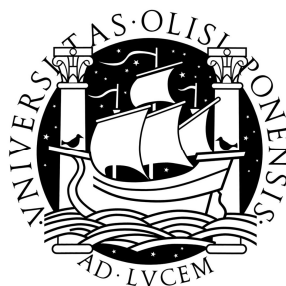


UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

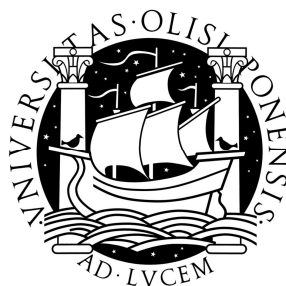
Sara Amorim Fernandes

Mestrado em Química Tecnológica

Lisboa

2009

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E BIOQUÍMICA



Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

Sara Amorim Fernandes

Mestrado em Química Tecnológica

Dissertação orientada por: Doutora Ana Paula Baptista Carvalho (FCUL)

Doutora Ângela Maria Pereira Martins Nunes (ISEL)

Lisboa

2009

Este trabalho foi realizado no Laboratório de Adsorção do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL), em colaboração com o Laboratório de Química-Física e Catálise do Departamento de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL).

Com base em parte dos resultados obtidos foi apresentada uma comunicação no IX Encontro Europeu de Catálise, Europacat IX Salamanca (30 Agosto a 4 Setembro).

Agradecimentos

Antes de mais, quero agradecer à minha família que me ajudou em todos os sentidos e em tudo o que era possível, aturou o meu “stress” e os meus desvarios, e nunca me deixou desistir. Eles são a razão pela qual todo o trabalho e esforço que fiz valeu a pena e todos os meus feitos são dedicados a eles.

Aos meus amigos e colegas de laboratório que me ajudaram, ouviram, aconselharam e o me distraíram com os convites para deixar o trabalho por umas horas. A eles o meu muito obrigado!

Às duas instituições que me proporcionaram a realização deste trabalho, a Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL) e ao Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL).

Ao Centro de Química e de Bioquímica por me ter proporcionado participar no 9º Encontro Europeu de Catalise, Europacat IX, que decorreu nos dias 30 de Agosto a 4 de Setembro de 2009 em Salamanca, onde apresentei parte dos resultados apresentados neste trabalho.

Às minhas orientadoras, à Doutora Ana Paula Carvalho e à Doutora Ângela Martins Nunes, pela sua orientação, paciência e apoio e pelo ambiente de trabalho magnífico que me proporcionaram.

À Doutora Isabel Nogueira do Instituto Superior Técnico pelas magníficas imagens obtidas com o TEM.

E a todos aqueles que de alguma forma tornaram este trabalho possível.

Obrigada a todos por acreditarem em mim e por me ajudarem nesta etapa da minha vida!

Sara

Resumo

Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

No presente trabalho estudaram-se as potencialidades catalíticas de materiais de carbono em reacções de interesse industrial.

Os materiais de carbono usados foram, um carvão comercial o GL-50 da Norit e um carvão mesoporoso preparado a partir de moldes de sílica mesoporosa SBA-15, usando sacarose como precursor, CMK-3.

Foram efectuados tratamentos oxidativos ao carvão comercial com o objectivo de modificar a química superficial dos materiais.

A deposição de platina, em ambos os materiais, de modo a adequá-los à utilização catalítica realizou-se por dois métodos, impregnação e permuta iónica.

Os carvões, GL-50 e CMK-3, foram caracterizados texturalmente por adsorção de N₂ a -196 °C e a sua química superficial foi estudada por determinação do pH no ponto de carga zero, pH_{PZC}. Quantificou-se ainda o seu conteúdo de platina por análise química e avaliou-se a localização das partículas metálicas e a sua dispersão por TEM.

Os ensaios catalíticos foram realizados para a reacção de hidrogenação do tolueno à temperatura de 110 °C e na reacção de hidroisomerização do n-decano a diferentes temperaturas. Ambas as reacções se realizaram à pressão atmosférica num reactor dinâmico de leito fixo e os produtos de reacção analisados por cromatografia gasosa.

Os carvões testados demonstraram possuir algumas potencialidades catalíticas, quer como suportes quer como catalisadores bi-funcionais.

Palavras-Chave

Carvões micro e mesoporosos

Catálise bifuncional

Platina

Hidrogenação do tolueno

Hidroisomerização do n-decano

Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

Mestrado em Química Tecnológica

Abstract

Evaluation of catalytic properties of carbon base materials

In this work the catalytic potencialities of carbon base materials were evaluated in catalytic reactions of industrial interest.

The carbon materials used were a commercial coal, Norit GL-50 and a ordered mesoporous carbon prepared from ordered mesoporous silica, SBA-15, using sucrose as a precursor, CMK-3.

Oxidative treatments were carried out on the carbons in order to modify the surface chemistry of materials.

In order to obtain samples suitable for catalysis, deposition of platinum was carried out in both materials by two methods, impregnation and ion exchange.

The carbon samples, GL-50 and CMK-3, were texturally characterized by N₂ adsorption at -196 °C and its surface chemistry was studied by measuring the pH at the point of zero charge, pH_{PZC}. The content of platinum was quantified by chemical analysis and the location and dispersion of metal particles was evaluated by TEM.

Toluene hydrogenation at 110 °C and hydroisomeration of n-decane at different temperatures were the catalytic tests used.

Both reactions were carried out at atmospheric pressure in a reactor dynamic fixed bed and the reaction products analyzed by gas chromatography.

The materials tested have shown some catalytic potential either as catalytic supports or as bifunctional catalysts.

Keywords

Micro and mesoporous carbons

Bifunctional catalysis

Platinum

Toluene hydrogenation

Hydroisomerisation of n-decane.

Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

Mestrado em Química Tecnológica

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract.....	v
Índice.....	vii
Índice de figuras.....	ix
Índice de tabelas.....	xiii
Lista de abreviaturas e acrónimos	xiv
Lista de símbolos.....	xv
Introdução	1
1. Estudo Bibliográfico.....	3
1.1. Carvões porosos.....	3
1.2. Aplicações dos carvões em catálise.....	8
1.3. Técnicas de Caracterização.....	9
1.4. Caracterização de centros activos por reacções catalíticas modelo.....	18
2. Parte Experimental.....	27
2.1. Preparação das amostras.....	27
2.1.1. Oxidação do carvão GL-50.....	27
2.1.2. Carvão mesoporoso CMK-3.....	29
2.2. Introdução de platina.....	32
2.3. Técnicas de Caracterização.....	35
2.4. Caracterização catalítica dos materiais.....	37
2.4.1. Pré-tratamentos dos materiais.....	39
2.4.2. Hidrogenação do tolueno.....	41

2.4.3. Hidroisomerização do n-decano.....	42
3. Apresentação e Discussão dos Resultados.....	45
3.1. Caracterização dos materiais.....	45
3.2. Caracterização Catalítica.....	58
3.2.1. Hidrogenação do tolueno.....	58
3.2.2. Hidroisomerização do n-decano.....	62
4. Conclusões.....	79
Perspectivas futuras.....	80
Bibliografia.....	81
Anexo I.....	85
Anexo II.....	86
Anexo III.....	87
Anexo IV.....	88
Anexo V.....	89
Anexo VI.....	91
Anexo VII.....	105
Anexo VIII.....	110

Índice de figuras

Figura 1: Representação esquemática da preparação de carvões.	5
Figura 2: Representação esquemática da síntese do CMK-3 [14].	6
Figura 3: a) Imagens obtidas por TEM do CMK-3 longitudinal e perpendicularmente à direcção do arranjo hexagonal de poros; b) Representação esquemática de: (A) um carvão desordenado correspondente à utilização de MCM-41 ou SBA-15 calcinado a temperaturas da ordem de 970 °C; (B) CMK-3, onde se verifica a interligação do sistema de poros a partir de SBA-15 calcinado a temperaturas inferiores a 900 °C [5,13].	7
Figura 4: Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto para o CMK-3 e SBA-15... 8	8
Figura 5: Esquema de um microscópio electrónico de transmissão (TEM) [28].	11
Figura 6: Classificação das isotérmicas de adsorção (Classificação BDDT).	12
Figura 7: Representações t típicas para a adsorção de azoto em diferentes tipos de adsorventes: (a) não porosos, (b) mesoporosos, (c) microporosos – microporos de dimensões moleculares (ultramicroporos) e microporos mais largos (supermicroporos), (d) microporos – apenas com supermicroporos. Adaptado da ref.[32].	15
Figura 8: Principais grupos superficiais presentes na superfície do carvão [34].	16
Figura 9: Representação esquemática da relação pH_{PZC} e pH da mistura.	17
Figura 10: Esquema de obtenção de gasolinas partindo do gás de síntese. Produtos resultantes da síntese de Fisher-Tropsch e da hidroisomerização [44].	21
Figura 11: Esquema do mecanismo bifuncional da reacção de hidroisomerização de alcanos lineares, sendo P- alcanos (parafinas) O- alcenos (olefinas) e C- Cracking [adaptado da ref.49].	24
Figura. 12 - Perfil térmico usado na calcinação do SBA-15.	30
Figura 13: Perfil térmico usado na polimerização da sacarose.	30

Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

Mestrado em Química Tecnológica

Figura 14: Representação esquemática da montagem para carbonização sob vácuo [Adaptado da ref. 53].....	31
Figura 15: Perfil térmico usado na calcinação do carvão CMK-3.	32
Figura 16: Estudo de introdução da platina por impregnação para o carvão GL-50...33	
Figura 17: Estudo de introdução da platina por impregnação para o carvão GL-50 oxidado com HNO ₃ a 21%.	34
Figura 18: Micrometrics ASAP 2010.....	36
Figura 19: Esquema da unidade de ensaios catalíticos. Adaptado da ref.[38].	38
Figura 20: Perfil térmico usado nas calcinações dos catalisadores.	40
Figura 21: Perfil térmico usado nas reduções dos catalisadores.	40
Figura 22: Instalação catalítica usada na reacção de hidrogenação do tolueno.....	41
Figura 23: Perfil térmico usado na análise dos produtos de reacção de hidrogenação do tolueno.	42
Figura 24: Instalação catalítica usada na reacção de hidroisomerização do n-decano.	43
Figura 25: Perfil térmico usado na análise dos produtos de reacção de hidroisomerização do n-decano.	43
Figura 26: Imagem de TEM do catalisador Pt/GL-50.....	46
Figura 27: Imagem de TEM do catalisador Pt/GL-50(21).	47
Figura 28: Imagem de TEM do catalisador Pt/GL-50(65).	47
Figura 29: Imagens de TEM dos catalisadores a) Pt/CMK-3(a) e b) Pt/CMK-3 (b)..	48
Figura 30: Imagens de TEM dos catalisadores Pt/CMK-3 (a) (PI) e Pt/CMK-3 (b) (PI).	47
Figura 31: Isotérmicas de adsorção/ desadsorção de azoto a -196 °C do carvão comercial GL-50 e das amostras obtidas com tratamentos oxidativos.....	49
Figura 32: Isotérmicas de adsorção/ desadsorção de azoto a -196 °C dos catalisadores: a) carvão comercial GL-50, b) GL-50(21) e c) GL-50(65).	51

Figura 33: Isotérmicas de adsorção/ desadsorção de azoto a -196 °C do carvão CMK-3(a) e das amostras com platina introduzida por impregnação, Pt/CMK-3 (a) e por permuta iónica, Pt/CMK-3 (a) (PI).....	53
Figura 34: Isotérmicas de adsorção/ desadsorção de azoto a -196 °C do carvão CMK-3 (b) e das amostras com platina introduzida por impregnação, Pt/CMK-3 (b) e por permuta iónica, Pt/CMK-3 (b) (PI).	55
Figura 35: Distribuição do tamanho de mesoporos do carvão CMK-3 (a) e das amostras contendo platina.....	56
Figura 36: Curva de titulação mássica para as amostras preparadas.	57
Figura 37: Actividade hidrogenante vs tempo de reacção para os catalisadores cuja base é o carvão comercial GL-50.	59
Figura 38: Actividade hidrogenante vs tempo de reacção para os catalisadores Pt/CMK-3 (a) e Pt/CMK-3 (a) (PI).....	60
Figura 39: Variação da conversão (%) em função das temperaturas estudadas	64
Figura 40: Rendimentos dos produtos de isomerização em função da conversão do n-decano (%).	66
Figura 41: Rendimentos dos produtos de isomerização para os materiais estudados para conversões entre os 4 e 6%.	66
Figura 42: Razão isómeros/ cracking em função da conversão do n-decano (%).	68
Figura 43: Razão isomerização/cracking nos materiais estudados para conversões entre os 4 e 6%.	68
Figura 44: Razão monoramificados/ bi-ramificados em função da conversão do n-decano (%).	70
Figura 45: Razão monoramificados/ bi-ramificados nos materiais estudados para conversões entre os 4 e 6%.	71
Figura 46: Contribuição dos produtos de reacção de hidroisomerização a conversões constantes.....	72

Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

Mestrado em Química Tecnológica

Figura 47: Contribuição dos produtos de reacção de hidroisomerização para os catalisadores Pt/CMK-3 (b) e Pt/CMK-3 (b)(PI) a diferentes temperaturas.	73
Figura 48: Contribuição dos produtos de reacção de hidroisomerização do n-decano para os catalisadores Pt/GL-50(21) e Pt/GL-50(65) a diferentes temperaturas.	74
Figura 49: Rendimentos dos produtos de cracking em função da conversão do n-decano (%).	75
Figura 50: Rendimentos dos produtos de Cracking para os materiais estudados para conversões entre os 4 e 6%.	76
Figura 51: Distribuição dos produtos de cracking às diferentes temperaturas estudadas para os catalisadores do carvão CMK-3.	77
Figura 52: Distribuição dos produtos de Cracking obtidos pelas famílias às diferentes temperaturas estudadas para os catalisadores do carvão GL-50.	78

Índice de tabelas

Tabela 1: Hidroisomerização e <i>hidrocracking</i> do n-decano sobre catalisadores PT/HFAU [1].	25
Tabela 2: Percentagem de platina introduzida nos carvões preparados.....	45
Tabela 3: Valores de área superficial específica, volume micro e mesoporoso obtidos para os catalisadores cuja base é o carvão GL-50 estudados.....	52
Tabela 4: Valores de área superficial específica, volume mesoporoso obtidos para os catalisadores cuja base é o carvão CMK-3 estudados.	54
Tabela 5: Valores de área superficial específica, volume mesoporoso obtidos para os catalisadores cuja base é o carvão CMK-3 (b) estudados.....	55
Tabela 6: Valores de actividade hidrogenante obtidos após 2 min. de reacção e % de desactivação para os materiais estudados na Reacção de hidrogenação do tolueno a 110 °C.....	62
Tabela 7: Valores de % do n-decano ao fim de 20 min. de reacção e % de desactivação obtidas para os materiais estudados na reacção de hidroisomerização do n-decano.....	63

Lista de abreviaturas e acrónimos

AAO – Alumina anódica (do inglês para *anodic aluminum oxide*)

B.D.D.T – Brunauer, Deming, Deming, Teller

B.E.T. – Brunauer, Emmet, Teller

FCUL – Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa

ISEL – Instituto Superior de Engenharia de Lisboa

IV – Infra-vermelho

PTN – Pressão e temperatura normais

PZC - Ponto de carga zero (do inglês *Point of Zero Charge*)

SEM – Microscopia electrónica de varrimento (do inglês *scannig electron microscopy*)

TEM– Microscopia Electrónica de Transmissão (do inglês para *transmition electronic microscopy*)

TEOS - Tetraetóxido de silício (do inglês para *Tetraethylortosilicate*)

pHPZC – Ponto de carga zero (do inglês para *Point of Zero Charge*)

Lista de símbolos

a – declive

$ABET$ – Área superficial aparente, determinada pelo método B.E.T.

b – ordenada na origem

c – Constante da equação B.E.T.

N - número de Avogadro

n_{ads} – Quantidade adsorvida

n_m – Quantidade adsorvida numa monocamada

p – Pressão

p/p^0 – Pressão relativa

R – Constante dos gases ideais

T – Temperatura

V_{ads} – Volume adsorvido

V_{meso} – Volume mesoporoso

V_{micro} – Volume microporoso

V_{total} – Volume poroso total (obtido para $p/p^0 = 0,95$)

Introdução

A catálise é definida como um fenómeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria – catalisador – aumenta a velocidade de uma reacção química sem ser consumido no processo [1].

O emprego de processos catalíticos, quer homogéneos quer heterogéneos, possibilita, na transformação de matérias-primas em produtos, caminhos cinéticos mais vantajosos que os térmicos permitindo operações industriais mais rápidas, mais selectivas e mais económicas. Hoje em dia a importância da catálise e dos catalisadores é enorme. Cerca de 90% dos produtos comercializados passam, pelo menos uma das suas fases de produção, por um processo catalítico [2,3]. Assim sendo, a procura de materiais que possam ser usados como catalisadores e o estudo das suas características e propriedades, são essenciais para o desenvolvimento de muitos processos de elevada importância.

As propriedades particulares como a elevada área superficial específica e volume poroso, a sua inércia química e estabilidade mecânica e térmica. Permitem que os carvões porosos tenham aplicações em diferentes áreas revelando a sua versatilidade, sendo usados como adsorventes, na separação de gases e na purificação de água, como eléctrodos e, mais recentemente em áreas como a catálise e cromatografia [4,5,6].

Neste trabalho usaram-se dois tipos de carvões, o carvão comercial GL-50, que é um carvão essencialmente microporoso embora com alguma mesoporosidade. Este material é usado na remoção de poluentes como dioxinas e mercúrio. Foi também estudado o carvão CMK-3, um material com propriedades mesoporosas, sintetizado no laboratório a partir de uma matriz de sílica.

Foram exploradas as potencialidades catalíticas dos dois tipos de carvão sob duas perspectivas: como suportes de metais em reacções de hidrogenação e, atendendo ao facto de os materiais estudados apresentarem propriedades ácidas, como catalisadores bi-funcionais na transformação de alcanos lineares de cadeia longa.

Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

Mestrado em Química Tecnológica

No capítulo I apresenta-se o estudo bibliográfico efectuado, que se encontra organizado essencialmente em dois temas: os carvões porosos onde pretendemos rever a suas aplicações como catalisadores e as técnicas de caracterização usadas onde enfatizamos as reacções usadas na caracterização catalítica.

No capítulo II encontra-se descrita a parte experimental do trabalho, nomeadamente o modo de preparação dos carvões mesoporosos os tratamentos oxidativos aplicados e os métodos de introdução da platina usados e respectiva caracterização através das técnicas de caracterização textural por adsorção de N₂ a -196 °C, caracterização morfológica por microscopia electrónica de varrimento e caracterização catalítica pelas reacções de hidrogenação do tolueno e hidroisomerização do n-decano.

Os resultados relativos à caracterização dos carvões mesoporosos, pelas técnicas acima mencionadas, são apresentados e discutidos no Capítulo III.

Nos Capítulo IV são apresentadas as conclusões e as perspectivas futuras

1. Estudo Bibliográfico

1.1. Carvões porosos

A obtenção de carvão é possível através de carbonização em atmosfera inerte de qualquer matéria orgânica. No entanto, a preparação de carvões com as características apropriadas para o uso industrial, só é possível após um intenso e contínuo estudo de pesquisa para otimizar a sua aplicação [7].

As propriedades particulares dos carvões porosos como a elevada área superficial específica e volume poroso, a sua inércia química e estabilidades mecânica e térmica permitem que lhe sejam atribuídos aplicações em diferentes áreas, onde revelam a sua versatilidade, como por exemplo como adsorventes, na separação de gases e purificação de água, em eléctrodos e em áreas como a catálise e cromatografia [4,5,6].

Estes materiais são preparados usando diversos métodos, dos quais os mais usuais são:

- i) Activação química, activação física e a combinação destes dois processos;
- ii) Activação catalítica dos precursores de carbono usando metais ou compostos organometálicos;
- iii) Carbonização de misturas de polímeros constituídas por um polímero que carboniza e um polímero que sofre pirólise;
- iv) Carbonização de um aerogel polimérico sintetizado sob condições de secagem supercríticas [4,7].

Quando se fala da grande aplicação dos carvões porosos, os carvões activados são, em parte, os principais responsáveis. Sendo utilizados em processos de purificação, separação, concentração, descoloração, desodorização, de modo a permitir a recuperação, filtração, remoção ou modificação de determinados constituintes, de gases ou líquidos. Além dos carvões activados, existem outros carvões porosos com utilização relevante como as fibras de carvão activado, negro de

fumo e carvões com propriedades de peneiros moleculares, do inglês *carbon molecular sieves* [7,8].

De um modo geral, os carvões são materiais essencialmente microporosos, com uma distribuição larga de microporos, possuindo também mesoporos e macroporos.

No caso particular dos carvões activados, os microporos constituem cerca de 95 % da sua área superficial total, sendo os restantes 5% ocupados principalmente por mesoporos [8,9].

A presença de microporos é essencial para a adsorção de pequenas moléculas, no entanto, quando os adsorventes são polímeros ou moléculas de grandes dimensões como vitaminas ou corantes, a sua adsorção apenas é possível se existirem poros de maiores dimensões, como os mesoporos.

O crescente interesse na preparação de carvões mesoporosos resulta não só da adsorção de moléculas de maiores dimensões mas também do seu potencial para novas aplicações, como em condensadores electroquímicos de dupla camada, baterias de lítio, componentes electrónicos de alta tecnologia e sistemas de armazenamento de hidrogénio [5,6,10].

1.1.1. Carvões mesoporosos

Os carvões porosos são geralmente obtidos por carbonização de um precursor de origem natural ou sintética, seguido de um processo de activação. No entanto, para a preparação de carvões mesoporosos foi necessário usar outra abordagem, recorrendo a utilização de uma matriz (do inglês *templated synthesis*). Neste tipo de síntese Knox *et al.* [11] foram pioneiros.

Desde então, este método foi usado na preparação não só de carvões mesoporosos, mas também de carvões com porosidade na gama dos micro e macroporos, usando diversas matrizes inorgânicas. Na figura 1 apresentam-se diversos carvões porosos preparados através do uso de matrizes, em função da sua porosidade.



Figura 1: Representação esquemática da preparação de carvões.

a) microporosos, b) mesoporosos, c) macroporosos, d) nanotubos, usando matrizes de zeólito, sílica mesoporosa, sílica opala sintética e membrana alumina anódica AAO (do inglês *anodic alumina oxide*), respectivamente adaptado de [4].

Independentemente do tamanho de poro que se pretende obter, a síntese de carvões porosos a partir de uma matriz envolve os seguintes passos:

i) síntese da matriz inorgânica, ii) impregnação da matriz com um precursor de carvão, iii) polimerização do precursor, iv) carbonização e v) remoção da matriz.

1.1.1.1. CMK-3

O CMK-3 foi sintetizado pelo grupo de Ryoo o mesmo grupo que em 1999 sintetizou o CMK-1, o primeiro carvão com estrutura regular a ser referenciado [12].

Esta estrutura tem a particularidade de manter a simetria estrutural da matriz de sílica, ou seja, o CMK-3 é a réplica negativa do SBA-15 (Figura 2). Esta conclusão foi confirmada Por TEM, do acrónimo em inglês para *transmission electronic*

microscopy, (Figura 3.a) e difracção de raios X. Tal como na síntese do CMK-1, foi usado como precursor de carvão a sacarose e o ácido sulfúrico como catalisador, a carbonização foi realizada em vácuo e no processo de remoção da matriz foi usada uma solução de NaOH e mistura etanol-água. Na síntese do CMK-3 a amostra passa por dois ciclos de impregnação e polimerização [13].

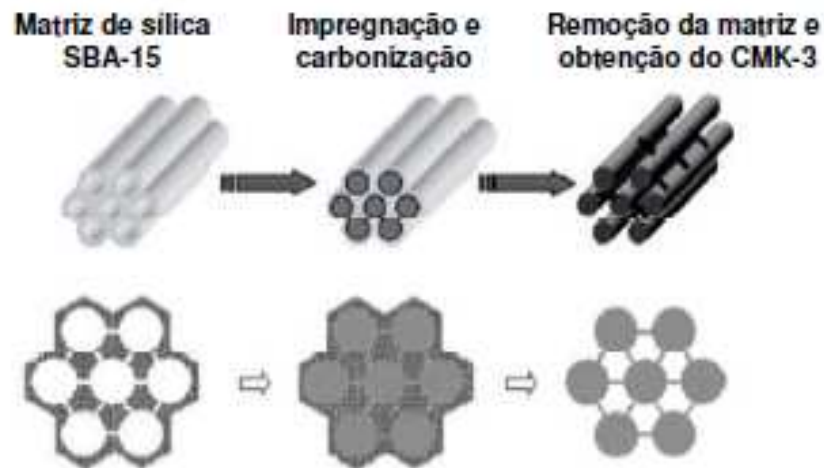


Figura 2: Representação esquemática da síntese do CMK-3 [14].

Através das imagens de TEM, Jun *et al.* verificaram que o CMK-3 era construído por um arranjo hexagonal de *nanorods* com 7 nm de diâmetro, os centros de *rods* adjacentes distavam 10 nm e a distância entre superfícies era de 3 nm. O facto de se terem formado *nanorods*, permitiu aos autores concluir que, com as condições experimentais usadas, foi possível o preenchimento total da porosidade do SBA-15 com o precursor de carvão. A presença de uma estrutura ordenada foi igualmente comprovada pela análise de difractogramas [13].

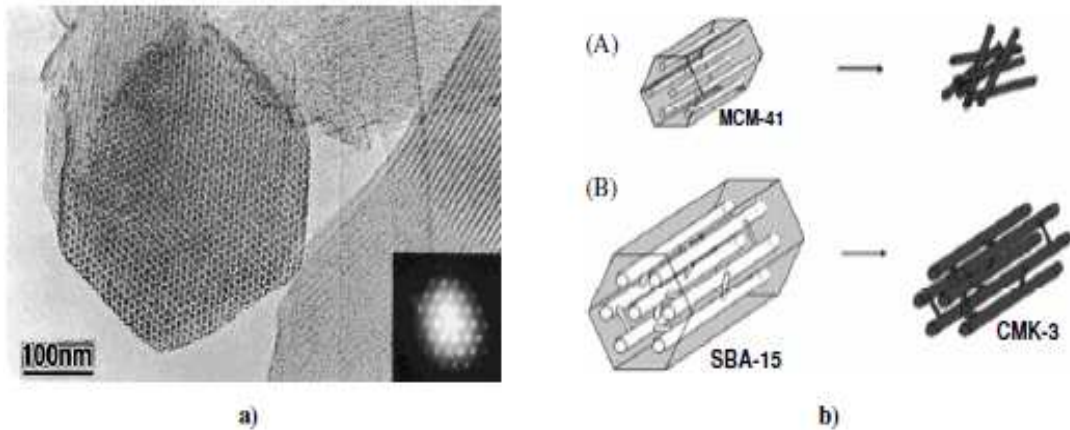


Figura 3: a) Imagens obtidas por TEM do CMK-3 longitudinal e perpendicularmente à direcção do arranjo hexagonal de poros; b) Representação esquemática de: (A) um carvão desordenado correspondente à utilização de MCM-41 ou SBA-15 calcinado a temperaturas da ordem de 970 °C; (B) CMK-3, onde se verifica a interligação do sistema de poros a partir de SBA-15 calcinado a temperaturas inferiores a 900 °C [5,13].

