



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA



FÁBIO JORGE DE VASCONCELLOS JÚNIOR

ESTUDOS MECANÍSTICOS ATRAVÉS DE REAÇÕES DE TROCA ISOTÓPICA H/D:
ATIVACÃO DO PROPANO SOBRE CATALISADORES DE GÁLIO
SUPPORTADOS EM ZEÓLITAS HZSM5

RIO DE JANEIRO

2016

ESTUDOS MECANÍSTICOS ATRAVÉS DE REAÇÕES DE TROCA ISOTÓPICA H/D:
ATIVACÃO DO PROPANO SOBRE CATALISADORES DE GÁLIO
SUPPORTADOS EM ZEÓLITAS HZSM5

Fábio Jorge de Vasconcellos Júnior

Trabalho de conclusão de curso submetido
ao corpo docente do Instituto de Química,
como parte dos requisitos necessários para
obtenção do grau de Químico com
atribuições tecnológicas.

Orientadores: PhD. Arnaldo da Costa Faro Junior e
Dsc. Victor de Oliveira Rodrigues

Rio de Janeiro

Março de 2016

Dedico este trabalho ao meu querido avô José,
que nos deixou muito amor e saudade.

Esse Trabalho de Conclusão de Curso foi realizado com o apoio financeiro da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.



Agradecimentos

Agradeço primeiramente aos meus pais, Fábio e Sueli, pelo amor e carinho que me ofereceram a vida toda, e ao meu irmão amigo Felipe, que sempre trouxe alegria para nossa família com seu jeitinho bondoso (e agitado).

Agradeço também à minha namorada Thaís (sem a qual minha vida não teria mais propósito), que me acompanhou desde o início nesta jornada dentro da universidade sempre muito carinhosa e companheira e, pasmem, até mesmo me ajudou a editar este documento. Agradeço aos pais dela, Marilda e João, que praticamente me adotaram como filho e, inclusive, ajudaram muito na nossa sobrevivência ao Fundão, me dando abrigo, comida e palavras de carinho e motivação nos dias que voltávamos cansados de mais um dia de universidade em período integral.

Agradeço, em especial, ao meu querido avô, José, que sempre foi aquele que mais teve orgulho do netinho “Químico”, mas infelizmente não viveu tempo suficiente para ver meu diploma em mãos. Dedico a ele este trabalho, em homenagem ao grande homem que era o meu avô.

É claro que não poderia deixar de agradecer aos meus orientadores Arnaldo e Victor pela amizade verdadeira, pelos projetos desafiadores que me permitiram participar, aos conselhos acadêmicos muito importantes, etc.... enfim, precisaríamos de muitas páginas para demonstrar toda minha gratidão a essa dupla sensacional. Arnaldo e Victor, vocês me proporcionaram um ambiente de muito descoberta científica mas também de revelação pessoal onde eu pude melhorar meu entendimento sobre as minhas verdadeiras aptidões. Vocês me ajudaram a perceber, entre muitas outras coisas, que basta se esforçar e acreditar em si mesmo para que qualquer um possa fazer coisas que nem sonhava que poderia fazer. Agradeço muito por isso e por tudo mais!

Agradeço também aos demais companheiros de LABCATH, pelos momentos de descontração, pelos ensinamentos valiosos das práticas e técnicas de laboratório, e pelo auxílio que sempre me deram quando precisei, dentro e fora do laboratório.

Agradeço a todos os professores da UFRJ que contribuíram para a minha formação acadêmica e pessoal.

Agradeço ao Dr. Yiu Lau Lam pelas amostras das zeólitas ZSM5 que foram utilizadas neste trabalho, ao Laboratório Multiusuário de Análise por Difração de Raios-X do IQ/UFRJ pelas análises de DRX e ao Programa de Recursos Humanos - PRH01 - Programa Químico de Petróleo e Biocombustíveis, pela bolsa de projeto concedida.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: ESTUDOS MECANÍSTICOS ATRAVÉS DE REAÇÕES DE TROCA ISOTÓPICA H/D: ATIVAÇÃO DO PROPANO SOBRE CATALISADORES DE GÁLIO SUPOSTADOS EM ZEÓLITAS HZSM5.

ALUNO: Fábio Jorge de Vasconcellos Júnior.

ORIENTADORES: PhD. Arnaldo da Costa Faro Junior e Dsc. Victor de Oliveira Rodrigues. DFQ - Instituto de Química - UFRJ.

Neste trabalho, buscou-se investigar os mecanismos de reação envolvidos na ativação do propano sobre catalisadores HZSM5 e Ga/HZSM5. Para isto, estes catalisadores foram preparados a partir de zeólitas de SAR 24 e 35 por troca-iônica, calcinação e impregnação com $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ a fim de se obter teores de Ga de 0, 2 e 3%, além de etapas posteriores de ativação dos catalisadores. Os materiais preparados foram caracterizados por diferentes técnicas analíticas: análise textural por fisissorção de nitrogênio, análise estrutural por difração de Raios-X (DRX) e por Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os catalisadores HZSM5 e Ga/HZSM5 com diferentes valores de SAR e teores de Ga foram estudados em reações de troca isotópica H/D do propano a diferentes temperaturas e pressões parciais de D_2 na fase gasosa. Foram obtidas informações sobre os mecanismos de ativação do propano e do D_2 sobre os diferentes catalisadores. Sobre HZSM5, foram observados 3 processos: troca H/D passo-a-passo do propano, onde o produto primário é o $\text{C}_3\text{H}_7\text{D}$; extensiva troca múltipla do propano, formando os produtos primários C_3HD_7 e C_3D_8 ; e a desidrogenação do propano com formação de propeno com alto teor de D (C_3HD_5 e C_3D_6). As contribuições dos processos sobre HZSM5 foram obtidas diretamente pela distribuições experimentais, pois, neste caso, os diferentes processos produzem diferentes produtos iniciais. Todavia, são formados como produtos iniciais propano com 1 a 4 D por molécula, e também C_3HD_7 e C_3D_8 nas reações sobre os catalisadores Ga/HZSM5. Neste caso, já que a complexidade das distribuições experimentais não permitiam uma análise direta da quantidade e da contribuição dos processos responsáveis pelos produtos observados, foram usadas simulações do tipo Monte Carlo da distribuição inicial de produtos de troca H/D para racionalizar os dados experimentais em termos mecanísticos. Como resultado da comparação entre as distribuições simuladas e experimentais, inferiu-se a existência de 3 processos paralelos sobre Ga/HZSM5. O processo mais rápido era de troca múltipla moderada: ele produzia uma parte do propano monodeuterado observado experimentalmente e era responsável pelos produtos primários com 2, 3 ou 4 átomos de deutério por molécula de propano. Dentre os processos restantes, um era de troca H/D simples e o outro era de troca múltipla extensiva, assim como observado nas reações sobre zeólita pura. Apesar disso, mostrou-se que todos os processos sobre Ga/HZSM5 são distintos daqueles observados em reações sobre HZSM5 pura, já que cada um deles possui ao menos uma característica cinética diferente da sua contraparte como ordem de reação em relação ao gás D_2 , energia de ativação ou TOF. Por fim, foram propostos mecanismos de reação que contemplam todos os resultados experimentais obtidos e que estão de acordo com o que é aceito atualmente na literatura especializada.

Índice

1 - Introdução.	15
2 - Objetivos.	16
2.1 - Objetivos específicos.	16
3 - Revisão Bibliográfica.	17
3.1 - Zeólitas.	17
3.2 - Modificação de zeólitas para incorporação de gálio.	19
3.3 - Processos e intermediários na ativação de hidrocarbonetos por HZSM5.	20
3.4 - Espécies ativas e intermediários superficiais em catalisadores Ga/HZSM5.	23
4 - Materiais e Métodos.	28
4.1 - Preparo dos Catalisadores.	28
4.1.1 - Etapa 1 – Troca-iônica com Cloreto de Amônio.	28
4.1.2 - Etapa 2 – Calcinação de NH ₄ /ZSM5.	29
4.1.3 - Etapa 3 – Impregnação ao ponto úmido.	29
4.1.4 - Etapa 4 – Tratamentos de Ativação/Dispersão.	30
4.2 - Caracterização dos catalisadores.	30
4.2.1 - Análise Estrutural por Difração de Raios-X (DRX).	30
4.2.2 - FTIR – Região Estrutural.	31
4.2.3 - Análise Textural por Fissorção de Nitrogênio.	31
4.3 - Reações de Troca Isotópica H/D.	31
4.4 - Simulação da distribuição de produtos iniciais de Troca H/D.	35
5 - Resultados e Discussão.	36
5.1 - Resultados de Caracterização.	36
5.1.1 - Caracterização por DRX.	36
5.1.2 - Caracterização por FTIR.	37
5.1.3 - Caracterização por Fissorção de N ₂ .	39
5.2 - Resultados de Troca Isotópica H/D.	40
5.2.1 - Ativação do propano sobre zeólitas HZSM5 na presença de gás deutério.	40

5.2.2 - O efeito da temperatura no mecanismo de ativação do propano em zeólitas HZSM5 (SAR 35).	46
5.2.3 - Ordens aparentes de reação em relação a D ₂ na reação com propano em zeólitas HZSM5 (SAR 35).	47
5.2.4 - Mecanismo proposto por ocorrer sobre HZSM5 na troca H/D com formação de propeno.	49
5.2.5 - Ativação do propano por espécies de Ga suportadas em HZSM5 na presença de gás deutério.	51
6 - Conclusão.	56
7 - Perspectivas.	57
8 - Referências.	58
9 - Anexos.	63
9.1 - Anexo 1.	63
9.2 - Anexo 2.	63
9.3 - Anexo 3.	75

Lista de Símbolos e Abreviaturas

BET: *Brunauer-Emmett-Teller*

BTX: Benzeno-tolueno-xilenos

CG-EM: Cromatografia gasosa com detecção por espectrometria de massas

DRIFTS: Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier por reflectância difusa (*Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy*)

DRX: Difração de raios-X

EM: Espectrômetro de massas

FTIR: Infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier transformed infrared*)

GLP: Gases liquefeitos de petróleo

GTL: *Gas-to-liquids*

RMN: Ressonância magnética nuclear

SAR: Razão sílica/alumina (*Sílica-to-alumina ratio*)

TOF: *Turnover Frequency*

ZSM5: Zeolite Socony Mobil 5

Lista de Tabelas

Tabela 1. Dados fornecidos das amostras.	28
Tabela 2. Volumes dos diferentes ramos da unidade de recirculação.	32
Tabela 3. Cristalinidade de Longo Alcance (CLA) estimada pelos dados de DRX para os materiais derivados de Na/HZSM5 de SAR 24.	37
Tabela 4. Cristalinidade de Curto Alcance (CCA) estimada pelos dados de FTIR para os materiais derivados de Na/HZSM5 de SAR 24.	38
Tabela 5. Volumes específicos de poros / cm ³ g ⁻¹ .	39
Tabela 6. Dados cinéticos obtidos em experimentos de Troca H/D com T-HZSM5.	45
Tabela 7. Estimativa das energias de ativação aparente e ordens de reação aparente.	47
Tabela 8. Proporções D5/D6 do propeno e D7/D8 do propano em função da pressão parcial de D ₂ ao início da reação a 703 K.	49
Tabela 9. Contribuição dos diferentes processos para a atividade global de troca H/D para Ga/HZSM5 com SAR 24.	52
Tabela 10. Comparação entre as contribuições dos 3 processos observados sobre Ga/HZSM5 em condições de troca H/D em função da composição do catalisador.	55
Tabela 11. Rótulos e relações entre as probabilidades individuais e acumuladas.	64
Tabela 12. Rótulos dos intermediários mono e diadsorvidos usados na simulação.	67
Tabela 13. Número de “h” em cada carbono em função do I.M.	68

Lista de figuras

- Figura 1.** Representação da rede de canais da zeólita de estrutura ZSM5. 19
- Figura 2.** Representação de um intermediário alcóxido superficial resultante da reação entre propeno e sítio ácido de Brønsted zeolítico. 21
- Figura 3.** Representação esquemática da cisão β sobre sítio ácido de Brønsted, exemplificada para um alcóxido C6, em termos de alcóxidos superficiais (equivalente à racionalização em termos de íons carbênios). 22
- Figura 4.** Uma das 3 vias propostas por ocorrer pelo mecanismo de craqueamento protolítico do 3-metilpentano a partir do colapso do íon carbônio, adaptado a partir de Hagg *et al* (1984). Similarmente, pode-se obter esquemas semelhantes para a produção de etano ou H₂ ao invés de metano. 22
- Figura 5.** Mecanismos de ativação da ligação C-H propostos por ocorrer em par ácido-base de Lewis Ga-O_{zeól.} (onde O_{zeól.} indica um sítio de troca iônica – átomo de oxigênio ligado a Si e Al – na rede), adaptado de Prince (1998). 26
- Figura 6.** Esquema da unidade de recirculação usada nos testes catalíticos. 33
- Figura 7.** Modelo usado na Simulação Monte Carlo da distribuição inicial de produtos de troca H/D do propano. 35
- Figura 8.** Padrões de difração de raios-X dos catalisadores e dos seus precursores com SAR 24, além do MFI de referência. 37
- Figura 9.** Espectros de infravermelho dos catalisadores e dos seus precursores com SAR 24. 38
- Figura 10.** Isotermas de fisisorção de N₂ dos catalisadores e precursor com SAR 24. 39
- Figura 11.** Distribuição de tamanho de poros do catalisador T-Ga/HZSM5 com SAR 24. 40
- Figura 12.** Curvas cinéticas experimentais de reação de troca H/D de propano e D₂ sobre HZSM5 de SAR 24 a 703K e 88 kPa de D₂. 41

Figura 13. Curvas experimentais de 1ª ordem do consumo de propano em reações de troca H/D a 703 K e 88 KPa em HZSM5 com valores de SAR diferentes, 24 e 35.	42
Figura 14. Curvas de primeira ordem em ϕ em função do tempo de reação.	43
Figura 15. Curvas cinéticas experimentais de formação de propano D7 e D8 obtidas pelo acompanhamento das reações de propano e D ₂ sobre zeólitas HZSM5 de SAR 24 a 703K e 88 kPa de D ₂ .	44
Figura 16. Distribuição experimental de produtos iniciais deuterados em reações de propano e D ₂ sobre zeólitas HZSM5 de SAR 24 a 703K e 88 kPa de D ₂ .	45
Figura 17. Comparação entre as curvas experimentais de ln[D0] vs. tempo obtidas com reações de troca H/D de propano sobre HZSM5 SAR 35 em temperaturas diferentes, 673K e 703K, e 88 kPa de D ₂ .	47
Figura 18. Velocidades de formação de produtos deuterados experimentais em reações de propano e D ₂ sobre zeólita HZSM5 SAR 35 a 703K, variando-se a pressão parcial de D ₂ no sistema (48 kPa ou 88 kPa).	48
Figura 19. Sequência de etapas do mecanismo proposto para a troca H/D em HZSM5 com formação de propeno.	50
Figura 20. Ilustração complementar do esquema reacional da troca H/D em HZSM5 com formação de propeno.	50
Figura 21. Curvas cinéticas experimentais dos produtos deuterados da reação de troca H/D entre propano e D ₂ sobre Ga/HZSM5 de SAR 35 (T-Ga/HZ35) a 703 K e 88 kPa de D ₂ .	51
Figura 22. Curvas experimentais de primeira ordem em relação ao propano D0 e em relação a ϕ , onde “y” é, respectivamente, a fração de D0 ou $(\phi - \phi_{eq})$ em reações sobre T-Ga/HZ35 a 703 K e 88 kPa de D ₂ .	52
Figura 23. Comparação entre a distribuição experimental de produtos iniciais da reação de troca H/D de propano e D ₂ sobre Ga/HZSM5 com SAR 24 (barras pretas) e a distribuição simulada (cinzas).	53
Figura 24. Processo "b", mecanismo de troca múltipla com presença de sítios de Ga ⁺ .	54
Figura 25. Mecanismo possível para processo "c" de troca múltipla.	54

Figura 26. Apresentação dos diferentes intermediários considerados na construção da planilha de simulação e os rótulos usados para identificá-los na planilha.	65
Figura 27. Sequência de perguntas da coluna F da planilha.	70
Figura 28. Sequência de perguntas da coluna I da planilha.	71
Figura 29. Sequência de perguntas da coluna J: contagem de D no C1.	72
Figura 30. Sequência de perguntas da coluna K: contagem de D no C2.	72
Figura 31. Sequência de perguntas da coluna L: contagem de D no C3.	73
Figura 32. Intermediários diadsorvidos (I.D.) que originam os intermediários monoadsorvidos (I.M.) em uma etapa de quebra de ligação.	74
Figura 33. Espectro de infravermelho do precursor Na/ZSM5 com SAR 35.	75
Figura 34. Espectro de infravermelho do precursor NH ₄ /ZSM5 com SAR 35.	75
Figura 35. Espectro de infravermelho do precursor HZSM5 com SAR 35.	76
Figura 36. Espectro de infravermelho do precursor T-HZSM5 com SAR 35.	76
Figura 37. Espectro de infravermelho do precursor T-Ga/HZSM5 com SAR 35.	77
Figura 38. Padrão de difração de raios-X do precursor Na/ZSM5 com SAR 35.	77
Figura 39. Padrão de difração de raios-X do precursor NH ₄ /ZSM5 com SAR 35.	78
Figura 40. Padrão de difração de raios-X do precursor HZSM5 com SAR 35.	78
Figura 41. Padrão de difração de raios-X do precursor T-HZSM5 com SAR 35.	79
Figura 42. Padrão de difração de raios-X do precursor T-Ga/HZSM5 com SAR 35.	79
Figura 43. Isoterma T-HZSM5 de SAR 35.	80
Figura 44. Distribuição de tamanho de poros do catalisador T-HZSM5 com SAR 35.	80

Figura 45. Curvas cinéticas experimentais de reação de troca H/D de propano e D₂ sobre T-Ga/HZSM5 de SAR 24 a 703K e 88 kPa de D₂. 81

Figura 46. Curvas cinéticas experimentais de reação de troca H/D de propano e D₂ sobre T-HZSM5 de SAR 35 a 703K e 88 kPa de D₂. 81

1. Introdução

Na indústria petroquímica os hidrocarbonetos aromáticos da faixa BTX (benzeno, tolueno e xilenos) figuram entre as mais importantes matérias-primas e são geralmente produzidos industrialmente pelo processo de reforma catalítica de naftas de petróleo. Entretanto, a nafta tem sua demanda bastante alta e comandada pela necessidade de gasolina e pela produção petroquímica. Assim, a expectativa é que seu valor aumente com a inevitável redução das reservas de petróleo no mundo inteiro, já que ele não é uma fonte renovável. Comparativamente, o GLP (Gás Liquefeito de Petróleo) – apesar de também pertencer à classe das fontes não renováveis – é abundante e relativamente barato, sendo assim um substrato ideal para aplicações petroquímicas. Tendo em vista que a maioria das jazidas de gás estão distantes dos centros de consumo, a liquefação (por transformação química) de pelo menos os componentes hidrocarbônicos do gás natural mais pesados que o metano feitas por indústrias petroquímicas mais próximas à fonte é uma alternativa vantajosa para o seu aproveitamento, evitando os altos custos associados à construção de gasodutos de grande extensão que seriam necessários caso se optasse pelo transporte do gás não transformado.

