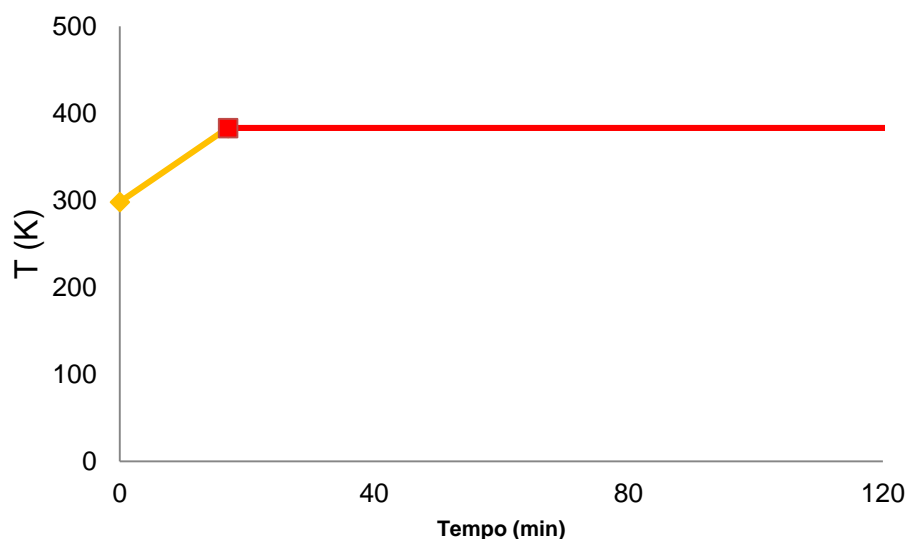
**Figura 99**- Caixa do controlo de caudais de gases da unidade.

- Regular o caudal de líquido para o caudal experimental (3,5 mL/h), deixar estabilizar durante 5 min e colocar a agulha dentro do reator através do septo.
- Iniciar a contagem do tempo, apenas quando se evidenciar um caudal (gotas) de reagente seguidas. Nota: Deixar a agulha encostada à parede do reator, de forma a se conseguir visualizar a escorrência do líquido. Este procedimento é de elevada importância porque diferentes formas de colocar a agulha, provoca desvios nos resultados, porque não se garante uma fluidização do líquido constante de ensaio para ensaio;



**Figura 100** - Imagem da zona de injeção da carga líquida e linha de gases de entrada no reator.

- Ligar o forno e a resistência, programando para uma temperatura de 110°C.



**Figura 101** - Programa de temperatura da reação.

#### **Recolha das amostras:**

**Recolha Manual:** 1; 1,5; 2; 2; 3,0 (tempo da reação (min))

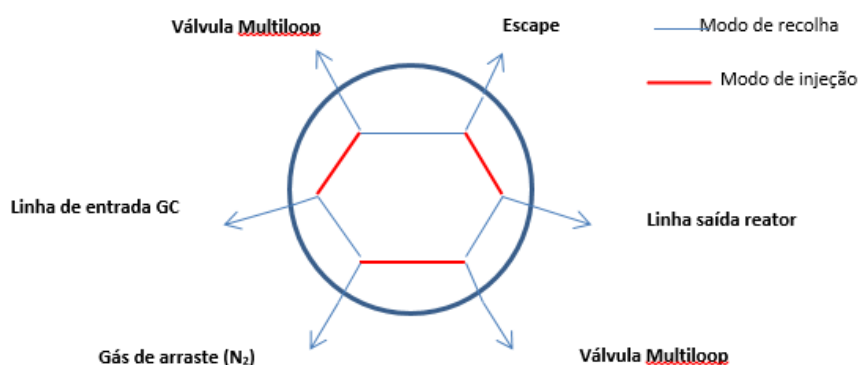
Ao fim de 3 minutos está-se na Loop 5

Fazer “start” no cromatógrafo ao minuto 4 - Início da recolha automática (Sequência de métodos programada no GC)

O cromatógrafo (GC), faz além da análise de produtos reacionais, tem associada uma válvula multiloop (ML)/ 6 Vias para a recolha e injeção dos produtos. Como os primeiros 5 tempos de reação (recolha) são muito curtos entre eles, a passagem entre programas no cromatógrafo torna o tempo de amostragem muito impreciso. Por essa razão os primeiros 5 pontos de recolha são recolhidos manualmente pelo operador.

### Instalação da válvula MultiLoop/6 Vias

Válvula 6 vias: A válvula estabelece a interação entre a saída do reator, a válvula ML, a entrada do GC, o gás de arraste e o escape da unidade, tendo em consideração o modo de operação que se pretende, modo de recolha ou injeção, as ligações que se estabelecem na válvula são sempre adjacentes.



**Figura 102** - Esquema de funcionamento da válvula Multiloop.

### Modo de Funcionamento do mecanismo de válvulas:

Em modo de recolha, o caudal que sai do reator entra diretamente na válvula ML e passa continuamente no anel selecionado para a recolha e sai para o escape. Quando se procede à rotação da válvula ML o conteúdo de gás que circula no anel fica aprisionado no anel em causa e passa-se ao seguinte.

Em modo de Injeção, o gás de arraste do GC passa na válvula ML arrastando o conteúdo do anel em causa. A saída do reator vai diretamente para o escape.

A válvula ML pode ser controlada diretamente pelo GC, ou seja modo de recolha e injeção automática. Esse controle decorre de um envio de impulso eletrónico que tem de ser ligado e desligado. O tempo desse impulso é de 0,02 minutos. A válvula ML não tem posições intermédias entre os anéis, logo quando se roda a válvula, o anel em causa é fechado e o seguinte é aberto.

---

**Sequência de Métodos do GC que permite a recolha e injeção automática das amostras:****Método 22 - Início da recolha automática****Loop 6**

1. Tempo da reacção= 5 minutos
2. Tempo do programa decorrido:
  1. On:0,98 min
  2. Off: 1 min

**Loop 7**

1. Tempo da reacção= 5 minutos
2. Tempo do programa decorrido:
  3. On:3,48 min
  4. Off:3,50 min

**Método 23****Loop 8**

1. Tempo da reacção= 10 minutos
2. Tempo do programa decorrido:
  5. On:2,15 min
  6. Off:2,17 min

**Loop 9**

1. Tempo da reacção= 15 minutos
2. Tempo do programa decorrido:
  7. On: 7,15min
  8. Off: 7,17min

**Método 24****Loop 10**

1. Tempo da reacção= 30 minutos
2. Tempo do programa decorrido:
  9. On: 14,65min
  10. Off: 14,67min

**Loop 11**

1. Tempo da reacção= 60 minutos
2. Tempo do programa decorrido:
  11. On: 44,65min
  12. Off: 44,67min

**Método 25**

**Loop 12**

1. Tempo da reação= 120 minutos
2. Tempo do programa decorrido:
  13. On: 59,44min
  14. Off: 59,46min

Mudança para o modo de injeção

**Método 26:** Injeção dos 11 loops;

**Método 27:** Voltar a colocar a válvula em modo de recolha (Load);

**Método 28:** Limpeza da coluna;

**Método 29:** Arrefecimento

**B.1.5 Fim da Reação**

1. Desligar a bomba doseadora de reagente
2. Desligar o forno
3. Fechar a linha de H<sub>2</sub> que dá entrada ao reator e abrir a de N<sub>2</sub> para purgar durante pelo menos 15 minutos.

**Nota:** Durante este tempo, começará o programa de injeção automática das amostras no GC (método 26).

**B.1.6 Fase de Lavagem**

1. Deixar arrefecer o reator antes de o remover do reator;
2. Retirar o catalisador do reator. Lavar o reator com etanol e acetona. Passar com ar comprimido no sentido contrário ao fluxo durante a reação.
3. Colocar o reator a secar na estufa.
4. Lavar o tubo de injeção do reagente (Sistema: Etanol-Acetona-Ar comprimido)



**Figura 103-** Imagem típica da textura dos catalisadores após os ensaios catalíticos.

## B.2 Reação de HDC do n-C16

### B.2.1 Filosofia da Unidade Catatest

#### B.2.1.1 Procedimento de Regulação de Caudal de gás e controlo de Pressão da Unidade

A linha de entrada de gases da unidade permite a entrada de  $H_2$  e  $N_2$ , sendo que o  $N_2$  é utilizado para se efetuar as purgas ao reator. O caudal de  $H_2$  é regulado por um debitómetro Brooks 5850TR (0-300 NL/h) que está ligado a um potenciómetro que é manipulado na consola central. O mostrador existente exhibe um caudal que não é o caudal real que passa no debitómetro, ainda assim a leitura é proporcional tanto ao valor regulado no potenciómetro como ao caudal real (lido no contador de gases). Existe, assim, uma curva de calibração para os caudais de  $H_2$  a 25 °C.

Existem uma válvula antes do debitómetro (que funciona como válvula de corte) e uma válvula de agulha de by-pass ao debitómetro.

1. Verificar que o potenciómetro está em 000
2. Abrir a válvula antes do debitómetro de  $H_2$ .
3. Ligar o controlador de pressão e verificar a pressão no reator. Se for igual ou superior à pretendida, continuar para o passo seguinte. Se for inferior:
  - a. Abrir muito lentamente a válvula de by-pass até a pressão ser igual ou superior à pretendida.
  - b. Impor ao debitómetro o caudal desejado regulando o potenciómetro para o correspondente valor (ver curva de calibração)
4. A regulação do caudal dá-se por concluída quando o caudal de saída e a pressão estiverem estáveis, assim:
  - a. Verificar que a pressão está estável e existe caudal de saída. Caso contrário, poderá ser necessário aumentar ou diminuir o set-point do controlador até que este comece a reagir na gama desejada.
  - b. Medir o caudal usando o contador de gases, comparar com o desejado e verificar se é estável. Caso contrário, retomar o passo anterior: o controlador ainda não atingiu a abertura de válvula que corresponde ao caudal de entrada de gás e, logo, ao estado estacionário.

**Nota:** O sobreaquecimento da válvula de orifício que controla a pressão é relativamente comum e, por isso, deve-se confirmar com frequência que esta não deixa de funcionar o que terá como consequência o aumento da pressão (válvula normalmente fechada).

### **B.2.1.2 Programa de Temperatura**

O reator (SS 316 aço inoxidável) é aquecido através de dois sistemas de controlo independentes, cujos termopares estão localizados na zona do leito catalítico, por sua vez localizado entre duas placas de aquecimento de forma a garantir que a temperatura se mantenha constante ao longo da reação.

Os controladores de temperatura existentes são de modelos diferentes e, por isso, têm respostas diferentes mesmo que usados em modo “Autotune”. O objectivo é aquecer o reator a uma velocidade nunca superior a 5°C/min. Tendo em conta a experiência deve-se:

- Controlador da 1ª coquilha: usar aquecimento com rampa (290 °C/h) e colocar o set-point necessário. (Velocidade de aquecimento real entre 3 e 4 °C/min).
- Controlador da 2ª coquilha: usar aquecimento em patamar (300 °C/h) colocando o set-point necessário. (Velocidade de aquecimento real entre 3 e 4 °C/min, logo não é necessário usar um programa com rampa - se a resposta não estiver a ser adequada, refazer “autotune”).