Em alternativa ao SBA-15, foi utilizado o MCM-41, enquanto matriz de sílica para a preparação do CMK-3, tendo-se obtido um carvão de estrutura desordenada [13,15,16]. O mesmo foi verificado quando se usavam temperaturas de carbonização inferiores a 500 °C [13]. Este resultado coloca em evidência a importância da presença, na matriz, de ligação entre os canais mesoporosos e seu preenchimento pelo precursor de carvão (Figura 3. b).

A temperatura de calcinação da matriz, também é importante pois, quando o SBA-15 é calcinado a temperaturas da ordem de 970 °C, as ligações entre os canais mesoporosos também não se formam. De salientar ainda que, até à realização dos estudos relacionados com a síntese de carvões mesoporosos, a existência dos canais que estabelecem a ligação dos mesoporos do SBA-15, não era consensual [5,17].

Jun *et al.* compararam a distribuição de tamanho de poros do CMK-3 com o SBA-15, indicando uma distribuição muito estreita de poros, centrada em 4,5 nm, enquanto que no SBA-15 esta estava centrada em 9,2 nm (Figura 4). A área superficial específica estimada para o CMK-3 foi de 1520 m²g⁻¹ e o volume total de

poros de $1,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$, em que os microporos representam apenas uma pequena parcela [13].

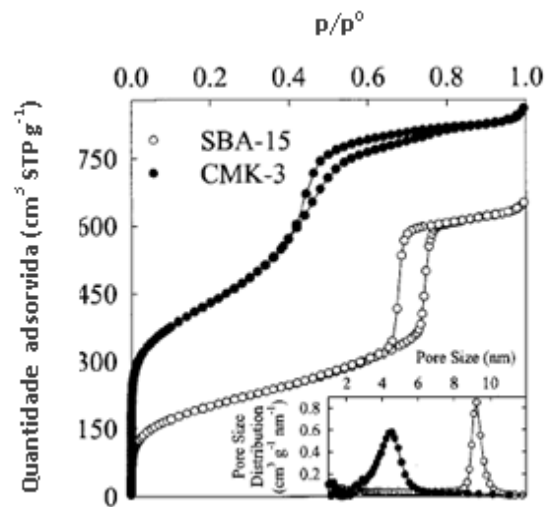


Figura 4: Isotérmicas de adsorção-desadsorção de azoto para o CMK-3 e SBA-15 [13].

Posteriormente, outros precursores de carvão foram usados na preparação do CMK-3, nomeadamente acenafteno e álcool furfurílico. Permitindo um estudo de comparação das diferenças de estabilidades mecânica e térmica, [18].

1.2. Aplicações dos carvões em catálise

São variadas as aplicações dos carvões. Estes podem ser usados em processos de adsorção, de purificação e separação, entre outros, onde são bastante versáteis devido a sua grande área superficial, estrutura essencialmente microporosa, grande capacidade adsorptiva e composição química superficial variada.

Estas mesmas propriedades permitem que os carvões sejam usado em catálise embora sejam poucas as suas aplicações industriais [3].

Embora os carvões sejam usados frequentemente como suporte de catalisadores, existem algumas reacções industriais que usam carvões como catalisadores, como a síntese do fosgénio, COCl_2 , reacções de hidrogenação,

oxidação e redução, polimerização, como por exemplo, reacções de desidrogenação oxidativa, desidrogenação de álcoois, são alguns exemplos do uso de carvões como catalisadores [3,7].

O grande interesse do uso de carvões como suporte de catalisadores baseia-se no facto de estes permitirem uma fina dispersão e estabilização de pequenas partículas metálicas na sua superfície, proporcionando o acesso a um maior número de átomos cataliticamente activos.

Os materiais de carbono mais usados como suporte são carvões activados, carbon Black e grafite [19].

São vários os estudos encontrados em que materiais de carbono são usados como suportes de espécies activas, sendo também variados os metais nobres usados como catalisadores, como o Ruténio, Ru [20], Paládio, Pd [21,22], molibdenio, Mo [23], Níquel, Ni [24] e Platina, Pt, onde se destacam trabalhos de Rodríguez-Reinoso e Coloma et al que estudaram reacções de hidrogenação do trans-2-butenal (mais conhecido como crotonaldeído) [25,26].

1.3. Técnicas de Caracterização

A caracterização físico-química dos catalisadores heterogéneos é fundamental para se poder explicar e prever algumas das suas propriedades, como a actividade, a selectividade e estabilidade.

Os catalisadores podem ser caracterizados quanto à sua composição química, propriedades texturais, acidez e natureza e estrutura dos componentes químicos, recorrendo a variadas técnicas.

Neste trabalho foi possível caracterizar os catalisadores usados quanto às suas propriedades texturais, recorrendo à adsorção de azoto a -196 °C, à sua química superficial, através da determinação do pH no ponto de carga zero dos carvões.

As propriedades catalíticas das amostras de carvão foram também exploradas recorrendo a duas reacções: hidrogenação do tolueno e hidroisomerização do n-decano. Na primeira pretendeu-se avaliar a capacidade hidrogenante do catalisador

e verificar o comportamento do carvão como suporte e na segunda pretende-se estudar o comportamento e eficiência do catalisador em catálise bifuncional.

1.3.1. Microscopia Electrónica de Transmissão

Em 1931 Knoll e Ruska construíram aquele que é considerado o primeiro microscópio electrónico de transmissão (TEM). Após aperceberem-se que a resolução de um microscópio que usasse electrões em vez de luz visível seria várias ordens de grandeza superior à do microscópio óptico devido ao muito menor comprimento de onda do electrão. Embora a ampliação resultante fosse de apenas 14,4 vezes, foi possível formar as primeiras imagens e daqui para a frente a microscopia electrónica não parou de evoluir [27].

Num microscópio electrónico de transmissão (TEM) uma amostra fina é irradiada com um feixe de electrões de densidade de corrente uniforme. [28].

A utilização de electrões tem como principal vantagem a elevada resolução, mas tem implicações ao nível da construção deste tipo de equipamento: as lentes utilizadas para colimar o feixe têm que ser magnéticas e o interior do TEM têm de ser mantido em vácuo.

O sistema de formação de imagem de um TEM é constituído, genericamente, pelos mesmos componentes que um microscópio óptico de transmissão: a fonte de iluminação, canhão de electrões, o sistema de iluminação que faz incidir o feixe sobre a amostra, a lente objectiva, com uma amostra transparente no meio do seu campo magnético, que tem por função formar a imagem, o sistema de ampliação e projecção e o detector, écran e/ou máquina fotográfica e/ou câmara CCD.

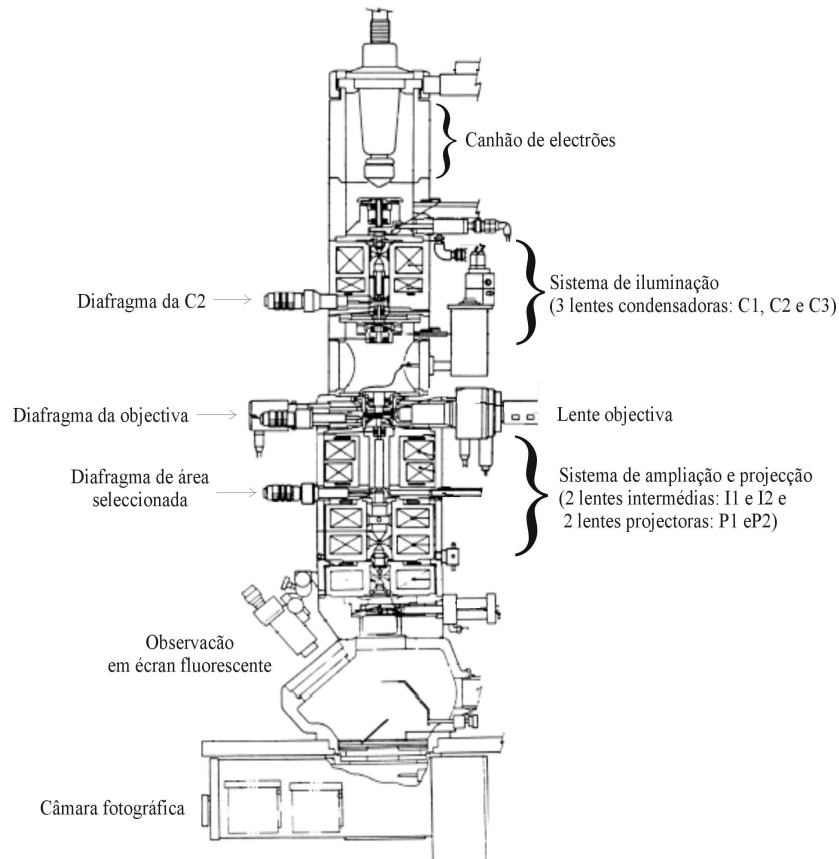


Figura 5: Esquema de um microscópio electrónico de transmissão (TEM) [28].

Actualmente, a microscopia electrónica de transmissão tornou-se uma ferramenta poderosa que permite obter grande quantidade de informação sobre o material, tal como a caracterização da morfologia e a determinação da estrutura cristalina, bem como a análise quantitativa de defeitos cristalinos, relacionando-a com zonas específicas da amostra. Para além disso, é também possível determinar a composição química local por espectroscopia de dispersão de energia (EDS), usando como sonda o feixe de electrões.

A microscopia electrónica de transmissão é essencial em Ciência dos Materiais, sendo usada muitas vezes conjuntamente com a microscopia electrónica de varrimento (SEM), tendo ambas contribuído para o desenvolvimento de materiais avançados.

1.3.2. Caracterização textural - Adsorção de N₂

Sendo a catálise um fenómeno de superfície, o conhecimento da área específica e repartição da dimensão dos poros de um catalisador é um importante auxiliar na interpretação dos resultados catalíticos dado que os centros activos se encontram maioritariamente no interior dos poros do catalisador. A adsorção de gases, como o azoto, é uma aproximação convencional e clássica usada para caracterizar a micro ($L < 2\text{nm}$) e mesoporosidade ($2\text{nm} < L < 50\text{nm}$) nos materiais porosos. Neste trabalho recorreu-se ao traçado das isotérmicas de adsorção de azoto a $-196\text{ }^\circ\text{C}$.

As isotérmicas conhecidas foram agrupadas por Brunauer, Deming, Deming e Teller (classificação BDDT) em cinco tipos, sendo recentemente considerado um sexto tipo de isotérmica, devendo usar-se como referência a classificação que é apresentada na figura 6.

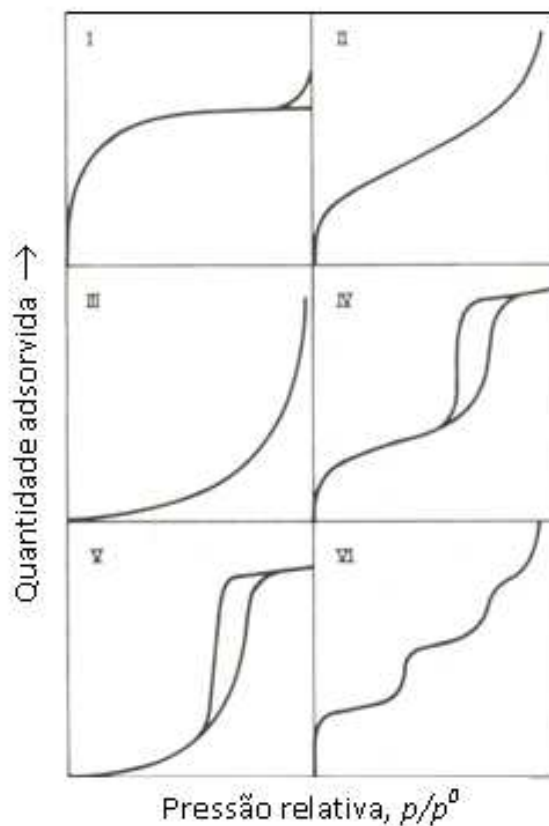


Figura 6: Classificação das isotérmicas de adsorção (Classificação BDDT).

A isotérmica do tipo I, ou isotérmica de Langmuir é característica da adsorção química, ou da adsorção física em sólidos exclusivamente microporosos, como é o caso dos zeólitos e das argilas. Apenas nestes dois casos está impedida a adsorção em multicamada, praticamente desde o início, o que justifica o patamar que se estende até à pressão de saturação. A isotérmica do tipo II é característica da adsorção física que ocorre em sólidos não porosos, e a isotérmica do tipo III é, quase desde o início, convexa em relação ao eixo das abcissas o que indica uma adsorção menos energética do que a que ocorre na isotérmica do tipo II. As isotérmicas do tipo IV e V são características de superfícies que têm meso e macroporosidade, sendo possível a adsorção em multicamadas. A isotérmica do tipo VI traduz um caso muito particular da adsorção física em superfícies muito homogéneas [29].

Modelos matemáticos usados na análise de dados de adsorção

Neste trabalho utilizaram-se os seguintes modelos matemáticos, para análise dos dados de adsorção.

Equação de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.)

A aplicação da equação de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.) (Eq. 1) permite a determinação das áreas superficiais específicas (A_{BET}), parâmetro este que é muito importante para a monitorização dos processos desenvolvidos ao longo dos estudos realizados com materiais porosos. A equação B.E.T. é apresentada por:

$$\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m c} + \frac{c-1}{n_m c} (p/p^0) \quad \text{Eq. 1}$$

onde p e p^0 correspondem, respectivamente, à pressão de equilíbrio e à pressão de saturação à temperatura a que o ensaio é realizado, -196 °C, n representa a quantidade adsorvida à pressão p , n_m a quantidade adsorvida na monocamada e c a constante B.E.T..

A representação gráfica da equação B.E.T., permite-nos determinar o número de moles adsorvidas na monocamada, através do declive (m) e da ordenada na

origem (b) da recta ajustada aos resultados experimentais numa zona restrita de pressões relativas, pela aplicação da seguinte equação:

$$n_m = \frac{1}{m + b} \quad \text{Eq. 2}$$

Deste modo a área específica, A_{BET} , é determinada a partir da equação que se passa a apresentar:

$$A_{BET} = N \times n_m \times a_m(N_2) \quad \text{Eq. 3}$$

onde N é a constante de Avogadro, n_m a quantidade adsorvida na monocamada e $a_m(N_2)$ a área média ocupada por molécula de adsorvato na monocamada (para o azoto $a_m = 16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$).

Método t

O método t de análise de isotérmicas, proposto por Lippens e de Boer, é um método empírico que permite avaliar a microporosidade dos sólidos através da comparação gráfica das isotérmicas das amostras em estudo com uma “curva t ” (isotérmica padrão, determinada num sólido não poroso quimicamente idêntico à amostra em estudo) [30].

Esta isotérmica é definida por n/n_m versus p/p^0 onde n é a quantidade adsorvida e n_m é a quantidade adsorvida na monocamada. A representação gráfica da quantidade adsorvida (n), obtida na isotérmica experimental para um dado valor de p/p^0 , versus o valor de t obtido através da equação de Harkins e Jura [31] (Eq. 4), permite obter o volume microporoso (V_{micro}) através da extrapolação do troço recto para a ordenada na origem.

$$t = \left[\frac{13,99}{0,034 - \log(p/p^0)} \right]^{0,5} \quad \text{Eq. 4}$$

As representações mais comuns que se obtêm quando se aplica este método apresentam-se na Figura 7.

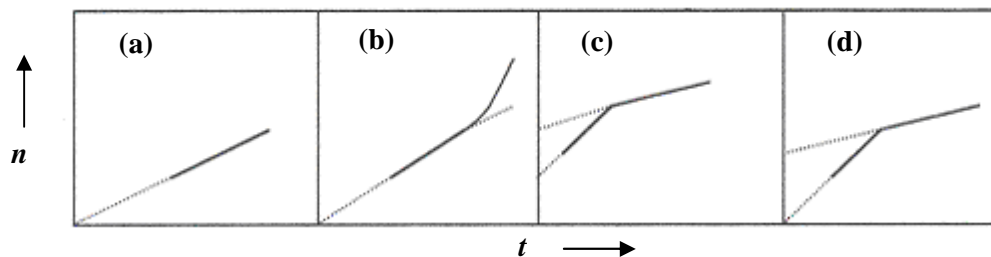


Figura 7: Representações t típicas para a adsorção de azoto em diferentes tipos de adsorventes: (a) não porosos, (b) mesoporosos, (c) microporosos – microporos de dimensões moleculares (ultramicroporos¹) e microporos mais largos (supermicroporos²), (d) microporos – apenas com supermicroporos. Adaptado da ref.[32].

No caso (a), a representação é linear desde a origem, o que traduz a presença de um sólido com características de textura idênticas às do sólido de referência, isto é, sem porosidade, em que a adsorção se processa inicialmente em mono e depois em multicamada.

No caso (b), observa-se um desvio positivo para valores elevados de t , que revela efeitos de capilaridade, o que mostra que o sólido em análise é mesoporoso.

No caso (c) e (d), os desvios negativos para baixos valores de t indicam a existência no adsorvente com microporos que são preenchidos com adsorvato a pressões muito reduzidas.

¹ Ultramicroporos são poros com larguras inferiores a 0,7 nm.

² Supermicroporos são poros com larguras compreendidas entre 0,7 e 2,0 nm.

1.3.3. Caracterização da química superficial dos materiais – Determinação do pH_{PZC}

O pH de uma suspensão de carvão é um indicador muito útil da natureza do carvão e dos grupos funcionais neles existente.

Em solução os centros ácidos de Brønsted tendem a doar os seus protões para as moléculas de água tornando a sua superfície negativamente carregada. Já as bases de Lewis aceitam os protões da solução ficando a superfície carregada positivamente. É sabido que os grupos funcionais que possuem oxigénio comportam-se como ácidos de Brønsted, doando protões e criando um ambiente com $\text{pH} < 7$ no carvão. Já as propriedades básicas que surgem da aceitação dos protões quer pelos planos aromáticos no carvão quer por complexos existentes na superfície (pironas) [33].

A superfície de um carvão é composta por estes grupos funcionais, sendo estes responsáveis pelo seu carácter anfotérico, pelo seu pH em soluções aquosas e pela sua carga superficial.

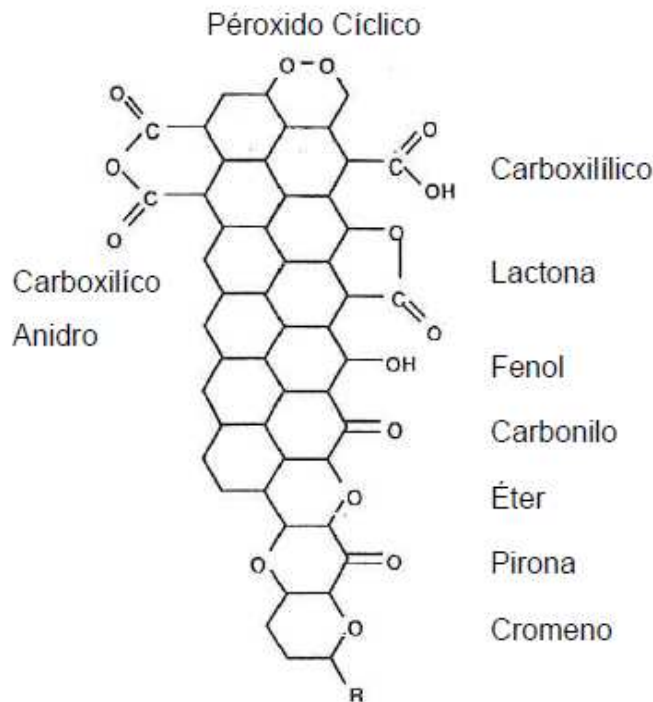


Figura 8: Principais grupos superficiais presentes na superfície do carvão [34].

Os grupos funcionais carbonilos, carboxílicos, fenólicos, hidroxilos e lactona contribuem para o carácter ácido do carvão. Já as estruturas de pironas, cromeno e quinona contribuem para o carácter básico.

A determinação do pH no ponto de carga zero, pH_{PZC} , ou seja, o valor de pH ao qual a superfície do material apresenta carga zero é importante pois torna possível avaliar a tendência de um material possuir carga negativa ou positiva na sua superfície

Segundo o modelo de Noh e Schwarz, se o pH_{PZC} possui um valor igual ao do pH da água ($\text{pH}=7$), o pH da mistura (água - carvão) não irá depender da massa de amostra presente. Se o valor do pH_{PZC} é diferente de 7, a variação do valor de pH resulta da dissociação de grupos ionizáveis na superfície. Ou seja, quando o pH_{PZC} é maior do que 7, o pH da mistura vai aumentar e levando os grupos presentes na superfície a ficar carregados positivamente para valores de pH inferiores ao do pH_{PZC} do material. Quando o pH_{PZC} é menor do que 7, o pH da mistura diminui pois os grupos existentes na superfície tem tendência a ficar carregados negativamente para valores de pH superiores ao do pH_{PZC} do material. Estas duas situações encontram-se representadas na figura seguinte [35].

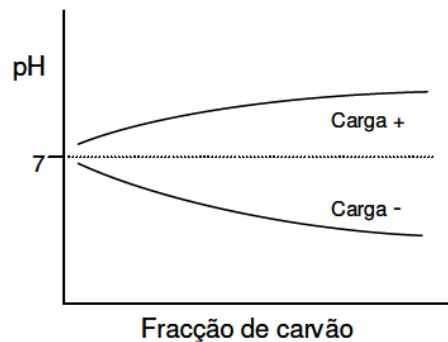


Figura 9: Representação esquemática da relação pH_{PZC} e pH da mistura.

A determinação do pH_{PZC} pode ser efectuada de por diferentes métodos, como a titulação potenciométrica e a titulação mássica. Nestes dois métodos assume-se que o carvão seco é uma amostra representativa e que não se encontra contaminada. E as

medições podem ser realizadas independentemente umas das outras, usando suspensões de carvão com diferentes percentagens mássicas. O pH da suspensão irá depender da quantidade de carvão num dado volume de água e por norma, após cada adição de excesso de amostra, o valor de pH irá atingir um valor estável [35,36].

Neste trabalho usou-se a titulação mássica para a determinação do pH_{PZC} , que possui algumas restrições nomeadamente, as suspensões de carvão não devem ser muito concentradas, pois a razões sólido/água superiores a 20% não permitem a obtenção do valor real de pH. Por outro lado, há que considerar as possíveis contaminações do carvão que levariam a um aumento do pH da suspensão. Neste caso a utilização de uma titulação potenciométrica seria ideal, mas este método necessita de três electrólitos com diferentes concentrações, que ao serem adsorvidos pelo material prejudicariam as medições dos valores de pH_{PZC} sendo esta uma desvantagem em relação ao método de titulação mássica [35].

1.4. Caracterização de centros activos por reacções catalíticas modelo.

Um dos métodos mais usados na caracterização de catalisadores é o uso de reacções modelos. A principal vantagem deste método é o facto de permitir a caracterização dos materiais em condições reaccionais idênticas às usadas em possíveis aplicações industriais verificando assim o seu potencial como catalisadores [37].

Como qualquer outro método a escolha da reacção modelo deve ser cuidadosa e obedecer a certos requisitos, tais como [1]:

- A reacção deve ser tão simples quanto possível para uma análise completa da mistura reaccional.
- A reacção deve ser catalisada por um só tipo de centros.activos
- As condições operatórias devem ser escolhidas para que a reacção não esteja limitada pelos fenómenos de transporte de massa e de calor.

Neste trabalho foi usada a reacção modelo de hidrogenação do tolueno que nos permite estudar as propriedades hidrogenantes/desidrogenantes dos centros metálicos nos catalisadores. E a reacção de hidroisomerização do n-decano que nos permite estudar as potencialidades dos catalisadores como catalisadores bi-funcionais.

1.4.1. Hidrogenação do tolueno.

A hidrogenação do tolueno é uma reacção modelo geralmente utilizada para caracterizar a função metálica de catalisadores contendo platina ou paládio dispersos [37,38]. Uma das vantagens desta reacção é o facto de a baixas temperaturas ter como produto único o metil-ciclohexano [39,40] permitindo assim uma identificação mais precisa dos produtos e da actividade dos catalisadores.

A hidrogenação do tolueno foi considerada inicialmente como sendo uma reacção catalisada unicamente pela função metálica. No entanto estudos recentes demonstraram a influência de outros factores na actividade hidrogenante dos catalisadores, nomeadamente a natureza do suporte, que induz uma “deficiência electrónica” no metal, a acessibilidade e número dos centros metálicos [38].

Quando se refere que a natureza do suporte induz uma “deficiência electrónica” no metal refere-se à transferência de electrões das partículas metálicas para outras espécies na sua vizinhança. Podendo este conceito ser fundamentado de dois modos [38]. O primeiro é a interacção do metal com o suporte. E o segundo seria a interacção das partículas metálicas com espécies aceitadoras de electrões como centros ácidos de Lewis ou iões metálicos criando uma alteração do estado electrónico do metal, aumentando a sua actividade hidrogenante [38].

Estudos efectuados à interacção das partículas metálicas com centros ácidos de Brønsted sugerem [41,42] que da interacção entre as partículas metálicas e os centros ácidos de bronsted resulta um “aducto metal-protao” que induz alterações significativas na actividade catalítica do material. Isto pode ser explicado pela adsorção de moléculas aromáticas em centros ácidos de Brønsted circundantes dos centros metálicos, com formando iões carbénio. As espécies adsorvidas interagem

com o hidrogénio adsorvido no centro metálico adjacente sendo hidrogenadas, este fenómeno designa-se de *spilled over* de hidrogénio.

Uma das desvantagens de reacções de reacções modelo como esta consiste nos fenómenos de desactivação dos catalisadores que tornar difíceis ou mesmo impossíveis a determinação da actividade inicial do catalisador fresco. Esta desvantagem pode ser atenuada se a avaliação do comportamento catalítico for efectuada com a avaliação dos primeiros minutos de reacção o que se torna possível recorrendo a uma válvula de amostragem multiporta que faz a recolha automática do efluente do reactor a tempos de reacção muito curtos. O facto de as reacções de hidrogenação de aromáticos serem bastante exotérmicas também cria limitações nos equilíbrios termodinâmicos, sendo difícil efectuar estudos a temperaturas elevadas [43]. No entanto estas limitações térmicas podem ser minimizadas diluindo o tolueno em n-hexano como foi sugerido por Chupin et al. [37].

1.4.2. Hidroisomerização de alcanos de cadeias longas – *isodewaxing*.

A procura de novas fontes de energia, para a substituição gradual do petróleo é um tema bastante recente e que tem atraído muitas atenções. A biomassa é uma dessas fontes de energia que através do processo de Fisher-Tropsh e de reacções de hidroisomerização, pode ser transformada em combustíveis de elevada qualidade, livres de enxofre, aromáticos ou metais pesados [44]. Na figura 10, apresenta-se um esquema resumido do processo de Fisher-Tropsh.