Dentre as tecnologias úteis para este fim, foi desenvolvido conjuntamente pela UOP e pela British Petroleum (BP) para uso comercial o processo “Cyclar”. Ele oferece uma alternativa única de produção de BTX em grau petroquímico a partir de matérias-primas de baixo valor agregado, com a possibilidade de também ser utilizado nos campos de produção de gás e petróleo para a conversão de qualquer excesso de produtos gasosos em produtos líquidos. O processo Cyclar se baseia na reação de aromatização de gases de petróleo, principalmente alcanos leves, usando catalisadores zeolíticos com estrutura ZSM5 modificados por gálio (MOWRY, ANDERSON e JOHNSON, 1985).

A aromatização de alcanos leves foi extensivamente estudada, devido a sua importância econômica e estratégica para a exploração de reservas de gás natural e valorização dos hidrocarbonetos leves obtidos a partir do refino do petróleo, como já comentado anteriormente. A maior parte dos estudos na literatura data da década de 90 (FRYCKE *et al*, 2000), porém, recentemente, o interesse no estudo destes catalisadores foi renovado (RANE *et al*, 2006; PIDKO *et al*, 2008; RODRIGUES, FARO JR e EON, 2010; FARO JR, RODRIGUES e EON, 2011) devido à crescente importância de tecnologias GTL em todo o mundo. Apesar de este processo já ser estudado há vários anos, dúvidas ainda persistem quanto ao mecanismo de funcionamento destes catalisadores, principalmente no que diz respeito às espécies ativas presentes e ao mecanismo de ativação dos hidrocarbonetos. Para um melhor entendimento do real papel dos diferentes sítios ativos, faz-se necessário o estudo da ativação de hidrocarbonetos também sobre a zeólita pura, na ausência de Ga ou outros promotores.

Neste trabalho, reações de troca H/D foram aplicadas para caracterizar a reatividade dos intermediários formados na ativação do propano sobre estes catalisadores em diferentes condições reacionais.

2. Objetivos

Buscou-se, neste trabalho, investigar os mecanismos de reação envolvidos na ativação do propano sobre catalisadores HZSM5 e Ga/HZSM5 de composições diferentes, a fim de contribuir para a compreensão do papel de cada espécie ativa na iniciação dos processos de transformação dos reagentes, e obter informações sobre os diferentes intermediários de reação.

2.1. Objetivos específicos.

- ✓ Preparação de catalisadores com diferentes composições, com o intuito de observar a variação da atividade e seletividade aos produtos primários em função das quantidades relativas das possíveis espécies ativas.
- ✓ Caracterização dos materiais preparados, a fim de validar os métodos empregados no seu preparo e confirmar a aplicabilidade do estudo comparativo realizado com base nos resultados individuais dos diferentes catalisadores.
- ✓ Aquisição e análise de dados cinéticos sobre reações de troca H/D com os diversos catalisadores, sob diferentes temperaturas e pressões parciais de D₂, com especial interesse em se determinar se a ativação das ligações C-H ocorre passo-a-passo ou se múltiplas ligações são ativadas ao mesmo tempo.
- ✓ Racionalizar os dados experimentais em termos mecanísticos, incluindo nesta etapa a comparação entre os resultados experimentais e os resultados de simulação da distribuição de produtos iniciais.

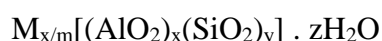
3. Revisão Bibliográfica

3.1. Zeólitas.

Este trabalho faz uso de compostos chamados zeólitas já bastante difundidos na área da catálise e em outras aplicações, tais como em processos de troca iônica. Estes materiais são aluminossilicatos com estrutura cristalina bem definida e geralmente com alto grau de hidratação. Dentre as características interessantes das zeólitas, é notável o grande número de estruturas cristalinas que são observadas, obtidas tanto naturalmente como sinteticamente. As estruturas são formadas por redes de canais e/ou cavidades com dimensões moleculares, o que confere propriedades importantes às zeólitas, como o efeito de confinamento (DEROUANE, 1998) – permitindo que esses materiais sejam às vezes considerados “*solventes sólidos*”. As suas estruturas também proveem a capacidade de discriminação de moléculas por difusão diferencial nos poros zeolíticos, conferindo-lhes a alcunha de “*peneiras moleculares*”.

O nome “zeólita” em si já é interessante, e remonta à sua descoberta: derivada das palavras gregas *zeo* e *lithos*, significa “pedra que ferve” e reflete a observação inicial que seu descobridor, o mineralogista A. F. Crönstedt, fez em 1756 quando buscou aquecer a estilbita, uma zeólita de ocorrência natural, e verificou a eliminação de vapor d’água (ROLAND e KLEINSCHMIT, 1996).

As zeólitas podem ser entendidas como estruturas de sílica (SiO₂) - que contém tetraedros SiO₄ interligados por pontes de átomos de oxigênio - onde foram parcialmente substituídos isomorficamente cátions Si⁴⁺ por Al³⁺ e podem ser descritas pela fórmula geral:



onde M é o cátion extra-rede com valência +m, z é o número de moléculas de água na célula unitária e x e y são inteiros tais que $y/x > 1$ (SEADER e HENLEY, 1998). A razão Si/Al mínima possível é 1 devido à chamada regra de Löwenstein (LÖEWENSTEIN, 1954) que afirma não existir ligações Al-O-Al nas zeólitas. O cátion extra-rede torna-se necessário para neutralizar a carga negativa da rede imposta pela substituição do Si⁴⁺ por Al³⁺. A compensação de carga pode ser feita por um íon H⁺ e, com isso, ocorre a formação dos sítios ácidos de Brønsted zeolíticos. A relação Si/Al (y/x) em uma zeólita é importante, pois a quantidade total de sítios ácidos de Brønsted depende desta relação na rede cristalina (GIANETTO, MONTES e RODRIGUES, 2000).

Os sítios ácidos de Brønsted são os sítios ativos mais importantes em aplicações das zeólitas, mas outros sítios reativos podem existir, em função da composição e do modo de preparo. É comum que, durante a secagem e a ativação da zeólita, ocorra a desaluminização da mesma, gerando alumina extra-rede. Ela está associada à presença de sítios ácidos de Lewis nas zeólitas. Em geral, zeólitas também possuem algum teor de sítios silanóis (S-OH) na superfície externa dos cristais (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007).

As redes das zeólitas consistem de tetraedros TO₄ ligados entre si pelos vértices, onde T corresponde aos átomos de Si ou Al. Cada átomo T ocupa o centro do tetraedro, sendo os vértices ocupados por átomos de oxigênio. O ângulo da ligação O-T-O é próximo ao ângulo em um tetraedro ideal, que é 109,5°, enquanto o ângulo T-O-T é mais flexível, estando usualmente

na faixa 140 – 165°. Tais tetraedros são chamados comumente de unidades de construção primária das estruturas zeolíticas. Dada a flexibilidade do ângulo T-O-T, é possível conectar os tetraedros entre si orientados de diversas maneiras, gerando as diferentes estruturas secundárias em anéis com número variável de tetraedros, podendo conter de 4 a 16 unidades. As unidades de construção secundárias podem ser ligadas de modo a formar cavidades ou canais na estrutura, e a conexão entre anéis de diferentes tamanhos pode levar a diferentes estruturas.

Em resumo, as propriedades interessantes das zeólitas que são de grande importância na indústria química estão listadas abaixo (GUISNET e RIBEIRO, 2004):

- ✓ Possuem alta área específica e capacidade de adsorção devido ao seu sistema de canais e cavidades;
- ✓ Possibilidade de controle das propriedades adsorptivas e hidrofobicidade;
- ✓ Sítios ácidos podem ser gerados na rede cristalina e a sua força e concentração podem ser controladas para uma dada aplicação;
- ✓ Podem ser empregadas como peneiras moleculares na separação de hidrocarbonetos e outras moléculas, pois possuem dimensões de canais e cavidades (2-13 Å) que estão no intervalo típico de dimensões das próprias moléculas;
- ✓ Seletividade de forma a reagentes (processo Selectoforming – craqueamento preferencial de n-alcanos de uma gasolina leve sobre erionita);
- ✓ Seletividade de forma a produtos (dismutação seletiva do tolueno em benzeno e p-xileno sobre zeólita ZSM5);
- ✓ Seletividade de forma a estados de transição (que inibe a dismutação do m-xileno sobre mordenita favorecendo a sua isomerização em o- e p-xileno, comercialmente mais importantes que o trimetil benzeno – cuja formação é inibida devido ao grande tamanho do estado de transição envolvido);
- ✓ Seletividade por efeito de confinamento que provoca o aumento da concentração dos reagentes nos poros, tornando preferenciais as reações bimoleculares;
- ✓ Alta estabilidade hidrotérmica, química e mecânica, fazendo com que sejam ideais para uso na indústria química como catalisadores ou suportes;

É importante ressaltar o uso de zeólitas na indústria do petróleo, destacando-se aplicações em reações de craqueamento, hidrocrackeamento, isomerização, alquilação e desproporcionamento de hidrocarbonetos. Muitos artigos de revisão tratam das aplicações industriais das zeólitas (PUJADO *et al.*, 1992; DAVIS, 1994; CORMA, 1992).

Existem mais de 20 estruturas bem caracterizadas de zeólitas com o nome ZSM (“Zeolite Socony Mobil”), onde a mais utilizada e estudada é a ZSM5, também conhecida pelo nome MFI (Mobil Five), segundo classificação de três letras adotada pela IZA (International Zeolite Association). A série de zeólitas ZSM tem seu nome derivado do laboratório onde foram descobertas (Zeolite Socony Mobil). No caso da zeólita em questão, os anéis da sua estrutura secundária contêm 10 tetraedros. A estrutura da ZSM-5, com base em dados de difração de raios-X, é ortorrômbica com grupo de ponto $Pnma$ (OLSON *et al.*, 1981). Sob certos tratamentos, observa-se uma mudança para a simetria monoclinica, preservando, todavia, a topologia do cristal (WU *et al.*, 1979). Um conjunto de canais retos e outro de canais sinusoidais caracterizam a estrutura em forma de grade (Figura 1). As aberturas formadas são compostas por anéis de dez átomos T com diâmetro de 5,5 Å (canais retos) e 5,1 X 5,7 Å (canais sinusoidais), e a interseção dos canais gera um espaço vazio de 8,6 Å de diâmetro, onde se

localizam sítios fortemente ácidos responsáveis pela atividade catalítica (GUISNET e RIBEIRO, 2004).

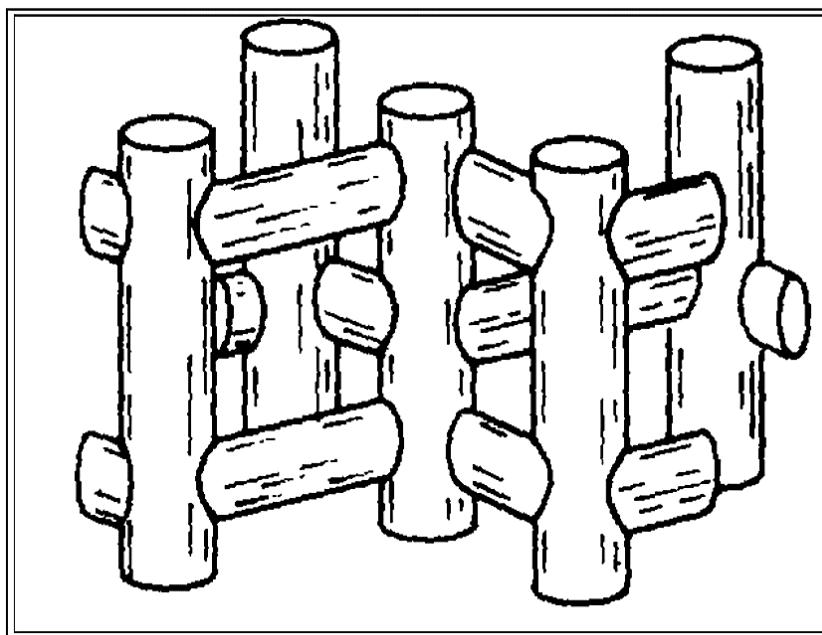


Figura 1. Representação da rede de canais da zeólita de estrutura ZSM5 (GATES, 1991).

3.2. Modificação de zeólitas para incorporação de gálio.

Quanto à incorporação do gálio no preparo do catalisador, é importante comentar sobre os diferentes modos de preparo dos catalisadores e as informações sobre os sítios ativos que puderam ser obtidas em cada caso (para uma discussão mais completa, RODRIGUES, 2010). São conhecidos métodos com a capacidade de formar espécies estruturais de Ga, isto é, pertencentes à rede cristalina da zeólita e espécies não-estruturais que estão presentes nos canais ou na superfície externa da zeólita.

Os métodos que geram catalisadores com espécies estruturais de Ga são de 2 tipos: O método de síntese direta e o método pós-síntese. A síntese direta de galoaluminossilicatos é feita seguindo procedimentos gerais muito semelhantes à síntese dos aluminossilicatos. A diferença essencial entre a síntese direta e a de aluminossilicatos simples é o uso de reagentes contendo espécies de Ga no primeiro caso. Para preparações pós-síntese, parte-se de um precursor aluminossilicato (ou silicato) e usa-se o fato de que os cátions formais Si^{4+} são substituíveis por Ga^{3+} por exposição da zeólita a uma solução de galato de sódio, NaGaO_2 , por exemplo (THOMAS e LIU, 1986). Em geral, os sítios ácidos gerados pela inclusão de gálio na rede zeolítica são mais fracos que os sítios obtidos pela inclusão de alumínio.

Existem outros métodos que produzem catalisadores com espécies de Ga extra-rede. Tais métodos são do tipo pós-síntese e os principais representantes são:

✓ **Impregnação ao ponto úmido e impregnação com excesso de solução:** métodos simples onde a zeólita é posta em contato com solução aquosa de nitrato de gálio ou outro sal solúvel. No primeiro, a quantidade de solução é suficiente para preencher o volume de poros da zeólita seca, diferentemente do segundo método. No

método de impregnação com excesso de solução, a deposição de Ga ocorre principalmente na superfície externa da zeólita na forma de óxido de gálio ao invés de ocorrer nos sítios de troca-iônica, devido ao raio de solvatação do íon Ga^{3+} em solução aquosa ser maior que as dimensões dos canais da zeólita (NOWAK, 2002; JOLY, 1991). Na impregnação ao ponto úmido existe a vantagem de ser possível adicionar uma quantidade bem estabelecida de nitrato de gálio, bastando somente conhecer de antemão o volume de poros da zeólita seca e impregná-la com solução de concentração escolhida a fim de gerar um produto com teor de Ga conhecido, a princípio. Na impregnação com excesso, é necessária uma etapa extra de filtração que não permite conhecer a quantidade impregnada diretamente. Em ambos os casos, o material úmido é calcinado para secá-lo, decompor os nitratos e gerar os óxidos de gálio.

✓ **Deposição Química de Vapor (CVD):** É um método na preparação de catalisadores com alta dispersão de Ga nos canais zeolíticos. É realizado pela exposição da zeólita a algum composto de Ga volátil como GaCl_3 . Tem como desvantagem a geração de HCl resultante da troca-iônica do Ga com o sítio ácido de Brønsted, que pode desaluminizar a zeólita (KWAK e SACHTLER, 1993).

✓ **Tratamento de Ativação:** durante pré-tratamento de redução em hidrogênio dos catalisadores preparados por impregnação, é formada uma espécie volátil de Ga(I), o Ga_2O , que pode se difundir pelos canais da zeólita ZSM5 para produzir espécies extra-rede de gálio, melhorando a dispersão deste elemento e conseqüentemente aumentando a atividade do catalisador (JOLY *et al.*, 1991; MÉRIAUDEAU, ABDUL-HAMID e NACCACHE, 1993; BISCARDI e IGLESIA, 1996; PRICE *et al.*, 1998; NOWAK *et al.*, 2003).

3.3. Processos e os intermediários na ativação de hidrocarbonetos pela HZSM5.

Inicialmente o comportamento catalítico das zeólitas foi comparado àquele apresentado pelos superácidos, e conseqüentemente, intermediários carbocatiônicos superficiais foram postulados. Como as transformações de hidrocarbonetos em zeólitas são similares às observadas em solução, acreditou-se que a principal diferença entre as catálises homogênea ou heterogênea residia na maior estabilização dos intermediários iônicos em solução comparada à estabilização em zeólita, como foi discutido inicialmente por Kazansky e colaboradores (KAZANSKY e SENCHENYA, 1989; KAZANSKY, 1991). Diferentemente, outros autores (ARONSON *et al.*, 1989) demonstraram, através do estudo da ativação de olefinas em HZSM5 usando espectroscopia de RMN de ^{13}C , a existência de intermediários superficiais sob a forma de espécies do tipo alcóxido (Figura 2), enquanto espécies do tipo íon carbênio seriam, segundo os autores, estados de transição em sua formação. Os espectros de RMN foram obtidos após adsorção/evacuação dos reagentes e resultaram em 2 picos principais observados: o primeiro a 29 ppm em relação ao pico de referência de trimetilsilano (TMS), correspondendo à espécies de carbono alifáticas geradas por reações de oligomerização; enquanto o segundo deles foi observado em 77 ppm e foi atribuído aos carbonos ligados aos átomos de oxigênio da rede zeolítica. Nenhum sinal do espectro correspondia aos, até então considerados, intermediários

carbênio. Estudos da reação de oligomerização do propeno marcado com ^{13}C em zeólita HY (acompanhada por caracterização in situ por RMN do estado sólido) reforçaram as evidências a favor dos intermediários alcóxidos por indicar a sua presença a 273 K com a observação de um pico a 87 ppm e ausência de picos a 250 ppm que poderiam ser evidência de íons carbênio. Além disso, muitos estudos computacionais também concluíram a favor dos intermediários alcóxidos em detrimento dos íons carbênio.

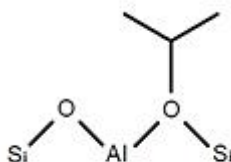


Figura 2. Representação de um intermediário alcóxido superficial resultante da reação entre propeno e sítio ácido de Brønsted zeolítico.

HAAG e DESSAU (1984) propuseram um mecanismo envolvendo a protonação de alcanos sobre sólidos ácidos. Neste caso, utilizaram parafinas como 3-metilpentano em condições de baixa conversão, o que resultou em rendimentos substanciais de H_2 , metano e etano quando a distribuição de produtos foi extrapolada à conversão zero, que não podiam ser explicados pelo mecanismo de craqueamento clássico, no qual produtos parafínicos menores são formados por cisão β de íon carbênio (vide Figura 3), sendo o propano o menor produto parafínico possível. Consequentemente foi proposto que estados de transição tipo íon carbênio, gerados pela reação do sítio ácido protonado e o alcano, colapsavam em pares de produtos (Figura 4): um alcano menor (ou H_2) e um íon carbênio adsorvido (que pode ser reinterpretado em termos de alcóxido adsorvido, de acordo com os resultados anteriormente comentados sobre alcóxidos e como representados nas Figuras 3 e 4).

HALL, LOMBARDO e ENGELHARDT (1989) apontaram que as informações disponíveis à época eram totalmente consistentes com o mecanismo proposto por Hagg-Dessau, principalmente argumentando que a transição observada da cinética de primeira para segunda ordem à altas conversões é consistente com a maior reatividade das olefinas produzidas a partir da ativação protolítica dos alcanos. NARBESHUBER, VINEK e LERCHER (1995) também reportaram uma distribuição de produtos consistente com o mecanismo protolítico de Haag-Dessau em estudos sobre a reatividade de alcanos $\text{C}_3\text{-C}_6$ sobre HZSM5 na faixa de temperatura de 723-823 K. Observaram que as taxas de troca de H/D, craqueamento e desidrogenação crescem exponencialmente com o número de carbonos, devido ao aumento da constante de adsorção do alcano. Além disso, encontraram que a energia de ativação aparente segue a seguinte ordem: troca H/D < desidrogenação < craqueamento, independentemente do número de carbonos.