Como é habitual, as temperaturas no reator são superiores às temperaturas do forno num dado momento, sendo também diferentes entre as duas coquilhas de aquecimento. Existe assim uma curva de calibração entre as temperaturas das coquilhas e as correspondentes temperaturas no reator.

1. Fechar o forno.
2. Impor os set-points necessários em ambos os controladores.
3. Carregar em “Heating Switch”.
4. Ajustar os set-points se no fim do aquecimento as temperaturas não forem as desejadas (neste caso, é melhor colocar uma velocidade de aquecimento de 2000 °C /h na controlador 1, caso contrário as mudanças no set-point vão ser sentidas muito lentamente).

A temperatura deve ser monitorizada periodicamente ao longo do aquecimento tal como o “Heating Switch”, pois o disjuntor associado pode disparar sem se dar por isso.

## **B.2.2 Metodologia de desenvolvimento dos testes catalíticos de HDC**

### **B.2.2.1 Carregamento do Reator**

O carregamento do reator deve respeitar as diferentes alturas de leitos pré-definidas. O reator vai sendo cheio do topo para a base.



**Figura 104** - Imagem do reator inserido na unidade revestido com a camisa de aquecimento.

1. Colocar o reator no torno na vertical com a base para cima.
2. Esferas de vidro:
  - a. Medir 3-4 mL com uma proveta.
  - b. Colocar dentro do reator e compactar suavemente com o maço.
  - c. Confirmar altura com a vareta.
3. SiC (granulometria: 1,6 mm):
  - a. Medir 23-24 mL com uma proveta.
  - b. Colocar dentro do reator em 3 vezes (8 mL cada vez) através dum funil, compactando suavemente com o maço (min. 30 s) e aferindo o volume.
  - c. Após a última camada, verificar que se está de facto à altura exigida.
4. Leito catalítico (SiC 0,484 mm + catalisador 0,2-0,35 mm)
  - a. Inserir uma camada de lã de vidro que cubra todo o diâmetro do reator (não deve ser muito espessa para não contribuir para a perda de carga no reator).
  - b. Pesar 0,6 g de catalisador (saturado).
  - c. Pesar 3 g de SiC a 0,484 mm e adicionar ao frasco do catalisador, misturando de forma a tornar a mistura o mais homogênea possível.
  - d. Colocar a mistura no reator através dum funil. O carregamento deve ser feito de forma rápida e contínua.
  - e. Inserir uma camada de lã de vidro que cubra todo o diâmetro do reator. Verificar com a lanterna se a lã cobre toda a secção do reator para que não passe catalisador.
5. Completar a sequência de carregamento do leito mas de forma inversa: primeiro o SiC a 1,6 mm e depois as esferas de vidro, compactando sempre.
6. Antes de colocadas as esferas, tapar a entrada do reator com papel. Limpar cuidadosamente a parte roscada e o encaixe da anilha, utilizando uma escova e papel.
7. Limpar a rosca com ar comprimido (baixo caudal para as esferas não voarem) e um pincel.

8. Verificar com a lanterna que não existem quaisquer poeiras ou finos.
9. Colocar 3-4 cm<sup>3</sup> de esferas de vidro batendo suavemente com o maço para compactar. Ajustar a quantidade de esferas, caso a cabeça de esmagamento não consiga entrar ou, pelo contrário, existam vazios.
10. Moldar uma pequena pastilha de lã de quartzo usando como molde uma anilha usada e colocá-la em cima das esferas de vidro, verificando que não existem fios no encaixe da anilha

### **B.2.2.2 Fecho do Reator**

1. Verificar de novo que as roscas estão bem limpas.
2. Colocar uma anilha de ferro macio nova, uma “pastilha” de lã de vidro por cima das esferas (sem tocar na anilha) e depois a cabeça de esmagamento.
3. Espalhar um pouco de pasta lubrificante na rosca da porca e enroscar devagar garantindo que não se danificam as roscas (se houver algum atrito, voltar a limpar ambas as roscas).
4. Verificar que o reator está bem preso ao torno. Fechar o reator com uma chave. A cabeça de esmagamento deve ficar o mais centrado possível.
5. Tirar o reator do torno e virá-lo devagar.

A rosca não deve ser apertada em demasia pois poderá ficar presa após a ação do calor, sendo necessária muita força para a despertar o que poderá causar deficiências nas roscas.

Apenas em último caso se devem reutilizar anilhas. Caso tal seja expressamente necessário, a anilha escolhida deve estar a menos marcada possível e nunca deverá ser a anilha que garante a estanquicidade mas a anilhas que está entre a rosca e a cabeça de esmagamento.

### B.2.2.3 Montagem do Reator

1. Colocar o reator em posição, tendo cuidado para não bater com a caixa dos termopares. Fechar a primeira coquilha do forno para manter o reator na posição vertical.



**Figura 105** - Imagem da zona do reator inserido na estrutura da unidade com a camisa de aquecimento fechada.

2. Enroscar manualmente as entradas do reator, sem nunca forçar. No caso de não se conseguir enroscar, desenroscar um pouco e mudar ligeiramente a posição do reator. Se necessário, limpar as roscas.
3. Enroscar manualmente a saída do reator, seguindo o mesmo princípio.
4. Abrir o forno. Apertar com chaves as entradas do reator e, em seguida, a saída. Usar sempre duas chaves “em tesoura” para apertar as ligações, nunca apertar à chave se for necessário forçar para apertar à mão e nunca apertar demasiado.



**Figura 106** - Zona da conexão entre a linha de gases e a linha de entrada do líquido no reator.

5. Ligar as fichas dos termopares ao controlador de temperatura. (Atenção: as fichas dos termopares não são iguais, verificar as correspondências antes de tentar encaixar).

#### B.2.2.4 Teste de Estanquicidade

**Atenção:** O teste de estanquicidade sob  $H_2$  só deve ser executado por operadores experientes. O protocolo adequado será realizar um primeiro teste de estanquicidade à pressão de trabalho sob  $N_2$ .

1. Ligar o controlador de pressão.
2. Verificar que as válvulas de *bypass* à PCV estão completamente abertas.
3. Abrir a linha de azoto e purgar entre 10-15 Litros (máx. 3 L/min).
4. Fechar a linha de azoto.
5. Fechar as linhas de saída de gás
6. Abrir a linha de hidrogénio (pressão da linha aprox. 45 barg)
7. Pressurizar a unidade (máx. 3 bar/min) até 10 barg usando (muito suavemente) a válvula de *by-pass* ao caudalímetro. Usar *Milbolhas* para detetar fugas nas entradas e saídas do reator e na rosca da parte inferior. No caso de haver fuga (formação de bolhas):
  - a. Despressurizar (ver procedimento).
  - b. Limpar os componentes da conexão em questão (se a fuga for na rosca de fecho do reator, há que abrir o reator com todo o cuidado, limpar a rosca e repetir os procedimentos de fecho).
  - c. Apertar a conexão.
  - d. Repetir o teste de estanquicidade.
8. Pressurizar a unidade (máximo 3 bar/min) até 2 - 3 bar acima da pressão de trabalho. Repetir o procedimento de deteção de fugas - passo 7.a.
9. Após 10 min de estabilização da pressão, começar o teste de estanquicidade: anotar a pressão inicial e final durante, no mínimo, 4 h (assim, este procedimento deve ser realizado durante a noite). A perda de pressão não deve exceder 0,5 bar/h. Caso contrário, seguir o procedimento de deteção de fugas - passo 7.a.

#### B.2.2.5 Pré-Tratamento

1. Ligar o controlador de pressão e ajustar a pressão para a pressão de trabalho ( $P_{\text{trab}}$ ):
  - a.  $P < P_{\text{trab}}$ : pressurizar usando a válvula de *by-pass* ao caudalímetro.
  - b.  $P \geq P_{\text{trab}}$ : inserir o SP no controlador de pressão.
2. Ligar caixa de controlo da unidade: “*Main Switch*”.



**Figura 107** - Painel de controlo da unidade.

3. Regular o caudal de H<sub>2</sub> de pré-tratamento no potenciómetro e verificar no contador de gases.
4. Impor o SP de temperatura nos controladores do forno e carregar em “*Heating Switch*”.  
Verificar que o forno está fechado!
5. Registrar o início do patamar de pré-tratamento. Após o fim do tempo, desligar o aquecimento em “*Heating Switch*”.

Os passos seguintes dependem da operação a executar: parar a unidade ou começar um teste catalítico:

6. Parar a unidade:
  - a. Manter o caudal do pré-tratamento até uma temperatura próxima da temperatura ambiente (< 100 °C).
  - b. Regular o caudal de H<sub>2</sub> no potenciómetro para 0.
  - c. Fechar a linha de H<sub>2</sub>: válvula antes do caudalímetro, válvula de corte à garrafa, manorredutor e válvula de corte da linha.
  - d. Desligar a caixa de controlo da unidade em “*Main Switch*”.
7. Iniciar um teste catalítico: Para realizar as COP do teste catalítico é necessário arrefecer o reator, sendo necessário alterar os parâmetros dos dois controladores de temperatura, no que se refere à velocidade de arrefecimento da rampa de lançamento.

Nota: Antes de se proceder ao aquecimento para as condições de teste, é necessário reprogramar a velocidade de aquecimento da rampa, de forma a que o aquecimento se regista a 5°C/min.

### B.2.2.6 Testes Catalíticos

Em regra, por catalisador (teste catalítico) variou-se as COP de forma a obter-se pontos experimentais consecutivos com diferenças na conversão não superiores a 10%. Por teste catalítico, era também indispensável realizar pontos experimentais a pelo menos duas temperaturas de reação. Para cada temperatura, foram necessários no mínimo 4 pontos experimentais, para se obter uma correlação fidedigna entre pontos. No entanto, a variação entre valores de WHSV e a escolha das temperaturas de reação está sempre associado às características dos catalisadores a usar, ou seja, dependerá sempre da maior ou menor atividade do sólido.

#### ➤ Fase de Arranque

1. Verificar nível de água no contador de gás. O nível deve estar acima do macro de referência.

**Nota:** O nível não pode ser medido com caudal de gás a passar no contador de gás.

2. Verificar nível do depósito de líquido.

O reagente líquido encontra-se depositado num depósito cilíndrico, estanque e devidamente aquecido, de forma a prevenir a precipitação do líquido. O líquido chega ao reator através de uma bomba de deslocamento positivo (Dosapro Milton Roy). Toda a linha do líquido até ao reator é aquecida através de fitas de aquecimento. Existe na tubagem, antes da zona onde se promove a mistura entre o hidrogénio e o n-hexadecano, uma válvula anti-retorno.

**Nota:** É importante ter atenção a temperatura do líquido (n-hexadecano) porque o seu ponto de fusão é elevado, e em dias frios é importante garantir que se inicia a reação com o reagente totalmente no estado líquido.



**Figura 108** - Imagem frontal da unidade, onde se localiza o depósito do líquido, bomba e tubagem do reagente líquido até ao reator.

## 3. Verificar temperaturas da unidade.

**Tabela 53** - Zonas da unidade onde estão alocados os termopares, respetivos *setpoints* e objetivo inerente ao controlo de temperatura.