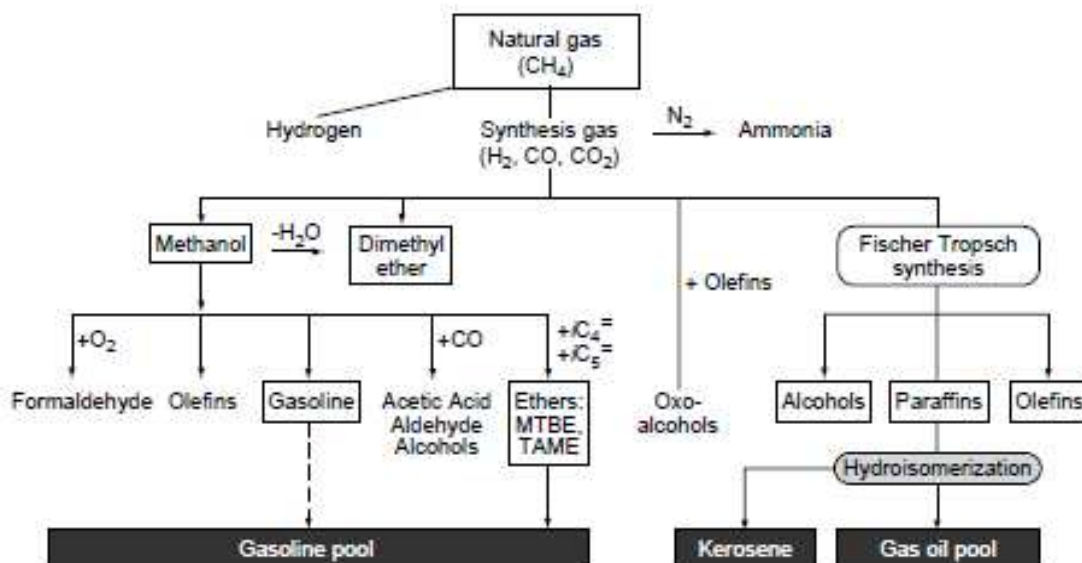


Figura 10: Esquema de obtenção de gasolinas partindo do gás de síntese. Produtos resultantes da síntese de Fisher-Tropsch e da hidroisomerização [44].

Pelos produtos que se podem obter através do processo de Fisher-Tropsch e da reacção de hidroisomerização e a sua importância económica os investimentos nestes processos é bastante significativo e procura-se sempre melhorar os processos [44].

As reacções de hidroisomerização são um dos diversos processos industriais que usam catalisadores bi-funcionais. Estes catalisadores permitem a transformação de alcanos através de hidrogenação/deshidrogenação nos centros metálicos e isomerização e cracking nos centros ácidos. Dado a sua importância o conhecimento da sua actividade, estabilidade, e selectividade que dependem dos centros ácidos e metálicos e do equilíbrio entre eles é muito importante, tal como a caracterização da porosidade dos materiais.

Como podemos verificar o interesse nas reacções de hidroisomerização é grande e os estudos efectuados também são bastante diversificados.

Vários são os alcanos lineares ($n\text{-C}_6$; $n\text{-C}_7$; $n\text{-C}_{14}$; $n\text{-C}_{16}$) usados nos estudos de hidroisomerização [45, 46], no entanto os seus propósitos são diferentes.

A hidroisomerização de alcanos de cadeia curta ($C_5\text{-}C_7$) é o processo mais adequado para satisfazer as especificações cada vez mais severas impostas às

gasolinas, permitindo a diminuição dos teores de aromáticos, particularmente o benzeno, de alkenos e de 2-metoxi-2-metilpropano [1].

No entanto a hidroisomerização de alcanos de cadeia longa, processo de *isodewaxing*, permite remover n-alcanos de cadeia longa possibilitando a melhoria dos combustíveis e lubrificantes resultantes da síntese de Fisher-Tropsch, que embora ricos em cetano, possuem uma baixa performance, solidificando a baixas temperaturas [44, 47]. Este processo é recente e atractivo e baseia-se na isomerização de alcanos de cadeia longa em iso-alcanos.

Os silicoaluminofosfatos (SAPO) são materiais gerados pela substituição de um átomo P por um átomo Si na rede AlPO, que vai gerar centros ácidos de *Brønsted*. Este tipo de material tem um sistema microporoso bem definido, à semelhança dos zeólitos convencionais, mas com uma acidez mais fraca devido à presença de fósforo. Com acidez média e tamanho de poros adequados o SAPO, com Pt, tornou-se um catalisador com excelente performance na hidroconversão de n-alcanos. A principal característica do SAPO é a isomerização selectiva elevada que resulta na pouca ramificação dos iso-alcanos. Industrialmente a estrutura mais utilizada é o SAPO-11 por apresentar uma restrita selectividade de forma reduzindo o rendimento em isómeros multi-ramificados. E, por tal, a hidroconversão de n-alcanos sobre catalisadores de tipo SAPO, contendo, principalmente, Pt, tem sido estudada nos últimos anos.

No entanto muitos são os estudos efectuados com zeólitos como é demonstrado por Akhmedov et al. onde se referem estudos efectuados, na última década, na área da hidroconversão de alcanos de cadeia longa (C_7^+) com diversos materiais porosos e especial ênfase nos métodos promissores de melhorar combustíveis e lubrificantes [48].

Neste trabalho optou-se por estudar a hidroisomerização sob o n-decano como molécula modelo, pois esta molécula possui um número de carbonos suficiente para simular os mecanismos reaccionais mais importantes que podem ocorrer em n-alcanos de cadeia longa [45, 47].

Independente do alcano linear em estudo o mecanismo bifuncional da reacção de hidroisomerização, figura 11, nos seguintes passos [49,50].

- (i) Adsorção das alcanos nos centros metálicos.
- (ii) Desidrogenação dos alcanos formando um alceno.
- (iii) Desadsorção do alceno do centro metálico e difusão em fase gasosa, pelos centros ácidos.
- (iv) Protonação dos alcenos nos centros ácido de Brønsted com formação de carbocatiões.
- (v) Isomerização dos carbocatiões nos centros ácidos.
- (vi) Desadsorção dos carbocatiões sobre a forma de iso-alcenos e difusão até aos centros metálicos.
- (vii) Adsorção dos iso-alcenos nos centros metálicos.
- (viii) Hidrogenação das iso-alcenos nos centros metálicos formando iso-alcanos.
- (ix) Desadsorção dos alcanos resultantes.

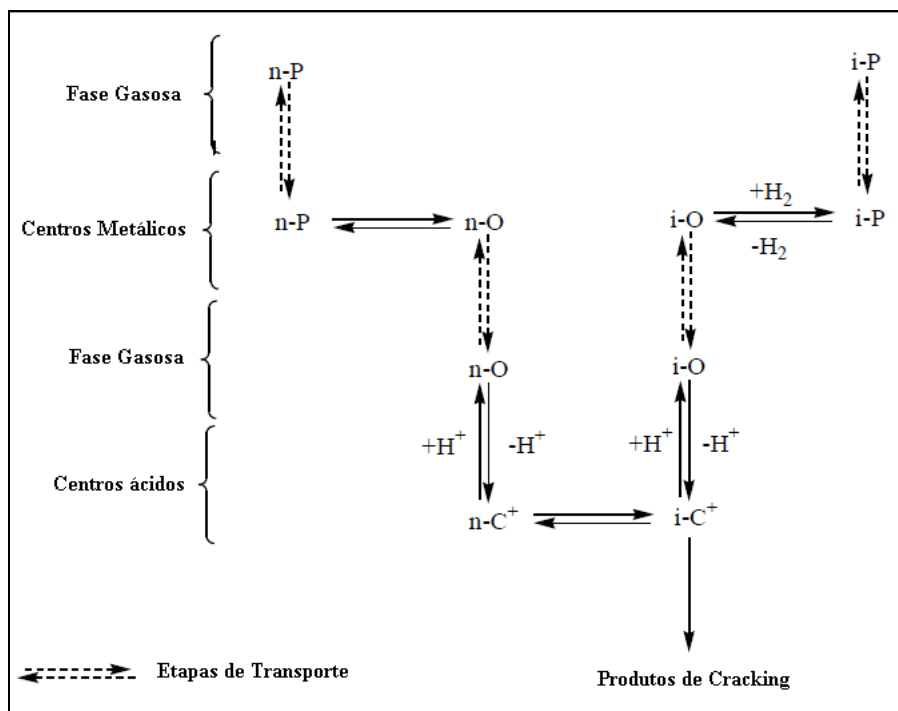


Figura 11: Esquema do mecanismo bifuncional da reacção de hidroisomerização de alcanos lineares, sendo P- alcanos (parafinas) O- alcenos (olefinas) e C- Cracking [adaptado da ref.49].

Embora o mecanismo reaccional para a hidroisomerização de alcanos de cadeia longa e cadeia curta seja o mesmo, obter selectividade aos produtos de isomerização é mais simples com n-alcanos leves. Uma vez que os alcanos de cadeia longa são mais reactivos e rapidamente sofrem cracking [46].

Nos catalisadores bi-funcionais a sua actividade, estabilidade e selectividade depende de dois parâmetros [1, 45, 46]:

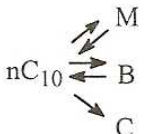
- i) O equilíbrio entre as funções hidrogenante e ácida.
- ii) A estrutura porosa dos catalisadores.

O efeito destes parâmetros foi estudado de forma detalhada para a hidroisomerização e *hydrocracking* de diversos alcanos sobre catalisadores bi-funcionais Pt/zeolito [1, 45, 46].

O balanço entre as funções hidrogenante e ácida é normalmente descrito em termos do quociente entre as concentrações de átomos de metal e de centros ácidos acessíveis, n_M / n_A . Na tabela 1 encontra-se resumido o efeito da razão n_M / n_A para o caso da hidroisomerização e *hydrocracking* do n-decano sobre catalisadores Pt/HFAU.

A actividade inicial, a estabilidade dos catalisadores e a distribuição de produtos varia consoante a razão n_M / n_A .

Tabela 1: Hidroisomerização e *hydrocracking* do n-decano sobre catalisadores PT/HFAU [1].

	$n_{Pt}/n_{H^+} < 0.03$	$0.03 < n_{Pt}/n_{H^+} < 0.10$	$n_{Pt}/n_{H^+} > 0.10$
Actividade	baixa	máxima	máxima
Estabilidade	baixa	média	perfeita
Esquema reaccional	 <p>$nC_{10} \begin{matrix} \nearrow M \\ \rightarrow B \\ \searrow C \end{matrix}$</p>	<p>$nC_{10} \rightleftharpoons (M,B) \rightarrow C$</p>	<p>$nC_{10} \rightleftharpoons M \rightleftharpoons B \rightarrow C$</p>

Para baixos valores de n_M / n_A (<0,03) os produtos de reacção – isómeros mono-ramificados, M, isómeros multi-ramificados, essencialmente bi-ramificados, B e produtos de *cracking*, C, formam-se directamente, ou seja entre os centros metálicos os alcenos intermediários encontram um numero suficiente, ou até mesmo superior, de centros ácidos que permitam a sua transformação em produtos de *cracking* ou mesmo em coque verificando-se um rápida desactivação dos catalisadores.

Para valores $n_M / n_A > 0,1$ teríamos um esquema reaccional perfeitamente consecutivo. Neste caso cada alceno intermediário encontra muito poucos centros ácidos durante a sua difusão entre os centros hidrogenantes sofrendo apenas uma reacção de ramificação ou de *cracking*. Como cada centro ácido é utilizado de forma óptima a actividade do catalisador é máxima. Como não há formação de coque, a estabilidade do catalisador também é máxima.

A influência da estrutura porosa dos catalisadores manifesta-se na sua estabilidade. No caso dos zeólitos, aqueles que possuem uma estrutura tridimensional como a faujasite, FAU, possuem uma estabilidade superior à dos zeólitos monodimensionais como a mordenite, MOR, o que seria de se esperar, uma vez que as moléculas de coque formadas, nos canais de mordenite, podem bloquear o acesso dos reagentes aos centros ácidos desse canal.

2. Parte Experimental

O objectivo deste trabalho consistiu na preparação de catalisadores bi-funcionais com base em carvões activados comerciais e amostras preparadas laboratorialmente e na caracterização da textura, estrutura, acidez e avaliação das propriedades catalíticas das várias amostras preparadas. Neste capítulo encontram-se descritos os procedimentos usados na preparação das amostras, bem como as técnicas de caracterização usadas e os estudos catalíticos efectuados.

2.1. Preparação das amostras

As amostras de partida usadas neste trabalho foram um carvão comercial GL-50 da Norit e um carvão mesoporoso sintetizado no Laboratório de Adsorção da FCUL.

2.1.1. Oxidação do carvão GL-50

Iniciou-se o estudo utilizando o carvão GL-50 (lote 94009-4) comercializado pela empresa Norit, cuja ficha técnica se apresenta no anexo II..

De acordo com a ficha técnica, o carvão GL-50 é um carvão activado com tamanho de partícula extra-fino e pode ser usado em diversas aplicações, como a adsorção de dioxinas e mercúrio e outros contaminantes de gases de combustão onde é bastante eficiente comparado com outros carvões activados produzidos pela empresa Norit.

Com o objectivo de criar um maior número de grupos de oxigénio na superfície do carvão, procedeu-se a oxidação do carvão GL-50.

Na literatura encontram-se descritos diversos métodos oxidativos, sendo os agentes oxidantes mais frequentemente usados o peróxido de hidrogénio (H_2O_2) e ácido nítrico (HNO_3) [26,51].

Oxidação com peróxido de hidrogénio

A oxidação com peróxido de hidrogénio efectuou-se segundo o procedimento descrito por Coloma et al. [26].

Os tratamentos oxidativos foram realizados usando como agente oxidante soluções de H_2O_2 , a 3% (p/p), (farmacêutico) e a 30% (p/V) (Panreac). Resumidamente, a 1 g de carvão adicionou-se 15 mL de solução oxidante, à temperatura ambiente. Manteve-se a mistura sob agitação durante 48 horas. Após este período adicionou-se água destilada, procedendo-se às lavagens do carvão até obtenção de pH neutro, após o qual a amostra foi seca a 100 °C e guardada num exsiccador até ser usada.

Oxidação com Ácido Nítrico

Como método oxidativo alternativo, testou-se outro agente oxidante, o ácido nítrico, seguindo o procedimento descrito por Ania et al. [51].

Oxidou-se o carvão GL-50 com HNO_3 (Panreac, 65%) a diferentes concentrações, 21 e 65 % (p/p) designando-se as amostras obtidas por GL-50(21) e GL-50(65) respectivamente. Para efectuar o tratamento a 1 g de carvão adicionou-se 10 mL de solução, e sob agitação aqueceu-se a mistura a 100 °C. Terminou-se aquecimento após a mistura apresentar uma consistência pastosa, o que tipicamente ocorreu ao fim de 30 minutos. Após o arrefecimento da amostra iniciou-se a lavagem com água destilada. A cada muda de água efectuou-se um teste à presença de nitratos, usando uma solução de difenilamina a 0,5% em ácido sulfúrico tal como se encontra descrito na referência 52. Uma vez não detectada a presença de nitratos terminou-se a lavagem e secou-se o carvão a 100 °C que em seguida se guardou num exsiccador até ser usado.

2.1.2. Carvão mesoporoso CMK-3

Numa 2ª fase deste trabalho, e no seguimento de trabalhos anteriormente realizados no laboratório de Adsorção da FCUL [53], achou-se interessante investigar as potencialidades do carvão CMK-3 quer como suporte de espécies cataliticamente activas quer como catalisador (bifuncional).

Tal como foi referido no estudo bibliográfico, o carvão CMK-3 é um carvão mesoporoso regular obtido através de um molde de sílica, o SBA-15. Em seguida apresentam-se os passos efectuados para a sua obtenção, de acordo com o protocolo descrito por Jun et al. [13].

Preparação da matriz SBA-15

Para a preparação da matriz SBA-15 pesou-se, numa balança digital (Kern 440-43N) 4 g de surfactante (EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀ (Aldrich) para um erlenmeyer de 500 mL. Uma vez que à temperatura ambiente o surfactante se encontra no estado sólido foi necessário efectuar o seu aquecimento numa estufa a 50 °C. Com o auxílio de uma bureta e sob agitação, adicionou-se, gota-a-gota, 126 mL de uma solução de HCl (Carlo Erba, 37 %) a 1,6 M. Após total dissolução do surfactante adicionou-se gota-a-gota 9,1 mL de tetraetoxisilano (TEOS, Aldrich, 98 %), e manteve-se sobre agitação até se obter uma solução opaca e esbranquiçada. Posteriormente o erlenmeyer foi tapado e colocado na estufa a 35 °C durante 24 horas, após as quais se alterou a temperatura para 100 °C que se manteve por 24 horas. Após estes períodos de aquecimento filtrou-se o conteúdo do erlenmeyer a vácuo sem efectuar lavagens. Uma vez seco, o material obtido foi calcinado num forno tubular (Controlador Eurotherm 2416) a 550 °C durante 5 horas de acordo com o perfil térmico apresentado na figura 12.

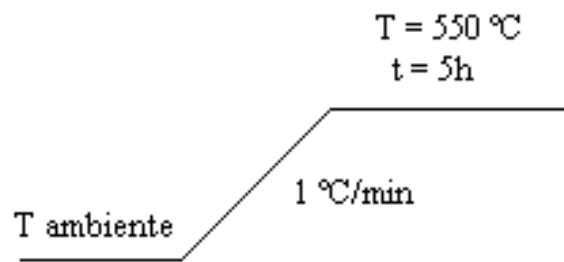


Figura. 12 - Perfil térmico usado na calcinação do SBA-15.

Preparação do carvão mesoporoso CMK-3

Como já foi referido, o carvão CMK-3 foi preparado segundo o procedimento descrito por Jun et al. [13]. Num pesa-filtros impregnou-se 1 g de SBA-15 com uma solução de sacarose e H_2SO_4 (Absolve, 95-97 %) preparada com 1,25 g de sacarose, 0,14 g de H_2SO_4 e 5 g de água tipo I. O pesa-filtros tapado foi colocado numa mufla sendo submetida ao perfil térmico esquematizada na figura 13. Após o tratamento térmico as amostras apresentavam uma cor castanha escura ou preta. Depois desta primeira impregnação a amostra foi novamente impregnada com uma solução de sacarose e H_2SO_4 preparada com 0,8 g de sacarose, 0,09 de H_2SO_4 e 5 g de água tipo I. O pesa-filtros tapado foi novamente colocado na mufla e a amostra sujeita ao mesmo perfil térmico (figura 13), apresentando no final uma cor preta.

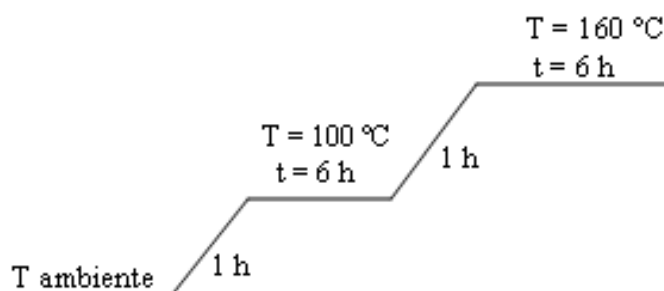


Figura 13: Perfil térmico usado na polimerização da sacarose.

Após a obtenção do precursor do carvão, a amostra foi colocada numa barquinha de porcelana e carbonizada num forno tubular horizontal (Barnsted-Thermolyne 21100, Controlador Eurotherm 2116), ao qual foi adaptado um tubo de aço inox, dentro do qual se colocou a barquinha com a amostra. O tubo de aço inox possuía umas das extremidades completamente fechada e a outra ligada a uma bomba rotatória. Entre a bomba rotatória e a extremidade do tubo adaptou-se uma *trap* de vidro, com banho de gelo. A montagem encontra-se esquematizada na figura 14.

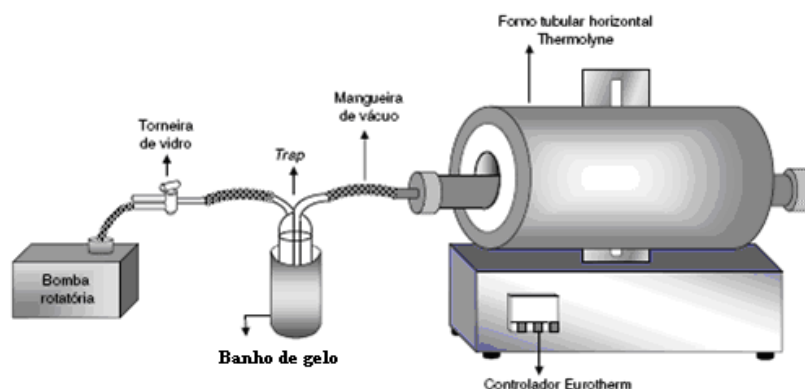


Figura 14: Representação esquemática da montagem para carbonização sob vácuo
[Adaptado da ref. 53].

Antes de iniciar o aquecimento ligou-se a bomba rotatória durante alguns minutos de modo a obter-se um ambiente rarefeito. A carbonização realizou-se sob vácuo a 900 °C durante 1 hora. O perfil térmico usado na calcinação foi programado num controlador Eurotherm e encontra-se esquematizado na figura 15.

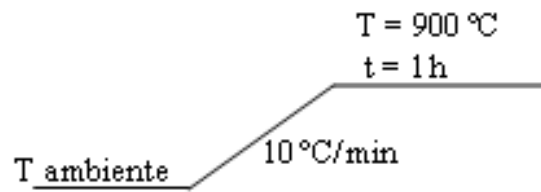


Figura 15: Perfil térmico usado na calcinação do carvão CMK-3.

Após a carbonização obteve-se um compósito carvão-matriz. De modo a remover-se a matriz inorgânica adicionou-se 10 mL ácido fluorídrico (40 %, Riedel-de Haën) ao compósito, mantendo a mistura à temperatura ambiente durante 5 horas.

O carvão foi em seguida lavado com água destilada até obtenção de pH neutro. Finalmente foi seco a 100 °C e guardado num exsiccador.

Ao longo deste trabalho foram preparados dois lotes de carvão CMK-3 que serão identificados por CMK-3 (a) e CMK-3 (b).

2.2. Introdução de platina

A introdução de platina para a obtenção de catalisadores bi-funcionais efectuou-se recorrendo a dois métodos distintos, por impregnação e por permuta iónica, sendo os procedimentos usados neste trabalho basearem-se nas referências 25, 26, 38. Neste estudo prepararam-se catalisadores com 1 % de platina. Todos os cálculos necessários para a preparação do catalisador encontram-se no anexo IV.

Optimização do tempo de contacto para introdução da platina por impregnação

Uma vez que se desconhecia o tempo necessário para que a Pt ficasse depositada nos carvões em estudo foi necessário efectuar um estudo de optimização.

Para fazer uma avaliação qualitativa da eficiência do processo de impregnação de platina introduzida na amostra confrontaram-se os espectros das soluções obtidas

após o contacto com o carvão com o espectro da solução inicial cloreto de tetraaminoplatina (II). Os espectros foram obtidos num espectrofotómetro de UV-Visível Shimadzu UV-1603.

Uma vez que seria necessário filtrar os carvões para os separar da fase líquida, foi necessário testar os filtros de modo do a verificar se o precursor da Pt ficaria retido durante a filtração. Para tal fez-se passar a solução de tetraaminoplatina (II) pelo filtro de poro médio (Ederol, Hatzfeld). O espectro da amostra obtida foi confrontado com o da solução inicial verificando-se que havia apenas um ligeiro decréscimo na absorvância.

Nos testes de optimização usaram-se 100 mg de carvão GL-50 às quais se adicionou 3 mL de solução de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ com a quantidade necessária a obtenção de 1 % de platina (em massa) na amostra e manteve-se sob agitação a diferentes tempos, 1, 5 e 20 h. Após as impregnações, todas as amostras foram filtradas, efectuando-se posteriormente a análise do filtrado. Verificou-se a diminuição de concentração da solução usada nas impregnações, constatando-se que se obtinha uma maior introdução de platina ao fim de aproximadamente 20 h de agitação. Procedeu-se do mesmo modo para as amostras de carvão GL-50 oxidadas obtendo-se resultados semelhantes. Nas figuras 16 e 17 encontram-se os espectros obtidos neste estudo de optimização.

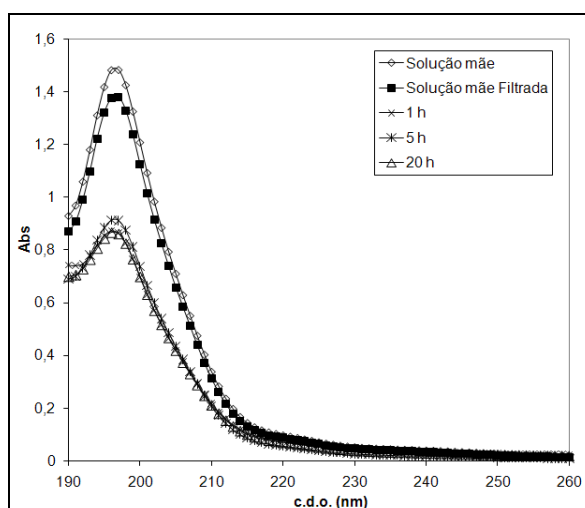


Figura 16: Estudo de introdução da platina por impregnação para o carvão GL-50.

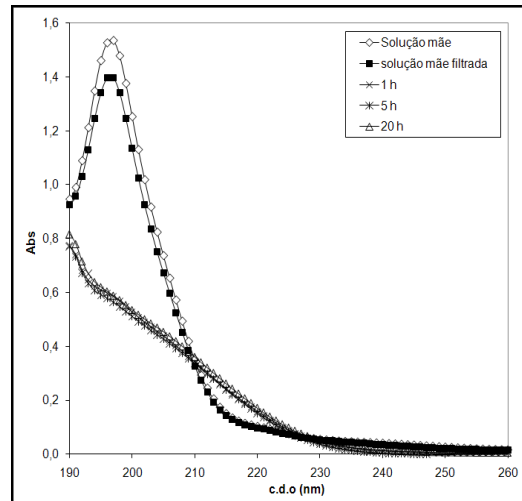


Figura 17: Estudo de introdução da platina por impregnação para o carvão GL-50 oxidado com HNO₃ a 21%.

Através deste estudo estipulou-se que 20 h seria o tempo de contacto entre o carvão e a solução de Pt(NH₃)₄Cl₂.xH₂O ideal para uma melhor introdução da platina nos carvões, usando-se este tempo em todas as impregnações usadas.

Introdução da platina por impregnação

Para introduzir platina por impregnação nos carvões em estudo preparou-se 10 mL de uma solução com a quantidade apropriada de cloreto de tetraaminoplatina (II), Pt(NH₃)₄Cl₂.xH₂O, para a obtenção de 1 % de platina no material, e adicionou-se a 1 g de carvão previamente seco numa estufa a 100 °C por 12 h. A mistura manteve-se sob agitação durante aproximadamente 20 h, após as quais se removeu o excesso de solução. Para isso a amostra foi colocada na estufa a baixa temperatura (50 °C) durante aproximadamente 3 h e posteriormente a 100 °C para total secagem da mesma.

Todas as amostras preparadas por este método passaram a ser identificadas por Pt''amostra usada''.