NARBESHUBER *et al.* (1996-1997) estudaram reações de troca H/D e desidrogenação de $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$, com o uso de experimentos de cinética transiente, substituindo-o por $n\text{-C}_4\text{D}_{10}$ em temperaturas entre 673-823 K. Tiveram confirmação da troca passo-a-passo dos átomos de D dos hidrocarbonetos com os sítios ácidos de Brønsted da zeólita a partir de medidas cinéticas e observação de produtos transientes, como $\text{C}_4\text{D}_9\text{H}$, que passam por um valor máximo de concentração, e comparando-se estes resultados com outros obtidos por meio do

acompanhamento da reação *in situ* por espectroscopia de infravermelho. Observaram também que a velocidade de reação de troca H/D foi uma ordem de grandeza maior que as velocidades de reação de craqueamento e desidrogenação.

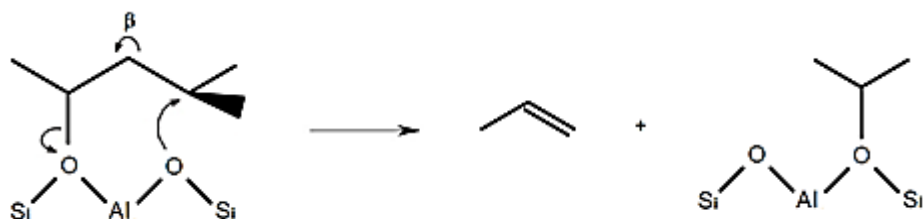


Figura 3. Representação esquemática da cisão β sobre sítio ácido de Brønsted, exemplificada para um alcóxido C6, em termos de alcóxidos superficiais (equivalente à racionalização em termos de íons carbênios).

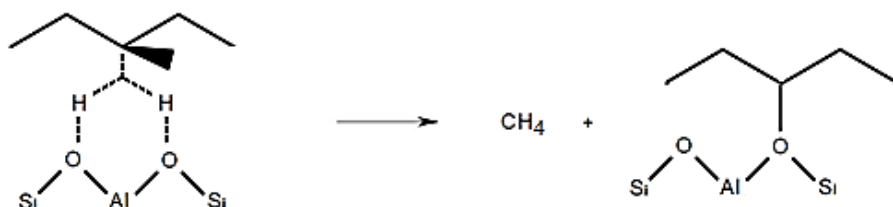


Figura 4. Uma das 3 vias propostas por ocorrer pelo mecanismo de craqueamento protolítico do 3-metilpentano a partir do colapso do íon carbônio, adaptado a partir de Hagg et al (1984). Similarmente, pode-se obter esquemas semelhantes para a produção de etano ou H_2 ao invés de metano.

DÉROUANE *et al.*, em uma série de artigos (1994, 1998 e 1999), estudaram a ativação de propano marcado com ^{13}C sobre HZSM5 por meio da técnica de RMN com rotação pelo ângulo mágico (MAS) de ^{13}C com reação à 573K, apesar de o espectro de RMN somente ter sido obtido após resfriamento da célula abaixo de 293K. Inicialmente observou-se somente o “*scrambling*” (randomização) do carbono marcado, na ausência de demais reações. A taxa inicial desta reação mostrou correlação com a força e número de sítios ácidos de Brønsted e nenhuma correlação com a concentração de sítios ácidos de Lewis. Tal processo, conduzido a 573 K ou menos, foi explicado pela proposição de intermediários do tipo ciclopropano protonado. Observou-se a dependência dos produtos primários com a pressão parcial de propano. Sob baixas pressões parciais de propano, a desidrogenação monomolecular do íon carbônio $C_3H_9^+$, formado pela interação entre o propano e o sítio ácido de Brønsted, levou à produção de hidrogênio molecular e alcóxido, que ao desorver formará propeno restaurando o sítio ácido. Sob altas pressões parciais de propano, observam-se hidrocarbonetos C_2 e C_4 como produtos primários. Isto foi interpretado pelos autores como resultado da reação dos íons carbônio com outras moléculas de propano para gerar etano e íons butônio.

STEPANOV e FREUDE (1998) observaram a ativação da ligação C-H em carbonos primários e secundários através de troca H/D entre HZSM5 e C₃D₈, concomitante com a randomização de ¹³C em estudos de RMN MAS de ¹H, ¹³C *in situ* na faixa de temperatura de 457-543K. Eles mostraram que a taxa de “scrambling” de ¹³C era uma ordem de grandeza menor. Coadsorção de propeno, água ou CO resultaram no decréscimo da taxa de troca H/D para ambos os grupos metil e metileno do propano, corroborando resultados anteriores a favor do mecanismo envolvendo estado de transição tipo íon carbônio, já que propeno deveria auxiliar a troca caso um mecanismo tipo íon carbênio fosse predominante, enquanto a água e CO são reconhecidos por interagir com sítios protônicos – os sítios ativos fundamentais no mecanismo do tipo íon carbônio – que conseqüentemente leva ao decréscimo da taxa de troca H/D, como resultado do menor número de sítios ativos efetivamente disponíveis para a ativação do propano. Também reportaram, nesta faixa de temperatura, os valores de energia de ativação aparente para a troca H/D em grupos metil e metileno de 26 ± 2 e 28 ± 2 kcal, respectivamente.

TRUITT *et al.* (2004), usando métodos de RMN com polarização cruzada (CP) e rotação no ângulo mágico (MAS) de ¹H e ¹³C *in situ*, apresentam por sua vez resultados a favor de mecanismo de troca H-D direta e regioespecífica entre D₁₀-isobutano e sítio ácido de Brønsted via complexo de adsorção a 273 K. Eles acompanharam simultaneamente o aparecimento de H nos produtos e D na zeólita (HZSM5) com taxas iguais.

Além dos resultados sobre hidrocarbonetos saturados, têm-se também numerosas informações publicadas sobre a transformação de propeno e outras olefinas sobre zeólitas, onde uma grande variedade de técnicas experimentais puderam ser aplicadas para produzir informação detalhada sobre as etapas de reação (KUBELKOVA *et al.*, 1980; LIENGME e HALL, 1996; ÖRHALMI e FEJES, 1975). Algumas conclusões importantes são: (1) Durante a adsorção do propeno em zeólitas, um complexo π é formado, envolvendo a ligação dupla C=C do propeno e o sítio ácido da zeólita; (2) A quimissorção do propeno ocorre em ambos os sítios ácidos de Bronsted e de Lewis, geralmente presentes em zeólitas, resultando na formação de espécies C₃H₇⁺ e C₃H₅⁺. Diversos outros trabalhos posteriores obtiveram resultados semelhantes sobre a presença de intermediários insaturados adsorvidos (KONDO e WAKABAYASHI, 1997; KONDO, WAKABAYASHI E DOMEN, 1998; YANG, KONDO e DOMEN, 2001; KONDO e DOMEN, 2003).

3.4. Espécies ativas e intermediários superficiais em catalisadores Ga/HZSM5.

As grandes dúvidas persistentes sobre os mecanismos de reação na presença dos catalisadores de Ga/HZSM5 giram principalmente em torno de temas como as espécies ativas responsáveis pelas reações que ocorrem (notadamente a desidrogenação) e dos intermediários que ocorrem ao longo da reação, em especial na ativação dos hidrocarbonetos.

A determinação do papel das espécies de gálio na etapa de ativação dos hidrocarbonetos reagentes, como também durante as reações de aromatização subsequentes, provou-se muito difícil, já que a natureza das espécies ativas permanece em dúvida. Isto se deve principalmente ao fato de as espécies de gálio serem altamente dispersas e somente presentes sob condições de reação, isto é, sob atmosfera redutora (MÉRIAUDEAU e NACCACHE, 1991; KANAZIREV, PRICE e DOOLEY, 1991; CAMBLOR, PEREZ-PARIENTE e FORNES, 1992; MEITZNER

et al., 1993; FRICKE et al., 2000; PEREIRA e NASCIMENTO, 2005; RANE et al., 2006; PEREIRA e NASCIMENTO, 2006; LUKYANOV e VAZHNOVA, 2007; PIDKO, HENSEN E VAN SANTEN, 2007; FARO JR. et al.; 2008; PIDKO et al., 2008; RANE et al., 2008). Vários artigos na literatura sugerem que a espécie ativa sob atmosfera redutora é o cátion di-hidrido gálio (I), GaH_2^+ (FRASH e VAN SANTEN, 2000; PEREIRA e NASCIMENTO, 2005; PEREIRA e NASCIMENTO, 2006; MEITZNER et al., 1993). Além do di-hidrido gálio (I), as propostas encontradas incluem íons galil (RANE et al., 2006; PIDKO, HENSEN e VAN SANTEN, 2007; NOWAK et al., 2003; FRASH e VAN SANTEN, 2000; HIMEI et al., 1995; HENSEN et al., 2005), íons Ga^+ isolados (RANE et al., 2006; NOWAK et al., 2003; LUKYANOV e VAZHNOVA, 2007; RANE et al., 2008; PRICE et al., 1998) e espécies oligoméricas (CHAO et al., 2000; ROZANSKA et al., 2005; CHAO e LIU, 2005).

RANE *et al.* (2006) e HENSEN *et al.* (2005), em seus estudos da ancoragem e redução do trimetil gálio, observaram que os sítios ácidos de Brønsted da zeólita eram substituídos por espécies dimetilgálio e a remoção dos ligantes metila gerava íons Ga^+ (favorecido a alta temperatura) e GaH_2^+ . Ademais, dados cinéticos sugerem que o propano é convertido somente nos sítios Ga^+ , produzindo exclusivamente propeno.

Em um trabalho anterior de nosso grupo (RODRIGUES, EON e FARO JR, 2010), foi estabelecido que espécies oxídicas isoladas de gálio existem nos catalisadores junto com espécies condensadas (clusters oxidados do tipo Ga_4O_y), porém sua proporção decresce com o aumento da razão Ga/Al do catalisador. Verificou-se através de experimentos de infravermelho de piridina adsorvida que a incorporação de Ga, além de diminuir a densidade dos sítios ácidos de Brønsted, causou o aparecimento de sítios ácidos de Lewis fortes relacionados com a presença destas espécies oxídicas de gálio dispersas que eram mais facilmente reduzidas. Mostrou-se também a necessidade da existência simultânea dos sítios ácidos de Brønsted e Lewis para uma boa atividade de aromatização a partir dos resultados de correlação entre a atividade de aromatização e o produto das concentrações de sítios ácidos fortes de Lewis e Brønsted dos catalisadores, estimados com base na quantidade de piridina retida nos catalisadores em cada tipo de sítio após evacuação a 673 K. Interpretou-se, entretanto, esta correlação com precaução: considerou-se este resultado como uma provável consequência da necessidade dos sítios ácidos de Brønsted nas reações de oligomerização envolvidas na aromatização enquanto que os sítios de Lewis são responsáveis pela ativação dos alcanos, ao invés de atribuí-la exclusivamente à ação cooperativa dos sítios ácidos de Lewis e de Brønsted no mecanismo de reação.

Outros experimentos utilizando a técnica de XAFS *in situ* (FARO JR, RODRIGUES e EON, 2011), sob atmosfera de propano e hidrogênio, mostraram que as espécies reduzidas de gálio são, de fato, íons Ga^+ isolados em sítios de troca iônica da zeólita. Além disso, a extrapolação das correlações obtidas entre número de coordenação e teor de Ga^{3+} obtidos pela técnica de XAFS sugeriu que, nos primeiros estágios da redução, espécies mais condensadas de gálio, presentes nos catalisadores completamente oxidados, são convertidas a espécies diméricas. Mostrou-se ainda que, mesmo sob condições reacionais, parte do Ga ainda se mantinha sob a forma oxidada no catalisador, em aglomerados carregados e neutros.

A determinação do papel dos sítios ácidos da zeólita e das espécies de gálio nos caminhos da ativação do catalisador nestas reações provou ser muito difícil, principalmente devido à falta

de consenso a respeito da espécie ativa de Ga como visto acima. Segue um pequeno resumo dos estudos mecanísticos presentes na literatura.

MEITZNER *et al.* (1993) e LUKYANOV, GNEP e GUISET (1995) sugeriram que a função das espécies de gálio é promover a dessorção recombinativa de H₂ a partir de átomos de hidrogênio quimissorvidos, favorecendo reações tais como a desidrogenação dos hidrocarbonetos e inibindo assim outras reações que competem pelos mesmos reagentes como as reações de craqueamento e hidrogenólise indesejáveis.

Corroborando os resultados anteriores, BISCARDI e IGLESIA (1996) estudaram a aromatização através de reações de troca isotópica sobre HZSM5, Ga/HZSM5 e Zn/HZSM5. Neste trabalho, os resultados obtidos sugeriam que a ativação da ligação C-H depende fracamente da presença de Ga ou Zn, ocorrendo sobre sítios ácidos de Brønsted da zeólita, onde a ativação do alcano e sua subsequente desidrogenação, etapas limitantes da reação, ocorrem. Ademais, o efeito da adição de Ga ou Zn ao catalisador seria aumentar as taxas das reações de hidrogenação/desidrogenação.

IGLESIA *et al.*, em uma série de trabalhos publicados (1993, 1998 e 2002) estudaram a troca H/D em misturas de D₂/C₃H₈ e C₃H₈/C₃D₈ a 773K com pressão de propano de 20 e 26 kPa, pressão de D₂ de 0-100 kPa (e pressão total de 200 kPa mantida por adição de He) concomitante às reações de desidrogenação, craqueamento, oligomerização e aromatização. Eles usaram catalisadores HZSM5, Ga/HZSM5 e Zn/HZSM5. Tais autores supõem a existência de uma etapa de adsorção dissociativa de H₂ (ou D₂) gerando átomos adsorvidos de H (ou D) na superfície e que poderiam se movimentar por ela. Esta suposição levou ao desenvolvimento de um modelo cinético baseado no conceito de “pressão virtual” de H₂ (ou D₂) que representa a pressão calculada de gás hidrogênio pela qual o sistema zeolítico estaria exposto caso as reações de dessorção de H₂ (ou D₂) e adsorção dissociativa proposta estivessem em equilíbrio. Este conceito implica que existe uma concentração superficial de hidrogênio superior à esperada a partir do equilíbrio de adsorção-dessorção com a fase gasosa. Foi sugerido que isto ocorre quando a adsorção dissociativa de um hidrocarboneto gera espécies livres de hidrogênio e, junto a isso, existe uma forte barreira de ativação para dessorção do H₂ assim gerado, podendo causar uma elevada concentração de H₂ na superfície. A pressão virtual seria a pressão de hidrogênio na fase gasosa que hipoteticamente estivesse em equilíbrio com esta concentração superficial.

As velocidades de reação foram calculadas a partir do conteúdo de D em misturas C₃D₈/C₃H₈ e assumindo-se o modelo adotado de pressão virtual de D₂ na superfície. Estes estudos, entretanto, não produziram evidências para a natureza das espécies sugeridas de hidrogênio adsorvidas na superfície do catalisador, sejam elas móveis ou imóveis. A troca H/D mostrou-se ser passo-a-passo e a velocidade de troca calculada com base no conteúdo de D dos produtos foi maior entre C₃H₈/C₃D₈ quando comparada a D₂/C₃H₈, sugerindo que a ativação de D₂ fosse mais lenta comparada à ativação da ligação C-H. Obtiveram também velocidades iguais para a clivagem da ligação C-H em HZSM5 e Ga/HZSM5, em oposição a um aumento pelo fator de 3 na conversão de propano sobre Ga/HZSM5 em comparação com HZSM5, o que levou os autores a concluir que a clivagem da ligação C-H não era a etapa limitante da velocidade de conversão de propano. A pressão virtual de H₂ (ou D₂) foi calculada em 216 kPa, enquanto que a pressão real em fase gás foi menor que 1 kPa. Com isso, os autores propuseram que a dessorção recombinativa de hidrogênio era a etapa limitante na aromatização do propano.

Entretanto, se a dessorção recombinativa de hidrogênio fosse a etapa limitante nestas condições de reação, a ordem de reação observada para o propano deveria ser igual a zero já que este reagente não seria constituinte da etapa determinante da velocidade, enquanto que, experimentalmente, observa-se, de fato, cinética de primeira ordem em relação ao propano. Logo esta observação se contrapõe fortemente às propostas mecanísticas destes autores.

Por outro lado, de acordo com PRICE *et al.* (1998), a desidrogenação de propano a propeno ocorre sobre espécies de gálio monovalentes estabilizadas pelo sítios ácidos da zeólita, com a ativação da ligação C-H em um par ácido-base de Lewis Ga-O_{zeólita} como mostrado na Figura 5. Para chegar nesta conclusão, eles estudaram o comportamento catalítico em reações de aromatização a 748K em Ga/HZSM5, Cu/HZSM5 e In/HZSM5 com zero a 100% dos sítios ácidos substituídos por espécies reduzidas de um dos cátions metálicos, onde nesta última composição catalítica também se observa propeno como o mais importante produto primário da conversão de propano. Observaram alta reatividade dos outros cátions metálicos estudados além do de gálio, mas eles se apresentaram com estabilidade bem inferior ao catalisador Ga/HZSM5.

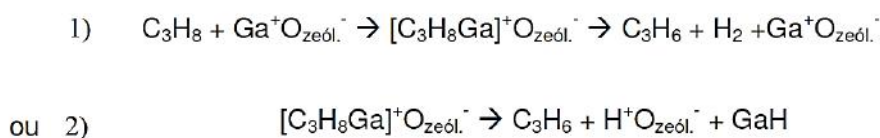


Figura 5. Mecanismos de ativação da ligação C-H propostos por ocorrer em par ácido-base de Lewis Ga-O_{zeól.} (onde O_{zeól.} indica um sítio de troca iônica – átomo de oxigênio ligado a Si e Al – na rede), adaptado de Prince (1998).

Utilizando cálculos teóricos baseados na aproximação de clusters e cálculos teóricos no nível MP2/6-311++G (2df, p)//B3LYP/6-31G, FRASH e VAN SANTEN (2000) e PEREIRA e NASCIMENTO (2005), propuseram que a ativação de alcanos e subsequente desidrogenação ocorre em duas etapas sobre espécies do tipo di-hidridogálio (I) via polarização seguida de ruptura da ligação C-H. As espécies de gálio agiriam como acceptoras do grupo alquil durante a ativação dos alcanos e não como acceptoras de hidreto. A rota de ativação via íons carbênio foi determinada como sendo muito mais difícil devido à maior eletronegatividade do átomo de carbono quando comparado ao hidrogênio e, para as reações com etano, à baixa estabilidade do cátion etil primário ligado ao gálio. Pereira e Nascimento (2006) ainda estudaram também a desidrogenação de alcanos leves sobre íons GaH₂⁺ por um mecanismo alternativo concertado, que poderia tornar-se preferencial para hidrocarbonetos maiores devido ao impedimento estérico nos canais da zeólita MFI, e um mecanismo em três etapas. Apesar do fato de o mecanismo em três etapas ter apresentado barreiras de ativação menores, foi proposto que, para cadeias hidrocarbônicas maiores, poderia ser mais difícil para a reação proceder de acordo com este mecanismo devido à necessidade de grandes rearranjos conformacionais dentro dos poros.