Zona	Setpoint (SP)	Objetivo
Depósito n-hexadecano	50	Evitar a cristalização do líquido
Tubagem depois da bomba	60	Evitar a formação de cristais na tubagem que aumentem a perda de carga e ou que danifiquem a bomba
Tubagem do líquido antes da entrada no reator	90	Pré-aquecimento da carga
Zona saída gás unidade	50	Evitar a condensação de hidrocarbonetos

4. Ligar o controlador de pressão e Temperatura (*Main Switch*)
5. Abrir a linha de hidrogénio. Primeiro abrir na válvula de corte, de seguida a válvula de corte vermelha e impor uma pressão acima da pressão de trabalho ( $P=45$  bar) no manorredutor, para vencer a perda de carga na linha.

**Figura 109** - Imagem de controlo da pressão de gás à entrada da unidade.

6. Abrir a válvula de corte totalmente, válvula essa que permite a entrada de pressão na tubagem da unidade. Abrir a segunda válvula de corte que permite a entrada de pressão na linha para caudais muito elevados. Fixar a pressão nos 40 bares (Ler no manómetro).
7. Regular o caudal de  $H_2$  (*Gas Flow Control*) em função do ensaio catalítico em causa. O debitómetro é o aparelho que regula esse caudal. A regulação é feita indiretamente ou seja, é em função de uma percentagem de abertura no potenciómetro (Painel de Controlo).
8. Só após estar a passar caudal no reator, fornecer potência de aquecimento ao reator (*Heating Switch*). Introduzir os SP nos controladores.
9. Deixar estabilizar o caudal imposto ( $T=$ constante;  $P=$ constante;  $Q=$ constante) Nota: Esse tempo terá de ser mais prolongado nos casos em que se alterna de teste catalítico.
10. Ler o caudal de saída de gás no contador de gases. 3 Medições de caudal concordantes ( $<10\%$  erro face valor teórico).

11. Injetar o caudal de líquido (*Pump Switch*) Nota: O valor de caudal a impor na bomba tem sempre um desvio positivo face ao valor teórico. É tanto maior quanto maior for o caudal de HC necessário impor.
12. Início do período de estabilização

➤ **Período de Estabilização**

1. O tempo de estabilização é em função das condições operatórias do ensaio (WHSV e % de Conversão prevista).  
**Nota:** O período de estabilização é tanto mais longo quando menor for o WHSV e especialmente superior a 2h30 min quando se procede ao 1º ensaio do catalisador.
2. Dentro de cada período de estabilização deve-se efetuar 3 medições concordantes de caudal de HC. **Nota:** No caso da razão  $H_C/H_2$  apesentar um desvio significativo face ao valor teórico (12,15), deve-se alterar o valor de caudal de líquido, nunca no caudal de gás.
3. Ajustar o valor de SP dos controladores de temperatura de forma a manter a temperatura pretendida para a reação.
4. A poucos minutos do período de estabilização recolher uma amostra de gás. Nota: O objetivo é avaliar o perfil de composição dos gases.
5. A recolha é feita com o auxílio de uma ampola com volume conhecido (70 mL).  
**Nota:** A ampola é colocada entre duas válvulas de regulação inseridas na linha de saída do gás. É necessário antes de a retirar da unidade, deixar passar algum caudal (3-4 voltas) pela ampola de forma a purga-la de forma eficiente.
6. Retira-se a ampola da unidade e injeta-se 0,7 ml de padrão (buteno) para dentro da mesma. Agita-se vigorosamente e depois injeta-se a amostra no GC próprio para a análise dos produtos gasosos (*Shimadze ...*)  
**Nota:** Existe uma agulha própria para a recolha do padrão e recolha da amostra a introduzir no equipamento de análise.
7. Se no fim do período de estabilização as condições estiverem estáveis, está-se em condições de se iniciar o balanço de massa.

➤ **Balanço de Massa**

1. Abrir a linha de líquido e retirar para um frasco de resíduos toda a massa líquida (Até se ouvir a sair gás para dentro do copo).



**Figura 110** - Zona de separação dos produtos líquidos da reação.

**Nota:** No caso de se tratar do primeiro teste para um dado catalisador, deve recolher-se o líquido para um frasco vazio para que possa ser analisado ao mesmo tempo que o balanço decorre. O objetivo é ter-se uma estimativa da conversão do teste, para se poder decidir acerca das condições operatórias do teste seguinte.

2. Fechar imediatamente as válvulas de saída de líquido e dar início à contagem do tempo do balanço.
3. Subir a pressão no reator, de forma a compensar a perda de pressão decorrente da abertura da linha de líquido. Esse procedimento é feito através da válvula de regulação e sequencialmente registar o valor de caudal de gás para  $t=0$  ( $V_i$ ).
4. Através do controlador de pressão, baixar a pressão até se verificar caudal de gás à saída. Fixar novamente para a pressão de trabalho ( $P=40$  bar), demorando o tempo mínimo para que o caudal circule de forma constante. Nota: Repor o caudal na linha não deve exceder os 3 minutos posteriormente ao início do balanço.
5. Para cada balanço é conveniente recolher ao longo do tempo:
  - Registrar a temperatura do reator e ir ajustando os valores de SP nas circunstâncias em que a temperatura sofra oscilações
  - Registrar o volume no contador de gás para um dado instante
  - Recolher pelo menos 3 amostras de gás representativas do tempo do balanço



**Figura 111** - Zona de recolha das amostra dos produtos gasosos.

6. Terminado o período de balanço, o procedimento para fechar um balanço inclui as seguintes etapas:

- Tarar um frasco de recolha de líquido
- Recolhe-lo totalmente até se ouvir a saída de gás
- Parar a contagem do tempo
- Subir a pressão da unidade
- Registrar o volume lido no contador
- Regular a pressão para o valor de trabalho e voltar a passar caudal na unidade
- Pesar a massa de líquido e avaliar se o balanço fechou
- Se o balanço tiver sido bem concretizado, desligar a bomba de líquido e deixar o sistema purgar durante pelo menos 15 minutos. Nota: Retirar a massa de líquido que esteja ainda no reator
- Passar para a condições operatórias seguintes:

Antes de se impor na unidade, as COP do ensaio seguinte, é necessário ter os dados da % de conversão de reagente resultante do ensaio anterior. Considerando que se pretende um conjunto de pontos experimentais que cubra uma gama de conversões entre os 90-20% e que a diferença entre pontos não deve exceder os 10%, é necessário sobretudo para os primeiros ensaios de cada catalisador, acompanhar a evolução dos valores de conversão em função das COP (WHSV e Temperatura) impostas

- Fase de análise

#### **B.2.2.7 Despressurizar a unidade**

1. Válvula de saída do líquido fechada;
2. Deixar o reator purgar à pressão de trabalho (10 a 15 voltas no contador de gás)

3. Para se iniciar o processo de despressurização, muda-se o controlador de pressão para “manual” e ajustasse-lhe um valor de abertura (não superior a 90 no início). À medida que a pressão vai baixando, ir abrindo continuamente a abertura da válvula.

**Nota:** O procedimento de despressurização realiza-se à temperatura de trabalho para que o líquido que ainda se encontre retido no reator vaporize e saia juntamente com o gás da unidade

4. Quando a pressão desce para valores entre os 15-10 bar, desliga-se o controlador de pressão, e a pressão passa a ser regulada em função da válvula de agulha à saída da unidade. Manipula-se a válvula até o reator estar a pressão atmosférica.
5. Purgar o reator com Azoto (3-5 voltas ao contador de gás)
6. Abrir a válvula do líquido para garantir que estamos a pressão atmosférica
7. Desligar os controladores de temperatura

### B.2.2.8 Descarregar o reator

1. Verificar que estamos a Pressão/Temperatura ambiente
2. Purgar a unidade com azoto (10-15 dm<sup>3</sup>)
3. Retirar o reator da unidade
  - Abrir a camisa de isolamento, deixando apenas a fração de cima da camisa para evitar que o reator se mova.
  - Desenroscar primeiro a porca que fixa o reator por baixo, e depois desenroscar a porca que estabelece ligação entre o reator e a linha de gases e por último a do líquido
  - Os termopares devem ser retirados com muito cuidado
4. Prender o reator no torno de cabeça para baixo e desenroscar a porca por onde é carregado o reator. **Nota:** O reator deve ser aberto, com a chave o mais paralelamente ao mesmo, de forma a evitar que o reator sofra oscilações.
5. Retira-se a anilha que faz a estanquicidade, e coloca-se no saco onde são recolhidas as que já foram usadas.
6. Limpa-se a volta da rosca para retirar o lubrificante de forma a não ficarem particuladas agarradas ao material.
7. De seguida retira-se o reator do torno e verte-se para um recipiente apropriado para recolha de resíduos, e deixa-se que as partículas que compõem o leito sejam removidas (esferas de vidro, SiC (maior granulometria).
8. O catalisador deve ser recuperado para um copo específico. Retira-se antes do reator a lã de vidro que promove a separação entre as partículas inertes e o catalisador.
9. Depois do catalisador recuperado, retira-se a parte superior do leito novamente para o recipiente de sólidos

**B.2.2.9 Fase de Lavagem**

10. Volta-se a colocar o reator no torno e lava-se primeiro com Etanol e depois com Acetona
11. Seca-se o reator com ar comprimido, inserindo a mangueira quer nos orifícios, quer por dentro do mesmo
12. Com o auxílio de uma vareta, revestida com papel na ponta, limpa-se as paredes do reator.
13. Volta-se a realizar a mesma sequência de lavagem até não se evidenciar sinais de sujidade
14. Limpar as entradas do reator com uma escova e verificar que não existem poeiras. Em seguida tapar com parafilm (para que não entrem poeiras durante o carregamento).
15. Envolver a parte móvel da cabeça dos termopares com parafilm (por forma a que esta se mova o menos possível quando o reator for batido).
16. Limpar a entrada roscada do reator com uma escova, papel e papel. Verificar que não existem restos da pasta lubrificante (com a ajuda dum lanterna).
17. Fazer passar ar comprimido no interior do reator para eliminar eventuais poeiras
18. Reator pronto a ser novamente carregado.

## B. Condições de análise de Gás-Shimadzu GC-9A

Entrada do GC	
$P_{ar}$ / (kg/cm <sup>2</sup> )	0,6
$P_{H_2}$ / (kg/cm <sup>2</sup> )	0,6
$P_{primary}$ / (kg/cm <sup>2</sup> )	5

Coluna e Injeção	
$Q_{coluna}$ / (cm <sup>3</sup> /min)	45
$P_{coluna}$ / (kg/cm <sup>2</sup> )	0,5-0,75
$Q_{split}$ / (cm <sup>3</sup> /min)	250
$V_{inj}$ / $\mu$ L	300

Detector	
$Q_{ar}$ / (cm <sup>3</sup> /min)	550
$Q_{H_2}$ / (cm <sup>3</sup> /min)	45
$Q_{make-up}$ / (cm <sup>3</sup> /min)	-
$T_{inj}$ / °C	200
$T_{det}$ / °C	275
Range	0

Programa de Temperaturas	
$T_i$ / °C	45
$T_f$ / °C	45
t / min	30



**Figura 53** - Imagem do cromatógrafo (Shimadzu GC-9) utilizado para a análise dos produtos gasosos.

### C. Condições de análise de líquido-HP5890-II

Entrada do GC	
$P_{ar}$ / barg	2,7
$P_{H_2}$ / barg	1,6
$P_{aux}$ / barg	2,7

Coluna e Injeção	
$Q_{coluna}$ / (cm <sup>3</sup> /min)	1
$P_{coluna}$ / barg	> 2
$Q_{split}$ / (cm <sup>3</sup> /min)	250
$V_{inj}$ / $\mu$ L	0,3

Programa de Temperaturas	
$T_i$ / °C	45
$t_i$ / min	0
Rampa / (°C/min)	2
$T_f$ / °C	250
$t_f$ / min	0

Detector	
$Q_{ar}$ / (cm <sup>3</sup> /min)	310
$Q_{H_2}$ / (cm <sup>3</sup> /min)	35
$Q_{make-up}$ / (cm <sup>3</sup> /min)	-
$T_{inj}$ / °C	300
$T_{det}$ / °C	310
Range	0



**Figura 54** - Imagem do cromatógrafo (HP5890-II) utilizado para a análise dos produtos líquidos.

## D. Tratamento dos Resultados Experimentais

### E.1 Hidrogenação do tolueno sob catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito (s)

**Tabela 54** - Propriedades físico-químicas dos reagentes e produto da reação de hidrogenação do tolueno.

Componente	n-hexano	Tolueno	metilciclohexano
Número de carbonos	6	7	7
MM (g/mol)	86,180	92,140	98,190
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	6,5E-01	8,7E-01	7,7E-01

**Tabela 55** - Composição mássica das amostras de catalisador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fresca.