Introdução da Platina por permuta iónica

A introdução de metais por permuta iónica é uma técnica usada na preparação de muitos catalisadores [38], daí ter sido uma das técnicas de introdução da Pt usadas neste estudo.

Preparou-se uma suspensão de 0,5 g de carvão com 25 mL de água desionizada do tipo I. Com o auxílio de uma bureta adicionou-se à suspensão uma solução de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ preparada de modo a obedecer à razão volume /massa de carvão igual a 13,3, logo para 0,5 g de carvão usou-se 6,65 mL de água desionizada do tipo I para dissolver a quantidade de sal de platina apropriada. A adição efectuou-se gota-a-gota e o mais lentamente possível sob forte agitação da suspensão. Após total adição da solução de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ manteve-se a suspensão sob forte agitação durante aproximadamente 24 h à temperatura ambiente. Findo este intervalo de tempo o carvão foi filtrado e seco a 100 °C numa estufa por 24 h e posteriormente guardado num exsiccador.

Este método foi usado em ambos os lotes do carvão CMK-3, ficando as amostras preparadas a ser designadas por CMK-3 “lote” (PI).

2.3. Técnicas de Caracterização

Análise Química

Com o propósito de se determinar a percentagem efectiva de platina introduzida nos materiais em estudo, efectuou-se a análise química nos materiais por espectrometria de emissão com plasma [ICP do acrónimo inglês para Inductively Couple Plasma].

A análise química foi realizada no Laboratório de Análises do Instituto Superior Técnico.

Microscopia electrónica de transmissão

A fim de avaliar a dispersão das partículas de platina recorreu-se à Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM, do acrónimo inglês para Transmission Electron Microscopy]).

As análises efectuadas por esta técnica foram realizadas no Laboratório de Microscopia do Instituto Superior Técnico num microscópio electrónico de transmissão Hitachi modelo H-8100.

Adsorção de N₂ a -196 °C

A caracterização textural dos catalisadores foi efectuada através de isotérmicas de adsorção de azoto a - 196 °C. Utilizou-se um equipamento automático ASAP 2010 para a realização dos ensaios e das respectivas desgasificações, figura 18.

Em cada ensaio usou-se aproximadamente 50 mg de amostra que foi previamente desgasificada a 300 °C durante 2 h sob vácuo melhor que 10⁻² Pa. Deste modo assegurou-se a remoção de possíveis impurezas adsorvidas nos materiais.



Figura 18: Micrometrics ASAP 2010.

pH no ponto de carga Zero - pH_{PZC}

Para caracterizar a química superficial dos carvões preparados, verificando desse modo a eficiência dos tratamentos oxidativos efectuou-se a determinação do pH no ponto de carga zero, pH_{PZC}. Para tal prepararam-se suspensões de carvão em água desionizada do tipo I de modo a que o carvão estivesse nas seguintes percentagens mássicas 4, 6, 8 e 10%.

Pesou-se 100 mg dos materiais preparados e adicionou-se a quantidade de água, previamente fervida e desarejada com azoto. Colocou-se um agitador e homogeneizou-se a suspensão. Posteriormente procedeu-se ao desarejamento borbulhando N₂ para se eliminar qualquer presença de dióxido de carbono. Manteve-se o recipiente bem fechado e sob agitação, à temperatura ambiente, durante 24 horas. Após este intervalo de tempo mediu-se o pH com um microeléctrodo num medidor de Ph SympHony SP70P da VWR.

2.4. Caracterização catalítica dos materiais

Descrição geral da unidade de ensaios catalíticos

Na realização dos estudos catalíticos usaram-se duas unidades de ensaios catalíticos, existentes no laboratório de Catálise no Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, ISEL.

Embora as unidades catalíticas usadas sejam diferentes em alguns aspectos pontuais, de modo geral são muito semelhantes e podem ser descritas do seguinte forma.

Ambas as instalações podem ser divididas em três partes.

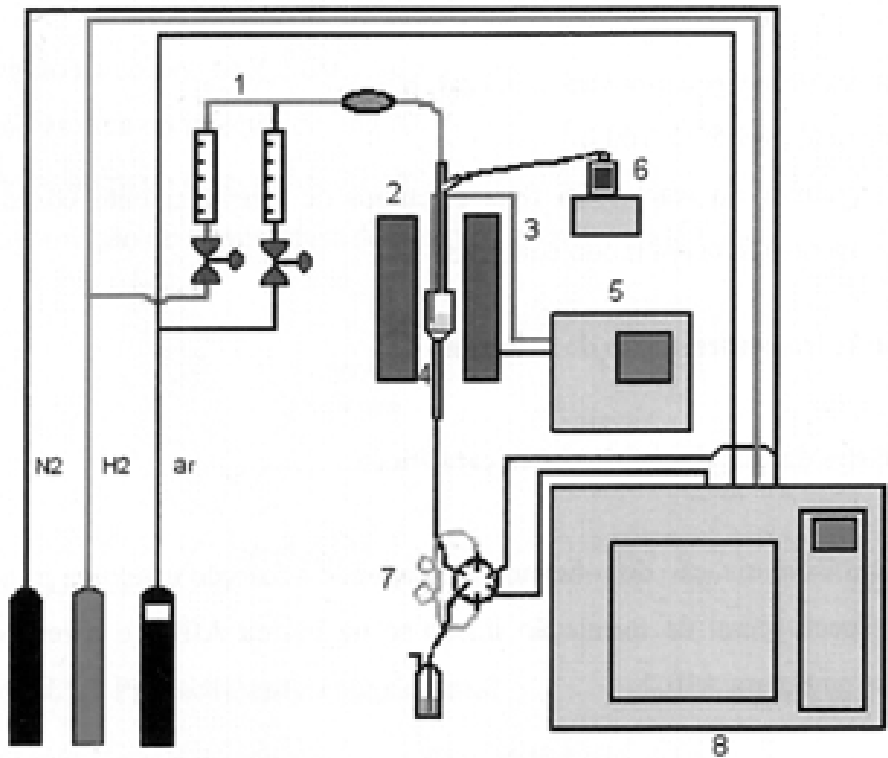


Figura 19: Esquema da unidade de ensaios catalíticos. Adaptado da ref.[38].

1- Debitómetros; 2- Forno tubular; 3- Termopar; 4- Reactor de leito fixo; 5- Sistema de controlador – programador; 6- Sistema doseador de reagente 7- Válvula de recolha de efluentes; 8- Cromatógrafo

- Secção de alimentação dos reagentes

Esta secção é constituída por 3 linhas de gases em paralelo (H_2 , N_2 e ar reconstituído) tornando a instalação versátil para reacções sob diferentes atmosferas e possibilitando a realização de tratamentos como reduções e calcinações nos catalisadores em estudo. Existe ainda um sistema de injeção Dosimat da Metrohm no qual os reagentes líquidos foram colocados para posterior introdução no reactor segundo os parâmetros de caudal requeridos.

- Secção de reacção química catalisada

Esta zona é composta por um forno tubular vertical cujo aquecimento e respectiva programação é efectuado por um controlador/programador de temperatura (SHIMADEN FP21). No interior do forno é colocado um reactor dinâmico de vidro de leito fixo contendo na sua parte central uma placa porosa, de porosidade G4, para suporte do catalisador. Na sua parte central o reactor possui um fosso termométrico, onde é introduzido um termopar do tipo K, para assegurar o controlo da temperatura do catalisador.

O leito catalítico foi sempre mantido com altura uniforme em todas as experiências, para evitar caminhos preferenciais de reagentes e produtos. Os ensaios foram sempre realizados à pressão atmosférica.

- Secção de Análise

A análise cromatográfica foi efectuada num cromatógrafo de gás equipado com um detector de ionização de chama e uma coluna capilar apropriada à reacção em estudo.

O sinal obtido é adquirido directamente num computador através de um software apropriado, podendo os cromatogramas ser vistos em tempo real.

2.4.1. Pré-tratamentos dos materiais

Para a realização dos ensaios catalíticos todos os materiais em estudo foram sujeitos a dois pré-tratamentos distintos. Os tratamentos foram efectuados nos fornos usados nos ensaios catalíticos que se encontram anteriormente descritos.

Calcinação sob fluxo de N₂

A calcinação foi o primeiro pré-tratamento efectuado as amostras em estudo. Com excepção da amostra CMK-3 todas as outras foram sujeitas a este pré-

tratamento que nos permite não só a eliminação da água mas também dos ligandos, NH_3 , que fazem parte do precursor metálico, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

As amostras foram sujeitas ao perfil térmico esquematizado na figura 20 sob um fluxo de azoto cujo débito foi de 12 L/h por grama de material tratado.

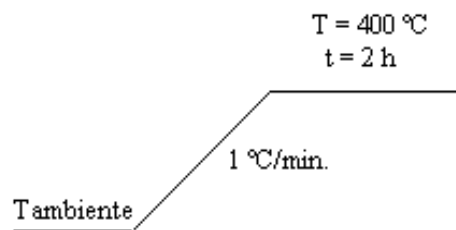


Figura 20: Perfil térmico usado nas calcinações dos catalisadores.

Redução sob fluxo de H_2

A redução das amostras foi o segundo pré-tratamento a que as amostras foram sujeitas e tem por objectivo reduzir os iões de Pt à forma metálica neutra. Foi realizado *in situ*, imediatamente antes dos ensaios catalíticos.

Submeteram-se as amostras a um perfil térmico esquematizado na figura 21 sob um fluxo de hidrogénio de débito de 6 L/h por grama de material usado.

Após a redução dos materiais estes encontram-se preparados para a realização dos ensaios catalíticos, estabelecendo-se como temperatura final do tratamento a temperatura a que se pretende realizar o estudo catalítico.

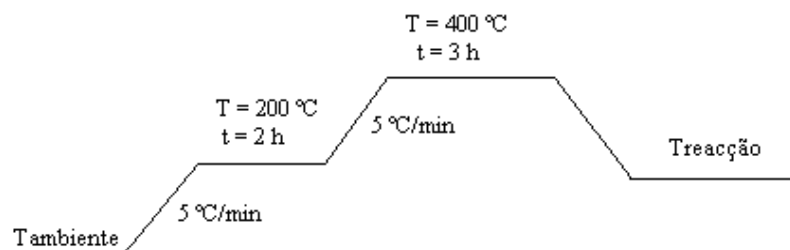


Figura 21: Perfil térmico usado nas reduções dos catalisadores.

2.4.2. Hidrogenação do tolueno

A reacção de hidrogenação do tolueno foi a reacção modelo usada para caracterizar a actividade hidrogenante.

Todo o processo foi efectuado em linha, sendo os efluentes recolhidos numa válvula de 12 vias aquecida, após efectuarem o percurso, do reactor até à válvula de injeção, num tubo envolvido numa fita de aquecimento para evitar a condensação dos produtos. A figura 22 ilustra a instalação catalítica usada.



Figura 22: Instalação catalítica usada na reacção de hidrogenação do tolueno.

Os ensaios catalíticos realizaram-se a 110 °C e tiveram a duração de 60 min. A massa de catalisador usada foi de 50 mg.

A razão molar H_2 /(tolueno + n-hexano) foi de 45 sendo a razão da mistura tolueno/n-hexano igual a 5. O débito da mistura realizou-se através de um injector Dosimat 776 da Metrohm de foi de 3,5 mL/h.

As alíquotas recolhidas foram analisadas, após terminada a reacção, num cromatógrafo *Perkin Elmer, AutoSystem Gas Chromatograph* equipado com uma coluna capilar do tipo PONA com de 100 m de comprimento e 0,25 mm de diâmetro interno. A temperatura do injector foi de 250 °C e a do detector foi de 275 °C. Os cromatogramas obtiveram-se em tempo real através da análise do sinal pelo software Chromatography Station CSW32.

Dado que não se conhecia a interacção entre os produtos da reacção e a coluna foi necessário injectar padrões desses produtos, para a determinação dos seus tempos de retenção e através destes criou-se um perfil térmicos adequado a análise dos produtos da reacção, figura 23.

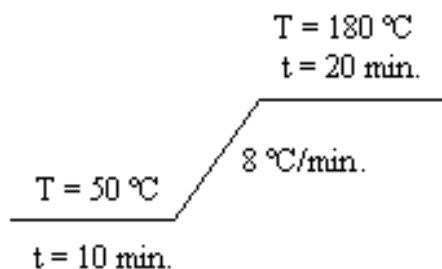


Figura 23: Perfil térmico usado na análise dos produtos de reacção de hidrogenação do tolueno.

2.4.3. Hidroisomerização do n-decano

A reacção de hidroisomerização do n-decano foi a reacção modelo usada na caracterização da acidez dos catalisadores. A instalação usada que se diferencia da instalação da hidrogenação do tolueno na recolha de efluentes e na secção de análise, encontra-se esquematizada na figura 24.



Figura 24: Instalação catalítica usada na reacção de hidroisomerização do n-decano.

A reacção foi realizada em diversas condições, efectuando-se estudos a diferentes temperaturas, 280, 300, 320 e 350 °C com tempo de contacto de 6,57 h⁻¹. A massa de catalisador usada foi de 200 mg e os efluentes foram analisados num cromatógrafo *Hewlett-Prackard 6890* equipado com uma coluna capilar: *CP-Sil5 CB* com 50 m de comprimento e 0,33 mm de diâmetro interno. A análise foi efectuada segundo o perfil térmico esquematizado na figura 25 estando o injector e o detector à temperatura de 250 °C. O sinal obtido foi integrado através do software HP Chemstation.

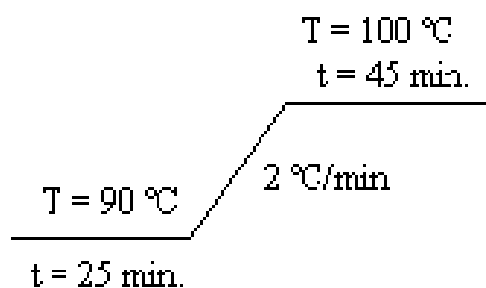


Figura 25: Perfil térmico usado na análise dos produtos de reacção de hidroisomerização do n-decano.

Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

Mestrado em Química Tecnológica

3. Apresentação e Discussão dos Resultados

3.1 Caracterização dos materiais

a) Análise química

A análise química permitiu quantificar a platina introduzida nos carvões.

Na tabela 2 encontram-se as percentagens de platina introduzidas nos carvões estudados. Uma vez que a quantidade de platina pretendida nos materiais era de 1 % os valores obtidos permitem obter alguma informação sobre a interacção entre a superfície do carvão e o sal precursor de platina usado nas impregnações.

Entre os catalisadores preparados a partir do carvão comercial a amostra Pt/GL-50 é o que apresenta percentagem mais baixa de platina impregnada demonstrando assim que a interacção entre a superfície e o precursor de platina não foi tão importante como a que ocorreu quando se usaram as amostras oxidadas. Com efeito, os carvões que sofreram o tratamento oxidativo possuem uma percentagem de platina maior. Estes dados são indicativos de que a introdução da platina no material é favorecida pelo aumento de átomos de oxigénio proporcionado pelos tratamentos oxidativos. Mais, podemos verificar que a agressividade dos tratamentos permite uma melhor interacção da superfície do carvão com o precursor de platina, dado que o carvão sujeito ao tratamento mais agressivo, HNO₃ a 65%, possui a maior percentagem de platina introduzida.

Tabela 2: Percentagem de platina introduzida nos carvões preparados.

Amostra	% Platina
Pt/GL-50	0,61
Pt/GL-50(21)	0,89
Pt/GL-50(65)	0,93
Pt/ CMK-3 (a)	0,90
Pt/CMK-3 (a) (PI)	0,41

Como verificamos os catalisadores com maior percentagem de platina foram obtidos através do método de impregnação. Tais resultados podem estar relacionados com o procedimento experimental usado, uma vez que nestes materiais, após o período de agitação o solvente foi removido por evaporação. Assim, muito provavelmente o precursor da platina que ainda se encontrava em solução ficou depositado na superfície externa do carvão. No método de impregnação por permuta iónica o catalisador foi recuperado por filtração, com consequentes perdas do precursor de Pt na solução, justificando assim a menor percentagem de platina no carvão - Pt/CMK-3 (a) (PI).

b) Microscopia electrónica de transmissão

A análise da dispersão das partículas de platina é um aspecto importante na interpretação do desempenho catalítico dos materiais em estudo. Esta análise foi feita através da microscopia electrónica de transmissão, sendo as imagens obtidas apresentadas nas figuras 26 - 30.

Na figura 26 encontra-se uma imagem representativa do catalisador Pt/GL-50. Através desta imagem podemos verificar que a platina apresenta uma dispersão muito heterogénea, sendo poucas as partículas de platina visíveis na superfície externa do carvão e também por estas apresentarem tamanhos de partícula variável.

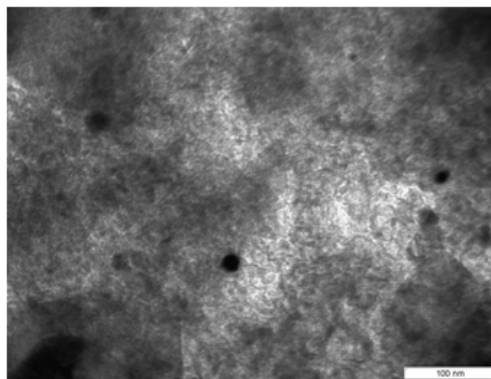


Figura 26: Imagem de TEM do catalisador Pt/GL-50.

Na figura 27 encontra-se uma imagem do catalisador Pt/GL-50(21), onde se verifica uma considerável quantidade partículas de platina de tamanho variável

Comparando com o catalisador Pt/GL-50 a amostra oxidada apresenta uma maior homogeneidade na distribuição e um menor tamanho das partículas metálicas, permitindo constatar que neste caso houve uma melhor interação da superfície do carvão com o precursor metálico.

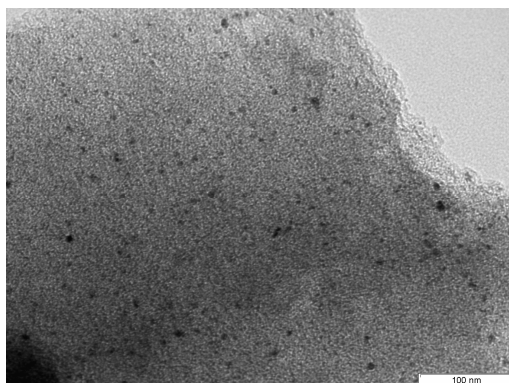


Figura 27: Imagem de TEM do catalisador Pt/GL-50(21).

Comparativamente com o catalisador Pt/GL-50(21), na amostra Pt/GL-50(65), cuja imagem se apresenta na figura 28, observa-se um menor número de partículas de platina na superfície do carvão.

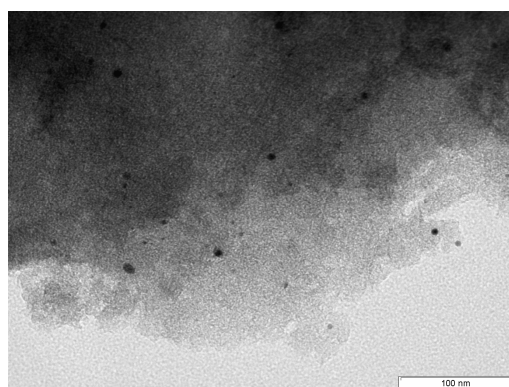


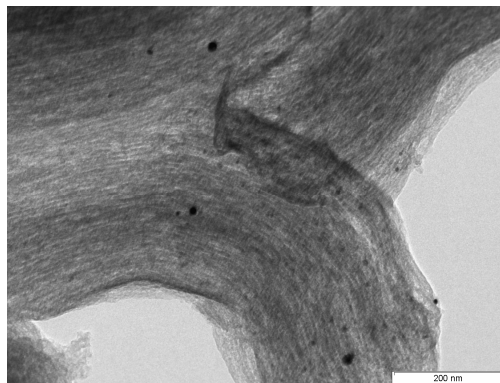
Figura 28: Imagem de TEM do catalisador Pt/GL-50(65).

Através das figuras 26, 27 e 28 constata-se que o tratamento oxidativo aplicado ao carvão permitiu obter partículas de dimensões mais regulares e uma distribuição mais homogênea, obtendo-se assim um maior número de centros metálicos na

superfície do material. Uma vez que as imagens de TEM apenas permitem a visualização da superfície externa das amostras, e sabendo, por análise química, que os catalisadores possuem uma quantidade considerável de platina, a visualização de poucas partículas metálicas na superfície externa indicia que estas se encontram na rede porosa do material.

Nos catalisadores de base CMK-3 preparados por impregnação, Pt/CMK-3 (a) e Pt/CMK-3 (b), figura 29, as imagens permitem observar uma distribuição de partículas de platina muito heterogénea, com tamanho de partícula muito variável e significativamente maior que nos catalisadores Pt/GL-50, Pt/GL-50(21) e Pt/GL-50(65). Sabendo pelas análises químicas efectuadas a existência de platina no mesmo podemos supor que grande parte da platina introduzida encontrar-se-á no interior dos poros do material.

a)



b)

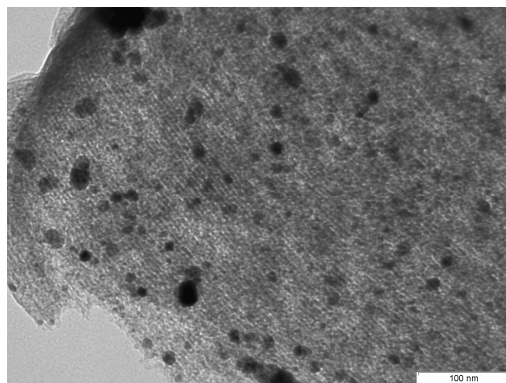
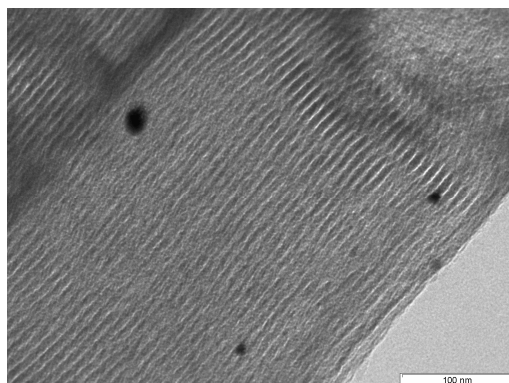


Figura 29: Imagens de TEM dos catalisadores a) Pt/CMK-3(a) e b) Pt/CMK-3 (b).

Em ambos os lotes de catalisador Pt/CMK-3 (PI) preparados, figura 30, foi difícil observar as partículas de platina, dado que em muitas zonas não se observava a presença de qualquer vestígio de metal. Este facto está de acordo com a análise química, dado que esta foi a amostra preparada que obteve o menor teor em platina.

Nas zonas em que foi possível identificar a platina, e tal como sucedeu com o catalisador Pt/CMK-3, verificou-se que as partículas possuíam um tamanho de partícula muito variável e apresentam uma dispersão muito heterogénea.

a)



b)

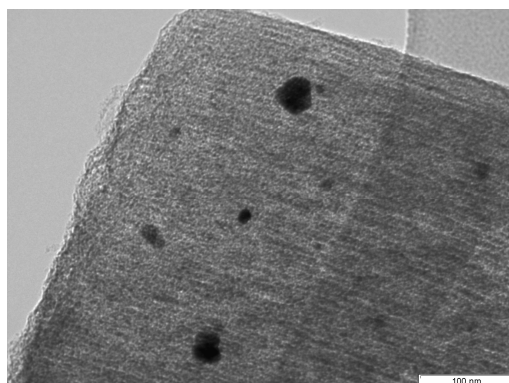


Figura 30: Imagens de TEM dos catalisadores Pt/CMK-3 (a) (PI) e Pt/CMK-3 (b) (PI).

Comparando todas as amostras preparadas constata-se que o catalisadores com base no carvão GL-50 permitiram uma melhor interacção com a platina pois embora todas as amostras possuam uma dispersão muito heterogénea o tamanho de partícula é significativamente menor que o observado nas amostras de CMK-3.

c) Caracterização Textural

A caracterização textural dos materiais efectuou-se recorrendo a isotérmicas de adsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, estudando-se assim os efeitos dos tratamentos oxidativos e da introdução da platina na estrutura dos carvões.

Nas figuras 31 a 32 apresentam-se as isotérmicas obtidas para a amostra GL-50, os dois carvões obtidos a partir a sua oxidação com HNO_3 , GL-50(21) e GL-50(65), e catalisadores preparados a partir destas amostras por introdução de platina, Pt/GL-50, Pt/GL-50(21) e Pt/GL-50(65).

Como podemos verificar na figura 31, o carvão GL-50 apresenta uma isotérmica que se pode considerar como um tipo misto I+IV. Trata-se pois de um carvão com uma estrutura microporosa muito desenvolvida, responsável pela subida abrupta da quantidade de azoto adsorvida a pressões relativas baixas. A inexistência de um patamar a pressões relativas mais elevadas, revela a presença de alguma mesoprosidade.

A análise da configuração das isotérmicas das amostras GL-50(21) e GL-50(65) (figura 31) permite verificar que os tratamentos oxidativos alteram ligeiramente as características texturais dos materiais. De facto, verifica-se um ligeiro aumento da capacidade de adsorção no carvão GL-50(21), em comparação ao carvão GL-50, pois provavelmente o tratamento oxidativo tornou acessível alguma microporosidade anteriormente bloqueada. No carvão GL-50(65) verifica-se uma ligeira perda de micro e mesoporosidade, verificando-se um decréscimo da inclinação da curva a pressões relativas mais elevadas, em comparação com as amostras anteriores.

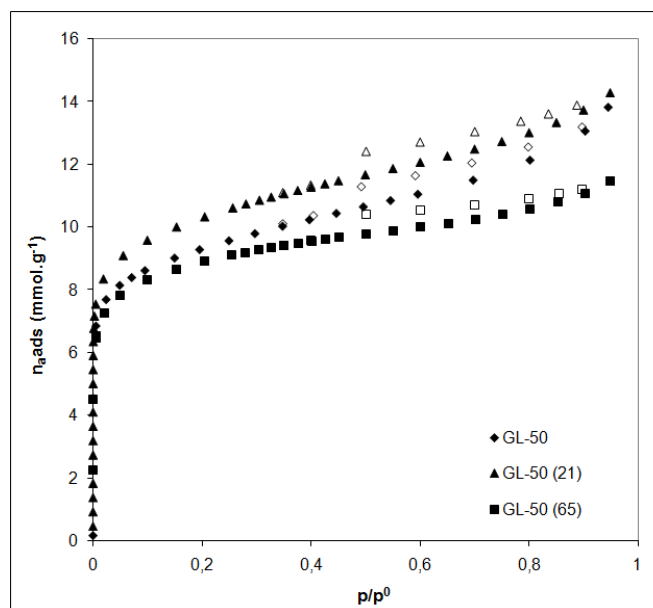


Figura 31: Isotérmicas de adsorção/ desadsorção de azoto a $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ do carvão comercial GL-50 e das amostras obtidas com tratamentos oxidativos.