Resultados obtidos em nosso grupo utilizando DRIFTS (Espectroscopia na Região de Infravermelho com Transformada de Fourier por Reflectância Difusa) *in situ* a temperaturas de 703 e 783K (RODRIGUES e FARO JR, 2012) mostraram o surgimento da espécie GaH₂⁺ sob atmosfera de H₂ e de espécies alquil (metil e etil) ligadas ao gálio sob atmosfera de propano. Além disso, foi observada a diminuição das concentrações dos sítios ácidos de Brønsted e de grupos OH associados a espécies de gálio extra rede concomitantemente ao surgimento das

espécies de hidreto de gálio, que está de acordo com a proposta de que a redução aumenta a dispersão das espécies de gálio e de que as espécies de gálio dispersas estão localizadas em sítios de troca iônica da zeólita. Foi mostrado também que a espécie hidreto de gálio não é estável durante a reação com propano a partir da aquisição dos espectros em função do tempo, nos quais pode-se observar a rápida substituição da banda atribuída às espécies GaH_2^+ pelas bandas referentes aos grupos alquil ligados ao gálio, após a admissão de propano em meio reacional. Concomitantemente, observou-se que a eliminação de H_2 adsorvido sobre gálio sob fluxo de gás inerte é significativamente mais lenta do que sob fluxo do propano. Mostrou-se também que, enquanto na zeólita pura metano e eteno foram produzidos através do craqueamento do propano, nas zeólitas modificadas por gálio etano e metano eram formados pela hidrogenólise do propano seguindo um mecanismo do tipo Langmuir-Hinshelwood, que pôde ser notado a partir da aquisição de curvas cinéticas obtidas em diferentes pressões parciais de H_2 , onde observou-se a curva de velocidade inicial de produção concomitante de metano e etano em função da pressão parcial de H_2 passar por um máximo. Além disso, o aumento da concentração inicial de hidrogênio no meio reacional inibiu a produção de hidrocarbonetos insaturados e aromáticos.

Está claro que existe uma carência de estudos experimentais com foco na etapa inicial da reação de aromatização, que é a ativação das ligações C-H. Em um outro trabalho recente de nosso grupo (FARO JR e RODRIGUES, 2013), catalisadores Ga/HZSM5 foram estudados na reação de troca H/D do propano em diferentes temperaturas e pressões parciais de D_2 na fase gasosa e importantes informações sobre o mecanismo de ativação puderam ser obtidas. Dentre elas, a simulação da distribuição inicial de produtos através de um algoritmo Monte Carlo mostrou que eram necessários três processos para explicar os padrões observados: um processo de troca simples e dois de troca múltipla sobre Ga/HZSM5. O processo de troca simples apresentou ordem de reação negativa em relação ao D_2 , menor energia de ativação e maior TOF que o processo na zeólita pura, indicando a participação de um íon Ga^+ . O processo de troca múltipla com baixa probabilidade de propagação da troca era desfavorecido pelo D_2 e envolvia a reação em um sítio de Ga^+ . O processo com alta probabilidade de propagação era favorecido pelo D_2 , e propôs-se que ocorre numa espécie neutra oxidada de gálio.

4. Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os procedimentos usados no preparo e caracterização dos catalisadores e nos testes catalíticos, assim como os métodos empregados na análise dos dados destes testes.

4.1. Preparo dos Catalisadores.

A síntese dos catalisadores envolveu quatro etapas gerais já bem definidas na literatura especializada (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007; LEVINBUK *et al* 1998; MÉRIAUDEAU, ABDUL-HAMID e NACCACHE, 1993), quais sejam: (1) a troca iônica na zeólita, (2) a calcinação, (3) a impregnação com Ga e (4) o tratamento de ativação.

4.1.1. Etapa 1 – Troca-iônica com Cloreto de Amônio.

Nesta primeira etapa, as zeólitas ZSM5 sofreram reações de troca-iônica com solução amoniacal. As duas zeólitas fornecidas pelo CENPES/PETROBRAS possuíam as seguintes características (informadas pelo fornecedor) que estão tabeladas a seguir:

Tabela 1. Dados fornecidos das amostras.

Nome da Amostra	Teores em % (p/p)			SAR ^a	Cristalinidade ^b
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O		
PP-1724	92,9%	6,51%	0,21%	24,2	> 95% ¹
PP-1447	94,8%	4,62%	0,49%	34,8	> 95% ¹

Notas: (a) SAR é a razão SiO₂/Al₂O₃ do catalisador. (b) Medida por difração de raio X em relação a um padrão tomado como 100%.

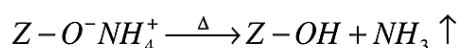
O sistema reacional foi constituído de zeólita, NH₄Cl e água contidos em bécher de 500 mL imerso em banho de óleo matido a 323 K. Foram usados 40,0 g de cada amostra para preparação das zeólitas amoniacais. Cada solução foi preparada por dissolução de 14,5 g de NH₄Cl em 250 mL de água deionizada a fim de que cada sistema possuísse uma proporção molar maior do que ou igual a 100:1 de íons NH₄⁺ em relação aos íons de Na⁺ contidos nas zeólitas fornecidas, com o objetivo de impulsionar a troca-iônica por efeito de concentração. A reação procedeu sob aquecimento e agitação por 3 horas. Após isto, filtrou-se o sólido sob vácuo em funil de Büchner, lavando-o com água deionizada até que não fosse possível verificar presença de cloreto através de ensaio analítico com solução saturada de nitrato de prata.

Segundo LEVINBUK *et al* (1998), a eficiência de troca-iônica em sistemas zeolíticos é de 70% aproximadamente. Sendo assim, foram realizadas 2 trocas-iônicas sucessivas para cada material, a fim de reduzir o teor de Na⁺ a valores inferiores a 2% dos valores iniciais (Tabela 1). Posteriormente, cada material foi guardado, ainda em contato com o papel de filtração, em um recipiente vedado e mantido à temperatura ambiente e pressão de cerca de 60 kPa durante alguns dias a fim de preservar o material em atmosfera controlada e facilitar a perda de umidade excessiva sem recorrer ao aquecimento (que aumentaria os riscos de ocorrer desaluminização pelo excesso de água) e a separação do material do papel de filtração.

Após a perda de umidade excessiva à temperatura ambiente, o procedimento adotado para secar as zeólitas NH₄/ZSM5 foi um aquecimento até 393 K por 12 horas, a uma taxa de 5 K min⁻¹ e sob atmosfera estática de ar.

4.1.2. Etapa 2 – Calcinação de NH₄/ZSM5.

As zeólitas na forma amoniacal NH₄/ZSM5, após as 12 horas de secagem, foram calcinadas para decompor o íon amônio presente nos sítios de troca-iônica (Z-O⁻NH₄⁺) em amônia livre e sítio protônico (Z-OH), gerando zeólitas em sua forma ácida (isto é, gerando sítios ácidos de Brønsted). Este processo é representado pela reação abaixo:



A calcinação foi realizada em reator de vidro a 773 K por 4 horas após rampa de aquecimento a 5 K min⁻¹. Para evitar a desaluminização das amostras, realizou-se esta etapa sob fluxo de ar seco com vazão de 250 mL min⁻¹. Além disso, cerca de apenas 2,50 g de zeólita foi usada por calcinação para reduzir a altura do leito que foi mantido fixo na faixa de 1 a 2 cm. O procedimento foi repetido algumas vezes para cada material, reservando-se metade do produto HZSM5 para o preparo de catalisador sem adição de gálio e o restante para o catalisador contendo gálio.

4.1.3. Etapa 3 – Impregnação ao ponto úmido.

A incorporação do gálio na zeólita foi feita através do método de impregnação ao ponto úmido com solução aquosa de nitrato de gálio. As zeólitas HZSM5 foram impregnadas com soluções de nitrato de gálio, secadas e calcinadas a fim de converter os nitratos adsorvidos em óxidos de gálio. Entretanto, antes da impregnação propriamente dita, fez-se necessária a determinação do teor de Ga no material de partida (nitrato de gálio hidratado). Decidiu-se realizar a termogravimetria do reagente, acompanhando-se a perda de massa com o uso do equipamento modelo *TA Instruments SDT Q600*, que trabalha até 1773 K, fabricado pela empresa TA Instruments. Pesaram-se cerca de 25 mg do reagente em cadinho de platina, que foi submetido a um aquecimento por 1 hora a 523 K e por 4 horas a 973 K sob fluxo de 30 mL min⁻¹ de ar seco. A primeira isoterma teve a função de decompor o nitrato de gálio a óxido de gálio e a segunda teve como objetivo a transição de fase para β-Ga₂O₃. A análise indicou 16,46% (p/p) de metal no nitrato de gálio hidratado.

Antes da impregnação das zeólitas é necessário também que elas tenham seus volumes de poros determinados. Assim, foi pesado em balança analítica aproximadamente 1 g de zeólita contida em cadinho e seca em estufa por 2 horas a 393 K. Em seguida, a amostra foi titulada com água deionizada, empregando bureta de 5 mL, até ser observada a aglomeração do material. As determinações foram feitas em triplicata.

A impregnação ao ponto úmido foi feita adicionando-se a 10 g de zeólita, um volume de solução de nitrato de gálio igual ao volume de poros da mesma e concentração de nitrato de gálio adequada ao teor que se deseja impregnar. Foram preparadas zeólitas com 2 e 3% de gálio em zeólitas com SAR 24 e 35 respectivamente. Após a impregnação, a zeólita foi então secada

a 393 K por 4 horas com taxa de aquecimento de 5 K min⁻¹ e, em seguida, calcinada a 773 K por 4 horas sob fluxo de ar com vazão de 250 mL min⁻¹ a fim de decompor os nitratos a óxidos de gálio.

4.1.4. Etapa 4 – Tratamentos de Ativação/Dispersão.

Sabe-se que o íon Ga³⁺ hidratado – presente nas soluções impregnantes usadas neste trabalho – apresenta um raio grande o suficiente para impedir sua entrada nos canais das zeólitas ZSM5. Isto conduz a um material calcinado composto predominantemente de Ga₂O₃ suportado na superfície externa da zeólita. Segundo MÉRIAUDEAU, ABDUL-HAMID e NACCACHE (1993) dois ciclos de redução-oxidação são suficientes para levar o catalisador à sua forma mais ativa, devido à dispersão de espécies reduzidas de gálio para dentro dos canais zeolíticos e sua fixação em posições de troca-iônica, como discutido por MÉRIAUDEAU e NACCACHE (1991).

Neste trabalho, o procedimento de ativação constituiu-se de dois ciclos de redução em hidrogênio e oxidação em ar seco (consecutivos e a 783 K), ambos com fluxo de 40 mL min⁻¹ g⁻¹ do material impregnado já calcinado. Por segurança, antes de cada mudança de gás reagente, o reator era resfriado até cerca de 300 K. Depois disso o reator de vidro era reaquecido a taxa de 5 K min⁻¹.

O mesmo tratamento de ativação foi feito nos materiais sem gálio, isto é, que não sofreram impregnação. Esta medida foi tomada com o intuito de padronizar os diferentes tratamentos sofridos pelos materiais, independente da presença de Ga.

Os materiais tratados desta forma são indicados ao longo do texto por um prefixo “T-” incluso no nome do seu precursor, assim HZSM5 ativada é chamada de T-HZSM5 e Ga/HZSM5 ativada é referida como T-Ga/HZSM5. Também, por simplicidade de notação, quando feitas comparações entre resultados de materiais com valores de SAR diferentes ao longo do texto, abreviaram-se as expressões “(...)ZSM5 com SAR 24” por “(...)Z24” e “(...)ZSM5 com SAR 35” por “(...)Z35”. Por exemplo, a abreviação “T-Ga/HZ24” refere-se a “T-Ga/HZSM5 com SAR 24”.

4.2. Caracterização dos catalisadores.

Os materiais preparados foram caracterizados através de algumas técnicas tradicionais em catálise.

4.2.1. Análise Estrutural por Difração de Raios-X (DRX).

A caracterização dos catalisadores (e seus precursores) por Difração de Raios X foi realizada no laboratório multiusuário de análise de Raios-X pertencente ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro IQ-UFRJ. Foi utilizado um difratômetro de pó marca Rigaku, modelo Miniflex, utilizando-se a radiação K_α do Cu ($\lambda=0,15418$ nm), operado a 40 kV e 15 mA. Fez-se uma varredura em ângulo 2 θ cobrindo a faixa de 3 a 85° com passos de 0,02°.

4.2.2. FTIR – Região Estrutural.

As análises de espectrometria na região do infravermelho por transformada de Fourier foram realizadas em um aparelho Perkin Elmer, modelo Spectrum One. Nestes experimentos, as amostras foram dispersas em brometo de potássio (KBr) em uma concentração aproximada de 5% p/p de amostra e, depois, prensadas em pastilhas que foram analisadas na região de 4000 a 400 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos com resolução de 4 cm^{-1} e coleções de 30 *scans* por espectro.

A análise da vibração de estiramento O-H não é possível com estes experimentos devido à manipulação ao ar da amostra, que é higroscópica. A análise pertinente aqui é das bandas de vibrações estruturais da zeólita, que pode nos dar informações tais como cristalinidade de curto alcance (JACOBS *et al.*, 1981).

4.2.3. Análise Textural por Fissiorção de Nitrogênio.

Determinaram-se áreas específicas aproximadas, volumes de micro-, meso- e macroporos e distribuição de volume de poros através da adsorção de N_2 na sua temperatura de ebulição (77 K) em uma aparelhagem Micromeritics modelo ASAP 2010. Os volumes de microporos foram determinados por aplicação do método t-plot utilizando o ramo de adsorção e valores de t em \AA (que corresponde a uma estimativa da espessura média da camada adsorvida) calculados pela equação de Harkins e Jura (1944):

$$t = \left[\frac{13.99}{\log(P_0 / P) + 0.034} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Por sua vez, os volumes de meso- e macroporos foram obtidos por subtração dos volumes de microporos do volume total de poros estimados através da regra de Gurvitsch, que enuncia a identidade entre o volume total de poros (V_p) e o produto entre o número de mols (n) de N_2 suficiente para saturar os poros da amostra e o volume molar (V_l) de N_2 em fase líquida ($V_p = n \cdot V_l$). As distribuições dos tamanhos de poros foram calculadas através do método BJH (BARRETT, JOYNER e HALENDA, 1951), através do ramo de adsorção. A escolha do ramo de adsorção para o cálculo da distribuição de volume de poros se deve à formação de picos bem definidos com diâmetro de 40 \AA na utilização deste mesmo método pelo ramo de dessorção no trabalho de Groen e Pérez-Ramírez (2004). Segundo os autores trata-se de um artefato ligado à natureza da fase adsorvida, não representando poros com estas dimensões.

Antes das análises de fissiorção de nitrogênio, os materiais foram secados em mufla a 623 K durante 1,5 horas e, posteriormente, submetidos a pré-tratamento sob vácuo a 673 K até ser obtida uma taxa de degasagem inferior a 0,3 kPa min^{-1} .

4.3. Reações de Troca Isotópica H/D

Os testes catalíticos de troca H/D foram realizados em reator tipo batelada com recirculação externa da fase gasosa, que permite o acompanhamento detalhado do curso da reação, em ampla faixa de conversões, fornecendo importantes informações sobre o mecanismo

da reação. A quantidade de 100 mg de catalisador era adicionada ao leito fixo de um reator de quartzo (tipo tubo em U) dotado de juntas esféricas acopláveis ao circuito de recirculação da unidade de testes. O catalisador era pré-tratado a 783K por 4h sob fluxo de H₂ de 250 mL min⁻¹ e a seguir resfriado até a temperatura reacional. O aquecimento do reator era feito através de forno ligado a controlador automático de temperatura marca Therma, modelo TH-2031P, empregando termopar do tipo K.

Foram realizadas reações com propano na presença de catalisador HZSM5 em diferentes temperaturas reacionais – 673K e 703K – mantendo-se pressão parcial de D₂ igual a 88 kPa. Acompanharam-se também reações com diferentes pressões parciais de D₂ à temperatura fixa de 703K. Na presença de catalisadores de Ga/HZSM5 (com diferentes teores de Ga e Al), as reações com propano foram realizadas a 703 K e pressão parcial de D₂ igual a 88 KPa.

A unidade usada nos testes catalíticos é ilustrada na Figura 6. A tabela 2 resume os dados de volume dos diferentes ramos que compõem a unidade. A recirculação é feita por uma bomba (marca: Metal Bellows), com capacidade de recirculação de 1 L min⁻¹ (vazões de recirculação medidas através de rotâmetro contido no ramo V7 e previamente calibrado com hélio). O sistema de vácuo desta unidade é composto por bomba mecânica marca: Edwards, modelo: RV-5 para vácuo primário e uma bomba difusora a óleo marca: Kontes para o vácuo complementar, atingindo a pressão residual de trabalho da ordem de 10⁻³ Pa. A dosagem do reagente é feita através de um balão de dosagem situado entre as válvulas 17 e 18 da unidade (vide Figura 6), conectado ao transdutor de pressão marca MKS. A unidade ainda conta com entradas de He (utilizado como diluente), N₂ (utilizado como padrão interno no sistema cromatográfico) e H₂ (utilizado como reagente ou gás redutor) conectadas à válvula 14. Pela válvula 16, é possível a entrada de D₂ reagente.

Tabela 2. Volumes dos diferentes ramos da unidade de recirculação.

Ramos	Volumes (mL)
V1	10
V2	44
V3	553
V4	26
V5	56
V6	426
V7	286
V8	19
V _{reator}	112

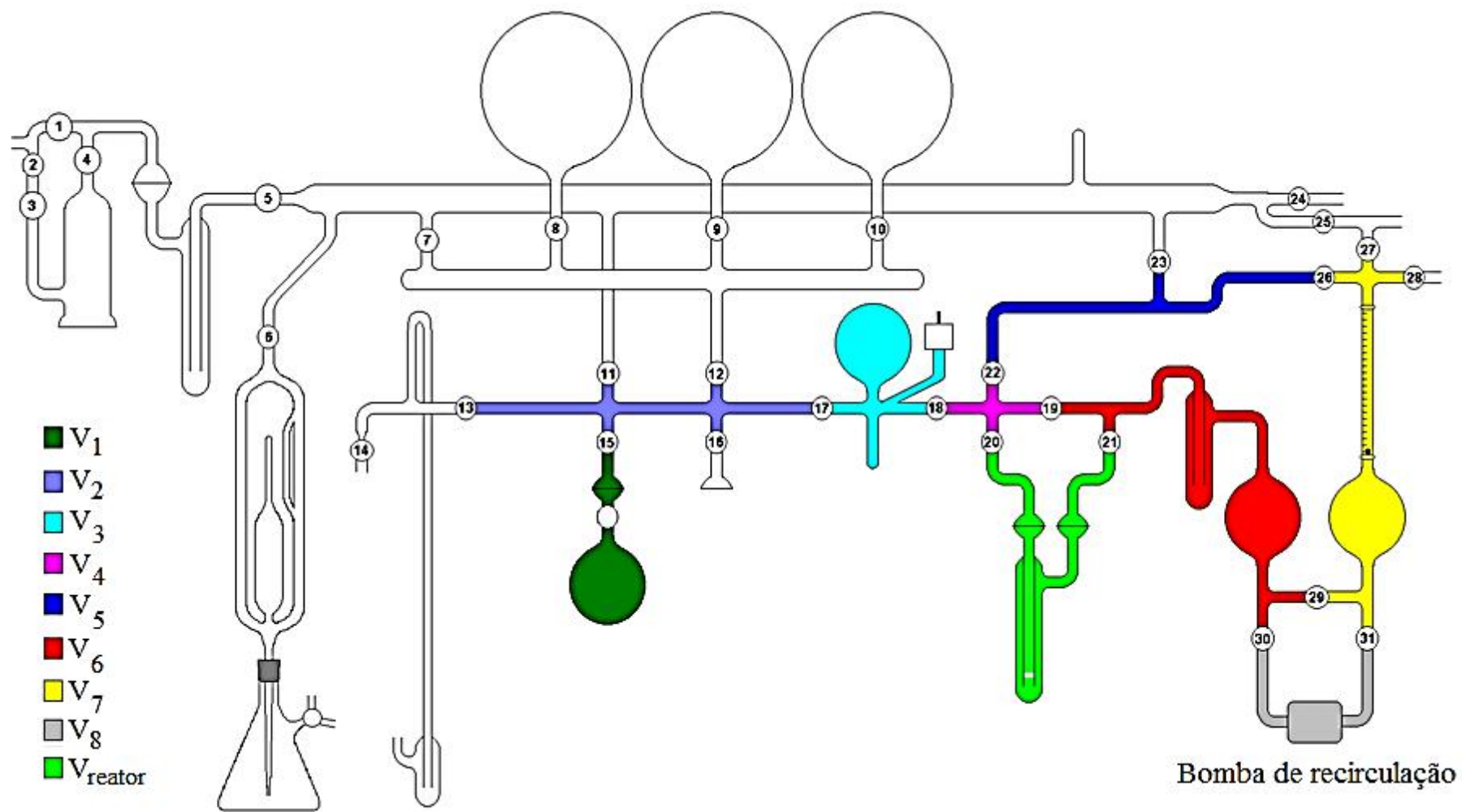


Figura 6. Esquema da unidade de recirculação usada nos testes catalíticos.