Catalisador	% Pt	m cat total B.S (mg)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	m Pt total (mg)	$\mu$ moles Pt acessível/g (nPt)*
Pt /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Fresca	0,8	22,1	22,9	0,089	18,1
	0,8	22,4	22,7	0,090	
	0,8	11,5	44	0,046	

\*% Dispersão de Pt no suporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) =44,1%

**Tabela 56** - Composição mássica das amostras de catalisador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SSP.

Catalisador	% Pt	m cat total B.S (mg)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	m Pt total (mg)	$\mu$ moles Pt acessível/g (nPt)*
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SSP	0,8	22,3	22,77	0,089	17,6

\*% Dispersão de Pt no suporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) =43%

**Tabela 57** - Composição mássica das amostras de catalisador de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> BSP.

Catalisador	% Pt	m cat total B.S (mg)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	m Pt total ( $\mu$ mol)	$\mu$ moles Pt acessível/g (nPt)*
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BSP	0,8	21,9	23,2	0,088	15,4
		3,6	141	0,014	
		21,8	23,3	0,087	

\*% Dispersão de Pt no suporte (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) =37,5%

**Tabela 58** - Composição mássica das amostras de catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito (s) SSP.

Catalisador/ Mistura SSP	% Pt	m zeólito total B.S (mg)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	μmoles Pt acessível/g (n <sub>Pt</sub> )
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +USY	0,1	25,92	17,33	2,07
	0,4	19,74	17,06	5,93
	0,7	15,72	17,34	8,37
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HBEA	0,1	25,79	17,38	2,1
	0,4	19,35	17,27	6,17
	0,7	15,15	17,54	8,61
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +(0,75HUSY+0,25HBEA)	0,1	25,88	17,4	2,04
	0,4	19,77	17,08	6,05
	0,7	15,38	17,58	8,45

**Tabela 59** - Composição mássica das amostras de catalisadores de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito (s) BSP.

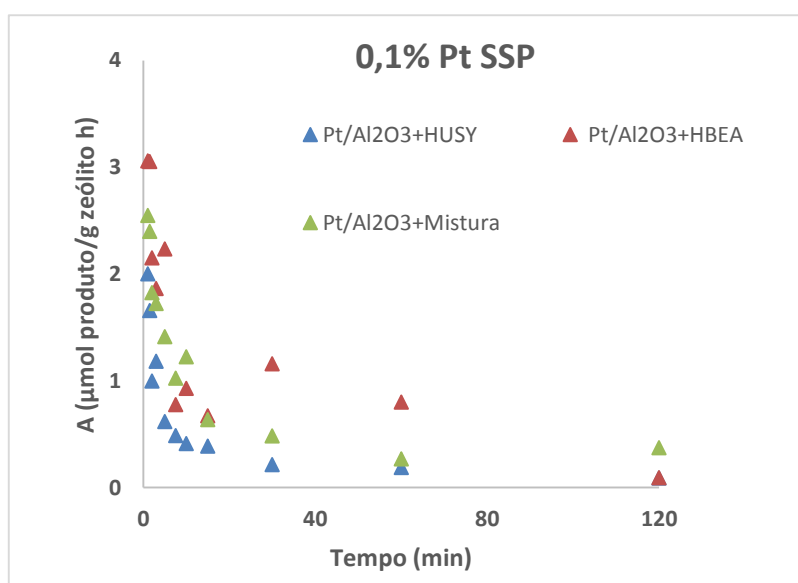
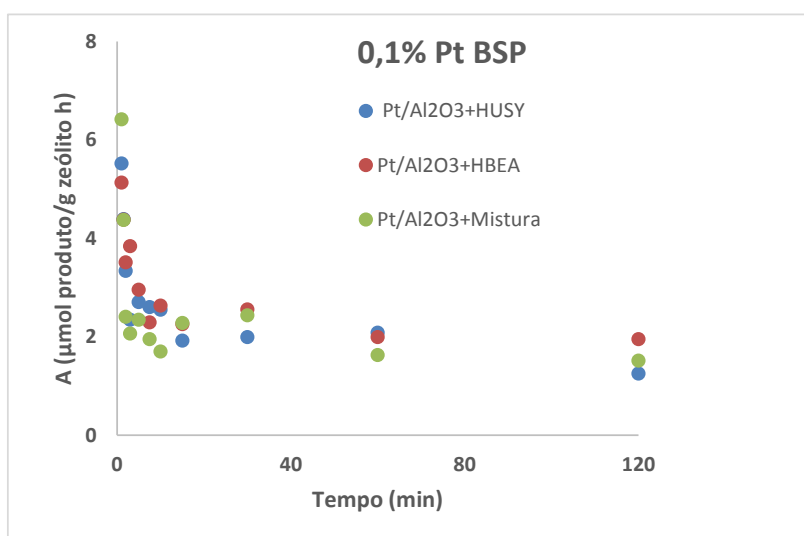
Catalisador/ Mistura BSP	% Pt	m zeólito total B.S (mg)	WHSV (h <sup>-1</sup> )	μmoles Pt acessível/g (n <sub>Pt</sub> )
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HUSY	0,1	26,59	17,06	1,63
	0,4	29,23	17,36	5,25
	0,7	29,25	17,34	7,13
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HBEA	0,1	28,86	17,58	1,7
	0,4	29,38	17,27	6,17
	0,7	29,38	17,48	7,18
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +(0,75HUSY+0,25HBEA)	0,1	29,02	17,18	1,83
	0,4	29,52	17,25	5,11
	0,7	28,97	17,51	7,16

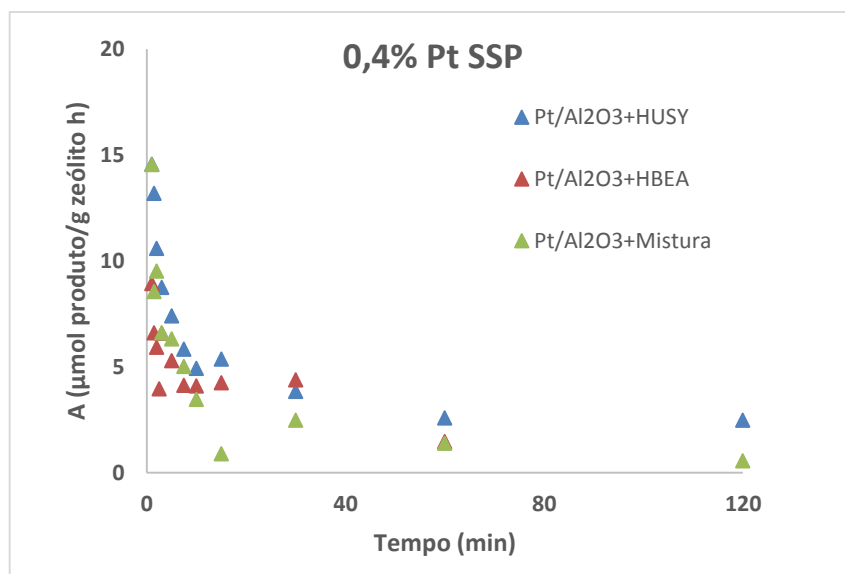
**Tabela 60** - Resultados catalíticos de TOF (h<sup>-1</sup>) para as amostras de catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito (s).

Catalisador/Mistura_SSP	% Pt	μmol Pt acessível/ g cat	TOF (t=1) (h <sup>-1</sup> )
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HUSY	0,1	2,07	856
	0,4	5,93	1652
	0,7	8,37	1686
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HBEA	0,1	2,10	1286
	0,4	6,17	953
	0,7	8,61	1388
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +(0,75HUSY+0,25HBEA)	0,1	2,04	1111
	0,4	6,05	1599
	0,7	8,45	2127

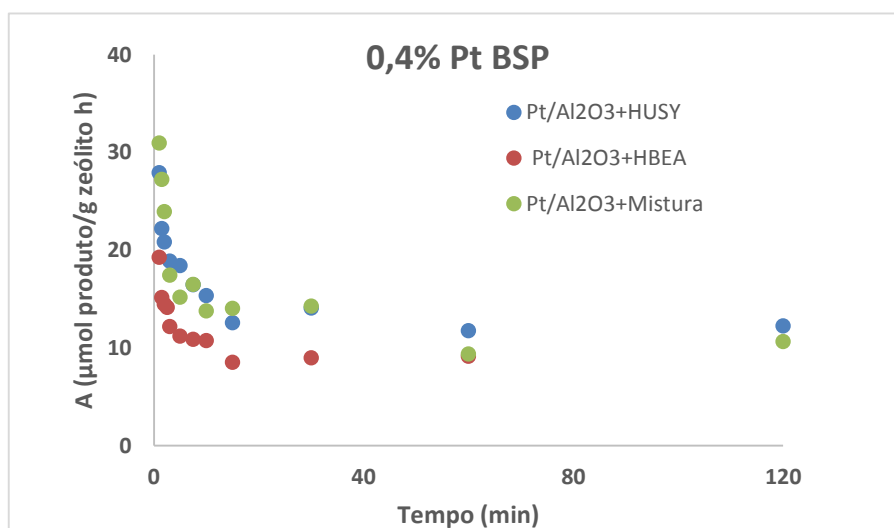
**Tabela 61** - Resultados catalíticos de TOF ( $\text{h}^{-1}$ ) para as amostras de catalisadores Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ +zeólito (s).