Na tabela 3, apresentam-se parâmetros texturais característicos das amostras como: a área superficial específica (A_{BET}), obtida através da equação B.E.T. a pressões relativas situadas no intervalo $0,05 < p/p^0 < 0,15$; o volume microporoso, determinado através do método t , a partir do qual também se estimou a área externa, A_{Externa} ; e o volume mesoporoso, obtido através da diferença entre o volume microporoso e o volume adsorvido à pressão relativa $p/p^0 = 0,95$.

No anexo V exemplifica-se a aplicação dos diversos métodos usados na análise das isotérmicas para o caso da amostra Pt/GL-50(65).

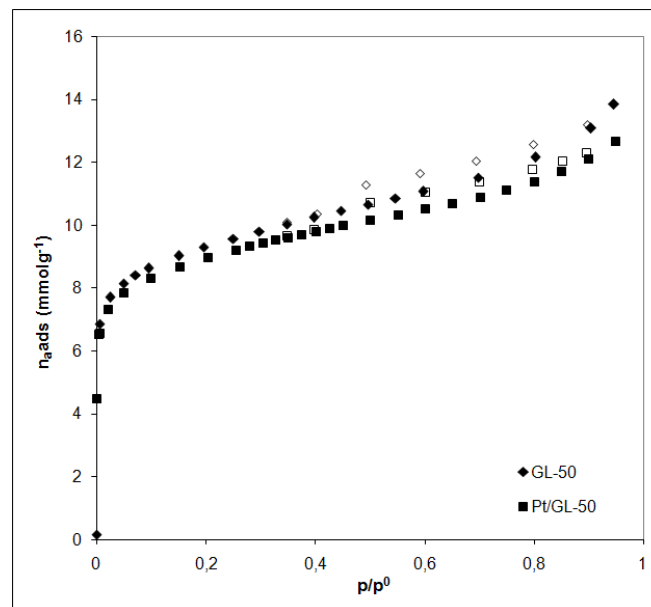
Os resultados obtidos, tabela 3, corroboram a análise das isotérmicas feita anteriormente, demonstrando que as alterações texturais são mais significativas no carvão com o tratamento oxidativo mais agressivo, GL-50(65), em que se verifica uma diminuição em todos os parâmetros avaliados. No que se refere concretamente ao volume mesoporoso e à área externa verifica-se uma perda de cerca de 40%, em comparação com o carvão GL-50. No caso do carvão GL-50(21) observa-se que o volume mesoporoso também diminui mas de forma muito ligeira, sendo o acréscimo

do volume microporoso a principal alteração textural provocada pelo tratamento a que esta amostra foi submetida.

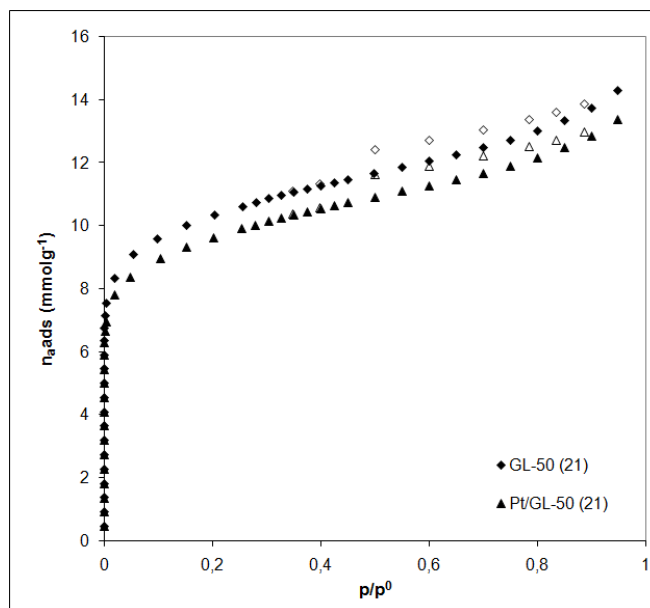
Como podemos verificar pelas isotérmicas reproduzidas na figura 32 a introdução da platina nos carvões em estudo não promoveu alterações significativas na textura das amostras. De facto, as isotérmicas das amostras com platina são na maioria dos casos paralelas à curva do carvão de base. Os resultados da análise das isotérmicas (tabela 3) permitem de facto verificar que para as amostras Pt/GL-50 e Pt/GL-50(21) a introdução de platina provocou uma diminuição de apenas $0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ nos volumes micro e mesoporoso. No caso da amostra Pt/GL-50 (65) a introdução de platina reflecte-se num ligeiro aumento destes mesmos parâmetros. Esta amostra é também a única onde se observa um aumento do valor da área externa, que para os catalisadores Pt/GL-50 e Pt/GL-50(21) apresentam mesmo um pequeno decréscimo relativamente aos valores das amostras de base.

Na tabela 3 encontram-se os parâmetros texturais obtidos para todas as amostras preparadas com base no carvão GL-50 da Norit. Apesar de se ter observado alterações após a deposição da platina pode considerar-se que do ponto de vista textural estas não são significativas.

a)



b)



c)

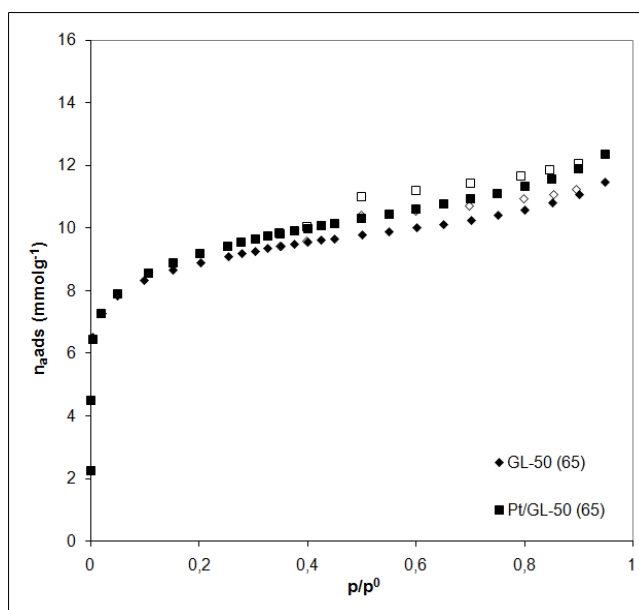


Figura 32: Isotérmicas de adsorção/ desadsorção de azoto a -196 °C dos catalisadores: a) carvão comercial GL-50, b) GL-50(21) e c) GL-50(65).

Tabela 3: Valores de área superficial específica, volume micro e mesoporoso obtidos para os catalisadores cuja base é o carvão GL-50 estudados.

	A_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{total}^1 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{micro}^2 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso}^3 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$A_{Externa}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)
GL-50	744	0,48	0,30	0,18	124
GL-50(21)	821	0,50	0,33	0,17	123
GL-50(65)	711	0,40	0,29	0,11	74
Pt/ GL-50⁴	702	0,43	0,28	0,15	111
Pt/ GL-50	714	0,44	0,28	0,16	113
Pt /GL-50(21)	770	0,46	0,31	0,15	113
Pt/ GL-50 (65)⁴	651	0,38	0,26	0,12	85
Pt / GL-50(65)	737	0,43	0,30	0,13	94

¹Quantidade adsorvida a $p/p^0 = 0.95$; ² Volume microporoso determinado pelo método t; ³ $V_{meso} = V_{total} - V_{micro}$; ⁴ Amostras antes do tratamento de redução.

Relativamente aos valores apresentados na tabela 3 é ainda interessante observar a evolução dos parâmetros texturais das amostras GL-50 e GL-50(65) ao longo das várias etapas do processo de introdução da platina. Comparando os parâmetros texturais para as amostras antes e após o tratamento de redução observa-se que no caso do carvão não oxidado não há praticamente qualquer alteração dos valores. O mesmo já não se verifica no caso da amostra oxidada, para a qual o decréscimo de V_{micro} que resulta da impregnação da platina é anulado na sequência da calcinação. A explicação deste resultado está muito provavelmente ligada à presença dos grupos de oxigénio superficiais resultantes do tratamento de oxidação. Os dados da literatura [26] indicam de facto que estes grupos funcionam como centros onde as espécies precursoras da platina se vão “ancorar”. No entanto estes grupos não são termicamente muito estáveis e daí poderem sofrer decomposição durante os tratamentos térmicos a que os catalisadores são sujeitos o que favorece a mobilidade das espécies de platina, o que conduz à ocorrência de fenómenos de sinterização do metal e consequente aumento do tamanho das partículas. No caso das

amostras preparadas neste trabalho este processo parece de facto ocorrer. Com base nos resultados de adsorção dir-se-ia que as espécies que bloqueavam parte da microporosidade durante a redução devem ter-se “deslocado”, para locais onde a sua presença não afectou a acessibilidade das moléculas de azoto, isto, muito provavelmente terão ficado mais na mesoporosidade e muito provavelmente originando partículas de Pt com dimensões maiores do que seria de prever se tal transformação não ocorresse.

Na figura 33 e 34 e tabelas 4 e 5 apresentam-se as isotérmicas e os parâmetros texturais relativos aos dois lotes de CMK-3 preparados no decorrer deste trabalho.

O carvão CMK-3 é, como era esperado, um material essencialmente mesoporoso apresentando isotérmica do tipo IV. As curvas correspondentes às amostras após introdução de platina mostram que independentemente do método usado texturalmente não se observam alterações significativas dado que as curvas são totalmente sobreponíveis (Pt/CMK-3 (a)) ou paralelas (Pt/CMK-3 (a) (PI)).

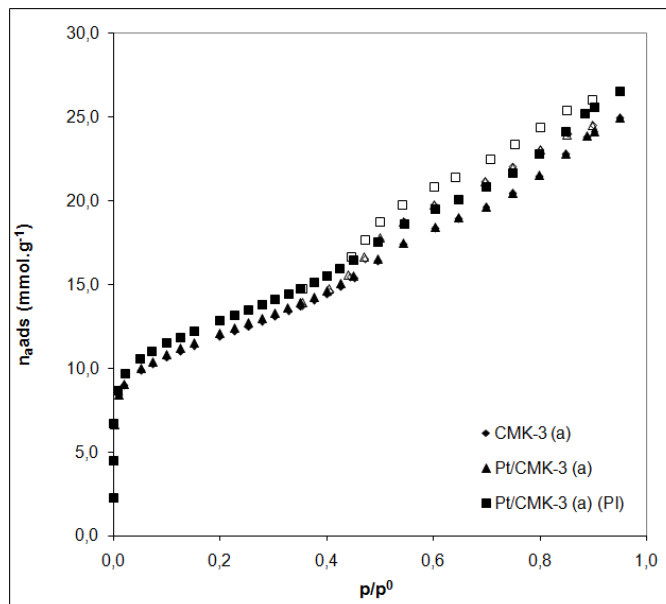


Figura 33: Isotérmicas de adsorção/ desadsorção de azoto a -196 °C do carvão CMK-3(a) e das amostras com platina introduzida por impregnação, Pt/CMK-3 (a) e por permuta iónica, Pt/CMK-3 (a) (PI).

Os dados apresentados na tabela 4 mostram de facto que a introdução da platina por impregnação tem pouco influência nos parâmetros texturais. Por outro lado, o material impregnado pelo método de permuta iónica apresenta valores superiores aos do carvão base, verificando-se um aumento de todos os parâmetros texturais.

Deve ainda referir-se que os valores de área específica obtidos para este lote de CMK-3 são valores um pouco invulgares para este material. Comparativamente com outros lotes deste material preparados no laboratório de adsorção da FCUL os parâmetros texturais são significativamente menores. Uma possível explicação para estes resultados poderá ter sido um engano na determinação da massa de amostra usado no ensaio de adsorção. Torna-se assim complicada a comparação dos catalisadores com o material de base e a relação com as restantes técnicas de caracterização.

Tabela 4: Valores de área superficial específica, volume mesoporoso obtidos para os catalisadores cuja base é o carvão CMK-3 estudados.

	A_{BET} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	V_{total}^1 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	V_{meso}^2 ($cm^3 \cdot g^{-1}$)	$A_{Externa}$ ($m^2 \cdot g^{-1}$)
CMK-3 (a)	949	0,86	0,35	389
Pt/CMK-3 (a)	965	0,86	0,35	384
Pt/CMK-3 (a) (PI)	1025	0,92	0,38	407

¹ Estimado a partir do volume adsorvido a $p/p^0=0,95$; ² Volume mesoporoso determinado pelo método *t*.

Na figura 34 e na tabela 5 encontram-se, respectivamente, as isotérmicas de adsorção e os valores dos parâmetros texturais obtidos para o lote b do carvão CMK-3. Tal como sucedia no lote a, obtiveram-se isotérmicas do tipo IV verificando-se a mesoporosidade do material. Nas isotérmicas obtidas com os catalisadores preparados a partir deste lote verificam-se novamente curvas idênticas à do material de base e, neste caso, praticamente sobreponíveis.

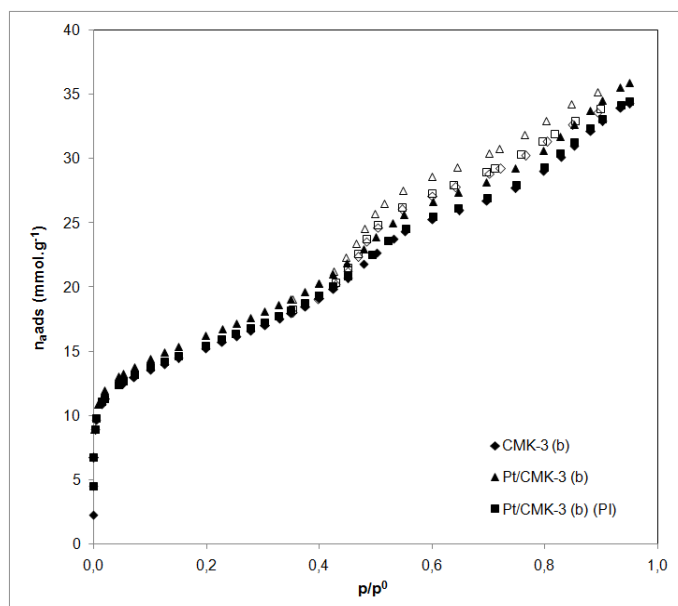


Figura 34: Isotérmicas de adsorção/ desadsorção de azoto a -196 °C do carvão CMK-3 (b) e das amostras com platina introduzida por impregnação, Pt/CMK-3 (b) e por permuta iónica, Pt/CMK-3 (b) (PI).

Tabela 5: Valores de área superficial específica, volume mesoporoso obtidos para os catalisadores cuja base é o carvão CMK-3 (b) estudados.

	A_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{total}^1 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{meso}^2 ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	A_{Externa} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
CMK-3 (b)	1219	1,19	0,51	490
Pt/CMK-3 (b)	1301	1,24	0,54	511
Pt/CMK-3 (b) (PI)	1236	1,19	0,53	483

¹Estimado a partir do volume adsorvido a $p/p^0=0,95$; ²Volume mesoporoso determinado pelo método *t*.

Neste lote de CMK-3 os valores para os parâmetros texturais obtidos encontram-se de acordo com os valores característicos deste material, permitindo uma melhor comparação entre os catalisadores obtidos e o material de base.

Para o catalisador Pt/CMK-3 (b) verifica-se, tabela 5, um ligeiro aumento de todos os parâmetros texturais. Este aumento, era esperado em relação à área externa do material, uma vez que segundo a análise química, este possui maior quantidade de platina e através do TEM constatou-se a sua presença à superfície.

Em ambos os catalisadores, Pt/CMK-3 (b) e Pt/CMK-3 (b) (PI), verifica-se um aumento pouco significativo no V_{meso} , sendo este inferior a $0,04 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$.

Distribuição de poros

A título de exemplo apresenta-se na figura 35 a distribuição de poros para o carvão CMK-3(a) e catalisadores Pt/CMK-3 (a) e Pt/CMK-3 (a) (PI).

Através destes resultados verificamos que o carvão CMK-3 e respectivos catalisadores possuem uma distribuição de mesoporos bimodal. O carvão CMK-3 apresenta uma distribuição centrada em 4 nm e nos 9,5 nm, aproximadamente. Verificamos ainda, que a introdução de platina no carvão não alterou a distribuição de mesoporos, obtendo-se a mesma distribuição, independente do método de impregnação usado.

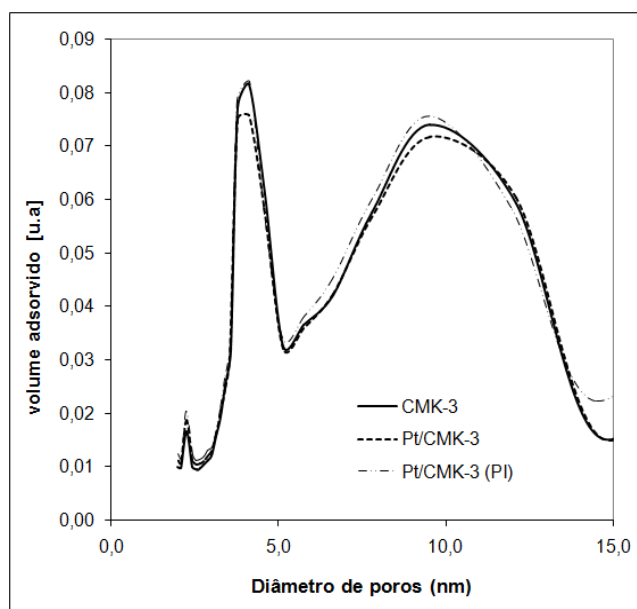


Figura 35: Distribuição do tamanho de mesoporos do carvão CMK-3 (a) e das amostras contendo platina.

d) Determinação dos pH_{PZC}

A determinação do pH no ponto de carga zero (pH_{PZC}) permitiu verificar a eficiência dos tratamentos oxidativos efectuados nos carvões como também adquirir conhecimento sobre a sua química de superfície, os valores de pH obtidos encontram-se na figura 36.

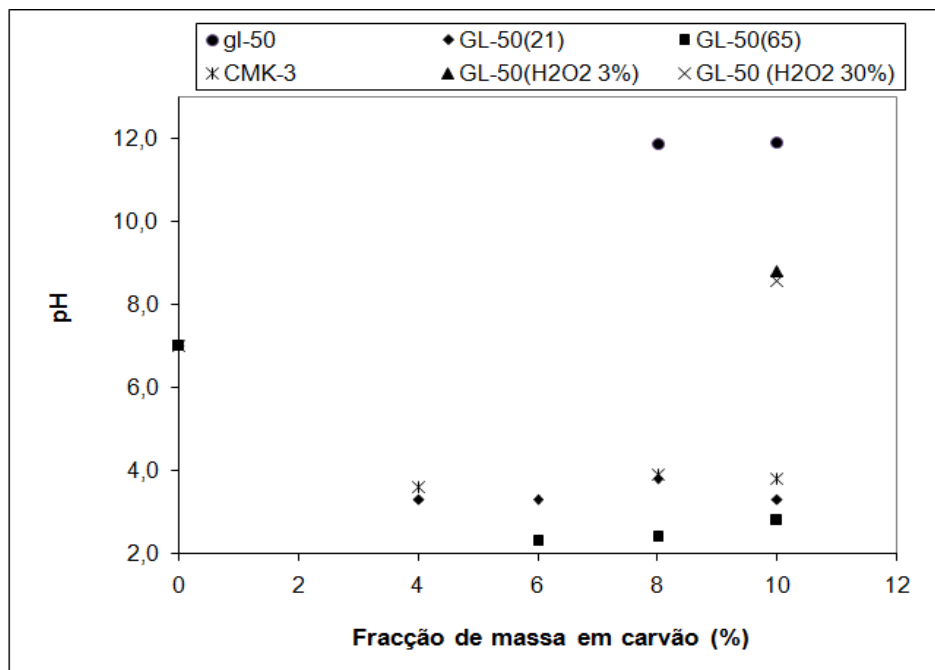


Figura 36: Curva de titulação mássica para as amostras preparadas.

O carvão GL-50 possui um pH básico, 11,9, e sofreu diversos tratamentos oxidativos para melhorar a sua interacção com a platina.

Inicialmente testou-se a oxidação do carvão recorrendo ao peróxido de hidrogénio como agente oxidante, mas a oxidação obtida não foi suficientemente eficiente pois embora se tenha obtido uma diminuição do pH_{PZC} , manteve-se um carácter básico, pelo que este material não foi considerado como material de base para a preparação dos catalisadores bi-funcionais.

Já o tratamento oxidativo efectuado com ácido nítrico demonstrou ser mais eficiente, tendo o pH_{PZC} da amostra diminuído bastante, obtendo-se valores médios

de 3,4 e 2,5 para as amostras oxidadas com ácido nítrico a 21 e 65%, respectivamente. Embora os valores de pH_{PZC} apenas difiram em 1 valor, isto demonstrou ser suficiente para melhorar a interacção da superfície do carvão com o precursor da platina. Como vimos anteriormente o catalisador Pt/GL-50(65) embora possuísse maior quantidade de platina impregnada, foi das amostras que através do TEM onde menos se viram as partículas levando-nos a sugerir que estas se encontram no interior dos poros do carvão.

Na amostra de CMK-3 verificamos que esta possui uma superfície ácida, pH_{PZC} aproximadamente igual a 3,8, valor que está em concordância com os de outras amostras anteriormente preparadas no Laboratório de Adsorção da FCUL [53]. Tal como sucedeu com as amostras de Pt/GL-50(21) e Pt/GL-50(65) também os catalisadores Pt/CMK-3 possuíam quantidade significativa de platina e novamente esta não se encontrava visível na sua superfície.

3.2 – Caracterização Catalítica

Os ensaios catalíticos foram efectuados recorrendo a duas reacções. A hidrogenação do tolueno e a hidroisomerização do n-decano.

A reacção de hidrogenação do tolueno permitiu efectuar a caracterização das propriedades hidrogenantes da platina suportada nas amostras de carvão. E a reacção de hidroisomerização do n-decano permitiu-nos estudar o comportamento dos materiais como catalisadores bi-funcionais.

3.2.1. Hidrogenação do tolueno

Nas figuras 37 - 38 apresentam-se os gráficos com a evolução da actividade hidrogenante para os materiais estudados e na tabela 6 encontram-se os valores de actividade hidrogenante aos 2 minutos de reacção e respectiva percentagem de desactivação para os materiais estudados.

À temperatura de 110°C, temperatura a que se realizaram os ensaios, a reacção de hidrogenação é totalmente selectiva ao metilciclohexano. Não são detectados produtos de isomerização nem de abertura de anel no efluente do reactor após cada

análise. No anexo VII encontram-se o cromatograma típico desta reacção e o respectivo tratamento de resultados.

Na figura 37 apresentam-se as actividades hidrogenantes dos catalisadores GL-50 em função do tempo de reacção.

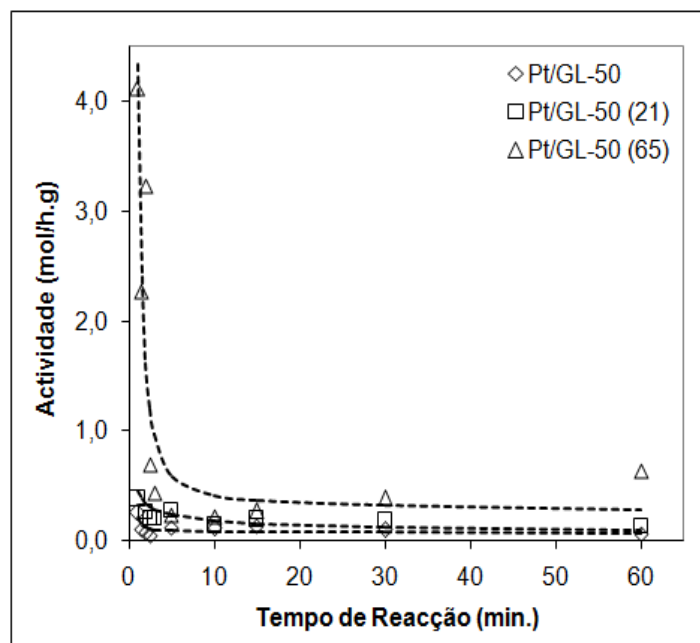


Figura 37: Actividade hidrogenante vs tempo de reacção para os catalisadores cuja base é o carvão comercial GL-50.

Como podemos verificar, o catalisador Pt/GL-50(65) é o que apresenta maior actividade hidrogenante aproximadamente 4 mol/h.g_{cat.} enquanto que os restantes catalisadores apresentam uma actividade bastante inferior, inferiores a 1 mol/h.g_{cat.} No entanto todos os catalisadores apresentam o mesmo comportamento, verificando-se um decréscimo acentuado das actividades nos primeiros 5 minutos de reacção. Esta rápida desactivação devesse muito provavelmente à formação de coque no interior dos poros do catalisador, impossibilitando o acesso das moléculas de tolueno as partículas de platina, situadas no interior dos poros. O que está de acordo com as informações obtidas pelas técnicas de caracterização anteriormente discutidas, pois embora as amostras possuam quantidades de platina muito semelhantes, e as imagens de TEM mostrem as amostras com tamanho de partícula também muito semelhantes,

verifica-se também um menor número de partículas à superfície, para o catalisador Pt/GL-50(65) e uma vez que não se encontram na superfície do material, muito provavelmente encontram-se no interior deste, ou seja, o tratamento oxidativo mais agressivo (65) permitiu a formação de mais centros activos no interior dos poros, levando a uma melhor introdução da platina nos poros do material.

Embora todas as amostras possuam aproximadamente a mesma quantidade de platina a diferença entre as suas conversões aos 2 minutos de reacção é muito grande. Isto deve-se muito provavelmente ao fenómeno de *spilled over* que foi verificado por Sachtler [41] em outros materiais, ou seja, uma vez que o catalisador Pt/GL-50(65) possui mais centros activos as espécies adsorvidas neles interagem com o hidrogénio adsorvido nos centros metálicos sendo hidrogenadas e fazendo aumentar a actividade hidrogenante do material.

Na figura 38 encontra-se o gráfico da actividade hidrogenante em função do tempo de reacção para os catalisadores CMK-3.

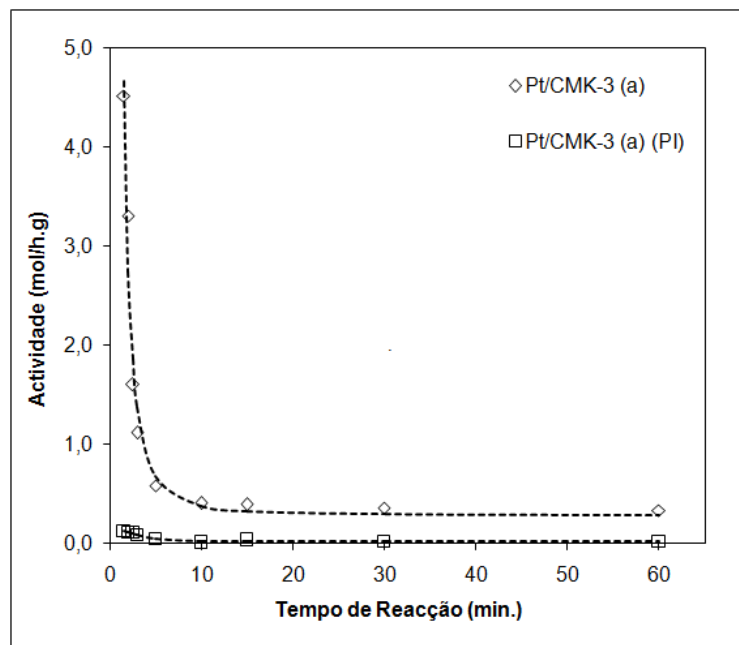


Figura 38: Actividade hidrogenante vs tempo de reacção para os catalisadores Pt/CMK-3 (a) e Pt/CMK-3 (a) (PI).