A fase gasosa era composta por misturas de propano/D₂/He onde a pressão parcial do propano foi mantida fixa em 2 kPa, a pressão parcial de D₂ foi 48 ou 88 kPa e o balanço para pressão atmosférica foi feito com He. Acompanhou-se a composição da fase gasosa por meio de amostragens periódicas para análise por GC-MS. Esta amostragem foi realizada permitindo-se a passagem de pequeno volume da mistura gasosa pela válvula 27, que conecta o circuito de recirculação ao aparato de análise. A injeção da amostra ocorre através de válvula de 6 vias pneumática com volume de loop de 1 mL (correspondente a cerca de uma parte em 1000 do volume total de reação – vide tabela 2), em coluna capilar de metilsiloxano instalada em cromatógrafo de fase gasosa da marca Agilent, modelo 6890, equipado com detector seletivo de massas do tipo quadrupolo, marca Agilent, modelo 5973. O cromatógrafo utiliza como gás de arraste o hélio e o detector seletivo de massas foi configurado para detectar sinais de m/z superior a 10, de modo a evitar uma linha base excessivamente alta. Idealmente, por este método, são obtidos picos cromatográficos para cada substância produzida, independentemente da sua composição isotópica, dado que o efeito isotópico (da diferença de massa molecular) na eluição é geralmente pequeno. Isto é, os produtos de troca isotópica e o reagente eluem com a mesma velocidade aproximadamente. Entretanto, experimentalmente existem distorções nos fragmentogramas e, com isso, a aquisição dos espectros de massas dos picos é resultante da integração dos fragmentogramas de cada pico. Em especial, buscou-se neste trabalho realizar os testes catalíticos em condições que favoreçam a reação de troca H/D e suprima as demais reações possíveis, logo o cromatograma deve possuir idealmente um único pico referente ao propano.

Em casos onde substâncias diferentes mas com estruturas semelhantes são analisadas juntas (como propeno e propano), os picos cromatográficos podem se sobrepor parcial ou totalmente, dependendo do método utilizado. Neste trabalho, como os tempos de retenção são muito próximos entre propano e propeno, foi realizada uma inspeção do pico cromatográfico do propano em busca de se verificar alguma assimetria, que é uma alternativa para testar a hipótese de sobreposição dos picos cromatográficos (COLLINS, BRAGA e BONATO, 2006), juntamente à comparação dos fragmentogramas em diferentes regiões dos picos.

A determinação da distribuição de produtos de troca isotópica de todas as amostragens foi realizada através da análise dos espectros de massas experimentais referentes ao pico cromatográfico do propano, com emprego de um software próprio do grupo (sobre o cálculo realizado, vide Anexo 1). Quando o propeno esteve presente entre os produtos de reação, foi possível tomar conjuntamente os espectros de massas de ambos propano e propeno, e tratá-los como uma coleção de espectros da mistura de fórmula genérica C₃H_(8-m)D_m, que, por fim, foi utilizada como um dos arquivos de entrada no algoritmo do software citado. Com esta abordagem, determinou-se a fração molar de propano mais a fração molar de propeno em função da massa molar.

Conhecendo-se a distribuição de produtos ao longo do tempo, foram construídos os gráficos das curvas cinéticas de cada produto. O procedimento para estimar as taxas iniciais de formação dos produtos relativas (isto é, as seletividades aos diferentes produtos) foi usar os primeiros 5 ou 7 pontos de cada curva cinética para representar a porção inicial da reação e estes conjuntos de 5 ou 7 pontos foram ajustados por uma função polinomial do segundo grau pela aplicação do método dos mínimos quadrados, onde a variável é o tempo t . As seletividades aos diferentes produtos foram obtidas pelas derivadas das curvas cinéticas no tempo $t=0$

divididas pelo soma de todas as derivadas obtidas para uma amostragem, que correspondem neste tipo de ajuste aos coeficientes de primeira ordem.

4.4. Simulação da distribuição de produtos iniciais de Troca H/D.

Simulações do tipo Monte Carlo da distribuição inicial de produtos de troca H/D do propano foram utilizadas para racionalizar os resultados experimentais em termos dos possíveis mecanismos e intermediários da troca. Para realizar as simulações, foi construída uma planilha excel seguindo um algoritmo explicado no Anexo 2. Ela foi construída com um algoritmo bastante geral, onde é possível simular a ocorrência de intermediários monoadsorvidos e diadsorvidos de diferentes tipos e atribuir valores diferentes de probabilidades de dessorção para cada intermediário, assim como simular adsorção regioseletiva, tudo em uma mesma coleção de unidades simuladas.

Neste trabalho, usou-se o modelo mais simples que permitiu a correta descrição dos dados experimentais obtidos, que foi por meio da interconversão dos intermediários mono e 1,2-diadsorvidos no sítio ativo (Figura 7). Ao invés de introduzir um número grande de parâmetros ajustáveis para representar as diferentes probabilidades de dessorção, buscou-se, em uma primeira aproximação, reduzir o número de parâmetros de entrada para preservar ao máximo os graus de liberdade associados à modelagem dos dados experimentais. Com isso, as distribuições simuladas foram obtidas pela entrada de um único parâmetro “*d*” (um valor de “*d*” para cada processo), que representa a probabilidade *média* de dessorção dos intermediários adsorvidos, sendo a probabilidade restante a de propagação *média* da troca (etapas II e III da Figura 7).

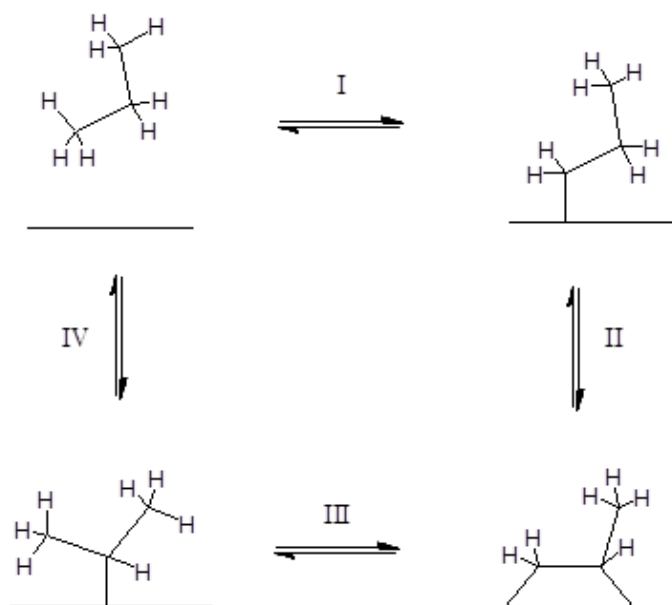


Figura 7. Modelo usado na Simulação Monte Carlo da distribuição inicial de produtos de troca H/D do propano.

5. Resultados e Discussão

Os resultados são divididos em **Resultados de Caracterização** e **Resultados de Troca isotópica H/D**.

5.1. Resultados de Caracterização.

Tanto os catalisadores finais quanto seus precursores foram caracterizados pelas técnicas de difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e adsorção física de N₂.

5.1.1. Caracterização por DRX.

A Figura 8 mostra uma sequência de difratogramas obtidos neste trabalho, que pode ser comparado a um padrão de difração da amostra em pó de MFI de composição [H_{0.32}] [Si_{195.68}Al_{0.32}O₁₉₂] obtido em um banco de dados cristalográfico DataBase of Zeolite Structures IZA. Apesar da diferença grande na composição desta zeólita comparada às demais, observam-se os mesmos picos de difração em ambos os materiais. Ela apresenta seus picos, entretanto, sistematicamente deslocados para maiores valores de 2θ. Pode-se justificar este detalhe, levando-se em conta que a zeólita de referência tem baixíssimo teor de Al em comparação aos materiais usados neste trabalho, o que torna os parâmetros de rede da zeólita de referência sistematicamente menores em relação às zeólitas de menor SAR, já que o cátion Si⁴⁺ tem raio menor que o de Al³⁺ (SHRIVER e ATKINS, 2008).

Notadamente, o conjunto de picos predominantes em torno do valor de 23° para ângulo 2θ, correspondentes aos planos cristalográficos (5 0 1), (0 5 1), (1 5 1), (3 0 3) são observados em ambos os padrões de difração assim como os demais picos representativos da estrutura cristalina do tipo MFI. O padrão obtido no banco de dados difere dos demais somente quanto às intensidades relativas dos sinais de grupos de picos diferentes (observa-se, por exemplo, que nos materiais sintetizados os picos do grupo com 2θ < 10° apresentam intensidades menores que o grupo de picos próximo a 23°, enquanto que ocorre o oposto no espectro de referência).

A orientação preferencial é um fenômeno que ocorre quando os cristalitos de uma fase têm uma forte tendência a se orientarem em determinadas direções cristalográficas, por exemplo, com planos (1 1 0) paralelos ao porta-amostra do equipamento utilizado. A orientação preferencial produz erros sistemáticos alterando as intensidades relativas das reflexões (CHAGAS, 2010). É possível que esta seja a causa da diferença nas intensidades relativas da coleção de difratogramas dos materiais sintetizados versus o padrão de referência.

A partir da análise dos padrões de DRX dos catalisadores e seus precursores, foi possível concluir que a estrutura cristalina do tipo MFI foi largamente preservada durante os procedimentos de modificação realizados. As ligeiras alterações na cristalinidade de longo alcance puderam ser quantificadas através da medida das áreas dos sinais mais intensos dos difratogramas (21,0° a 24,8°). Os resultados de área relativa ao sinal mais intenso estão resumidos na tabela 3 em função do material tomando-se a amostra amoniacal como padrão com 100% de cristalinidade.

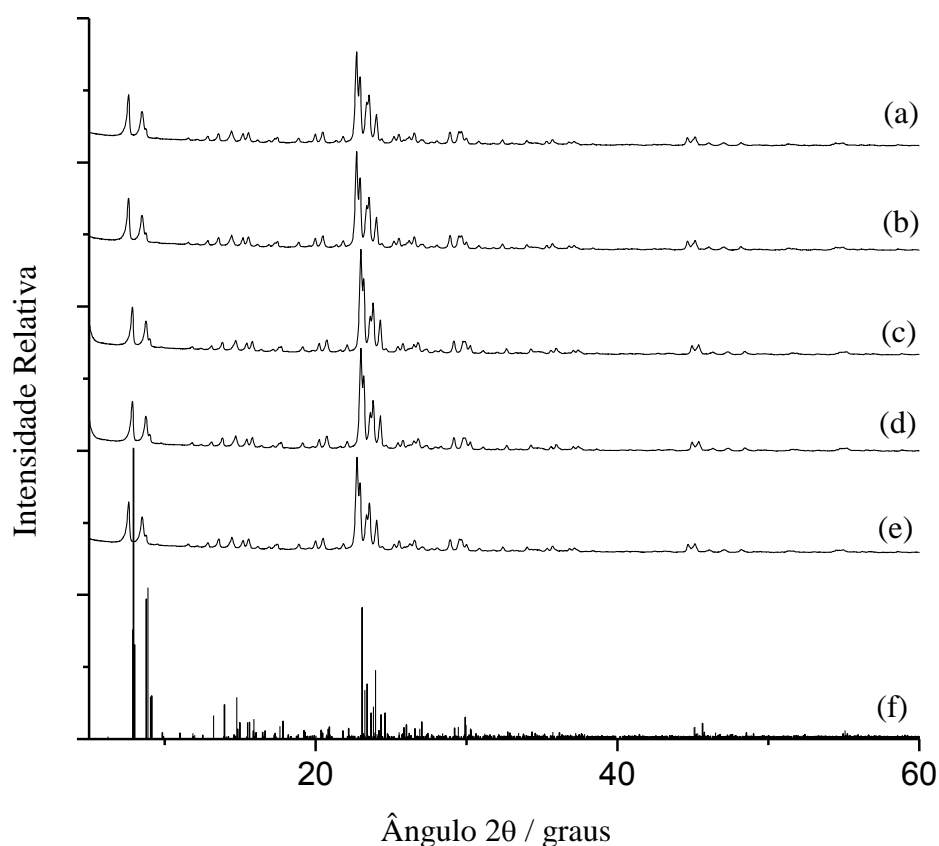


Figura 8. Padrões de difração de raios-X dos catalisadores e dos seus precursores com SAR 24, além do MFI de referência $[H_{0.32}][Si_{95.68}Al_{0.32}O_{192}]$ (DataBase of Zeolite Structures IZA.), onde (a) refere-se ao Na/ZSM5, (b) $(NH_4)/ZSM5$, (c) HZSM5, (d) T-HZSM5, (e) T-Ga/HZSM5 e (f) referência. (SAR 35, no anexo 3).

Tabela 3. Cristalinidade de Longo Alcance (CLA) estimada pelos dados de DRX para os materiais derivados de Na/HZSM5 de SAR 24.

Amostra	$NH_4/ZSM5$	HZSM5	T- HZSM5	T-Ga/HZSM5
CLA	100%	98,5%	96,1%	92,8%

5.1.2. Caracterização por FTIR.

A partir dos espectros de absorção na região do infravermelho, obteve-se informação sobre a cristalinidade de curto alcance, isto é, o ordenamento (local) da rede a pequenas distâncias. As bandas centradas em cerca de 450 cm^{-1} e 550 cm^{-1} são atribuídas, respectivamente, às vibrações tetraédricas internas (representativa da unidade de construção primária de zeólitas em geral) e à vibração dos anéis duplos de cinco membros, característicos da estrutura cristalina de zeólitas do tipo MFI (JACOBS *et al.*, 1981). A razão $\text{abs}(550\text{ cm}^{-1}) / \text{abs}(450\text{ cm}^{-1})$ entre as absorvâncias destas bandas é uma propriedade intensiva aproximadamente proporcional ao número de anéis pentasil por unidade tetraédrica e assim, ela é um indicativo da cristalinidade de curto alcance. Tomando-se o material mais cristalino como referência, pode-se estimar quanto da estrutura local pode ter sido perdida nos diferentes

tratamentos (Tabela 4). A Figura 9 apresenta a comparação entre os espectros de SAR 24. Os demais são semelhantes e deixamos como um anexo (anexo 3).

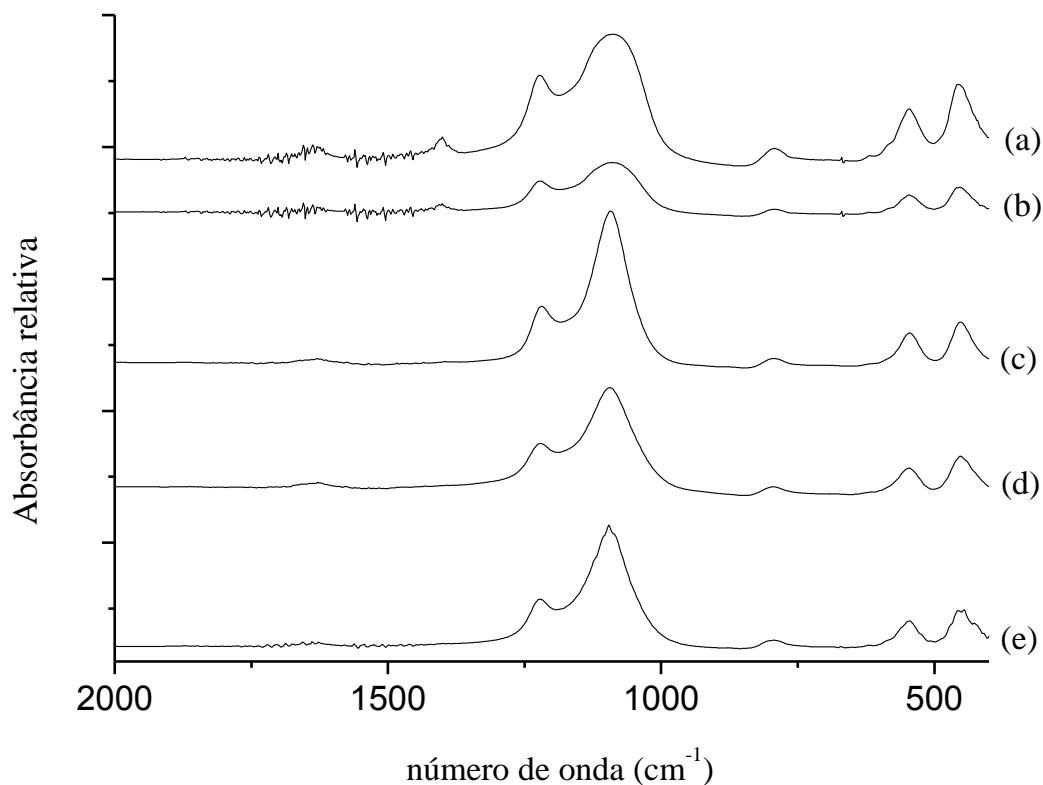


Figura 9. Espectros de infravermelho dos catalisadores e dos seus precursores com SAR 24 onde (a) refere-se ao Na/ZSM5, (b) $\text{NH}_4/\text{ZSM5}$, (c) HZSM5, (d) T-HZSM5, (e) T-Ga/HZSM5.

Tabela 4. Cristalinidade de Curto Alcance (CCA) estimada pelos dados de FTIR para os materiais derivados de Na/HZSM5 de SAR 24.

Amostra	$(\text{NH}_4)\text{ZSM5}$	HZSM5	T-HZSM5	T-Ga/HZSM5
CCA	100%	97,1%	96,2%	93,5%

Pela semelhança entre os valores da tabela 3 (obtidos por DRX) e da tabela 4 (por FTIR), acredita-se que a diminuição da cristalinidade, tanto a longo alcance quanto a curto alcance, tem a mesma origem: a desaluminização que acompanha os processos de tratamento. Nota-se também que a diminuição não é acentuada, o que corrobora a observação feita antes sobre a preservação da estrutura cristalina.