Catalisador/Mistura_BSP	% Pt	$\mu\text{mol Pt acessível/ g cat}$	TOF ( $t=1$ ) ( $\text{h}^{-1}$ )
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ +HUSY	0,1	2,07	856
	0,4	5,93	1652
	0,7	8,37	1686
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ +HBEA	0,1	2,10	1286
	0,4	6,17	953
	0,7	8,61	1388
Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ +(0,75HUSY0,25HBEA)	0,1	2,04	1111
	0,4	6,05	1599
	0,7	8,45	2127

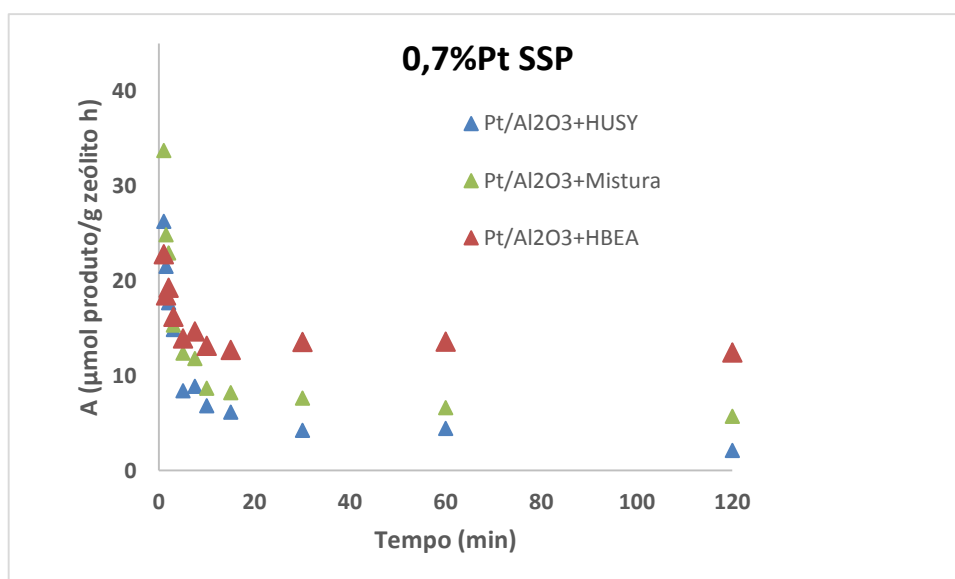
**Figura 114** - Evolução da atividade catalítica em função do tempo de reação das amostras de catalisadores SSP com 0,1%Pt.**Figura 55** - Evolução da atividade catalítica em função do tempo de reação das amostras de catalisadores BSP com 0,1%Pt.



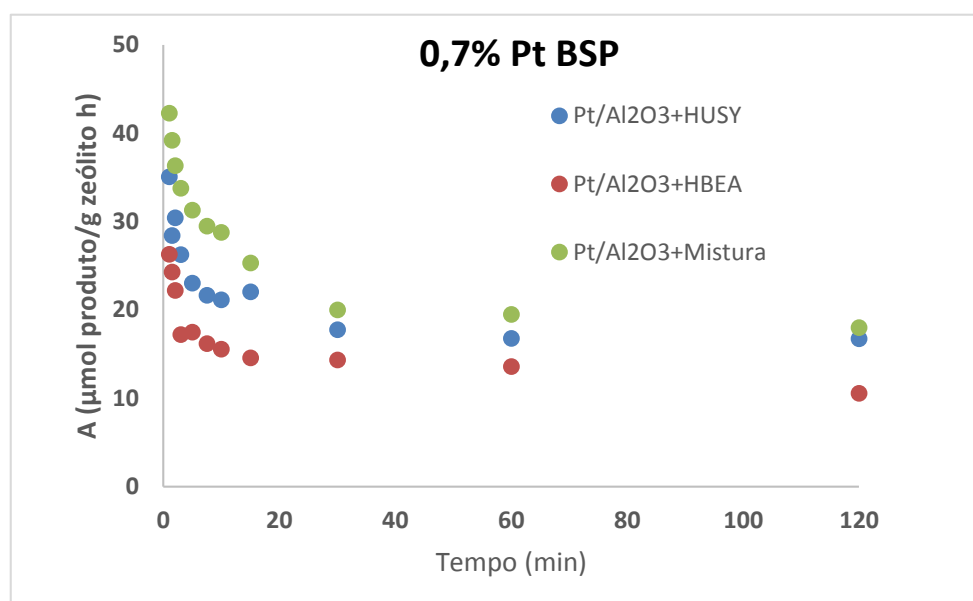
**Figura 56** - Evolução da atividade catalítica em função do tempo de reação das amostras de catalisadores SSP com 0,4%Pt.



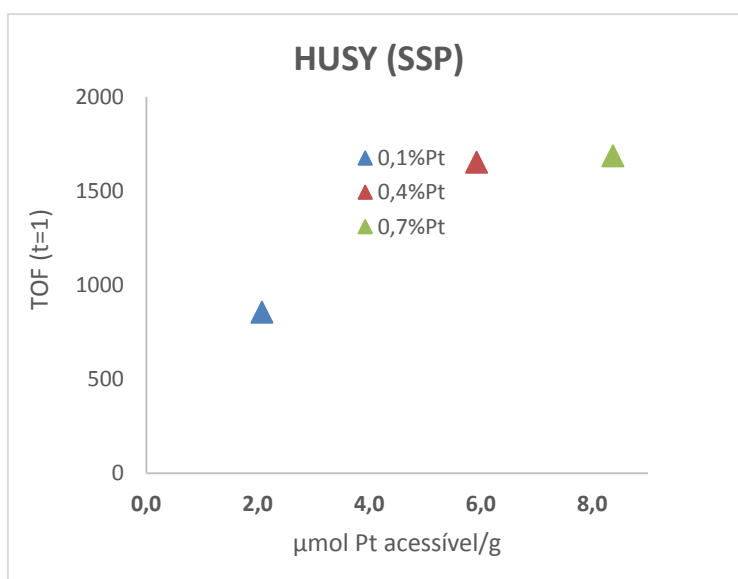
**Figura 57** - Evolução da atividade catalítica em função do tempo de reação das amostras de catalisadores BSP com 0,4%Pt.



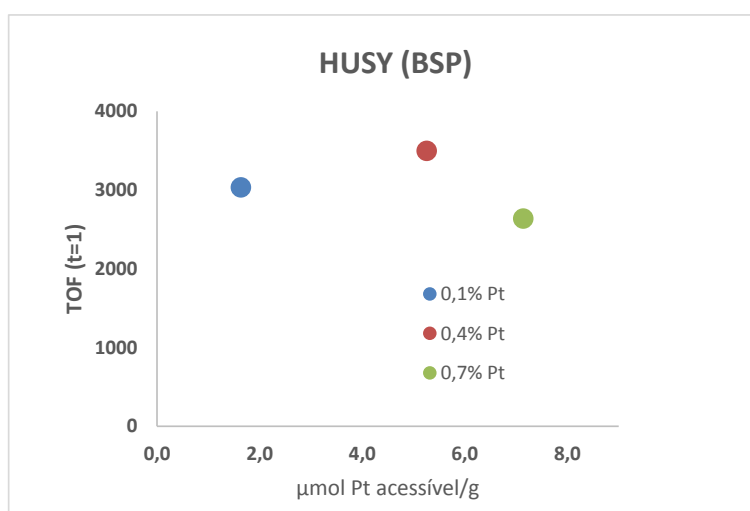
**Figura 118** - Evolução da atividade catalítica em função do tempo de reação das amostras de catalisadores SSP com 0,7%Pt.



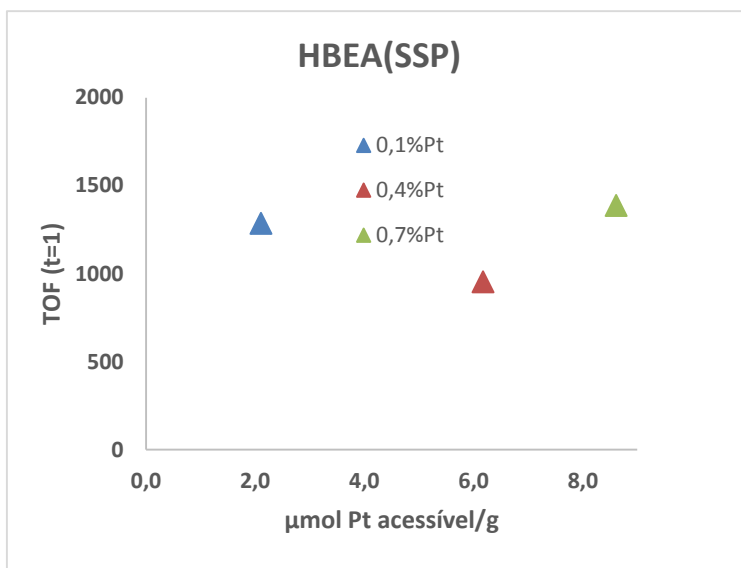
**Figura 119** - Evolução da atividade catalítica em função do tempo de reação das amostras de catalisadores BSP com 0,7%Pt.



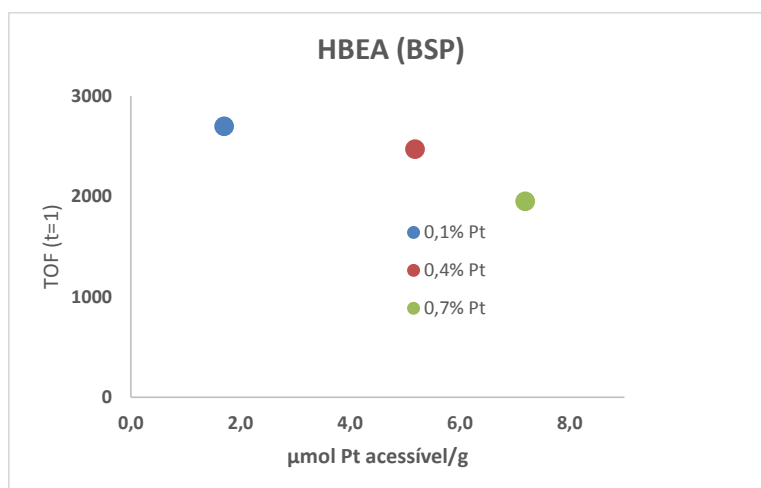
**Figura 120** - Evolução dos valores de TOF (t=1) em função da quantidade de metal acessível ( $n_{Pt}$ ) das amostras de catalisadores SSP com zeólito HUSY.



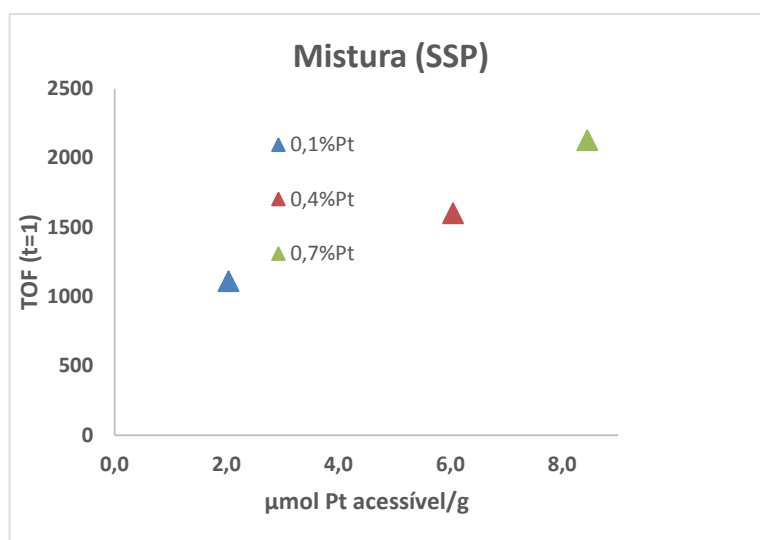
**Figura 121** - Evolução dos valores de TOF (t=1) em função da quantidade de metal acessível ( $n_{Pt}$ ) das amostras de catalisadores BSP com zeólito HUSY.