Tal como se verificou nos carvões de base GL-50, os catalisadores CMK-3 também obtiveram-se valores de actividade baixos, inferiores a 5 mol/h.g_{cat}. E da mesma forma verifica-se um acentuado decréscimo da actividade nos primeiros 5 minutos da reacção. Como se constatou com os catalisadores GL-50, esta rápida desactivação deve-se muito provavelmente à formação de coque no interior dos poros do catalisador, diminuindo o acesso das moléculas de tolueno as partículas de platina, situadas no interior dos poros.

Embora sejam materiais distintos, sendo o carvão CMK-3 maioritariamente mesoporos, os catalisadores Pt/CMK-3 (a) e Pt/GL-50(65) obtiveram valores de actividade catalítica após 2 min. de reacção muito semelhantes, sendo os valores relativos ao catalisador Pt/CMK-3 (a) ligeiramente superiores. O tamanho de partícula metálicas que foi observado nas imagens de TEM é ligeiramente maior que o encontrado nos carvões GL-50. No entanto dado que o carvão CMK-3 possui uma maior mesoporosidade as partículas metálicas, ainda que possuindo maiores dimensões, conseguem aceder ao interior dos poros, o que pode ser responsável por estas semelhanças.

Embora as duas amostras de carvão CMK-3 apenas difiram no método de introdução de platina usado, possuem actividades hidrogenantes bastante distintas. A reduzida actividade hidrogenante verificada para o catalisador Pt//CMK-3 (PI), normalizada à quantidade de platina introduzida, 0,0052 mol.h⁻¹μmol Pt (tabela 6), não é de fácil explicação. Embora em menor quantidade como verificamos pela análise química a platina encontra-se presente no carvão e, como pudemos ver pela heterogeneidade de distribuição de partículas verificada nas imagens de TEM, muito provavelmente encontra-se no interior dos poros do carvão. Uma vez que a acidez dos catalisadores Pt/CMK-3 (a) e Pt/CMK-3 (a) (PI) é a mesma os seus centros activos e o fenómeno de *spilled over* não explicariam esta diferença. No entanto há que considerar o facto de nesta reacção o catalisador sofrer uma extensa desactivação nos primeiros instantes de reacção, não sendo por vezes possível analisar os resultados experimentais relativos a esses primeiros instantes. Assim, face aos

resultados obtidos é de supor a ocorrência de uma desactivação muito pronunciada nos primeiros 2 min. de reacção.

Como podemos verificar pela tabela 6, os materiais estudados apresentam todos, uma actividade hydrogenante muito baixa e percentagem de desactivação muito elevadas, superiores a 70%.

Tabela 6: Valores de actividade hydrogenante por grama de catalisador e normalizada à quantidade de Pt introduzida obtidos após 2 min. de reacção e % de desactivação para os materiais estudados na reacção de hidrogenação do tolueno a 110 °C.

	Actividade hydrogenante após 2 min de reacção.		% de desactivação
	mol.h ⁻¹ .g _{catalisador}	mol.h ⁻¹ μmol Pt	
Pt/GL-50	0,067	0,0021	0,709
Pt/GL-50(21)	0,262	0,0057	48,322
Pt/GL-50(65)	3,230	0,0677	80,264
Pt/CMK-3 (a)	3,304	0,0716	89,135
Pt/CMK-3 (a) (PI)	0,110	0,0052	84,135

Os catalisadores Pt/GL-50(65) e o Pt/CMK-3(a) são os que apresentam actividade hydrogenante mais elevada e consequentemente uma maior desactivação como já foi referido anteriormente.

3.2.2. Hidroisomerização do n-decano

A fim de avaliar as potencialidades dos materiais estudados como catalisadores bi-funcionais foi testado o seu comportamento catalítico na reacção de hidroisomerização de n-decano.

O estudo da reacção de hidroisomerização do n-decano efectuou-se às temperaturas de 280, 300, 320 e 350 °C com tempo de contacto de 6,57 h⁻¹. Após terminados os estudos da influência de temperatura efectuou-se um último ensaio no qual se reproduziram as condições experimentais iniciais (temperatura de 280°C e tempo de contacto 6,57 h⁻¹), para verificar a % de desactivação dos materiais.

Na tabela 7 apresentam-se os valores da % da conversão de n-decano obtidos após os primeiros 20 minutos de reacção. Considerou-se que este tempo foi suficiente para que os catalisadores atingissem o estado estacionário. Também se apresenta a percentagem de desactivação sofrida pelos catalisadores. Na Figura 39 mostra-se a evolução da percentagem de conversão do n-decano em função da temperatura a que se realizaram os diversos ensaios.

Tabela 7: Valores de % do n-decano ao fim de 20 min. de reacção e % de desactivação obtidas para os materiais estudados na reacção de hidroisomerização do n-decano.

	% da conversão de n-decano	% de desactivação
Pt/GL-50(21)	3,97	17,42
Pt/GL-50(65)	4,06	11,36
CMK-3 (b)	3,12	4,76
Pt/CMK-3 (b)	3,55	4,16
Pt/CMK-3 (b) (PI)	3,78	3,99

Como podemos verificar na tabela 7 e na figura 39, todas as amostras em estudo apresentam conversões baixas, inferiores a 5 %.

Em termos de desactivação obtiveram-se valores baixos, o que normalmente sucede em catalisadores bi-funcionais, com excepção dos catalisadores cuja base é o carvão GL-50 que apresentam uma % de desactivação significativamente mais elevada.

O catalisador Pt/GL-50(65) é o que apresenta uma maior % de conversão de n-decano também o que apresenta a menor desactivação. A desactivação verificada nos carvões Pt/GL-50(65) e Pt/GL-50(21) poderá dar-se devido a grande heterogeneidade na localização e tamanho das partículas de platina verificada através das imagens de TEM que levariam à ocorrência de fenómenos de desactivação durante o ensaio catalítico.

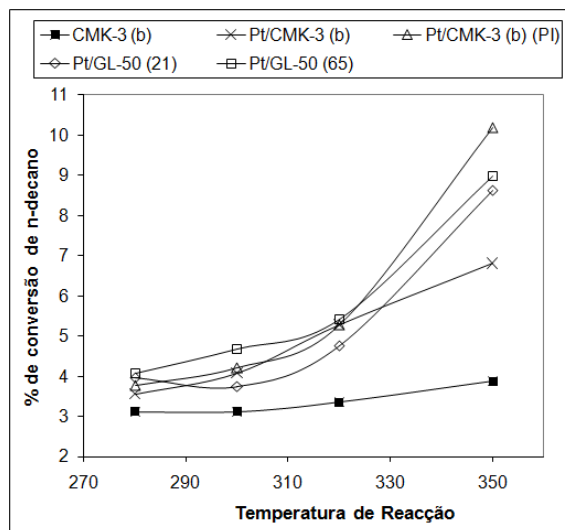


Figura 39: Variação da conversão (%) em função das temperaturas estudadas.

Como era esperado, a conversão aumenta com o aumento de temperatura, como podemos verificar na figura 39. Sendo as conversões mais altas obtidas a temperatura mais alta estudada.

Pela análise da figura 39 podemos observar que o carvão CMK-3 embora tenha acidez suficiente para proporcionar a reacção de hidroisomerização apresenta conversões baixas que se mantêm com o aumento da temperatura, (aproximadamente 3% de conversão). Isto deve-se ao facto de este catalisador não possuir função hidrogenante o que conduz à sua rápida desactivação. Quando se procedeu à aquisição do primeiro ponto experimental (20 min. de reacção) este catalisador já tinha sofrido uma extensa desactivação.

Na figura 39, os materiais estudados apresentam conversões muito próximas à temperatura de 320 °C (aproximadamente 5%), com excepção da amostra CMK-3.

Assim sendo a análise dos resultados que se apresenta em seguida refere-se aos catalisadores nessas condições. Uma vez que o carvão CMK-3 não se trata de um catalisador bifuncional e apresenta conversões de n-decano muito baixas não será mais incluído na discussão dos resultados.

A reacção de hidroisomerização permite a obtenção de diversos produtos. Os produtos de cracking, que neste trabalho foram considerados todos os produtos com menos de 10 carbonos na sua composição e no conjunto dos produtos de isomerização incluem-se os isómeros monoramificados como os metilnonanos e os bi-ramificados como os dimetiloctanos.

Para melhor visualizar e comparar os dados obtidos para os materiais estudados, apresenta-se graficamente nas figuras 40 - 50 os dados de rendimento de cracking, isomerização, a razão entre o somatório dos produtos de isomerização e Cracking (I/C) e a razão entre o somatório dos isómeros monoramificados e bi-ramificados (M/B) em função das conversões obtidas e também no intervalo de conversões [4-6%].

Rendimento dos produtos de Isomerização.

Na figura 40 encontra-se representado os rendimentos aos produtos de isomerização em função da conversão do n-decano.

Como podemos verificar à medida que a conversão de n-decano aumenta também se verifica o aumento do rendimento dos produtos de isomerização.

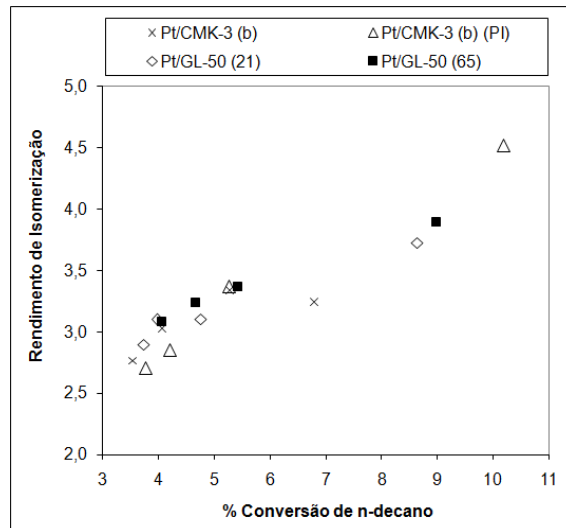


Figura 40: Rendimentos dos produtos de isomerização em função da conversão do n-decano (%).

Na figura 41 encontram-se representadas os rendimentos dos produtos de isomerização para conversões semelhantes (4 - 6%).

Como podemos verificar todos os materiais demonstram um comportamento semelhante no intervalo de conversões analisado.

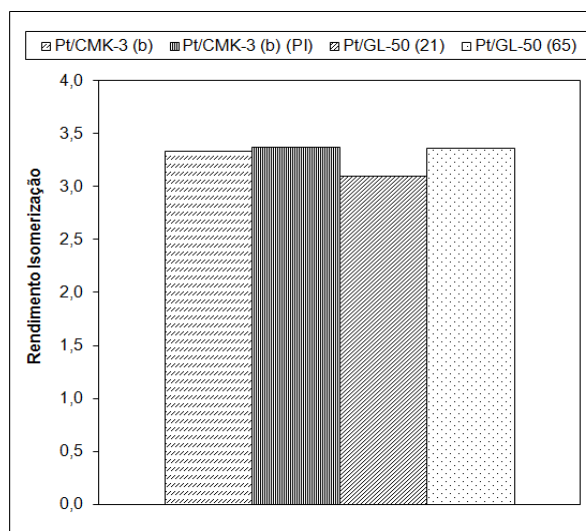


Figura 41: Rendimentos dos produtos de isomerização para os materiais estudados para conversões entre os 4 e 6%.

Os catalisadores Pt/CMK-3 (b) e Pt/CMK-3 (b) (PI) apresentam valores de rendimento de isomerização muito semelhantes, no entanto a quantidade de platina dispersa nos materiais é bastante diferente, sendo a percentagem de platina no catalisador Pt/CMK-3 (b) (PI) cerca de metade do catalisador Pt/CMK-3 (b), isto permite-nos constatar que 0,5% de Pt é quantidade suficiente para este tipo de catalisadores. Esta é uma constatação interessante pois o catalisador industrial usado nas reacções de *isodewaxing*, SAPO-11, foi estudado com uma percentagem de platina de 0,5% obtendo selectividades elevadas a produtos de isomerização [48].

Nos catalisadores Pt/GL-50 (21) e Pt/GL-50(65) verifica-se uma ligeira diferença nos rendimentos de isomerização, mas como vimos anteriormente, estes catalisadores possuem aproximadamente a mesma quantidade de platina, 0,89 e 0,93%, respectivamente, no entanto a caracterização da química de superfície demonstrou que, embora muito ténue, existe uma diferença de acidez nestes materiais sendo o carvão GL-50(65) mais ácido que o carvão GL-50 (21) e através da análise das imagens de TEM verificamos a heterogeneidade das partículas da platina o que nos levou a supor que se estas poderiam encontrar-se no interior da porosidade do material. Assim sendo podemos supor que o catalisador Pt/GL-50(65) possui um balanço entre o número de centros metálicos e centros ácidos acessíveis (n_{Pt}/n_A) mais adequado para a formação de produtos de isomerização.

Razão de Isomerização/Cracking

Na figura 42 encontra-se representada a variação da razão entre o somatório dos produtos de isomerização e os de cracking (I/C) em função da conversão do n-decano. Como podemos verificar à medida que a conversão aumenta a I/C diminui. Ou seja as conversões mais baixas obtêm-se maior quantidade de isómeros, o que era esperado, pois como vimos as conversões mais elevadas obtêm-se com o aumento da temperatura que por sua vez favorece a formação dos produtos de cracking.

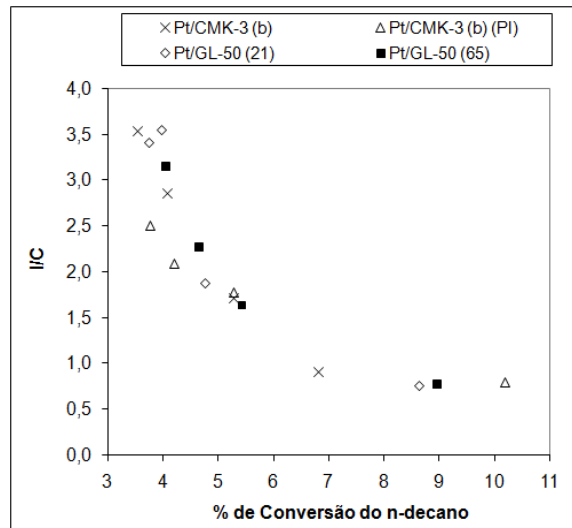


Figura 42: Razão isomeros/ cracking em função da conversão do n-decano (%).

Na figura 43 podemos verificar que a diferenças na I/C no intervalo de conversões 4 -6 % são mínimas. Isto demonstra que os materiais estudados possuem uma acidez semelhante como verificamos anteriormente, através da determinação do pH_{pzc}.

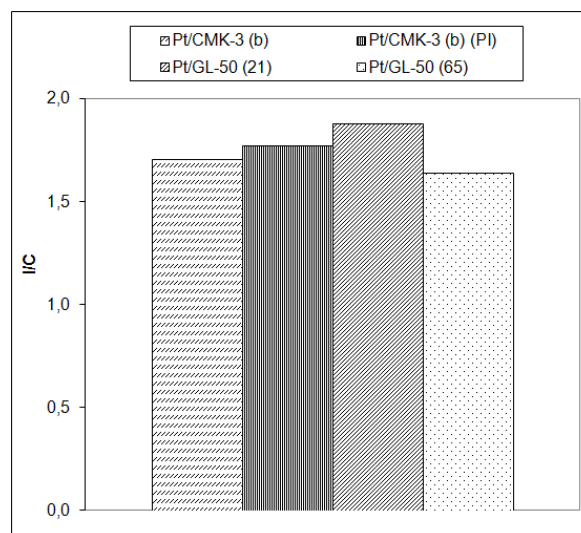


Figura 43: Razão isomerização/cracking nos materiais estudados para conversões entre os 4 e 6%.

Como se tem vindo a verificar os catalisadores Pt/CMK-3(b) e Pt/CMK-3 (b) (PI) apresentam razões I/C muito semelhantes, realçando o facto de o baixo teor de platina existente no catalisador Pt/CMK-3 (PI) ser suficiente para favorecer a reacção de isomerização

Dos catalisadores Pt/GL-50(21) e Pt/GL-50(65), o catalisador Pt/GL-50(21) é o que possui uma maior razão I/C, ou seja, os produtos de isomerização encontram-se em maior quantidade, isto deve-se a menor quantidade de centros ácidos no material. Já no catalisador Pt/GL-50(65) a razão I/C é menor significando uma maior quantidade de produtos de cracking, este era o vaalor esperado dado que pelo tratamento oxidativo se esperava que este material possua maior acidez, como se constatou pela determinação do pH_{PZC} .

Razão de Monoramificados/Bi-ramificados

Na figura 44 e 45 encontram-se representadas a razão entre o somatório dos produtos monoramificados e bi-ramificados (M/B) em função da conversão do n-decano e em de conversões muito aproximadas (4 – 6%, respectivamente).

As razões obtidas são muito elevadas, demonstrando que as quantidades de isómeros bi-ramificados obtida é muito pequena. Verificando-se no geral uma maior selectividade para os produtos de isomerização monoramificados, demonstrando um numero de centros ácidos entre duas partículas de platina.

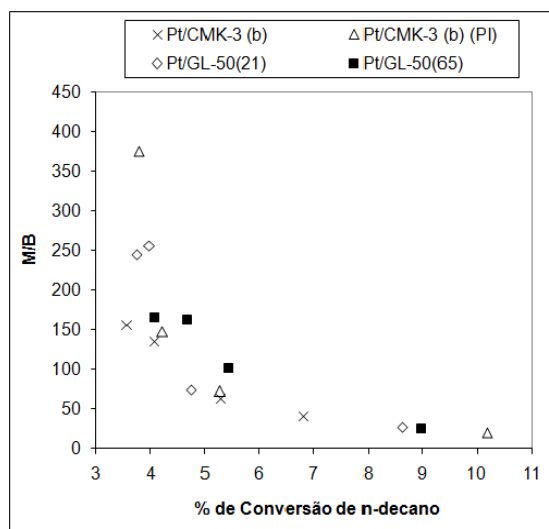


Figura 44: Razão monoramificados/ bi-ramificados em função da conversão do n-decano (%).

Como se verifica na figura 45, o catalisador Pt/GL-50(65) é o que possui uma maior razão M/B. Estes valores encontram-se de acordo com os dados anteriormente obtidos, pois esta amostra para além de possuir uma maior acidez que as restantes amostras, também se supôs parte significativa da platina introduzida poderia estar no interior da rede porosa dos carvões, levando a uma maior proximidade entre centros ácidos e metálicos, permitindo que ocorra apenas uma transformação (isomerização) nos centros ácidos entre duas etapas de desidrogenação/hidrogenação nos centros metálicos.

Nos restantes catalisadores obtiveram-se razões M/B muito próximas e significativamente menores às obtidas no catalisador Pt/GL-50(65). Estes resultados mostram que o número de centros ácidos entre duas partículas metálicas é ligeiramente maior do que no catalisador Pt/GL-50(65) favorecendo a ocorrência de um maior número de transformações nos centros ácidos compreendidos entre dois centros metálicos.

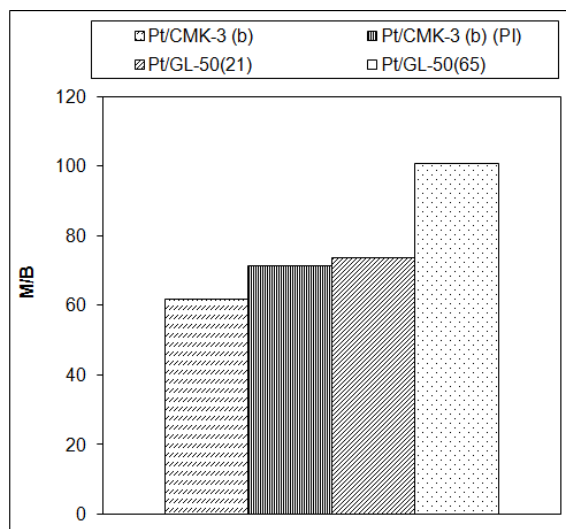


Figura 45: Razão monoramificados/ bi-ramificados nos materiais estudados para conversões entre os 4 e 6%.

Análise da selectividade às famílias de produtos de reacção

Nas figuras seguintes mostra-se a distribuição de produtos agrupados pelas três famílias: isómeros mono-ramificados e bi-ramificados e produtos de cracking. Na figura 46 apresenta-se o contributo de cada família na totalidade dos produtos de reacção a conversões aproximadas para todos os catalisadores estudados e nas figuras 47 e 48 apresenta-se o contributo de cada família as diferentes temperaturas estudadas. Como podemos verificar na figura 46, à temperatura de 320 °C e conversões próximas de 5%, os materiais estudados apresentam selectividades semelhantes para os diversos produtos.

Em todos os materiais, nas condições de isoconversão, mais de 30% da totalidade de produtos obtidos são produtos de cracking e pouco mais de 60% são produtos de isomerização monoramificados, não chegando os produtos bi-ramificados a 10 % do total de produtos. Estes valores de selectividade aos produtos de cracking demonstram que os catalisadores preparados possuem centros ácidos. Comprovam também a presença de partículas metálicas de dimensões consideráveis e distribuídas de forma heterogénea, tal como já foi discutido anteriormente.

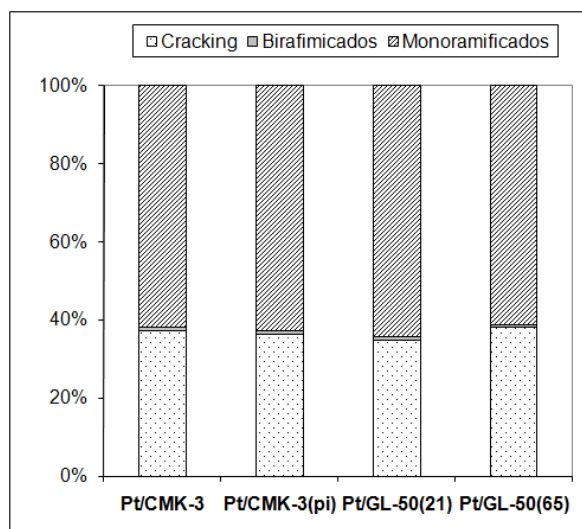


Figura 46: Contribuição dos produtos de reação de hidroisomerização a conversões constantes.

Os seguintes gráficos, figuras 47 - 48, demonstram a contribuição de cada família de produtos às diferentes temperaturas estudadas. Neles podemos verificar de um modo diferente o que já mencionamos anteriormente. Como podemos verificar com o aumento da temperatura, e tal como esperado temos um aumento da selectividade aos produtos de cracking visto que o aumento da temperatura beneficia o aumento das reacções de cracking.

No entanto todos os catalisadores apresentam comportamentos similares a temperaturas mais baixas, mostrando uma maior selectividade aos isómeros monoramificados. Estes resultados tornam os catalisadores bastante promissores, pois comparando com estudos similares efectuados em materiais frequentemente usados nestas reacções, como é o caso do SAPO-11 [47], verificamos que a temperaturas mais baixas como 280 °C, tanto os catalisadores preparados como os SAPO estudado apresentam selectividades de cerca de 80 % aos isómeros monoramificados.

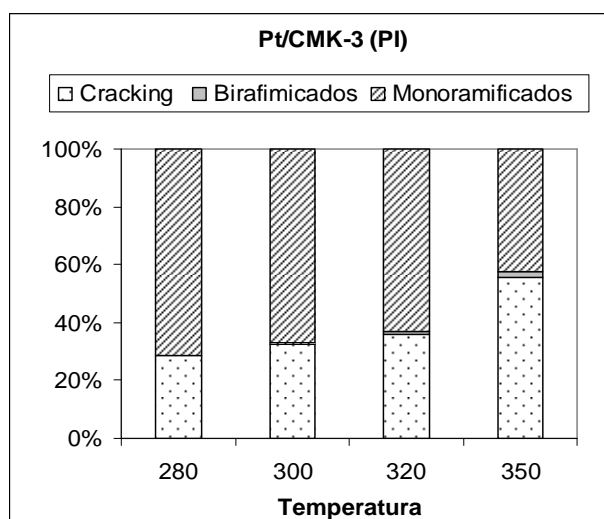
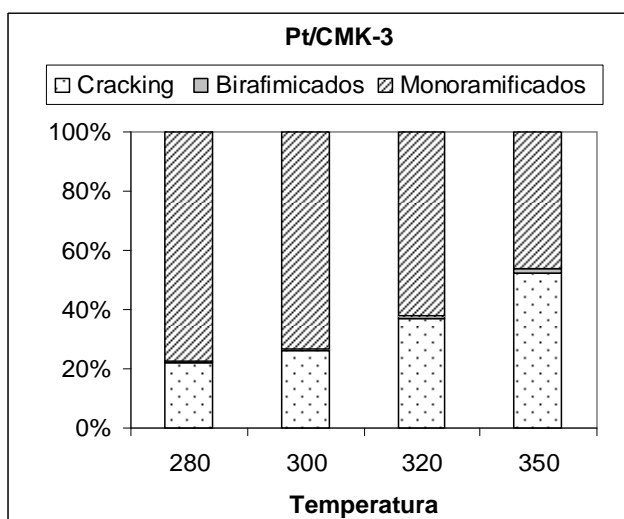


Figura 47: Contribuição dos produtos de reacção de hidroisomerização para os catalisadores Pt/CMK-3 (b) e Pt/CMK-3 (b) (PI) a diferentes temperaturas.

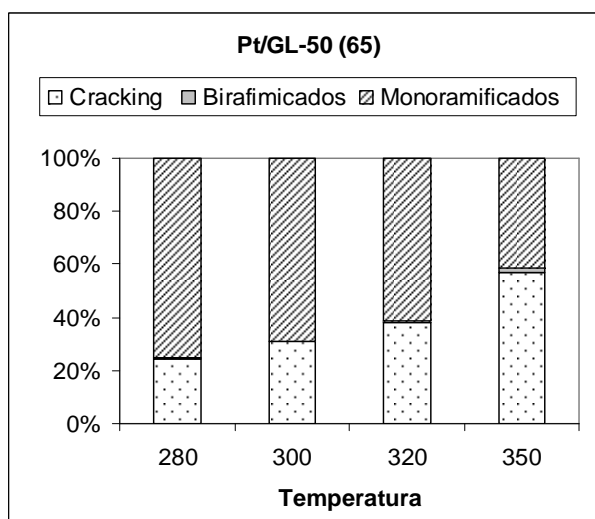
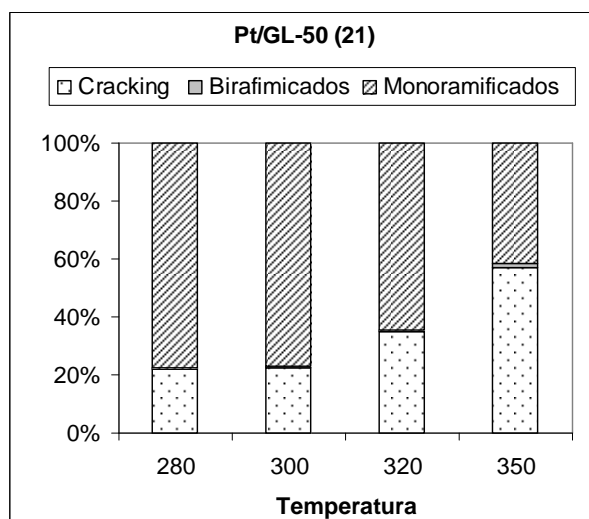


Figura 48: Contribuição dos produtos de reacção de hidroisomerização do n-decano para os catalisadores Pt/GL-50(21) e Pt/GL-50(65) a diferentes temperaturas.