5.1.3. Caracterização por Fisissorção de N₂.

As isotermas são essencialmente do tipo I (Figura 10), com um aumento acentuado de quantidade adsorvida a valores de p/p_0 próximos de 1, indicativo de condensação capilar no espaço interpartícula. Há um estreito laço de histerese indicativo de discreta mesoporosidade.

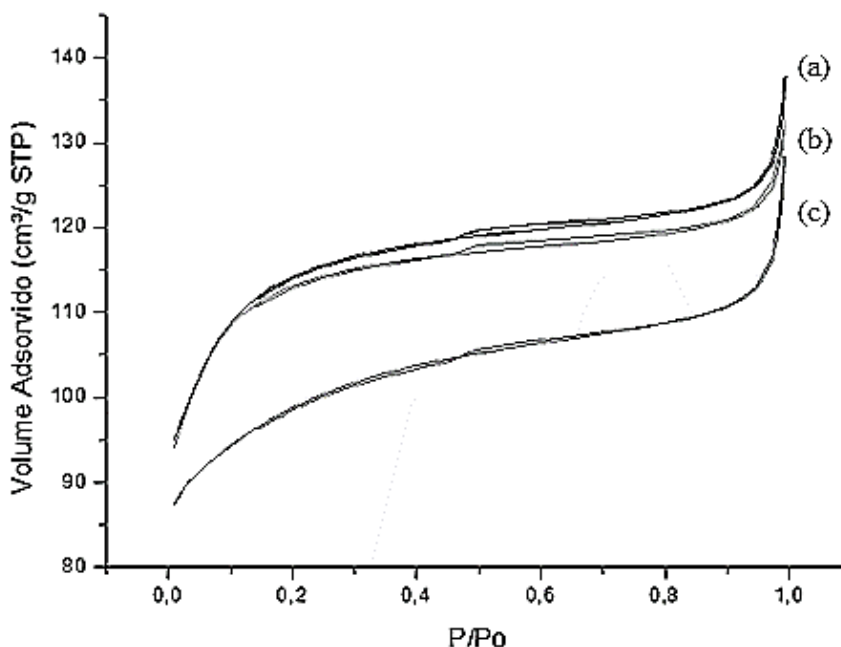


Figura 10. Isotermas de fisissorção de N₂ dos catalisadores e precursor com SAR 24, onde (a) refere-se a T-HZSM5, (b) Na/HZSM5 e (c) T-Ga/HZSM5.

Observa-se uma queda no volume de microporos (Tabela 5) com a incorporação de Ga em HZSM5 de SAR 24, que se deve provavelmente ao bloqueio da entrada de poros por aglomerados extra-rede de Ga e Al. Nota-se que volumes de meso- e macroporos são pequenos e são pouco afetados pela impregnação com gálio, o que novamente confirma os dados de DRX que sugeriam a preservação da estrutura cristalina ao longo dos processos de preparo e pré-tratamento dos catalisadores.

Tabela 5. Volumes específicos de poros / cm³ g⁻¹

Amostra	Volume de Microporos	Volume de Meso e Macroporos
Na/HZSM5	0,17	0,02
HZSM5	0,18	0,02
T-HZSM5	0,18	0,02
T-Ga/HZSM5	0,15	0,03

Observa-se na Figura 11 que a distribuição de poros é essencialmente restrita a valores de raio inferiores a 2 nm, corroborando os resultados que mostraram a baixa mesoporosidade das amostras de catalisadores e seus precursores.

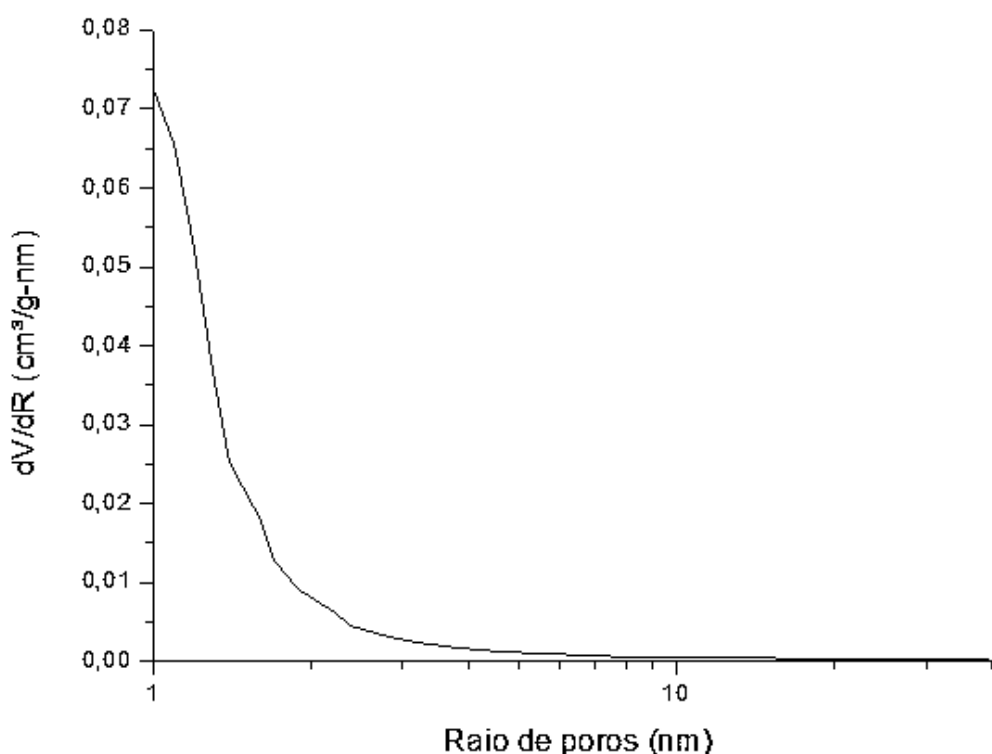


Figura 11. Distribuição de tamanho de poros do catalisador T-Ga/HZSM5 com SAR 24 (representativo dos demais, mostrados no anexo 3).

5.2. Resultados de Troca Isotópica H/D.

5.2.1. Ativação do propano sobre zeólitas HZSM5 na presença de gás deutério.

As reações de troca H/D possuem cinética intrínseca de primeira ordem quanto à conversão do reagente, pois este tipo de reação é essencialmente um processo de adsorção-dessorção. É esse fato um dos motivos pelos quais este tipo de reação é uma importante sonda para investigar a ativação do propano pelos sítios ativos e os intermediários formados, resultantes da ativação e dos diferentes eventos de superfície que podem ocorrer para cada molécula de reagente ativada até a sua dessorção, como produto primário. Além disso, as condições de reação empregadas aqui (baixa pressão parcial de propano em relação ao de D₂) diferem daquelas que poderiam, por exemplo, favorecer as reações de transferência de hidreto bimoleculares, possíveis *a priori*, e que poderiam mascarar a ordem, quanto a conversão do reagente, da reação de troca H/D que realmente deseja-se observar. A troca H/D é explorada aqui como uma sonda para o processo de ativação do reagente pelo catalisador, por meio da troca de átomos de H oriundos do alceno por átomos de D oriundos do D₂ (na superfície do catalisador).

Sendo assim a reação de troca H/D de primeira ordem em relação ao alceno, a constante de velocidade para a reação pode ser determinada através de um gráfico linear de ln[D0] vs. tempo, onde [D0] é a concentração do propano não deuterado remanescente. Na Figura 12, pode-se notar que o teor de propano peridrogenado cai exponencialmente como esperado para

uma reação com cinética de primeira ordem em relação ao alceno. Esta característica é confirmada pelas curvas de primeira ordem em relação ao propano, mostradas na Figura 13.

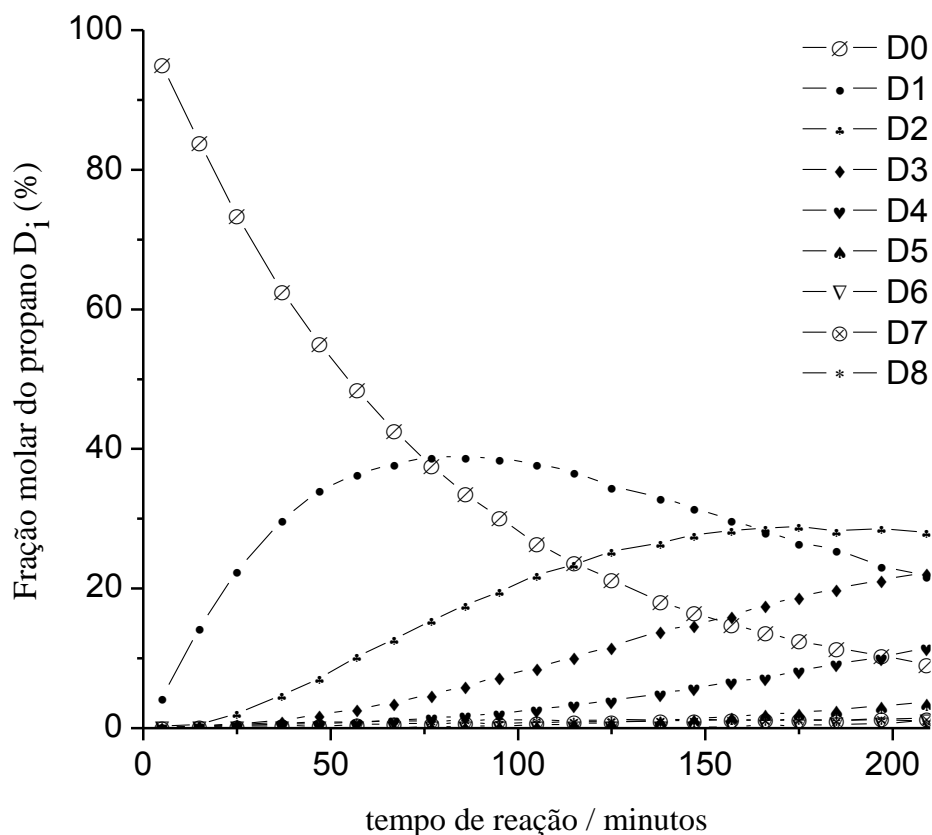
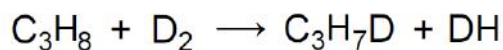


Figura 12. Curvas cinéticas experimentais de reação de troca H/D de propano e D_2 sobre HZSM5 de SAR 24 a 703K e 88 kPa de D_2 , onde a ordenada do gráfico é a fração molar do propano contendo “i” átomos de deutério, em relação ao conteúdo total de hidrocarboneto da mistura reacional.

Em trabalho anterior do grupo, (FARO JR e RODRIGUES, 2013), observaram-se que a conversão de propano sobre HZSM5 em reação de troca H/D é essencialmente uma reação de troca simples, isto é, forma-se como produto primário C_3H_7D . Em outras palavras, a principal reação primária que ocorre é:



No presente trabalho, novamente observamos esta tendência como mostra a Figura 12, onde fica explícita a predominância da troca simples, por acompanhar a formação sequencial dos diferentes produtos: inicialmente C_3H_7D (D1) é formado a partir de propano peridrogenado (D0) enquanto que em 25 minutos de reação já é possível observar o consumo de D1 concomitante à formação de $C_3H_6D_2$ (D2), e assim por diante. Nota-se que a concentração de D1 passa por um máximo em 75 minutos, enquanto D2 alcança o seu máximo 100 minutos depois, aproximadamente.

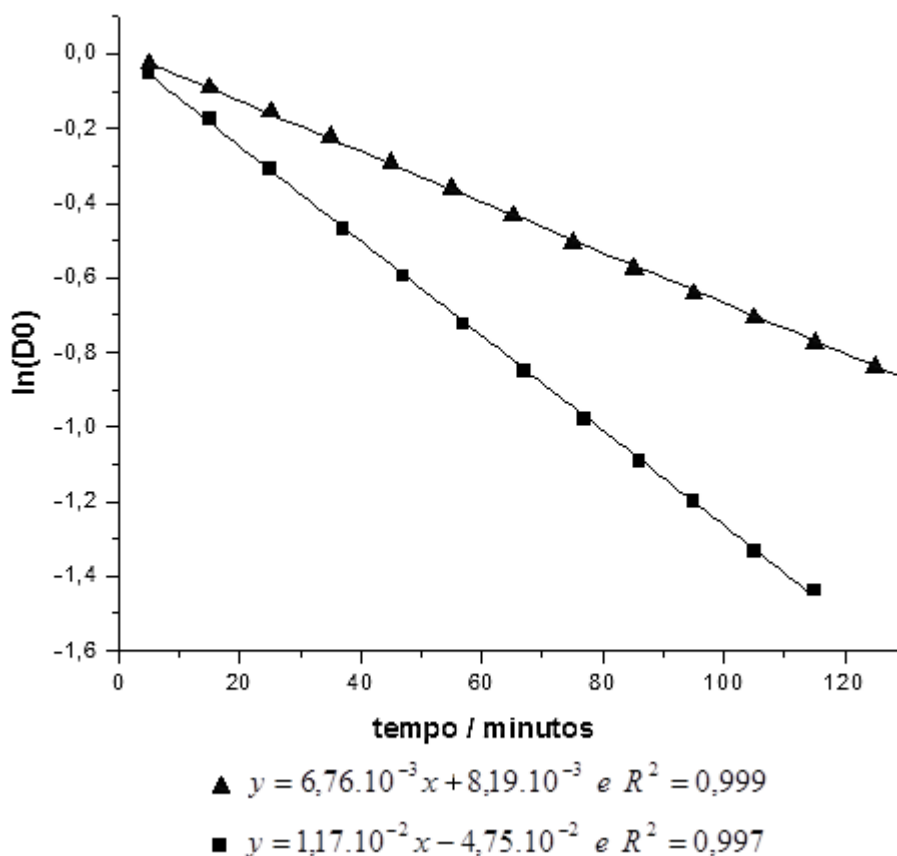


Figura 13. Curvas experimentais de 1ª ordem do consumo de propano em reações de troca H/D a 703 K e 88 KPa em HZSM5 com valores de SAR diferentes, 24 e 35, respectivamente T-HZ24 (■) e T-HZ35 (▲).

Entretanto, uma informação importante que pode ser obtida através de reações de troca H/D, relacionada com o seu mecanismo, é a chamada multiplicidade (M), definida como o número de átomos de H trocados por D por moléculas de propano por evento de superfície. A multiplicidade de troca é determinada a partir da relação $M = k_\phi/k$, onde ϕ é o número médio de deutérios incorporados por molécula de propano em função do tempo de reação, k_ϕ é constante de primeira ordem em ϕ , e k é a constante de primeira ordem do consumo de propano. Estes parâmetros são dados pelas equações (1), (2) e (3):

$$(1) \quad \phi(t) = \sum_{i=1}^n i d_i(t) \quad (2) \quad \phi_{eq} = n \left[\frac{2p(D_2)}{np(HC) + 2p(D_2)} \right]_{t=0} \quad (3) \quad \ln \frac{\phi_{eq} - \phi}{\phi_{eq}} = -\frac{k_\phi}{\phi_{eq}} t$$

onde “n” é o número máximo de átomos de D que a molécula reagente pode possuir ($n = 8$, para o propano), “ d_i ” é fração molar de moléculas do reagente com “i” átomos de D em função do tempo, ϕ_{eq} é o valor de ϕ no equilíbrio da reação de troca H/D, e, por fim, $p(D_2)$ e $p(HC)$ são as pressões do gás D_2 e do hidrocarboneto, respectivamente.

A Figura 14 apresenta as multiplicidades de troca em diferentes condições de reação e as curvas de primeira ordem em relação a ϕ , obtidas a partir do ajuste pela equação 3 dos valores de ϕ e ϕ_{eq} , decorrentes da aplicação dos dados experimentais às equações 1 e 2, respectivamente. A curva (d) da figura tem coeficiente linear distinto das demais curvas devido tão somente à pressão parcial de D_2 inicial ser distinta (vide equação 2), o que, por si só, não tem qualquer significado mecanístico.

Notável é o fato de que as multiplicidades de troca obtidas para todas as reações sobre HZSM5 neste trabalho não foram unitárias, demonstrando que a troca H/D sobre estes catalisadores não ocorre puramente por um mecanismo passo-a-passo. Entretanto, as curvas lineares apresentadas indicam que a multiplicidade de troca foi constante ao longo da reação, de onde se pode concluir que o mecanismo básico foi o mesmo durante toda a reação e que não ocorre nenhum efeito de regioselectividade observável nestas condições de reação.

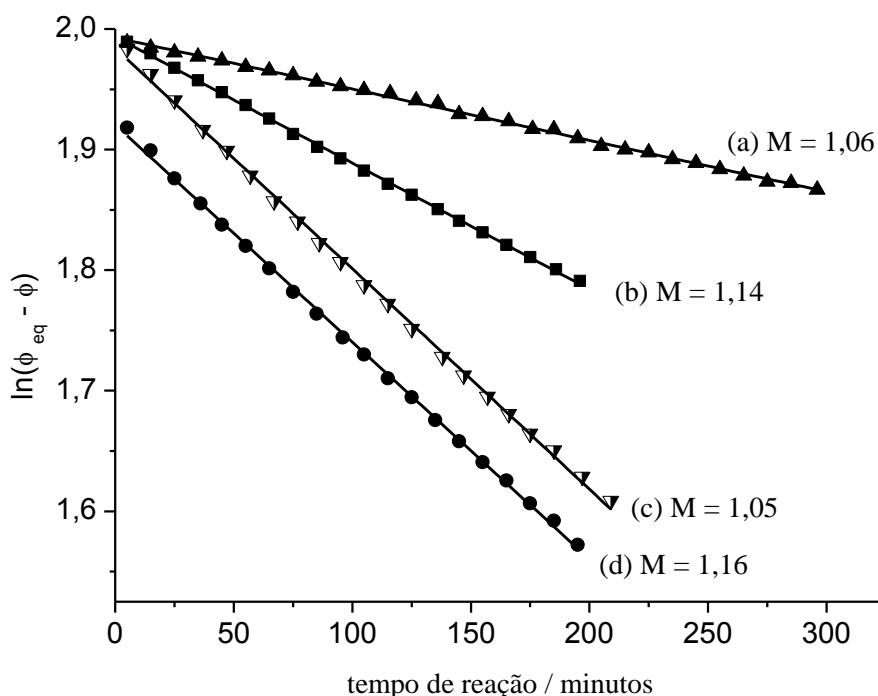


Figura 14. Curvas experimentais de primeira ordem em ϕ em função do tempo de reação. (a) corresponde a curva obtida em reação do propano e D_2 na presença de T-HZ35 a 673 K e pressão de D_2 igual a 88kPa; (b) sobre T-HZ35, a 703 K e 88 kPa de D_2 ; (c) T-HZ24, a 703 K e 88 kPa de D_2 ; (d) T-HZ35, a 703 K e 48 kPa de D_2 .

Fazendo jus às multiplicidades de troca superiores à unidade, não somente o propano monodeuterado foi observado como produto inicial, mas outros produtos *primários* minoritários também foram encontrados: propano e propeno polideuterados. Juntos, são responsáveis por 6% da atividade global sobre T-HZ35 e 7% sobre T-HZ24. A Figura 15 mostra, como exemplo, em detalhe as curvas cinéticas de formação de propano D7 e D8 (isto é, C_3HD_7 e C_3D_8), caracterizadas como produtos primários apesar da maior dispersão dos resultados (no Anexo 3, apresenta-se as demais curvas cinéticas). Identificou-se também para ambos os catalisadores a presença de propeno D5 e D6 (isto é, C_3HD_5 e C_3D_6) como produtos primários, enquanto o propano deuterado primário contém 1, 7 ou 8 átomos de D por molécula.