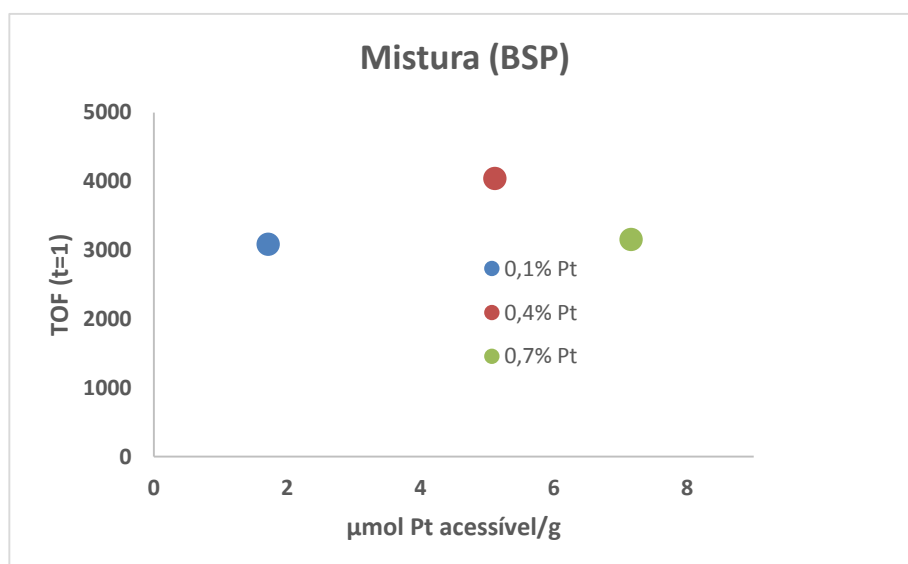
**Figura 122** - Evolução dos valores de TOF (t=1) em função da quantidade de metal acessível ( $\eta_{Pt}$ ) das amostras de catalisadores SSP com zeólito HBEA.



**Figura 123** - Evolução dos valores de TOF (t=1) em função da quantidade de metal acessível ( $\eta_{Pt}$ ) das amostras de catalisadores BSP com zeólito HUSY.



**Figura 58** - Evolução dos valores de TOF (t=1) em função da quantidade de metal acessível ( $n_{Pt}$ ) das amostras de catalisadores SSP com Mistura de zeólitos.



**Figura 125** - Evolução dos valores de TOF (t=1) em função da quantidade de metal acessível ( $n_{Pt}$ ) das amostras de catalisadores BSP com Mistura de zeólitos.

**Tabela 62** - Resultados catalíticos da atividade por centro ativo para as amostras SSP de catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito (s).

Catalisador_SSP	% Pt	$\mu\text{mol Pt acessível/g cat}$	$n_{Pt}/(n_{Pt}+n_A)$	$A(t=1)/(n_{Pt}+n_A)$
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -USY	0,1	2,1	0,008	6,6
	0,4	5,9	0,026	42,4
	0,7	8,4	0,040	68,0
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HBEA	0,1	2,1	0,004	5,2
	0,4	6,2	0,015	14,2
	0,7	8,6	0,024	33,8
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Mistura	0,1	2,0	0,006	6,8
	0,4	6,0	0,022	34,8
	0,7	8,4	0,035	73,7

**Tabela 63** - Resultados catalíticos da atividade por centro ativo para as amostras BSP de catalisadores Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+zeólito (s).

Catalisado_ BSP	% Pt	A (t=1) (mmol/g h)	μmol Pt acessível/ g cat	n <sub>Pt</sub> /(n <sub>Pt</sub> +n <sub>A</sub> )	A (t=1) / (n <sub>Pt</sub> +n <sub>A</sub> )
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HUSY	0,10	4,9	1,6	0,006	18
	0,40	18,4	5,3	0,023	81
	0,70	18,8	7,1	0,035	91
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HBEA	0,10	4,6	1,7	0,003	9
	0,40	12,8	5,2	0,012	31
	0,70	14,0	7,2	0,023	45
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Mistura	0,10	5,7	1,7	0,005	17
	0,40	20,7	5,1	0,018	75
	0,70	22,6	7,2	0,029	174

**Tabela 64** - Resultados catalítico globais para as amostras de catalisadores Pt/ zeólito (s)<sup>[52]</sup>.

Zeólito	% Pt	n <sub>Pt</sub> / μmol g <sup>-1</sup>	A <sub>t=1 min</sub> /mmol h <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup>	A <sub>t=1 min</sub> /(n <sub>Pt</sub> +n <sub>A</sub> ) h <sup>-1</sup>	TOF <sub>Pt,t=1 min</sub> / 10 <sup>3</sup> h <sup>-1</sup>	Desativação 60 min/ %
HUSY	0,1	2,0	2.4	8,4	1,24	95
	0,4	11	48	106	2,88	87
	0,7	19	93	279	4,98	85
HBEA	0,1	2,3	9.3	16	4,07	81
	0,4	8,8	61	105	6,91	86
	0,7	11	67	125	5,92	83

**Tabela 65** - Parâmetros necessários calcular o ΔT<sub>máx</sub> das amostras de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com diferentes tamanho de partícula.

Método de Preparação	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> BSP	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SSP
Diâmetro da partícula (μm)	200-355	<200
Volume partícula (m <sup>3</sup> )	2,34133E-11	4,18667E-12
ρ aparente (g/m <sup>3</sup> )	853400	1218000
Vol poros (cm <sup>3</sup> /g)	0,43	0,43
Vporoso (m <sup>3</sup> /g)	1,29E-08	1,29E-08
Vtotal cat (m <sup>3</sup> )	1,29E-08	1,29E-08
massa catalisador (g)	0,03	0,03
V leito(m <sup>3</sup> )	3,52E-08	2,46E-08
ε <sub>l</sub>	0,632	0,476
Temperatura reação (K)	383	383
De (m <sup>2</sup> /s)	3,52E-07	3,52E-07
ΔHr (J/m s K)	-2,16E+05	-2,16E+05
C <sup>s</sup> Tolueno (mol/m <sup>3</sup> )	1600	1600
λf (H <sub>2</sub> ) (400K) J/ m s K	0,23	0,23
λs (J/m s K)	27,35	27,35
λ <sub>e</sub> (J/m s K)	103,14	56,86

$$\Delta T_{s, \max} = \frac{D_{e,A}}{\lambda_e} \cdot (-\Delta H_R) \cdot C_{A,s}^s$$

**Figura 126** - Fórmula de Cálculo do gradiente térmico máximo entre a superfície interna e externa das partículas.

$$\frac{\lambda_e}{\lambda_s} = \frac{\lambda_f \cdot \epsilon_s^{2/3} + \lambda_s \cdot (1 - \epsilon_s^{2/3})}{\lambda_f \cdot (\epsilon_s^{2/3} - \epsilon_s) + \lambda_s \cdot (1 - \epsilon_s^{2/3} - \epsilon_s)}$$

**Figura 127** - Condutividade térmica efetiva da partícula de catalisador (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

$$\lambda_s = 439.2 - 1838.4 \cdot \left( \frac{T_s}{1000} \right) + 3588 \cdot \left( \frac{T_s}{1000} \right)^2 - 3360 \cdot \left( \frac{T_s}{1000} \right)^3 + 1200 \cdot \left( \frac{T_s}{1000} \right)^4$$

with  $\lambda_s$  the thermal conductivity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [ in kJ/(m.hr.K) ]  
 $T_s$  the temperature of the solid [ in K ]

**Figura 128** - Condutividade térmica da partícula de catalisador (Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

$D_{e,MCH}$	0.351	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
$\lambda_e$	3.642	J/(m.s.K)
$\Delta H_R$	2.158	$10^5 \text{ J/mol}$
$C_{MCH,s}^s$	26.847	$\text{mol/m}^3$
$\Delta T_{s,\max}$	-0.56	K
$\Delta T_{s,\max}/T_s^s$	-0.08	%
$\beta$	-8.278	$10^{-4}$

**Figura 129** - Parâmetros necessários para calcular o  $\Delta T_{s,\max}$

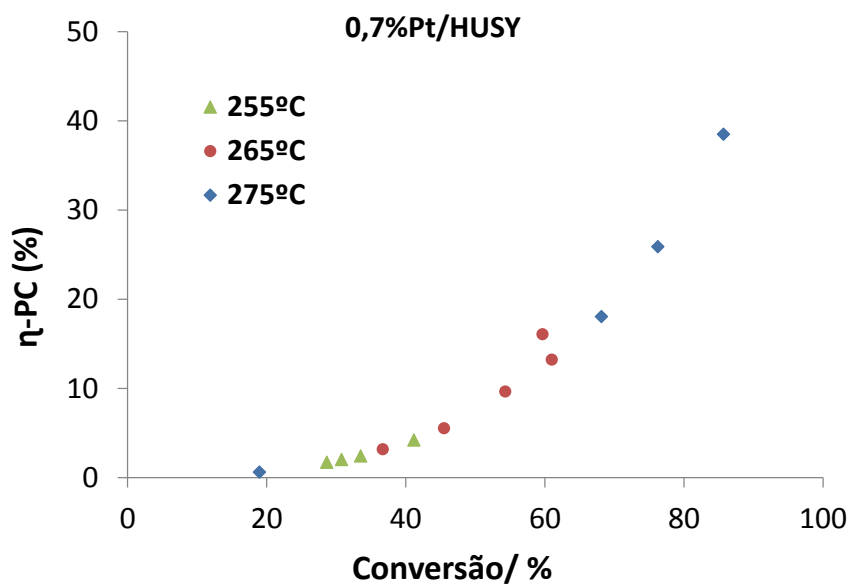
## E.2 Reação de HDC do n-C16

**Tabela 66** - Tempos de retenção dos compostos possíveis de ser identificados pela análise por cromatografia das amostras gasosas.

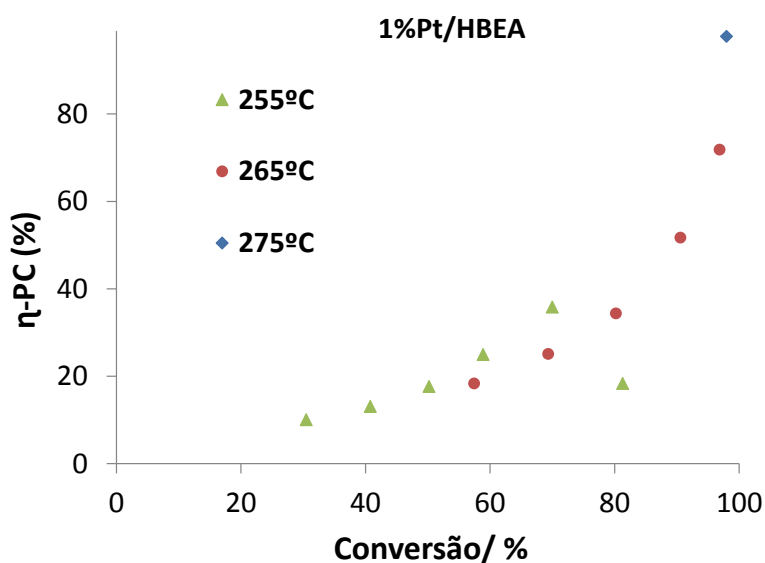
Composto	Tempo retenção (min)
Metano	3,434
Etano	3,529
Propano	3,737
isso-Butano	4,045
buteno (padrão)	4,228
n-butano	4,305
iso-pentano	5,216
pentano	6,576
2,3-dimetilbutano	7,466
2,2-dimetilbutano	7,566
3-metilpentano	8,07
n-hexano	8,669
2,2-dimetilpentano	9,643
2,4-dimetilpentano	9,873
2-metilhexano	11,501
2,3-dimetilpentano	11,64
3-metilhexano	11,908
n-heptano	12,985

**Tabela 67** - Fatores de resposta dos produtos gasosos.

Composto	Fator de resposta
Metano	1,03
Etano	1,03
Propano	1,02
Iso-butano	0,92
n-butano	0,92
Iso-pentano	0,95
n-pentano	0,96
2,2-dimetilbutano	0,97
2,3-dimetilbutano	0,95
2-metilpentano	0,96
3-metilpentano	0,97
n-hexano	0,96
3-metilhexano	0,96



**Figura 130** - Evolução do rendimento em PC obtidos pelo catalisador 0,7%Pt/HUSY em função da conversão e produtos por temperatura da reação.