Rendimento dos produtos de *Cracking*

Como já foi referido anteriormente, consideram-se produtos de cracking todos os produtos obtidos com menos de 10 carbonos na sua constituição.

Na figura 49, verificamos um aumento do rendimento dos produtos de *cracking* com o aumento da conversão, tal como já foi referido, este era um resultado esperado

que o aumento da conversão está directamente relacionado com o aumento da temperatura e esta beneficia a formação dos produtos de cracking.

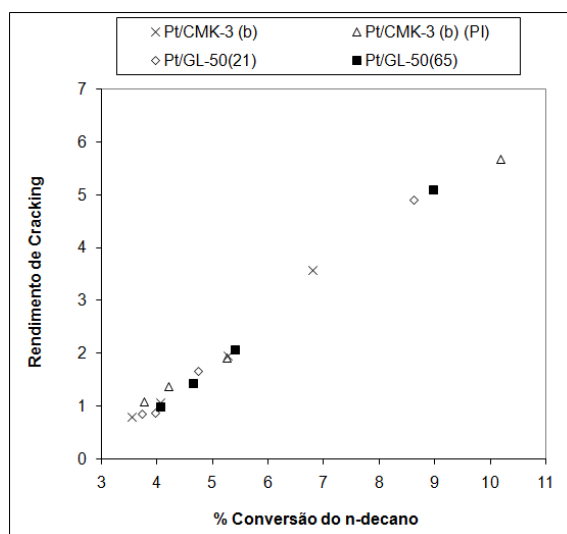


Figura 49: Rendimentos dos produtos de cracking em função da conversão do n-decano (%).

Analisando os catalisadores para conversões semelhantes, figura 50, podemos verificar que os valores de rendimentos aos produtos de cracking não diferem muito ligeiramente entre os vários catalisadores estudados. Para os catalisadores Pt/CMK-3 (b) e Pt/CMK-3 (b) (PI) verificamos que independentemente do método de impregnação usado, não se verificam diferenças significativas nos rendimentos obtidos, o que era de se esperar, uma vez que os cracking se formam nos centros ácidos dos catalisadores e nestes dois catalisadores os centros ácidos são iguais.

Verificamos também que o catalisador de base GL-50 que sofreu o tratamento oxidativo mais agressivo apresenta uma maior quantidade de produtos de cracking que os restantes materiais, pois como se verificou através da determinação da acidez dos carvões, o carvão GL-50(65) possui uma maior acidez que o carvão GL-50(21), logo esperaria-se que o catalisador Pt/GL-50(65) apresentasse um maior rendimento aos produtos de cracking.

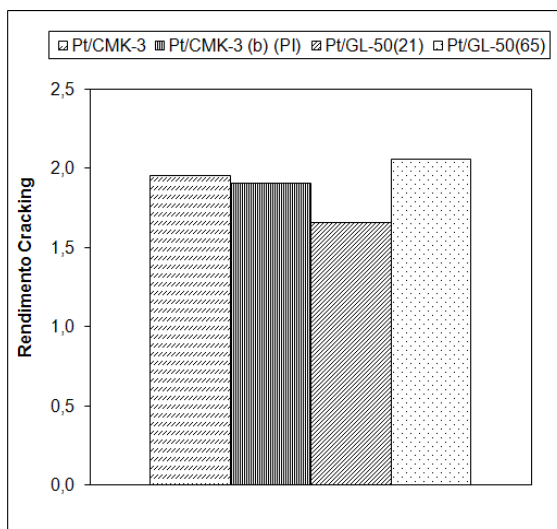


Figura 50: Rendimentos dos produtos de Cracking para os materiais estudados para conversões entre os 4 e 6%.

Selectividade aos produtos de Cracking

Um passo importante na análise catalítica dos materiais usados como catalisadores é a formação de produtos de cracking, pois permite-nos compreender a distribuição de centros ácidos e metálicos presentes no catalisador. Nas figuras 51 e 52 encontra-se a distribuição de produtos agrupado pelo número de átomos de carbono.

De um modo geral os catalisadores estudados apresentam uma distribuição de produtos de cracking muito abrangente que engloba produtos contendo desde três a nove átomos de carbono, apesar de, em todas as amostras, se observar uma maior selectividade em produtos com quatro átomos de carbono.

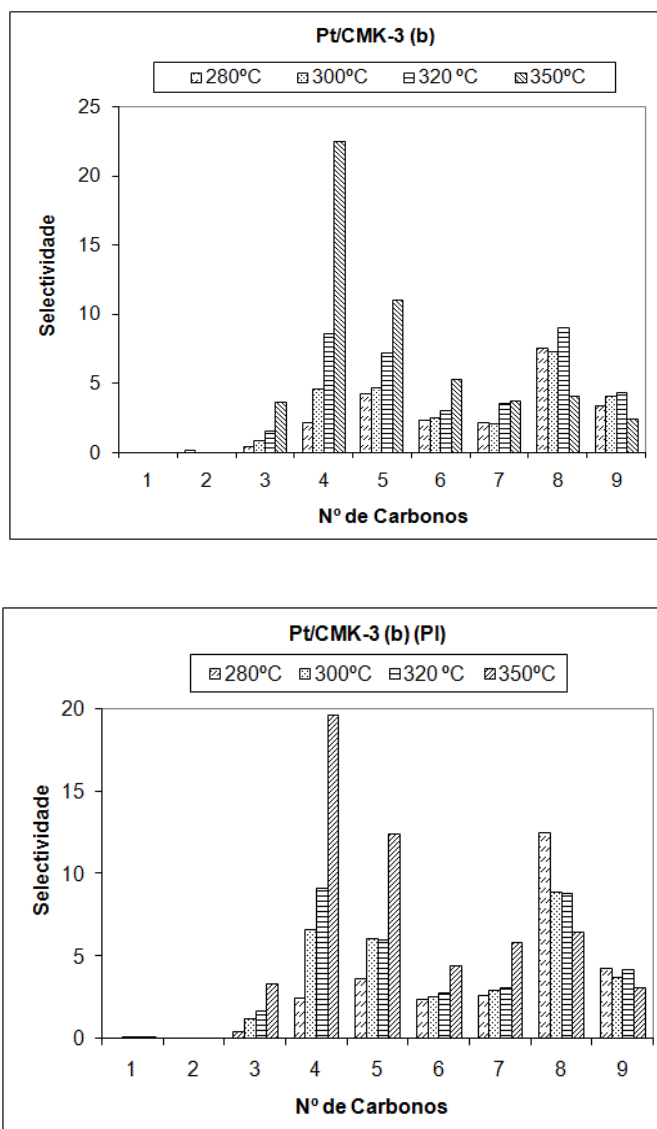


Figura 51: Distribuição dos produtos de cracking às diferentes temperaturas estudadas para os catalisadores do carvão CMK-3.

Tal como sucede nos catalisadores Pt/CMK-3 (b) e Pt/CMK-3 (b) (PI), também os catalisadores de Pt/GL-50(21) e Pt/GL-50(65), figura 52, apresentam maior selectividade para os butanos, pentanos e octanos.

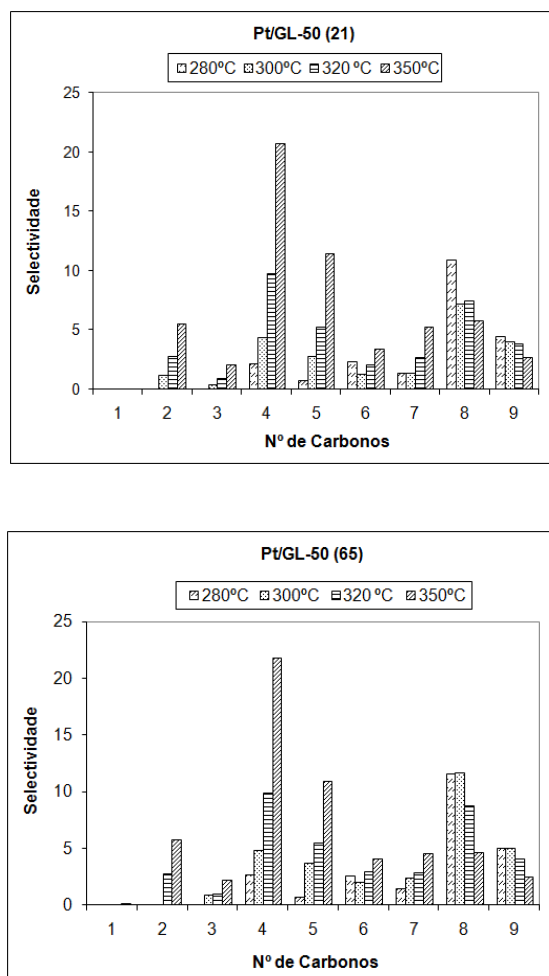


Figura 52: Distribuição dos produtos de Cracking obtidos pelas famílias às diferentes temperaturas estudadas para os catalisadores do carvão GL-50.

A distribuição tão abrangente de produtos presente em todas as amostras pode justificar-se atendendo ao facto de a fragmentação da molécula de n-decano não ser directa (o que originaria apenas fragmentos com cinco bem como de quatro e seis átomos de carbono em quantidades equimolares). Assim os intermediários reaccionais sofrem reacções de oligomerização antes do cracking o que origina fragmentos com número de átomos de carbono muito diverso. Esta distribuição de produtos está de acordo com a presença de centros ácidos fracos ou de força moderada, característicos dos catalisadores usados na hidroisomerização de parafinas de cadeia longa, com o propósito de minimizar o cracking directo dos hidrocarbonetos e favorecer a isomerização.

4. Conclusões

No presente estudo teve-se por objectivo estudar as potencialidades catalíticas de materiais de carbono. Os materiais ensaiados foram um carvão activado, Norit GL-50, e um carvão mesoporoso, preparado no laboratório de Adsorção da FCUL, CMK-3. Foram avaliadas as potencialidades catalíticas dos materiais sob duas perspectivas: como suportes de espécies activas (Pt) na hidrogenação do tolueno e como catalisadores bifuncionais na hidroisomerização de n-decano.

Os materiais mostraram possuir características ácidas, avaliadas por pH_{pzc}, quer intrínsecas, no caso do CMK-3, quer introduzidas posteriormente com tratamento oxidativo, como no caso do GL-50. Os carvões CMK-3 e GL-50(65) e GL-50(21) possuem propriedades ácidas comparáveis sendo a amostra GL-50(65) a que revela maior acidez.

A função metálica (platina) foi introduzida recorrendo a dois métodos: permuta iónica (CMK-3) e impregnação (CMK-3 e GL-50), tendo-se constatado que o método que se mostrou mais eficaz foi o de impregnação obtendo-se taxas de deposição de metal mais elevadas.

Os tratamentos térmicos, calcinação e redução do metal influenciaram de forma pouco significativa as propriedades texturais dos materiais. No entanto estes tratamentos mostraram exercer influência na interacção dos grupos funcionais presentes no carvão com o precursor metálico, provocando a ocorrência de alguma sinterização do metal o que se manifestou na presença de partículas de dimensões consideráveis e distribuídas de forma heterogénea, observadas por TEM.

A utilização dos materiais como suportes de espécies metálicas, foi avaliada na reacção de hidrogenação do tolueno. Mostrou-se que embora os materiais CMK-3 e GL-50(65) tenham propriedades distintas, apresentam idêntica actividade hidrogenante, sendo de realçar que o CMK-3 possui igual capacidade de interacção com os precursores da platina não sendo, neste caso, necessário tratamentos oxidativos, o que significa que este material já possui, originalmente, grupos funcionais com capacidade de interacção com o precursor metálico.

A reacção de hidroisomerização do n-decano foi usada para avaliar as capacidades dos materiais como catalisadores bi-funcionais. Verificando-se que possuem comportamentos semelhantes em termos de conversão e distribuição de produtos. A análise dos resultados foi contudo bastante dificultada pela complexa química de superfícies que se verifica nos carvões, o que não acontece com outros materiais de estrutura porosa geralmente estudados nestas reacções, como é o caso dos SAPO's e dos zeólitos, que possuem uma química de superfície bem definida e reprodutível. No entanto os resultados apresentados demonstram que os catalisadores preparados são bastante promissores, pois comparando com estudos similares efectuados em materiais frequentemente usados nestas reacções, como é o caso do SAPO-11 apresentam selectividades de cerca de 80 % aos isómeros monoramificados o que demonstra claramente as potencialidades destes materiais.

Perspectivas Futuras

Como podemos constatar o uso dos carvões em catálise é uma área bastante promissora, tanto como suporte como catalisador os carvões porosos são materiais versáteis. No entanto as mesmas propriedades que os tornam versáteis tornam difícil explicar o seu comportamento catalítico. Um aperfeiçoamento do estudo aplicado aos carvões é essencial para a melhor compreensão das suas propriedades.

No que diz respeito aos materiais aqui apresentados, futuramente poder-se-á aprofundar o estudo da química superficial dos carvões, determinando os grupos funcionais, recorrendo ao uso de diversas técnicas entre elas, as titulações de Bohem, TPD de amoníaco.

Relativamente à utilização destes materiais como catalisadores bi-funcionais ou suporte de espécies cataliticamente activas prespectiva-se a deposição de outros metais bem como a optimização dos protocolos de introdução no sentido de melhorar a interacção entre o carvão e o precursor metálico e a dispersão metálica.

Bibliografia

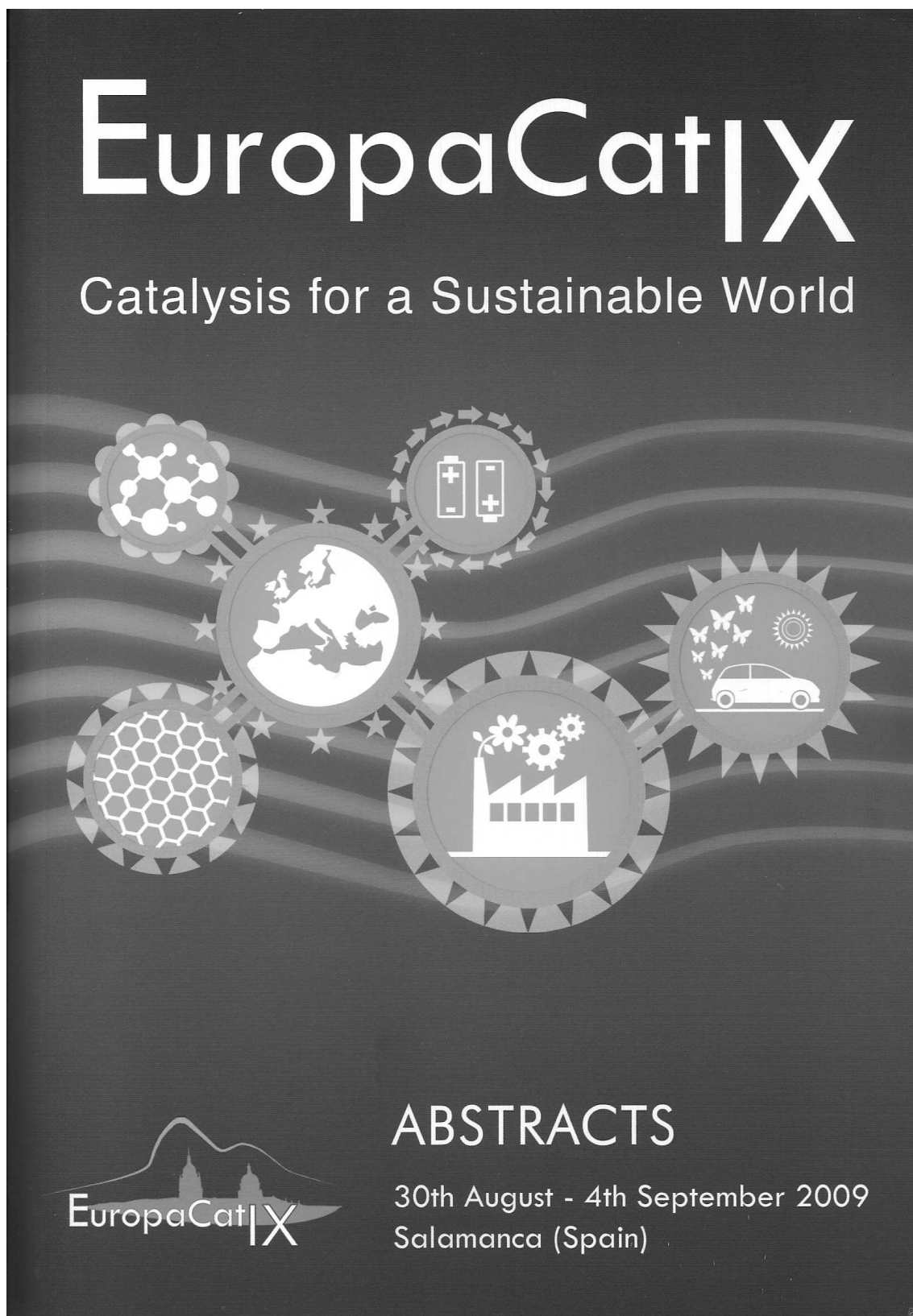
- [1] J.L. Figueiredo; F.R. Ribeiro; *Catálise Heterogénea*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1989
- [2] H. Vasques; Apontamentos da disciplina de Catálise, ISEL, 2006/2007
- [3] F. Rodríguez-Reinoso, *Carbon*, **36 (3)**, (1998), 159
- [4] J. Lee; J. Kim; T. Hyeon *Adv. Mater.*, **18**, (2006), 2073
- [5] R. Ryoo; S. H. Joo; M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, **13 (9)**, (2001), 677
- [6] B. Sakintuna; Y. Yürüm, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, (2005), 2893
- [7] H. Marsh; F. Rodríguez-Reinoso *Activated Carbon*; Elsevier Science & Technology Books, 2006
- [8] R.C. Bansal; M. Goyal, *Activated Carbon Adsorption*; Taylor & Francis, 2005
- [9] B. Sakintuna; Y. Yürüm, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, (2005), 2893
- [10] R. Ryoo; S. H. Joo; S. Jun; T. Tsubakiyama; O. Terasaki, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135**, (2001), 150
- [11] J. H. Knox; B. Kaur; G. R. Millward, *J. Chromatogr*, **3**, (1986), 352
- [12] R. Ryoo; S.H. Joo; S. Jun, *J. Phys. Chem. B*, **103 (37)**, (1999), 7743
- [13] S. Jun; S. H. Joo; R. Ryoo; M. Kruk; M. Jaroniec; Z. Liu; T. Ohsuna; O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, (2000), 10712
- [14] *Materiales de carbono obtenidos por nanomoldeo*, Oviedo, 2008, disponível em <http://www.oviedo.es/personales/carbon/nanomoldeo/nanomoldeo.htm> (acedido a 20 de Outubro de 2009)
- [15] M. Kruk; M. Jaroniec; R. Ryoo; S.H. Joo, *J. Phys. Chem. B*, **104**, (2000), 7960
- [16] J. Lee; S. Yoon; S.M. Oh; C. Shin; T. Hyeon, *Adv.Mater.*, **12**, (2000), 359

- [17] L.A. Solovyov; A.N. Shmakov; V.I. Zaikovskii; S.H. Joo; R. Ryoo, *Carbon*, **40**, (2002), 2477
- [18] T. Kim; I. Park; R. Ryoo *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, (2003), 4375
- [19] E. Auer; A. Freund; J. Pietsch; T. Tacke, *Applied Catalysis A: General*, **173**, (1998), 259
- [20] L. Li; Z.H. Zhu; Z.F. Yan; G.Q. Lu; L. Rintoul, *Applied Catalysis A: General*, **320**, (2007), 166
- [21] M. Gruber; S. Chouzier; K. Koehler; L. Djakovitch, *Applied Catalysis A: General*, **265**, (2004), 161
- [22] C. Park; Mark A. Keane, *Journal of Colloid and Interface Science*, **266**, (2003), 183
- [23] G. Rodríguez-Gattorno; A. Martínez-Hernández; L.O. Aleman-Vázquez; E. Torres-García *Applied Catalysis A: General*, **321**, (2007), 117
- [24] T.V. Reshetenko; L.B. Avdeeva; Z.R. Ismagilov; A.L. Chuvilin; V.B. Fenelonov *Catalysis Today*, **102–103** (2005), 115
- [25] F. Coloma; A. Sepúlveda-Escribano; J.L.G. Fierro; F. Rodriguez-Reinoso *Applied Catalysis A: General*, **136**, (1996), 231
- [26] F. Coloma; A. Sepúlveda-Escribano; J.L.G. Fierro; F. Rodrlguez-Reinoso, *Applied Catalysis A: General*, **150**, (1997), 165
- [27] E. Ruska, *Rev. Mod. Phys.* Vol.**59** (3), (1987), 627
- [28] Isabel Cristina Ribeiro Dias Nogueira, Tese de Mestrado, FCUL, 2004
- [29] F. Rouquerol; J. Rouquerol; K. Sing, *Adsorption by powders & porous solids*, Academic Press, London, 1999
- [30] S.J. Gregg; K.S.W. Sing; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd Ed., Academic Press, London, 1982

- [31] W.D. Harkins; G.J. Jura, *Chem. Phys.***11**, (1943), 431
- [32] Ana Catarina Silva; Relatório de Estágio da Licenciatura em Química, FCUL, 2003
- [33] T.J. Bandosz, C.O. Ania, Surface chemistry of activated carbons and its characterization, in: T.J. Bandosz (Ed.), *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, in the series Interface Science and Technology, vol. 7, Elsevier, New York, 2006, 159
- [34] F. Rodríguez-Reinoso; A. Sepúlveda-Escribano, *Porous carbons in adsorption and catalysis*, in Handbook of surfaces and interfaces of material, Volume 5, H.S. Nalwa Ed., Academic Press, San Diego, 2001, 309
- [35] J.S. Noh; J.A. Schwarz, *J. Colloid Interface Sci.*, **130** (1), (1989), 157
- [36] J.A. Menendez; J. Phillips; B. Xia; L. Radovic, *Langmuir*, **12**, (1996), 4404
- [37] J. Chupin, N.S. Gnepa, S. Lacombeb, M. Guisnet, *Applied Catalysis A: General*, **206**, (2001) 43
- [38] Ângela Maria Pereira Martins Nunes, Tese Doutoramento, IST, 2007
- [39] Abdel-Ghaffar A. Alia; Laila I. Alia; S.M. Aboul-Fotouha; Ahmed K. Aboul-Gheit1, *Applied Catalysis A: General*, **170**, (1998), 285
- [40] J. van Gestel; Vu T. Nghiem; D. Guillaume; J. P. Gilson; J. C. Duchet *Journal of catalysis*, **212**, (2002), 173
- [41] W.M.H. Sachtler, A. Yu, *Catal.Today*, **12**, (1992), 282
- [42] Z.C.Zhang, *Adv.Catal.*, **39**, (1993), 129
- [43] J. Rynkowski; D. Rajski; I. Szyszka; J. R. Grzechowiak, *Catalysis Today*, **90**, (2004), 159
- [44] Ph. Courty; P. Chaumette; C. Raimbault, *Oil & Gas Science and Technology* *Rev. IFP*, **Vol. 54** No. 3, (1999), 357

- [45] F. Alvarez; F. R. Ribeiro; G. Perot; C. Thomazeau; M. Guisnet, *Journal of Catalysis* **162**, (1996), 179
- [46] A. Soualah; J.L. Lemberon; L. Pinard ; M. Chater; P. Magnoux; K. Moljord, *Applied Catalysis A: General*, **336**, (2008), 23
- [47] R. Bértolo, A. Fernandes; F. Ribeiro; J.M.Silva; A. Martins, *Reaction Kinetics and Catalysis Letters* (aceite para publicação)
- [48] V.M. Akhmedov; S.H. Al-Khowalter, *Catalysis review*, **49**, (2007), 33
- [49] Ahcène Soualah, Tese de doutoramento, USTHB, 2008
- [50] D.Karthikeyan; N. Lingappan; B. Sivasankar, *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(5), (2008), 987
- [51] C. O. Ania et al, *Adsorption Science & Technology*, Vol.2, Nº 4, (2004)
- [52] G. Svehla Vogel's Qualitative Inorganic Analysis, 7th Edition, Longman, 1996
- [53] Clara Santos, Tese de Mestrado, ISEL, 2008

Anexo I – Livro de Abstracts do Europacat IX.



Anexo II – Ficha tecnica do Carvão GL-50 da Norit.

Norit Digital Library

Norit Electronic Version

Datasheet



Norit GL 50

Norit GL 50 is a powdered steam activated carbon with an extra fine particle size that can be used in a large range of applications. This carbon is especially suitable for the removal of dioxins, mercury and other contaminant traces from flue gases. Its fine particle size contributes to its good adsorption kinetics.

SPECIFICATIONS

Iodine number	min. 650	-
Moisture (as packed)	max. 5	mass-%

GENERAL CHARACTERISTICS

Iodine number	750	-
Molasses number (EUR)	500	-
Apparent density (tamped)	490	kg/m ³
Particle size D ₅₀	20	µm
Moisture (as packed)	2	mass-%
Critical ignition temperature	260	°C
NDI (Norit Dioxin Index)	1	-

Gas & Air

Document No.

GL50

Product / Application

Powdered activated carbon

Version

2 January 2008

Norit Nederland BV

Nijverheidsweg-Noord 72
3812 PM Amersfoort
P.O. Box 105
3800 AC Amersfoort
The Netherlands

T: +31 33 46 48 911
F: +31 33 46 17 429
E: sales@norit.com
W: www.norit-ac.com



Norit
leading in purification

Activated Carbon

Anexo III - Características dos Reagentes

- Poly (ethylene glycol) ($C_3H_6O.C_2H_4O$)_x Aldrich
- TEOS – Tetraethoxysilan ($C_8H_{20}O_4Si$, 98%) Aldrich
- Ácido Clorídrico HCl (Carlo Erba, 37 %)
- Ácido sulfúrico H_2SO_4 (Absolve, 95-97 %)
- Sacarose, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (Fluka)
- Ácido Fluorídrico, HF, (Riedel-de Haën, 40%)
- Peróxido de Hidrogénio, H_2O_2 , 30% (p/v) (Peridrol) Panreac
- Peróxido de Hidrogénio, H_2O_2 , 3% (m/m) farmacêutico, Laboratórios Maialab, Lda
- Ácido Nítrico 65% (p/p) Panreac
- Difenilamina (C_6H_5)₂NH (Merck Pro Analysis)
- Cloreto de Tretaaminoplatina (II) hidratado $Pt(NH_3)_4Cl_2.xH_2O$ (Aldrich, 98%)
- Tolueno $C_6H_5CH_3$ (Panreac)
- n-hexano p.a C_6H_{14} (Merck)
- n-decano $C_{10}H_{22}$ (Merck)

Anexo IV – Calculos para a introdução de platina nos materiais.