A Figura 16 compara as seletividades aos diferentes produtos. Facilmente, é possível separar os diferentes produtos iniciais sobre HZSM5 em 3 processos distintos: um de troca simples do propano, outro de troca múltipla e um terceiro de desidrogenação do propano. Nestes casos, então, não foram necessárias simulações das distribuições iniciais dos produtos.

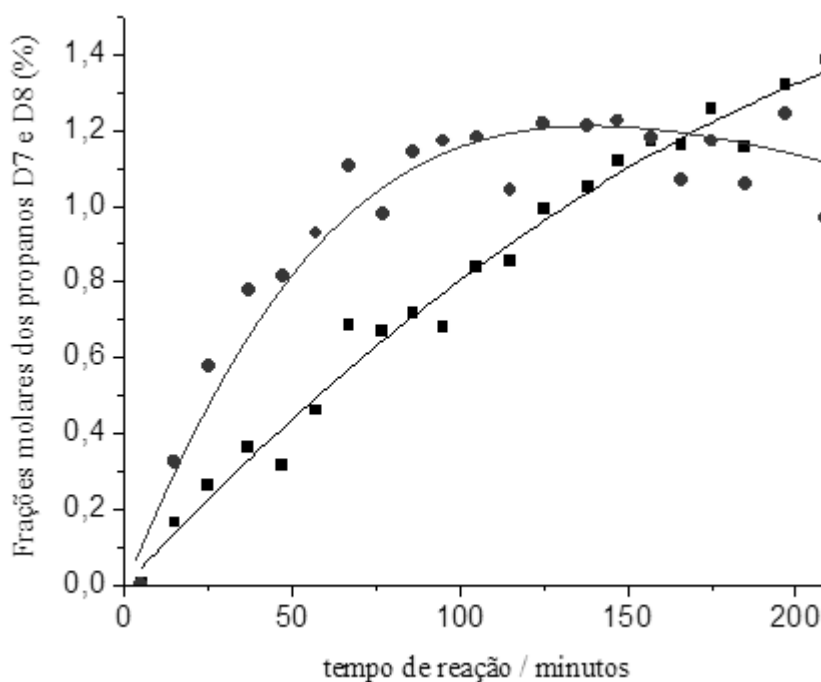


Figura 15. Curvas cinéticas experimentais de formação de (a) propano D7 e D8 – (●) D8; (■) D7 – obtidas pelo acompanhamento das reações de propano e D_2 sobre zeólitas HZSM5 de SAR 24 a 703K e 88 kPa de D_2 .

As distribuições de produtos deuterados obtidas na presença de zeólitas de SAR 24 e 35 foram muito semelhantes (Figura 16). Percebe-se com isso que o valor de SAR não foi um parâmetro importante na determinação da seletividade aos diferentes produtos nas mesmas condições reacionais. Nota-se que de forma independente do valor de SAR, a conversão de propano ao D1 é entre 93 e 94%, enquanto que a formação inicial de produtos polideuterados tem o quase o mesmo perfil para os dois catalisadores. É interessante notar também que, para cada catalisador, o perfil de formação de ambos os produtos de troca múltipla, propeno D5 e D6 e propano D7 e D8 (que apresentam 0 ou 1 H por molécula), são semelhantes, em especial para o catalisador T-HZ24. Neste caso, de fato, as diferenças entre as seletividades $S(D_n) - S(D_{n-1})$ (onde n é igual a 8 para o propano e 6 para o propeno) são iguais para ambos os hidrocarbonetos (1,5-1,6%), salvo as incertezas experimentais. Pode-se especular, a partir destas semelhanças, que os diferentes produtos polideuterados devem ser resultado de um ou mais intermediários superficiais em comum.

O efeito importante observado com a variação do SAR foi unicamente a diminuição da constante de primeira ordem para troca isotópica, “k”, com o aumento do valor de SAR, isto é, enquanto a zeólita de SAR 24 apresentou $k = 1,16 \cdot 10^{-1} (\text{min g})^{-1}$ para o consumo de propano, a zeólita com SAR 35 mostrou o valor de $k = 6,76 \cdot 10^{-2} (\text{min g})^{-1}$, como pode ser observado na Figura 13, que apresenta as curvas de primeira ordem do consumo de propano reagente em

produtos deuterados. A semelhança das distribuições de produtos sobre zeólitas com composições químicas diferentes é sugestiva de uma seletividade intrínseca do sítio ativo, enquanto que a diferença nos valores de k deve ser resultado *principalmente* das diferentes concentrações de sítios ácidos de Brønsted nas zeólitas com diferentes valores de SAR.

A fim de se checar esta hipótese, foram calculadas as atividades por unidade de sítio ativo (TOF, do inglês “*Turnover Frequency*”), com base nos resultados disponíveis de dessorção a temperatura programada (TPD) de amônia (RODRIGUES, EON e FARO JR, 2010). A Tabela 6 mostra os valores obtidos para a constante “ k ” da velocidade de primeira ordem, comparados à concentração dos sítios ácidos e ao TOF dos dois catalisadores HZSM5.

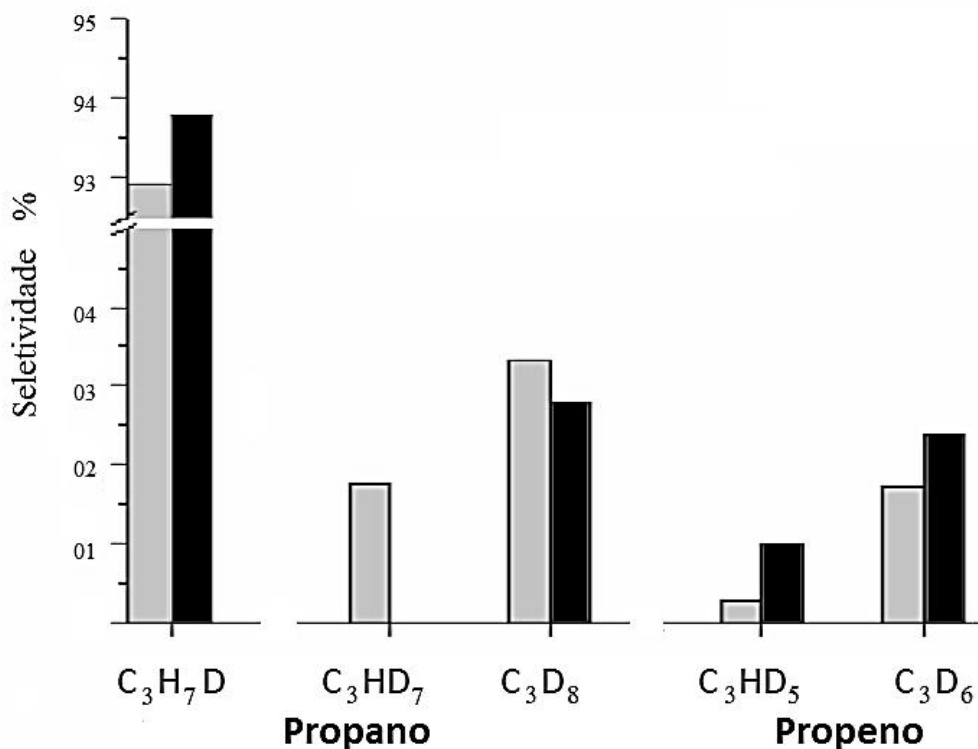


Figura 16. Distribuição experimental de produtos iniciais deuterados em reações de propano e D_2 sobre zeólitas HZSM5 de SAR 24 (T-HZ24, cinza) e 35 (T-HZ35, preto) a 703K e 88 kPa de D_2 .

Tabela 6. Dados cinéticos obtidos em experimentos de Troca H/D com T-HZSM5.

Catalisador	$k / (\text{min}^{-1} \text{g}^{-1})^a$	NH_3 dessorv./ ($\mu\text{mol g}^{-1})^b$	TOF ($\text{min}^{-1})^c$
T-HZ24	$1,16 \cdot 10^{-1}$	940	0,091
T-HZ35	$6,76 \cdot 10^{-2}$	720	0,069

(a) constante de primeira ordem da reação (por unidade de massa do catalisador) em função do SAR; (b) resultados de TPD de amônia (FARO JR, RODRIGUES e EON, 2010), (c) atividade por unidade de sítio ativo.

Deve ser notado que resultados semelhantes nos valores de TOF são obtidos se substituirmos as concentrações de sítios ácidos, baseadas no TPD de amônia, por concentrações de alumínio na rede determinadas por fluorescência de raios X e por resultados de RMN MAS

de ^{29}Si e ^{27}Al . Os valores de TOF obtidos e apresentados na tabela 6 indicam que o aumento na constante de velocidade da conversão do propano com a diminuição do SAR é, pelo menos em grande parte, um efeito do aumento da concentração dos sítios ativos. Os demais efeitos associados podem estar ligados à proximidade entre os sítios.

Sabendo-se da pouca influência do valor de SAR na seletividade das zeólitas na ausência de Ga, os demais experimentos comparando diferentes temperaturas e pressões parciais de D_2 foram feitos somente com zeólita de SAR 35.

5.2.2. O efeito da temperatura no mecanismo de ativação do propano em zeólitas HZSM5 (SAR 35).

A Figura 17 apresenta um ótimo ajuste linear durante todo tempo de reação a 703K, mostrando que a reação de troca é claramente de primeira ordem ($k = 6,76 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$), enquanto que a 673 K este comportamento só se manifesta realmente após 2 horas de reação, quando a constante de velocidade atinge um máximo de $2,86 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

Possivelmente, os sítios ácidos *deuterados*, responsáveis pela reação de troca H/D na zeólita pura, são formados rapidamente nos primeiros 5 minutos de reação (antes da primeira amostragem ser feita) a partir de troca com o D_2 da fase gasosa na temperatura de 703 K, enquanto que a 673 K este processo perdura por mais tempo, o que é aparente da tendência inicialmente não-linear da curva de primeira ordem. Como dito antes, a cinética da troca H/D é intrinsecamente de primeira ordem, mas esta característica só é perceptível se os sítios ácidos estiverem deuterados. Em outras palavras, isto sugere que a etapa anterior à reação de troca H/D – a ativação do gás D_2 sobre estes catalisadores – é, a 703 K, uma etapa muito mais rápida que as demais envolvendo o reagente propano, enquanto que a 673 K, as velocidades destas etapas devem possuir ordens de grandeza comparáveis. Sendo assim, a concentração superficial de sítios ácidos deuterados cresce mais lentamente a 673 K, o que parcialmente mascara a reação de troca; até que, por fim, atinge o seu estado estacionário.

A partir das distribuições de produtos e dos dados apresentados aqui, puderam ser obtidas estimativas das energias de ativação aparentes de reação, resumidas na tabela 7. Tais valores são aproximados, já que foram obtidos com somente duas temperaturas diferentes, mas servem como indicação dos valores corretos. O valor obtido para a energia de ativação aparente para a reação de troca H/D foi 26-27 kcal mol^{-1} tanto para formação do produto majoritário (propano monodeuterado), quanto para a pequena fração de propano polideuterado, o que está de acordo com os valores obtidos em outros estudos de troca H/D de propano, como os resultados de STEPANOV e FREUDE (1998). Isto sugere que existe uma etapa cineticamente relevante em comum para ambos os produtos. Como mostrado anteriormente, uma fração muito pequena do propano é convertida a propeno polideuterado (C_3HD_5 e C_3D_6) e, neste processo, observa-se maior energia de ativação (42 kcal mol^{-1}), como esperado para um processo que envolve uma etapa de desidrogenação (NARBESHUBER *et al*, 1995; GOUNDER e IGLESIA, 2011).

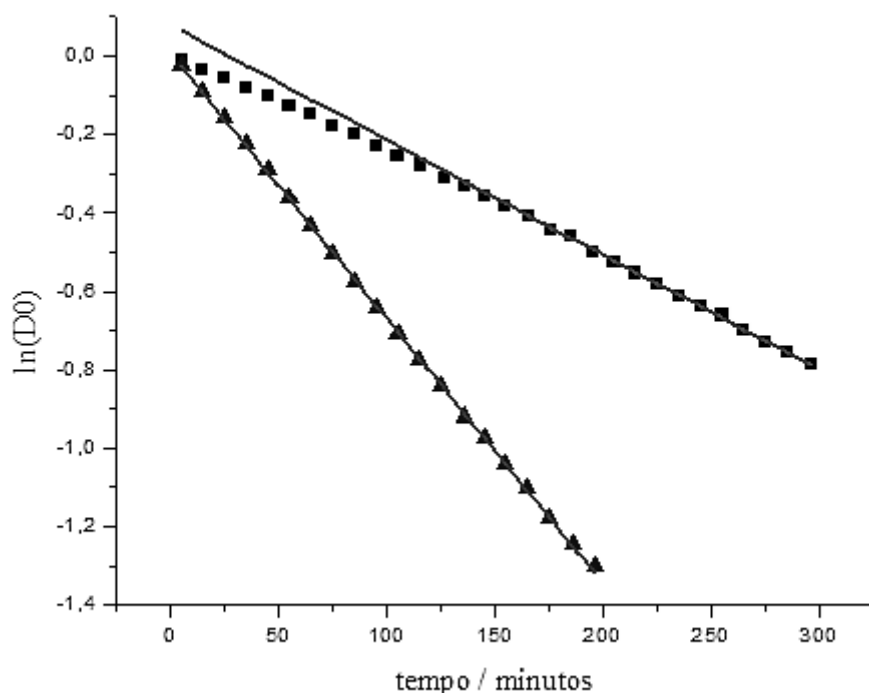


Figura 17. Comparação entre as curvas experimentais de $\ln[D_0]$ vs. tempo de reação obtidas com reações de troca H/D de propano sobre HZSM5 SAR 35 em temperaturas diferentes, 673K (■) e 703K (▲), e 88 kPa de D_2 .

Tabela 7. Estimativa das energias de ativação aparente e ordens de reação aparente.

Processo	E_a^a	n^b
Troca simples (formação de C_3H_7D)	27	-0,8
Formação de C_3HD_5 e C_3D_6	42	-0,4
Formação de C_3HD_7 e C_3D_8	26	-1,3

^aEnergia de ativação aparente/kcal mol⁻¹; ^bOrdem de reação (n) em relação ao D_2 .

5.2.3. Ordens aparentes de reação em relação a D_2 na reação com propano em zeólitas HZSM5 (SAR 35).

Foram feitas reações com diferentes pressões parciais de D_2 (48 e 88 kPa), a fim de estimar a sua ordem aparente de reação (n) na troca H/D do propano. A figura 18 apresenta a velocidade inicial de formação dos diferentes produtos primários. Os dados obtidos foram resumidos também na tabela 7 por simplicidade.

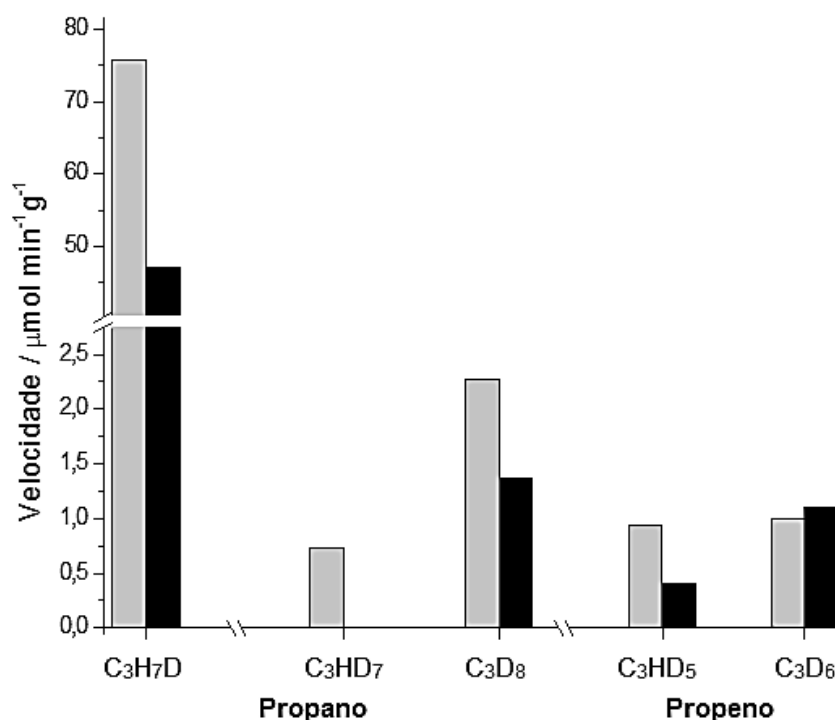


Figura 18. Velocidades de formação de produtos deuterados experimentais em reações de propano e D_2 sobre zeólita HZSM5 SAR 35 a 703K, variando-se a pressão parcial de D_2 no sistema (48 kPa (cinza) ou 88 kPa (preto)).

A ordem de reação encontrada para o processo de troca simples foi negativa ($n = -0,8$), que é o mesmo valor obtido em trabalho anterior do grupo para o processo de troca simples que ocorre sobre o catalisador Ga/HZSM5 (processo “a”, proposto por FARO e RODRIGUES, 2013).

É importante ressaltar neste ponto o caráter aproximado dos valores determinados neste trabalho, isto é, ordens de reação e energias de ativação aparentes, já que estes foram estimados com base em dois pontos experimentais. Entretanto, nota-se como efeito comum a partir das ordens aparentes de reação determinadas, que o aumento da pressão parcial de D_2 no meio causa um efeito negativo ($n = -0,8 \pm 0,4$) em todos os processos observados, seja troca simples, troca múltipla ou formação de propeno polideuterado.

Em trabalho anterior de nosso grupo utilizando catalisadores de gálio suportados em zeólita HZSM5, na reação de troca H/D do propano, este efeito negativo da pressão parcial de D_2 já havia sido observado (FARO JR e RODRIGUES, 2013), porém, naquela instância, este efeito havia sido atribuído à competição entre propano e deutério pelos sítios de gálio do catalisador. Entretanto, como observado no presente trabalho, esta ordem aparente de reação é negativa mesmo na ausência de gálio, o que leva a conclusão de que outro mecanismo deve ser responsável por essa ordem negativa em relação ao gás deutério.

Outra importante observação é que os produtos polideuterados observados como produtos primários são do tipo $\text{C}_3\text{HD}_{(n-1)}$ e C_3D_n onde “n” é o número de átomos de H + D de uma molécula (em propeno, $n = 6$ e em propano polideuterado $n = 8$). Pode-se notar também pela Figura 18 que o aumento da pressão parcial de D_2 – apesar do seu efeito negativo na velocidade de reação global (comentado anteriormente) – gera em cada processo de troca múltipla um

aumento no teor médio de deutério dos produtos primários, isto é, uma diminuição das razões D5/D6 e D7/D8, como resume a tabela 8.

Tabela 8. Proporções D5/D6 do propeno e D7/D8 do propano em função da pressão parcial de D₂ ao início da reação a 703 K.