**Figura 131** - Evolução do rendimento em PC obtidos pelo catalisador 1%Pt/HBEA em função da conversão e produtos por temperatura da reação.

## **E.2.1 Resultados Catalíticos (Mapas Resumo)**

Nº BM	PM_R014A	PM_R014B	PM_R014C	PM_R014D	PM_R014E	PM_R014F	PM_R014G	PM_R014H	PM_R014I
T/ °C	275	275	275	265	265	265	265	260	265
WHSV/h <sup>-1</sup>	19	38	53	47	81	29	62	83	49
θ/h	0,053	0,026	0,019	0,021	0,012	0,034	0,016	0,012	0,020
Conversão/ %	<b>99,3</b>	<b>99</b>	<b>99</b>	<b>73</b>	<b>52</b>	<b>89</b>	<b>58</b>	<b>37</b>	<b>68</b>
Erro BM/ %	<b>12%</b>	<b>7%</b>	<b>4%</b>	<b>1%</b>	<b>1%</b>	<b>0%</b>	<b>0%</b>	<b>0%</b>	<b>-7%</b>
MB	0	0	0	7	7	4	7	6	7
MTB	0	0	0	15	13	12	13	9	13
Iso C16	0	0	0	22	20	16	19	15	20
PC	96	99	99	51	32	73	36	22	48
MB	0	0	0	10	14	5	11	17	10
MTB	0	0	0	21	25	14	22	24	20
Iso C16	0	0	0	30	39	18	33	41	29
CP	97	100	100	70	61	82	63	59	71
MB/MTB	1,2	2,0	1,0	0,46	0,57	0,34	0,52	0,7	0,5
i/(i+n) CP	0,8	0,8	0,8	0,82	0,81	0,82	0,81	0,8	0,8
CP/C16->CP	2,9	2,9	2,8	2,5	2,4	2,4	2,5	2,4	2,4
log(1/(1-x))	4,90	5,03	4,85	1,30	0,74	2,21	0,87	0,46	1,15
7,8-MC15	42	0	47	27	27	29	27	26	27
6-MC15	17	0	13	15	14	15	14	13	14
5-MC15	17	0	20	17	16	18	17	16	17
4-MC15	0	0	13	15	15	15	14	13	14
2-MC15	0	0	0	7	9	5	8	10	7
3-MC15	17	100	7	16	17	15	18	19	17
Fecho MB	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C3- yield	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C5- yield	43	43	40	14	9	20	10	6	43
(C6+C7)/(C9+C10)	13,6	6,9	5,4	2,3	2,2	2,5	2,3	2,1	2,1

**Legenda: PM\_R014-0,4Pt/HBEA**

N° BM	PM_R020A	PM_R020B	PM_R020C	PM_R020D	PM_R020E	PM_R020F	PM_R020G	PM_R020H	PM_R020I	PM_R020J	PM_R020K	PM_R020L	PM_R020
T/ °C	275	265	265	265	265	265	255	255	255	255	255	255	265
WHSV/ h <sup>-1</sup>	35	26	35	46	63	92	19	26	35	46	62	93	46
θ/h	0,029	0,038	0,029	0,022	0,016	0,011	0,054	0,039	0,029	0,022	0,016	0,011	0,022
Conversão/ %	<b>98</b>	<b>97</b>	<b>91</b>	<b>80</b>	<b>69</b>	<b>57</b>	<b>81</b>	<b>70</b>	<b>59</b>	<b>50</b>	<b>41</b>	<b>30</b>	<b>71</b>
Erro BM/ %	<b>4%</b>	<b>-1%</b>	<b>0%</b>	<b>-1%</b>	<b>0%</b>	<b>1%</b>	<b>-1%</b>	<b>-1%</b>	<b>4%</b>	<b>0%</b>	<b>0%</b>	<b>-1%</b>	<b>-1%</b>
MB	0	4	10	13	14	15	13	15	15	15	13	11	14
MTB	0	21	29	32	30	24	32	30	26	22	18	13	29
Iso C16	0	25	39	46	44	39	45	45	41	37	31	24	43
CP	98	72	52	34	25	18	36	25	18	13	10	6	28
MB	0	4	11	17	20	26	16	21	26	30	32	35	20
MTB	0	22	32	40	44	42	40	43	44	44	43	43	41
Iso C16	0	26	43	57	64	68	56	64	70	74	75	79	61
CP	100	74	57	43	36	32	44	36	30	26	25	21	39
MB/MTB	1,8	0,2	0,3	0,41	0,46	0,60	0,41	0,5	0,6	0,7	0,7	0,8	0,5
i(i+n).CP	0,81	0,85	0,84	0,84	0,83	0,83	0,85	0,85	0,83	0,84	0,83	0,82	0,84
CP/C16->CP	2,63	2,29	2,27	2,13	2,19	2,12	2,12	2,12	2,13	2,12	2,12	2,02	2,05
log(1/(1-x))	3,89	3,45	2,36	1,62	1,18	0,85	1,68	1,20	0,89	0,70	0,52	0,36	1,22
7,8-MC15	27	29	27	27	27	26	27	27	27	26	26	26	27
6-MC15	15	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
5-MC15	17	17	16	16	16	15	16	16	15	15	15	15	16
4-MC15	15	14	15	15	14	14	15	15	14	14	14	14	15
2-MC15	9	7	9	10	11	11	10	11	11	11	12	12	10
3-MC15	16	14	15	15	15	16	15	15	16	16	16	17	16
Fecho MB	7391	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C3-/CP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C5-/CP	32	16	11	6	5	3	6	4	3	2	2	1	4
(C6+C7)/(C9+C10)	3,7	1,6	1,6	1,3	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2

**Legenda: PM\_R020-1%Pt/HBEA**

Nº BM	PM_R018A	PM_R018B	PM_R018C	PM_R018D	PM_R018E	PM_R018F	PM_R018G	PM_R018H	PM_R018I	PM_R018J	PM_R018K	PM_R018L	PM_R018M	PM_R018N	PM_R018O
T/ °C	275	275	275	275	275	265	265	265	265	265	255	255	255	255	275
WHSV/ h <sup>-1</sup>	19	26	35	46	63	23	28	40	58	79	18	26	35	64	26
θ/ h	0,053	0,038	0,029	0,022	0,016	0,044	0,035	0,025	0,017	0,013	0,054	0,039	0,029	0,016	0,038
Conversão/ %	92	86	76	68	61	60	54	45	37	31	41	34	29	19	73
Erro BM/ %	2%	0%	-1%	-2%	0%	2%	-2%	0%	0%	0%	1%	2%	1%	-1%	-1%
MB	10	15	19	21	22	20	21	21	19	17	20	18	16	13	18
MTB	25	31	31	29	26	23	23	19	15	12	17	13	11	6	29
Iso C16	35	46	50	50	48	43	45	40	33	29	37	31	27	18	47
CP	57	39	26	18	13	16	10	6	3	2	4	2	2	1	26
MB	11	17	25	31	36	34	39	46	51	56	49	54	56	66	25
MTB	27	36	41	43	42	39	43	42	40	38	41	38	37	30	40
Iso C16	38	53	66	73	78	73	82	88	91	93	90	93	94	96	64
CP	62	45	34	27	22	27	18	12	9	7	10	7	6	3	36
MB/MTB	0,4	0,5	0,6	0,72	0,84	0,89	0,91	1,1	1,3	1,5	1,2	1,4	1,5	2,2	0,6
i/(i+n)/CP	0,82	0,80	0,80	0,78	0,77	0,79	0,77	0,76	0,73	0,68	0,76	0,72	0,70	0,60	0,80
CP/C16->CP	2,02	2,09	2,07	2,07	2,06	1,99	2,07	2,10	2,10	2,17	2,05	2,15	2,24	2,31	2,00
log(1/(1-x))	2,50	1,94	1,44	1,14	0,94	0,91	0,78	0,61	0,46	0,37	0,53	0,41	0,34	0,21	1,33
7,8-MC15	28	28	29	29	29	29	29	30	28	30	30	30	30	30	29
6-MC15	14	14	14	15	14	15	15	15	14	15	15	15	15	16	14
5-MC15	15	15	15	15	15	15	15	16	15	16	16	16	16	16	15
4-MC15	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
2-MC15	11	11	10	10	10	10	9	9	9	8	9	8	8	8	10
3-MC15	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	15	14
Fecho	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C3-/CP	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C5-/CP	6	5	3	2	2	2	1	1	6	0	0	0	0	0	3
(C6+C7)/(C9+C10)	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,2	1,2	1,1	1,2	1,5	1,2	1,1