A massa do precursor de platina, cloreto de tetraaminoplatina (II), necessária para obter 1 % de platina em 1g de carvão foi determinada através dos seguintes cálculos.

$$M [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}] = 334,12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{Pt}) = 195,08 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$334,12 \text{ g Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - 195,08 \text{ g de Pt}$$

$$X \text{ g Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} - (1 \text{ g de carvão} \times 0,01)$$

$$X = 0,0171 \text{ g de Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \text{ a pesar para } 1 \text{ g de carvão.}$$

Nos cálculos, as moléculas de água existentes no cloreto de tetraaminoplatina (II) usado não foram contabilizadas para os cálculos.

Anexo V - Gráficos da Eq. B.E.T. e do Método *t*.

Na caracterização textural das amostras preparadas usou-se dois métodos para obtenção dos parâmetros texturais. Aqui apresentam-se a título de exemplo os gráficos usados na determinação da área B.E.T., no volume micro e mesoporoso.

A representação gráfica da equação BET na forma $(p/p_0)/[nads(1-p/p_0)]$ vs. p/p_0 , permite determinar o número de moles adsorvidas na monocamada, nm , através do declive $a = (c-1)/(nm \cdot c)$ e da ordenada na origem $b = 1/(nm \cdot c)$ da recta ajustada aos resultados experimentais na gama de pressões relativas de 0,05 a 0,15, que correspondem ao troço linear das respectivas isotérmicas.

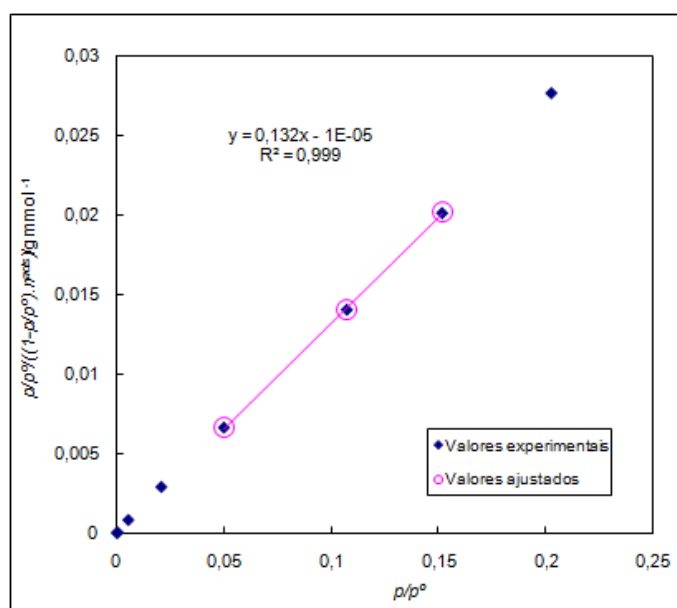
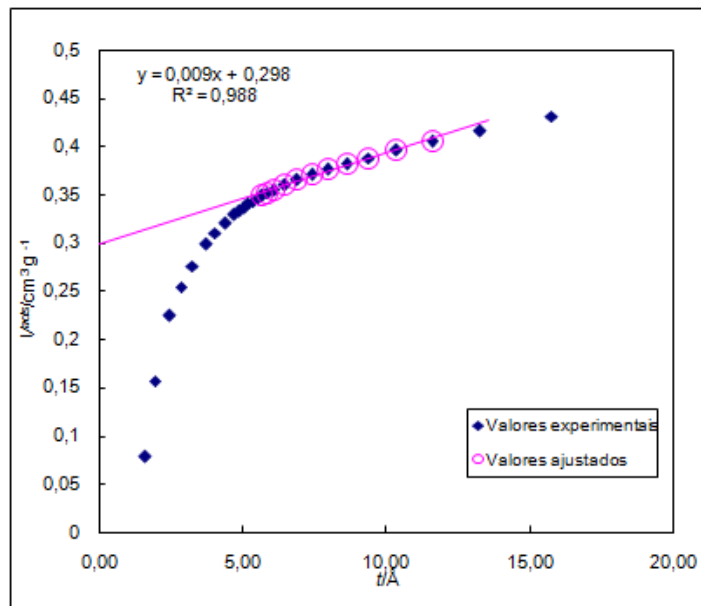


Figura A.1: Representação gráfica da equação B.E.T. para o catalisador Pt/GL-50(65).

A determinação do volume microporoso para os carvões GL-50 e o volume mesoporoso para os carvões CMK-3 e para os respectivos catalisadores efectuou-se através do método *t*. Na figura seguinte encontra-se esquematizado a representação

gráfica do método t . O volume microporoso dos carvões GL-50 retira-se da ordenada



FiguraA.2: Representação gráfica do método t o catalisador Pt/GL-50(65).

Anexo VI- Tabelas com valores das isotermicas

Nas seguintes tabelas encontram-se os valores de pressão relativa e quantidade de moléculas adsorvida, usados para traçar as isotérmicas dos materiais usados.

Tabela A.1: Valores de p/p^0 e das moléculas adsorvidas obtidos para o carvão

GL-50.

p/p^0	n_{ads} (mmol/g)
0,006	6,854
0,024	7,698
0,049	8,152
0,071	8,402
0,095	8,624
0,150	9,023
0,196	9,293
0,250	9,576
0,297	9,804
0,348	10,038
0,397	10,246
0,447	10,451
0,496	10,659

0,546	10,860
0,596	11,0619
0,698	11,512
0,802	12,151
0,904	13,078
0,946	13,839
0,898	13,196
0,799	12,556
0,695	12,046
0,591	11,637
0,492	11,284
0,404	10,360
0,348	10,098

Tabela A.2: Valores de p/p^0 e das moléculas adsorvidas obtidos para o carvão Pt/GL-50.

p/p^0	n_{ads} (mmol/g)		
0,006	6,456	0,551	10,160
0,021	7,151	0,601	10,335
0,050	7,678	0,651	10,517
0,100	8,161	0,701	10,713
0,153	8,521	0,751	10,932
0,204	8,801	0,801	11,194
0,255	9,041	0,851	11,510
0,280	9,153	0,900	11,891
0,304	9,259	0,949	12,445
0,327	9,351	0,907	12,153
0,351	9,446	0,851	11,828
0,376	9,543	0,807	11,606
0,401	9,636	0,700	11,167
0,426	9,727	0,600	10,832
0,451	9,815	0,501	10,527
0,500	9,986	0,398	9,674
		0,349	9,474

Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

Mestrado em Química Tecnológica

Tabela A.3: Valores de p/p^0 e das moléculas adsorvidas obtidos para o carvão Pt/GL-50 reduzido.

p/p^0	n_{ads} (mmol/g)		
		0,551	10,328
0,005	6,512	0,601	10,507
0,005	6,573	0,651	10,692
0,021	7,306	0,701	10,891
0,050	7,837	0,750	11,112
0,100	8,321	0,800	11,377
0,153	8,681	0,850	11,696
0,204	8,963	0,900	12,087
0,255	9,204	0,949	12,653
0,280	9,316	0,896	12,291
0,304	9,421	0,853	12,049
0,327	9,514	0,796	11,768
0,351	9,609	0,700	11,367
0,376	9,706	0,600	11,029
0,401	9,800	0,501	10,719
0,426	9,891	0,398	9,851
0,451	9,981	0,348	9,649
0,500	10,151		

Tabela A.4: Valores de p/p^0 e das moléculas adsorvidas obtidos para o carvão GL-50(65).

p/p^0	n_{ads} (mmol/g)		
0,005	6,459	0,501	9,763
0,005	6,507	0,552	9,876
0,021	7,260	0,602	9,991
0,051	7,822	0,652	10,111
0,100	8,312	0,702	10,243
0,153	8,651	0,752	10,395
0,204	8,896	0,802	10,576
0,255	9,092	0,853	10,794
0,279	9,178	0,903	11,070
0,303	9,257	0,949	11,456
0,327	9,328	0,897	11,216
0,351	9,398	0,855	11,073
0,376	9,467	0,799	10,916
0,401	9,532	0,700	10,704
0,426	9,593	0,600	10,546
0,451	9,652	0,501	10,411
		0,399	9,566

Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

Mestrado em Química Tecnológica

Tabela A.5: Valores de p/p^0 e das moléculas adsorvidas obtidos para o carvão Pt/GL-50(65).

p/p^0	n_{ads} (mmol/g)		
		0,551	9,226
0,012	6,168	0,601	9,361
0,019	6,430	0,652	9,501
0,049	7,002	0,702	9,658
0,106	7,559	0,752	9,828
0,152	7,857	0,802	10,025
0,203	8,113	0,852	10,260
0,254	8,326	0,900	10,538
0,279	8,421	0,949	10,965
0,304	8,513	0,902	10,722
0,327	8,591	0,854	10,529
0,351	8,670	0,804	10,368
0,376	8,747	0,700	10,100
0,401	8,822	0,600	9,900
0,426	8,893	0,501	9,723
0,451	8,961	0,398	8,867
0,501	9,093	0,349	8,697

Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

Mestrado em Química Tecnológica

Tabela A.6: Valores de p/p^0 e das moléculas adsorvidas obtidos para o carvão Pt/GL-50(65) reduzido.

p/p^0	n_{ads} (mmol/g)		
0,005	6,439	0,551	10,443
0,021	7,267	0,601	10,592
0,050	7,899	0,651	10,748
0,107	8,544	0,701	10,914
0,152	8,878	0,751	11,102
0,203	9,176	0,801	11,317
0,254	9,423	0,851	11,571
0,278	9,531	0,901	11,882
0,304	9,637	0,950	12,339
0,326	9,725	0,900	12,066
0,350	9,814	0,848	11,850
0,376	9,903	0,795	11,668
0,401	9,987	0,700	11,411
0,426	10,068	0,600	11,193
0,451	10,148	0,501	10,999
0,500	10,293	0,399	10,028
		0,349	9,836

Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

Mestrado em Química Tecnológica

Tabela A.7: Valores de p/p^0 e das moléculas adsorvidas obtidos para o carvão GL-50(21).

p/p^0	n_{ads} (mmol/g)		
0,001	6,344	0,500	11,674
0,001	6,768	0,550	11,872
0,003	7,159	0,600	12,069
0,005	7,546	0,650	12,272
0,019	8,348	0,700	12,491
0,055	9,092	0,750	12,734
0,100	9,583	0,800	13,015
0,153	10,005	0,850	13,342
0,205	10,333	0,900	13,739
0,256	10,615	0,949	14,290
0,281	10,740	0,888	13,886
0,305	10,861	0,836	13,611
0,327	10,962	0,785	13,379
0,350	11,068	0,700	13,042
0,375	11,172	0,600	12,710
0,400	11,277	0,501	12,410
0,425	11,381	0,399	11,335
0,450	11,481	0,348	11,096

Tabela A.8: Valores de p/p^0 e das moléculas adsorvidas obtidos para o carvão Pt/GL-50(21) reduzido.

p/p^0	n_{ads} (mmol/g)
0,001	5,882
0,002	6,294
0,003	6,668
0,005	6,944
0,021	7,793
0,049	8,357
0,105	8,971
0,153	9,326
0,203	9,633
0,255	9,902
0,279	10,021
0,305	10,140
0,327	10,238
0,351	10,341
0,376	10,446
0,401	10,545
0,426	10,642
0,451	10,736

0,500	10,915
0,550	11,097
0,600	11,282
0,650	11,473
0,700	11,678
0,750	11,907
0,800	12,170
0,850	12,476
0,900	12,841
0,949	13,368
0,887	12,983
0,835	12,730
0,785	12,517
0,700	12,210
0,600	11,907
0,501	11,633
0,398	10,592
0,348	10,372

Tabela A.9: Valores de p/p^0 e das moléculas adsorvidas obtidos para o carvão CMK-3(a).

p/p^0	n_{ads} (mmol/g)		
0,001	6,648	0,603	18,341
0,011	8,383	0,647	18,919
0,021	8,956	0,699	19,617
0,052	9,845	0,749	20,427
0,073	10,236	0,799	21,472
0,100	10,648	0,849	22,776
0,126	10,989	0,888	23,833
0,151	11,306	0,901	24,116
0,200	11,874	0,950	24,919
0,228	12,193	0,900	24,518
0,253	12,485	0,853	24,005
0,278	12,779	0,800	23,037
0,303	13,073	0,749	21,998
0,328	13,382	0,697	21,149
0,351	13,688	0,602	19,761
0,376	14,044	0,546	18,731
0,401	14,434	0,501	17,635
0,426	14,875	0,472	16,507
0,452	15,368	0,444	15,438
0,496	16,384	0,406	14,527
0,544	17,417	0,354	13,699

Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

Mestrado em Química Tecnológica

Tabela A.10: Valores de p/p^0 e das moléculas adsorvidas obtidos para o carvão Pt/CMK-3(a) reduzido.

p/p^0	n_{ads} (mmol/g)		
0,001	6,650	0,603	18,387
0,010	8,434	0,648	18,964
0,020	9,054	0,699	19,651
0,051	9,967	0,749	20,460
0,073	10,385	0,799	21,492
0,100	10,814	0,849	22,762
0,126	11,163	0,889	23,838
0,151	11,487	0,902	24,120
0,200	12,066	0,950	24,933
0,228	12,392	0,898	24,499
0,253	12,688	0,850	23,955
0,278	12,985	0,801	23,042
0,303	13,280	0,749	21,985
0,328	13,590	0,697	21,131
0,351	13,895	0,602	19,756
0,376	14,248	0,543	18,720
0,401	14,633	0,501	17,757
0,426	15,060	0,470	16,615
0,450	15,522	0,440	15,546
0,496	16,515	0,404	14,726
0,543	17,488	0,354	13,934

Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

Mestrado em Química Tecnológica

Tabela A.11: Valores de p/p^0 e das moléculas adsorvidas obtidos para o carvão Pt/CMK-3(a) (PI) reduzido.

p/p^0	n_{ads} (mmol/g)		
0,001	6,687	0,603	19,471
0,007	8,636	0,647	20,081
0,021	9,651	0,698	20,815
0,051	10,572	0,749	21,676
0,073	11,021	0,799	22,774
0,100	11,483	0,848	24,117
0,126	11,855	0,885	25,170
0,151	12,200	0,901	25,583
0,200	12,816	0,950	26,532
0,228	13,166	0,899	26,007
0,253	13,480	0,850	25,392
0,279	13,797	0,801	24,403
0,303	14,109	0,753	23,339
0,328	14,438	0,706	22,476
0,350	14,756	0,641	21,421
0,376	15,122	0,601	20,810
0,400	15,520	0,543	19,739
0,425	15,976	0,500	18,745
0,450	16,479	0,472	17,653
0,496	17,518	0,446	16,614
0,546	18,583	0,401	15,493
		0,354	14,735

Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

Mestrado em Química Tecnológica

Tabela A.12: Valores de p/p^0 e das moléculas adsorvidas obtidos para o carvão CMK-3(b).

p/p^0	n_{ads} (mmol/g)		
0,003	8,897	0,502	22,681
0,005	9,626	0,532	23,779
0,014	10,853	0,552	24,325
0,020	11,283	0,601	25,263
0,051	12,432	0,648	25,958
0,072	12,957	0,697	26,722
0,100	13,546	0,748	27,701
0,125	14,008	0,798	29,023
0,151	14,448	0,829	30,126
0,199	15,237	0,852	31,001
0,228	15,716	0,881	32,140
0,253	16,141	0,902	32,907
0,279	16,583	0,934	33,956
0,304	17,041	0,950	34,293
0,329	17,519	0,893	33,611
0,350	17,947	0,849	32,623
0,375	18,496	0,804	31,327
0,400	19,117	0,766	30,242
0,425	19,834	0,722	29,220
0,450	20,676	0,702	28,835
0,479	21,796	0,642	27,780

Tabela A.13: Valores de p/p^0 e das moléculas adsorvidas obtidos para o carvão Pt/CMK-3(b).

p/p^0	n_{ads} (mmol/g)		
0,002	8,891	0,501	23,893
0,008	10,877	0,530	24,993
0,020	11,955	0,551	25,636
0,044	13,015	0,601	26,657
0,053	13,286	0,647	27,373
0,072	13,787	0,696	28,184
0,100	14,409	0,748	29,222
0,126	14,905	0,798	30,601
0,151	15,374	0,828	31,706
0,199	16,214	0,853	32,624
0,228	16,722	0,881	33,747
0,254	17,170	0,901	34,503
0,279	17,623	0,934	35,542
0,304	18,100	0,950	35,898
0,329	18,601	0,893	35,192
0,350	19,051	0,848	34,210
0,375	19,627	0,803	32,921
0,400	20,266	0,765	31,843
0,425	21,007	0,720	30,765
0,450	21,852	0,701	30,394
0,478	22,966	0,645	29,336

Tabela A.14: Valores de p/p^0 e das moléculas adsorvidas obtidos para o carvão Pt/CMK-3(b) (PI).

p/p^0	n_{ads} (mmol/g)		
0,002	8,894	0,494	22,523
0,005	9,752	0,522	23,589
0,015	11,073	0,553	24,534
0,019	11,329	0,602	25,483
0,044	12,390	0,647	26,167
0,053	12,669	0,697	26,966
0,072	13,148	0,749	27,970
0,100	13,734	0,799	29,316
0,126	14,205	0,828	30,371
0,151	14,650	0,852	31,239
0,199	15,458	0,880	32,323
0,227	15,935	0,902	33,108
0,253	16,366	0,935	34,178
0,278	16,811	0,950	34,485
0,304	17,269	0,899	33,880
0,329	17,745	0,853	32,947
0,350	18,187	0,817	31,898
0,375	18,736	0,796	31,325
0,400	19,345	0,759	30,301
0,425	20,053	0,711	29,230
0,450	20,866	0,696	28,967

Anexo VII – Reacção de hidrogenação do tolueno.**1- Débito de H₂ para a reacção de hidrogenação do tolueno**

$$M (\text{tolueno}) = 92,14\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M (\text{n-hexano}) = 86,18\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$P (\text{tolueno}) = 0,865\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$P (\text{n-hexano}) = 0,66\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

Débito de mistura reaccional a usar é de $3,5 \text{ ml}\cdot\text{h}^{-1} = 5,83 \times 10^{-2} \text{ ml}/\text{min}$

Razão Tolueno/n-hexano = 5

Volume de n-hexano a usar:

$$\rho_{n\text{-Hexano}} = \frac{5 \times 0,00766}{V} \Leftrightarrow V = 0,058 \text{ cm}^3$$

Volume de tolueno a usar:

$$\rho_{\text{Tolueno}} = \frac{0,00939}{V} \Leftrightarrow V = 0,0108 \text{ cm}^3 \text{ de tolueno}$$

$$\% V \text{ Tolueno} = \frac{0,0108}{0,0108 + 0,058} \times 100 = 15,69 \% \approx 16 \%$$

Estudos das potencialidades Catalíticas de Materiais de Carbono

Mestrado em Química Tecnológica

$$\text{Débito de Tolueno} = 3,5 \text{ ml/h} \times 0,16 = 0,56 \text{ ml/h}$$

$$0,56 \frac{\text{ml}}{\text{h}} \times 0,865 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times \frac{1}{92,14} = 0,00526 \text{ mol/h}$$

Como se pretende uma razão molar $\text{H}_2/\text{Tolueno} = 45$

O débito de H_2 deve ser de:

$$d_{\text{H}_2} = 0,00526 \times 45 = 0,2367 \text{ mol.h}^{-1}$$

$$PV = nRT \Leftrightarrow 0,2367 \times 0,082 \times 373,15 = 7,44 \text{ L.h}^{-1}$$

2- Cromatograma tipo

No estudo catalítico dos materiais usando a reacção de hidrogenação a 100 °C, obteve-se apenas o metilciclohexano como produto de reacção. Na figura seguinte encontra-se um cromatograma tipo para esta reacção.

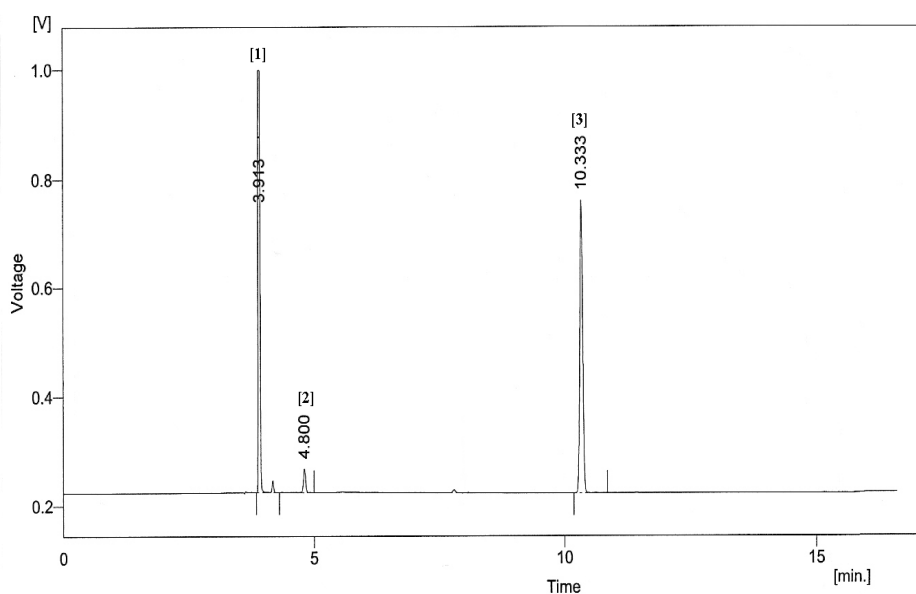


Figura A.3: Cromatograma tipo dos efluentes da reacção de hidrogenação do tolueno.

O 1º pico correspondente ao n-hexano, o 2º pico ao metilciclohexano e o 3º pico ao tolueno.

3- Cálculos para os estudos catalíticos

Para se efectuar os estudos catalíticos foi necessário ter algumas considerações.

- Cálculo molar

$$\text{número de moles} = \frac{\text{Área}_i}{n^\circ \text{C}_i}$$

Sendo Área a área correspondente a um determinado produto e $n^\circ \text{C}_i$ o número de átomos de carbono desse produto.

- Cálculo da fracção molar e da Percentagem molar

$$\text{Fracção molar}_i = \frac{\frac{\text{Área}_i}{n^\circ \text{C}_i}}{\sum_{j=1}^n \frac{\text{Área}_j}{n^\circ \text{C}_j}}$$

A percentagem molar é calculada multiplicando a fracção molar por 100.

- Cálculo do grau de conversão de tolueno (X)

Uma vez que na reacção de hidrogenação do tolueno o único produto da reacção é o metilciclohexano o cálculo pode ser simplificado do seguinte modo:

$$X_T = \left(\frac{100 - X_{\text{Tolueno}}}{100} \right) \times 100$$

- Actividade catalítica [mol/ (h.g)]

A actividade catalítica (A) é a medida do efeito do catalisador sobre a velocidade de uma dada reacção.

$$A = \frac{X \times Q_m}{m_{\text{catalisador}}}$$

Onde Q_m é o caudal molar (mol/h) e $m_{\text{catalisador}}$ é a massa de catalisador usada em cada ensaio.

Anexo VIII – Reacção de hidroisomerização do n-decano.**1- Cromatograma tipo**

Na reacção de hidroisomerização do n-decano, obtiveram-se picos de sinal muito pequeno, muitas vezes imperceptíveis. Por uma questão de facilidade no tratamento dos resultados não foram se identificaram os produtos da reacção individualmente, mas segundo o número de carbonos que possuem.

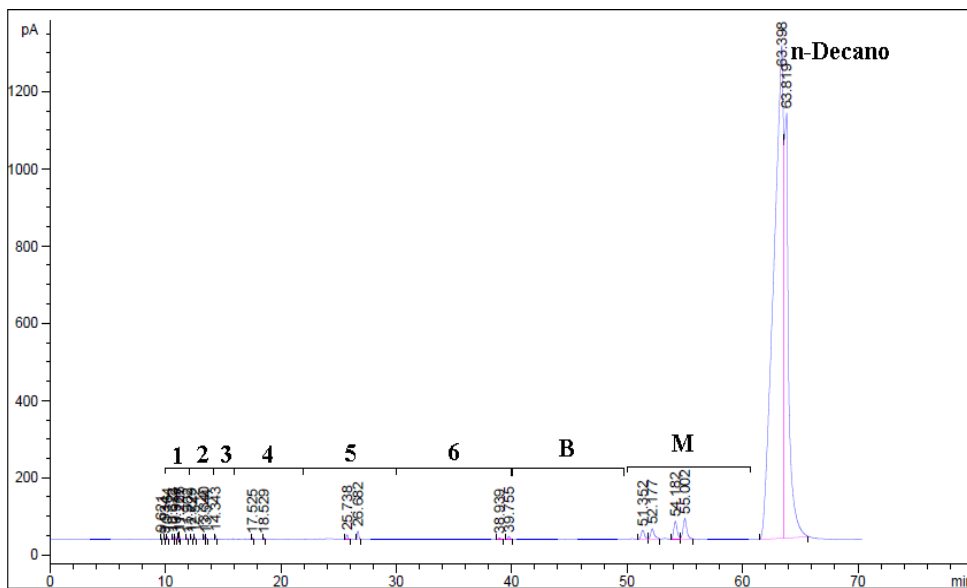


Figura A.4: Cromatograma tipo dos efluentes da reacção de hidroisomerização do n-decano.

- 1** - n-butano e iso-butano
- 2** – Pentanos e iso-pentano
- 3** – Hexanos e metilpentanos
- 4** – Iso-heptano, dimetilpentanos e metilhexano
- 5** – Iso-octanos e n-octano
- 6** – Iso-nonanos e n-octanos
- B** – Isómeros bi-ramificados – Essencialmente dimetiloctanos.
- M** – Isómeros monoramificados – metilnonanos, etiloctanos.

2 - Cálculos para os estudos catalíticos.

Os cálculos usados nos resultados da reacção de hidroisomerização do n-decano são similares aos usados para a reacção de hidrogenação do tolueno, anexo VI.3.

- Selectividade.

$$\text{Selectividade}_i = \frac{\text{fracção molar}_i}{\text{fracção molar reagente convertido}} = \frac{X_i}{\sum X_{\text{produtos}}}$$

- Cálculo do grau de conversão de n-decano (X)

$$X_{\text{n-decano}} = \left(100 - \frac{X_{\text{n-decano}}}{\sum X_{\text{produtos}} + X_{\text{n-decano}}} \right) \times 100$$

- Actividade catalítica [mol/ (h.g)]

A actividade catalítica (A) é a medida do efeito do catalisador sobre a velocidade de uma dada reacção.

$$A = \frac{X \times Q_m}{m_{\text{catalisador}}}$$

Onde Q_m é o caudal molar (mol/h) e $m_{\text{catalisador}}$ é a massa de catalisador usada em cada ensaio.