**Legenda: PM\_R018-0,7%PT/HUSY**

	Nº BM	PM_R026A	PM_R026B	PM_R026C	PM_R026D	PM_R026E	PM_R026F	PM_R026G	PM_R026H	PM_R026I	PM_R026J	PM_R026K	PM_R026L	PM_R026M	PM_R026N	PM_R026O	
T/ °C		275	275	275	275	275	275	275	275	265	265	265	265	255	255	275	
WHSV/ h <sup>-1</sup>		18	26	35	42	46	63	80	93	26	35	42	63	18	26	35	
θ/ h		0,054	0,038	0,029	0,024	0,022	0,016	0,012	0,011	0,038	0,029	0,024	0,016	0,054	0,038	0,029	
Conversão/ %		89	91	89	83	87	79	61	56	52	44	38	31	37	28	85	
Erro BM/ %		6%	3%	1%	1%	0%	1%	0%	1%	0%	3%	-1%	1%	1%	0%	1%	
η (%)	MB	2	1	1	2	1	2	3	3	5	5	4	4	6	5	2	
	MTB	4	2	2	4	3	3	5	5	7	7	6	6	8	7	4	
	Iso C16	5	3	3	6	4	5	8	9	12	11	11	10	13	12	7	
	CP	83	88	86	77	83	73	73	52	47	40	32	27	21	23	15	78
	MB	2	1	1	2	2	3	3	5	6	9	11	12	13	15	18	3
Seletividade (%)	MTB	4	2	2	5	3	4	8	10	14	16	17	18	22	25	5	
	Iso C16	6	3	3	7	5	7	13	16	23	26	29	31	37	43	8	
	CP	94	97	97	93	95	93	93	87	84	77	74	68	63	56	92	
	MB/MTB	0,4	0,7	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,7	0,7	0,7	0,7	0,5	
	i/(i+n)/CP	0,80	0,80	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,80	0,80	0,82	0,82	0,82	0,83	0,84	0,81	
MCI5 distribuição em MB (%)	CP/C16->CP	2,39	2,52	2,53	2,39	2,57	2,46	2,45	2,42	2,36	2,34	2,33	2,35	2,25	2,22	2,38	
	log(1/(1-x))	2,19	2,42	2,25	1,74	2,03	1,55	0,93	0,82	0,74	0,57	0,48	0,37	0,46	0,32	1,88	
	7,8-MCI5	28	28	28	28	29	28	27	27	3	2	26	26	27	26	28	
	6-MCI5	15	16	16	16	16	15	15	15	15	1	15	15	15	15	16	
	5-MCI5	16	16	16	16	16	16	16	16	16	1	16	15	16	15	16	
Fecho MB	4-MCI5	14	14	14	14	14	14	13	14	1	15	14	14	13	14	14	
	2-MCI5	9	9	9	9	8	9	9	10	1	11	11	11	11	11	9	
	3-MCI5	15	14	14	14	14	14	14	15	1	16	16	16	15	16	14	
	Fecho MB	0	0	1	1	1	0	-36	0	105	183	0	0	8	0	0	
	C3- yield	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
(C6+C7)/(C9+C10)	C5- yield	18	24	24	17	26	19	14	12	9	7	6	5	4	3	18	
		2,5	2,9	3,0	2,2	3,0	2,6	2,4	2,3	1,9	1,8	1,8	1,9	1,6	1,2	2,2	

**Legenda: PM\_R026-0,1%Pt/(0,75HUSY+0,25HBEA)**

	PM_R016A	PM_R016B	PM_R016C	PM_R016D	PM_R016E	PM_R016F	PM_R016G	PM_R016H	PM_R016I	PM_R016J	PM_R016K	PM_R016L	PM_R016M	PM_R016N
T/ °C	275	275	275	275	265	265	265	265	265	255	255	255	255	275
WHSV/ h <sup>-1</sup>	18	46	65	92	19	26	35	57	91	26	43	62	91	46
θ/ h	0,054	0,022	0,015	0,011	0,053	0,039	0,029	0,018	0,011	0,039	0,023	0,016	0,011	0,022
Conversão/ %	99	88	78	68	90	77	67	51	40	45	36	29	21	78
Erro BM/ %	-3%	-2%	-1%	-2%	0%	-4%	-1%	-2%	0%	-3%	14%	6%	-1%	-1%
η <sub>v</sub> (%)	0	12	17	19	11	17	19	19	17	18	16	14	11	16
MTB	1	29	31	29	27	31	29	21	16	19	14	11	8	30
Iso C16	1	42	48	47	38	49	48	40	33	37	31	25	19	45
CP	98	46	30	21	53	28	19	10	7	8	6	3	2	32
MB	0	14	22	28	12	22	29	38	43	41	45	49	54	21
MTB	1	33	40	42	30	41	43	42	40	41	39	39	37	38
Iso C16	1	47	61	70	42	63	71	80	83	82	84	88	91	58
CP	99	53	39	30	58	37	29	20	17	18	16	12	9	42
MB/MTB	0,6	0,4	0,5	0,66	0,39	0,55	0,67	0,9	1,1	1,0	1,1	1,3	1,5	0,5
i/(i+n) CP	0,82	0,82	0,81	0,81	0,84	0,83	0,82	0,81	0,79	0,81	0,80	0,78	0,75	0,75
CP/C16->CP	2,36	2,14	2,12	2,08	2,10	2,14	2,12	2,11	2,13	2,09	2,13	2,09	2,18	2,18
log(1/(1-x))	4,65	2,13	1,53	1,14	2,33	1,47	1,12	0,71	0,51	0,60	0,45	0,34	0,23	1,51
7,8-MC15	0	28	28	28	28	28	28	28	28	28	29	29	28	28
6-MC15	15	14	14	14	14	14	14	15	15	14	14	15	15	14
5-MC15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	16	15	16	15
4-MC15	13	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14
2-MC15	11	11	11	10	11	11	11	10	10	10	10	10	9	10
3-MC15	15	14	15	15	14	15	15	15	15	15	15	15	16	15
Fecho MB	28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C3- yield	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C5- yield	21	7	5	3	7	5	3	2	1	1	1	0	0	4
(C6+C7)/(C9+C10)	2,1	1,3	1,2	1,2	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,1	1,2	1,2

**Legenda: PM\_R016-0,7%Pt (0,75HUSY+0,25HBEA)**

	Nº BM	PM_R021A	PM_R021B	PM_R021C	PM_R021D	PM_R021E	PM_R021F	PM_R021G	PM_R021H	PM_R021I	PM_R021J	PM_R021K	PM_R021L	PM_R021M	
T/ °C	275	275	275	275	275	275	265	265	265	265	255	255	255	275	
WHSV/ h <sup>-1</sup>	18	26	36	43	55	55	18	25	32	44	18	26	46	26	
θ/ h	0,055	0,038	0,028	0,023	0,018	0,018	0,055	0,041	0,032	0,023	0,054	0,038	0,022	0,039	
Conversão/ %	96	85	76	70	62	62	68	59	50	42	41	33	22	79	
Erro BM/ %	0%	-1%	0%	-2%	-2%	-2%	-3%	-1%	-2%	2%	-3%	0%	-1%	-2%	
η(%)	MB	7	14	18	19	19	20	20	19	18	18	16	12	15	
	MTB	23	30	31	29	25	30	25	21	17	17	13	8	29	
	Iso C16	29	44	49	47	45	50	45	40	35	35	29	20	45	
	CP	66	41	27	22	17	18	14	14	10	7	4	2	34	
	MB	7	16	23	27	31	29	34	34	39	42	44	55	20	
	MTB	24	36	41	41	41	44	43	43	42	41	41	36	37	
	Iso C16	31	52	64	68	72	73	76	76	81	83	85	90	57	
Seletividade (%)	CP	69	48	36	32	27	27	24	19	17	15	13	10	43	
	MB/MTB	0,3	0,5	0,6	0,65	0,76	0,66	0,79	0,9	1,0	1,1	1,2	1,5	0,5	
	i/(i+n) CP	0,83	0,82	0,82	0,80	0,80	0,81	0,79	0,80	0,81	0,82	0,79	0,79	0,82	
	CP/C16->CP	2,06	2,14	2,06	2,12	2,12	2,02	2,11	2,10	2,09	2,11	2,13	2,09	2,11	
	log(1/(1-x))	3,14	1,90	1,43	1,20	0,96	1,13	0,90	0,69	0,55	0,53	0,40	0,25	1,54	
	7,8-MC15	29	28	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29	29
	6-MC15	15	15	14	15	15	14	14	14	15	15	15	16	14	
MC15 distribuição em MB (%)	5-MC15	16	16	15	15	15	15	15	15	16	16	16	16	16	
	4-MC15	15	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	14	
	2-MC15	9	10	10	10	10	10	10	9	9	9	9	9	9	
	3-MC15	14	14	14	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	
	Fecho MB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
C3- yield	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
	9	7	4	4	3	2	2	2	1	1	1	1	0	5	
	(C6+C7)/(C9+C10)	1,2	1,3	1,0	1,2	1,3	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,3	

**Legenda: PM\_R021- 0,75(0.7Pt/HUSY)+0.25(0,7Pt/HBEA)**

Run	PM_R023A	PM_R023B	PM_R023C	PM_R023D	PM_R023E	PM_R023F	PM_R023G	PM_R023H	PM_R023I	PM_R023J	PM_R023K
T/ °C	275	275	275	275	275	275	275	265	265	265	265
WHSV/ h <sup>-1</sup>	28	35	39	51	62	81	92	28	29	35	46
θ/ h	0,035	0,028	0,026	0,020	0,016	0,012	0,011	0,036	0,034	0,029	0,022
Conversion/ %	70	58	53	44	37	30	26	33	29	26	20
Erro BM/ %	0%	-1%	0%	-1%	-1%	-2%	-3%	1%	-4%	1%	1%
MB	21	22	22	21	19	17	16	18	17	15	13
MTB	30	25	22	18	15	11	9	12	10	9	7
Iso C16	51	47	44	39	34	28	25	30	27	24	19
CP	19	11	9	5	3	2	1	3	3	1	1
MB	30	38	42	48	52	57	59	54	56	59	64
MTB	43	43	42	40	40	37	36	38	35	36	33
Iso C16	73	81	84	89	92	94	95	91	91	95	96
CP	27	19	16	11	8	6	5	8	9	5	3
MB/MTB	0,7	0,9	1,0	1,20	1,32	1,53	1,66	1,4	1,6	1,7	1,9
i/(i+n) CP	0,78	0,77	0,71	0,69	0,67	0,65	0,67	0,74	0,73	0,70	0,66
CP/C16->CP	2,01	2,04	2,08	2,05	2,03	2,08	2,07	2,11	2,08	2,13	2,19
log(1/(1-x))	1,19	0,87	0,75	0,58	0,45	0,36	0,30	0,40	0,35	0,30	0,23
7,8-MC15	29	29	29	30	30	30	30	3	2	30	30
6-MC15	14	15	15	15	15	15	15	15	1	15	16
5-MC15	15	15	15	15	16	16	16	16	1	16	16
4-MC15	14	14	14	14	14	14	14	14	1	14	14
2-MC15	10	10	9	9	9	8	8	8	1	8	8
3-MC15	14	14	14	14	14	14	14	14	1	14	14
Fecho MB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C3- yield	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C5- yield	2	1	1	1	0	0	0	0	0	0	0
(C6+C7)/(C9+C10)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,3	1,1	1,0	1,3

**Legenda: PM\_R023- 0,18%Pt/(0.175HY+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

## **E.2.2 Folha de registo dos ensaios Catalíticos**

## Folha de Registo de Teste Catalítico - Catatest

### Condições Pretendidas

Run	
Catalisador	
Data	

T/ °C	
P/ barg	
WHSV/ h <sup>-1</sup>	
H2/HC	

Q HC/ (mL/min)	
Q H2/ (NL/h)	
t BM - 20 mL	

### Leituras

#### Caudal H2

Q inicial/dm3/h						
-----------------	--	--	--	--	--	--

Potenciómetro	
Leitor	
C.Calib. / (dm3/h)	
Contador/ (dm3/h)	

Vi/ dm3						
Vf/dm3						
t/ s						
Q/ (dm3/h)						

#### Temperatura

	t=	t=	t=	t=	t=
T 1					
T 2					

#### Caudal C16

Volume/ mL	
Q C16/ (mL/min)	

TOS					
Tempo/ s					
TOS					
Tempo/ s					

#### Caudais de Saída

Tempo BM/ h	
T amb/ °C	

#### Gás

Vi /dm3	
Vf /dm3	
Q saída/ (dm3/h)	

#### Líquido

m frasco/ g	
m total/ g	
m líq/ g	
Q saída/ (g/h)	

T linhas / °C				
T banho/ °C				

Branco Shimadzu	
Paragem bomba líquido	

### Observações