	Pressão parcial de D ₂	
	48 kPa	88 kPa
C ₃ HD ₅ / C ₃ D ₆	93,5%	37,3%
C ₃ HD ₇ / C ₃ D ₈	31,9%	0,0%

5.2.4. Mecanismo proposto por ocorrer sobre HZSM5 na troca H/D com formação de propeno.

A Figura 19 mostra um esquema reacional que procura explicar os resultados aqui obtidos no caso da reação de troca H/D com formação de propeno em catalisadores do tipo HZSM5. A Figura 20 é um esquema de reação que ilustra os principais intermediários propostos. Nela, os intermediários são identificados pelo número (em algarismos romanos) da etapa do mecanismo, explicitado na Figura 19, na qual ele é formado, para facilitar a visualização da correlação entre as figuras.

Neste mecanismo, as etapas (i) e (iii) representam a adsorção de propano e h₂ (ao longo deste trabalho, “h” representa a possibilidade de ocorrência de H ou D em uma dada molécula) nas cavidades da zeólita, sendo as espécies adsorvidas estabilizadas pelo efeito de confinamento estudado por Dérouane (1998), processo este que já havia sido proposto anteriormente por Gounder e Iglesia (2011). É importante observar que, nesta etapa inicial de adsorção dos reagentes nos canais da MFI, já é proposta a competição entre os reagentes, que resultará na ordem aparente de reação negativa em relação ao D₂.

A etapa (ii) do esquema mostra a interação do hidrogênio adsorvido com o sítio ácido de Brønsted da zeólita, formando uma espécie do tipo Zh₃ que seria o estado de transição para a reação de troca H/D deste sítio.

A etapa (iv) mostra a reação do propano com o sítio ácido de Brønsted da zeólita, gerando um estado de transição do tipo íon carbônio (chamado aqui de “a-[(C₃h₉)Z][‡]” ilustrado na Figura 20 e indicado por *iv*), onde a simples reversão deste processo leva ao processo de troca simples, extensivamente observado nas reações.

Por outro lado, conforme já discutido por Gounder e Iglesia (2011), este íon carbônio pode ser convertido via uma série de rotações envolvendo pequena barreira de ativação, em um segundo estado de transição, “b-[(C₃h₉)Z][‡]” (etapa (v) do mecanismo e também ilustrado na Figura 20), cuja decomposição geraria um intermediário estável do tipo alcóxido, (C₃h₇)Z, e hidrogênio adsorvido, como mostrado na etapa (vi).

Sob a ótica do mecanismo proposto, as distribuições de produtos fortemente polideuterados mostram-se como consequência da difícil dessorção das espécies do tipo alcóxido, (C₃h₇)Z, que entretanto devem ser mais facilmente interconvertidas em uma espécie do tipo alil-adsorvida, (C₃h₅)Z formada na etapa (vii) com perda de hidrogênio (também

representada na Figura 20). Logo, este mecanismo responde por um processo que dá origem à propagação da troca H/D, onde ocorre o aumento do teor de deutério nos intermediários com aumento da pressão de D₂ na fase gasosa. Por fim, este intermediário alcóxido, (C₃h₇)Z, pode ser convertido de duas maneiras: 1) reagindo com h₂ pela reversão da etapa (vi), que é o processo que conduz à observação do propano polideuterado como produto inicial; ou 2) eliminando uma olefina, neste caso o propeno, que se mantém adsorvida nos canais da zeólita e posteriormente dessorve (polideuterada) para a fase gasosa (etapas viii e ix).

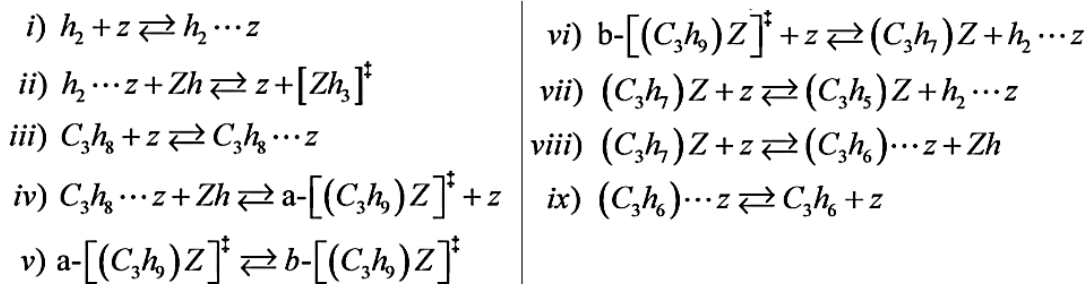


Figura 19. Sequência de etapas do mecanismo proposto para a troca H/D em HZSM5 com formação de propeno. Na figura, h significa a presença de H ou D, Z representa o sítio ácido de Brønsted e "X-z" representa uma espécie X adsorvida nas cavidades.

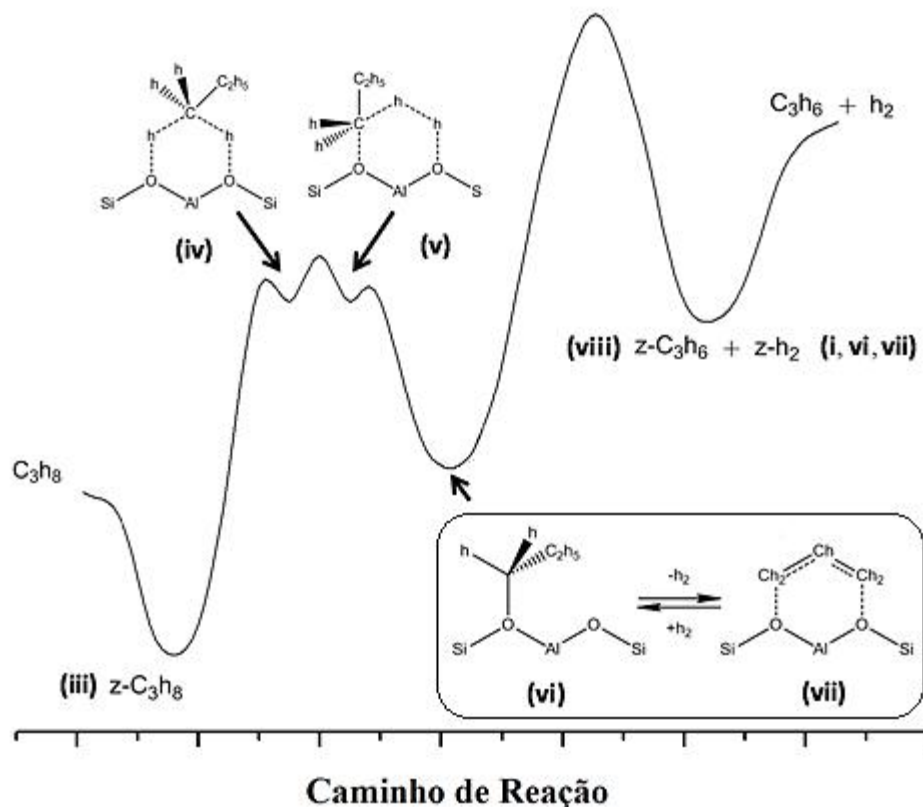


Figura 20. Ilustração complementar do esquema reacional da Troca H/D em HZSM5 com formação de propeno, onde os números em algarismos romanos identificam as etapas que os intermediários (ilustrados aqui) são formados no mecanismo proposto mostrado na Figura 19.

5.2.5. Ativação do propano por espécies de Ga suportadas em HZSM5 na presença de gás deutério.

Foram realizados testes de troca H/D nas condições descritas anteriormente (Ga/HZSM5 com SAR 24 e 35 foram usados como catalisadores em reações entre propano e D₂ a 703 K e pressão parcial de deutério de 88 kPa). A Figura 21 apresenta em detalhe as curvas cinéticas obtidas sobre um catalisador Ga/HZSM5. Já a Figura 22 a complementa, mostrando as curvas de primeira ordem de troca H/D em relação ao propano e de primeira ordem em relação a ϕ .

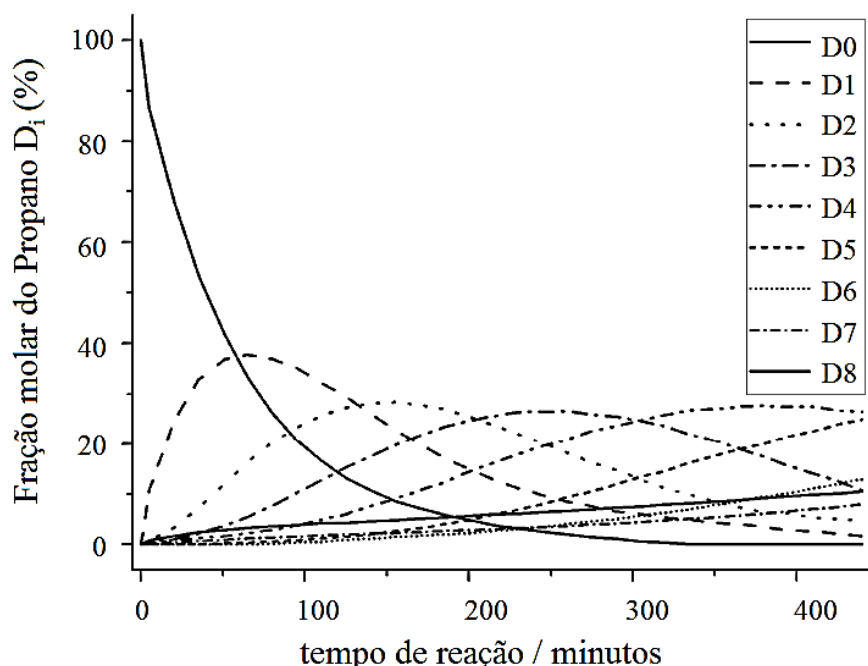


Figura 21. Curvas cinéticas experimentais dos produtos deuterados da reação de troca H/D entre propano e D₂ sobre Ga/HZSM5 de SAR 35 (T-Ga/HZ35) a 703 K e 88 kPa de D₂.

Os catalisadores HZSM5 e Ga/HZSM5 apresentaram algumas diferenças nas distribuições de produtos deuterados iniciais. Reações na presença de HZSM5 têm basicamente como produto primário C₃H₇D, juntamente com pequena produção de propeno e propano com altos teores de deutério, enquanto Ga/HZSM5 levou à formação de produtos primários com 1 a 4 átomos de D por molécula de propano (Figura 21), além de pequena fração de propano com alto teor de D.

Como exemplificado pela Figura 23 e pelos dados da tabela 9, a abordagem por simulações usada neste trabalho gerou dados teóricos que puderam descrever a distribuição inicial de produtos deuterados na presença de ambos os catalisadores como resultado de 3 processos paralelos em concordância com outros resultados do grupo (FARO JR e RODRIGUES, 2013) com uma discrepância média do valor experimental $\langle D \rangle = 0,5\%$ dada pela equação 4 abaixo, onde o índice “*exp*” faz referência a um valor experimental enquanto o índice “*sim*”, a um valor obtido em simulação.

$$(4) \quad \langle D \rangle = \left(\frac{1}{8} \sum_{i=1}^8 (D_i^{\text{exp}} - D_i^{\text{sim}})^2 \right)^{1/2}$$

Como, neste trabalho, a discrepância média entre duas simulações distintas mas com parâmetros idênticos também é 0,5%, pode-se concluir que os resultados de simulação estão em acordo com os dados experimentais. Os 3 processos obtidos são:

- “a” - Troca simples ,isto é, não ocorre propagação de troca ($d = 1$);
- “b” - Troca múltipla com alta probabilidade de dessorção ($d = 0,76$);
- “c” - Troca múltipla com baixa probabilidade de dessorção ($d = 0,02$).

Os mesmos 3 processos apresentados por FARO JR e V. O. RODRIGUES (2013) caracterizados pelos mesmos parâmetros usados aqui foram satisfatórios para explicar a distribuição inicial de produtos deutерados dos dois catalisadores Ga/HZSM5.

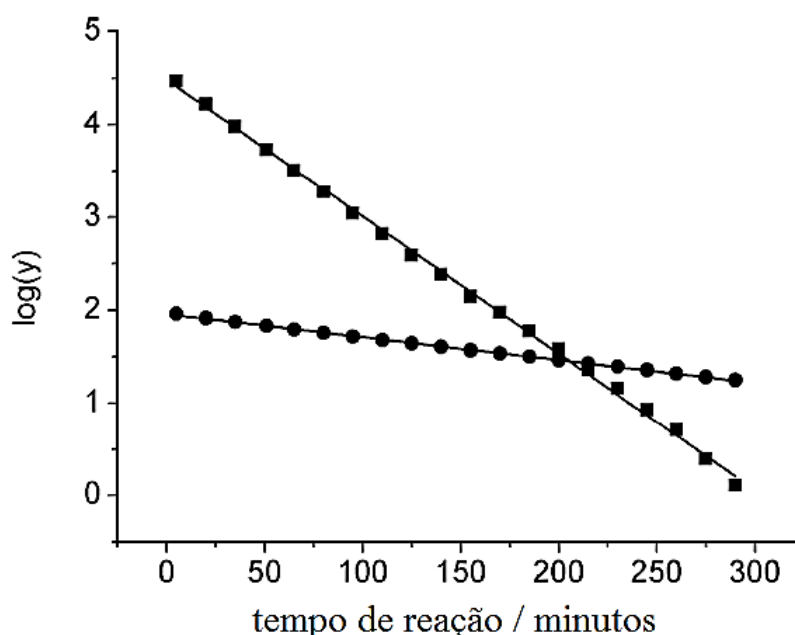


Figura 22. Curvas experimentais de primeira ordem em relação propano D_0 (■) e em relação a ϕ (●), onde “y” é, respectivamente, a fração de D_0 ou $(\phi - \phi_{eq})$ em reações sobre T-Ga/HZ35 a 703 K e 88 kPa de D_2 .

Tabela 9. Contribuição dos diferentes processos para a atividade global de troca H/D para Ga/HZSM5 com SAR 24.

Experimental		Contribuição dos diferentes processos		
		a	b	c
		19,00%	75,00%	6,00%
D1	76,70%	100,00%	76,00%	1,66%
D2	15,25%	0,00%	19,84%	2,52%
D3	2,42%	0,00%	3,57%	3,26%
D4	0,12%	0,00%	0,52%	4,08%
D5	0,00%	0,00%	0,07%	5,33%
D6	0,00%	0,00%	0,01%	7,58%
D7	1,23%	0,00%	0,00%	12,89%
D8	4,27%	0,00%	0,00%	62,67%

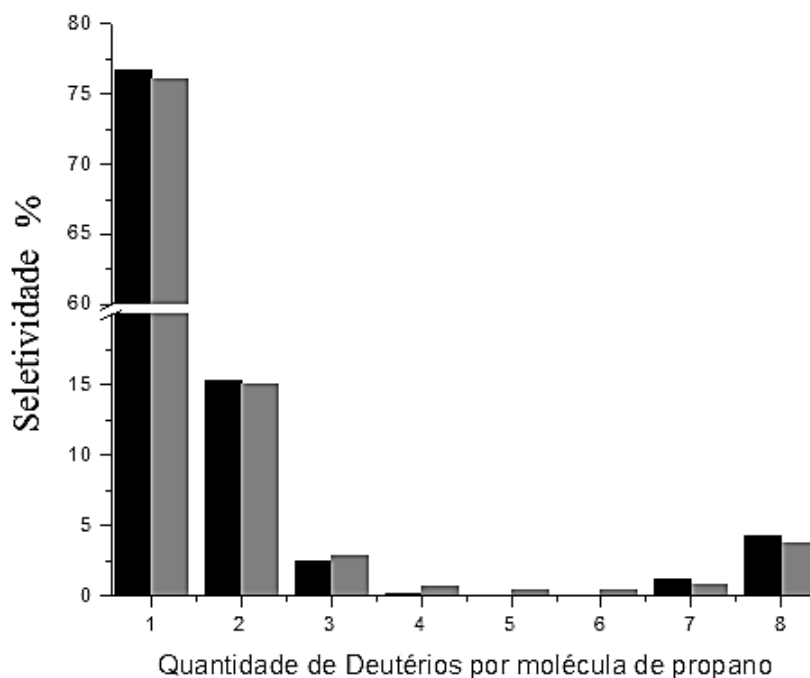


Figura 23. Comparação entre distribuição experimental de produtos iniciais da reação de troca H/D de propano e D_2 sobre Ga/HZSM5 com SAR 24 (barras pretas) e a distribuição simulada (cinzas).

O processo “b” é o que mais contribui para a troca isotópica de propano sobre Ga/HZSM5 mas não ocorre sobre HZSM5, indicando que uma espécie de gálio, provavelmente Ga^+ em posição de troca-iônica da zeólita, é o sítio ativo responsável pelo aparecimento do processo “b”. Este processo é mais provavelmente responsável pelas reações de desidrogenação dos hidrocarbonetos em catalisadores contendo Ga, como proposto na Figura 24. Entretanto, como mostrado na figura, a desidrogenação não pode ser observada nas condições de troca H/D com um grande excesso de D_2 na fase gasosa, porque seu excesso consome rapidamente o intermediário diadsorvido $Ga(C_3H_6)^+$, inibindo sua decomposição em propeno e Ga^+ .

Enquanto que a troca simples sobre os catalisadores HZSM5 apresentam valores de TOF menores que $0,1 \text{ min}^{-1}$, as amostras modificadas com Ga, T-Ga/HZ24 e T-Ga/HZ35, tem valores de TOF de $0,155$ e $0,167 \text{ min}^{-1}$, respectivamente. Este resultado mostra que o mesmo mecanismo não pode responder por todos os processos de troca simples. O processo “a” ocorre em ambos os catalisadores, resultado da atividade dos sítios ácidos, perturbados ou não por espécies extra-rede. Sobre Ga/HZSM5, o valor de TOF observado é maior e a energia de ativação é menor que os mesmos para o processo de troca simples sobre HZSM5 e é, então, proposto que os sítios de Ga^+ interagem com sítios ácidos de Brønsted, a fim de justificar estes resultados (FARO JR e RODRIGUES, 2013).

Sobre Ga/HZSM5, observa-se o processo “c”, que produz C_3HD_7 e C_3D_8 assim como o processo de troca múltipla do propano, observado sobre HZSM5. Entretanto estes dois processos são distintos porque, sobre HZSM5, a ordem de reação em relação ao D_2 é negativa enquanto que, sobre Ga/HZSM5, a ordem é **positiva**. Sugere-se que o processo “c” ocorre sobre

espécies oxídicas neutras de gálio e o mecanismo proposto é apresentado na figura 25, onde “s” representa um sítio de adsorção para o propano, em condições de reação, gerado pela adsorção de D₂ sobre espécies oxídicas de Ga (FARO JR e RODRIGUES, 2013). A primeira etapa do mecanismo proposto contempla a observação da ordem positiva de reação em relação ao D₂. Sabe-se de trabalhos anteriores (FARO JR, RODRIGUES, EON, 2011) que, mesmo sob condições reacionais, nem todo o gálio está sob a forma reduzida e acredita-se que uma espécie oxidada teria maior dificuldade para ativar a ligação C-H do hidrocarboneto, mas, mesmo assim, poderia ser responsável por uma contribuição pequena na atividade total de troca isotópica, como observado para o processo “c”. Adicionalmente, como resultado desta maior dificuldade de adsorção (levando-se em conta que o processo de troca H/D é um processo de adsorção/dessorção), seria também observada uma maior dificuldade de dessorção do intermediário formado, aumentando o seu tempo de vida médio na superfície e, assim, ocorreria a sua interação com um maior número médio de moléculas de D₂ antes que ele desorva, levando ao favorecimento da troca múltipla neste processo. Esta proposta é corroborada pela observação de uma alta energia de ativação para o processo “c” de 45 kcal mol⁻¹ (FARO JR e RODRIGUES, 2013).

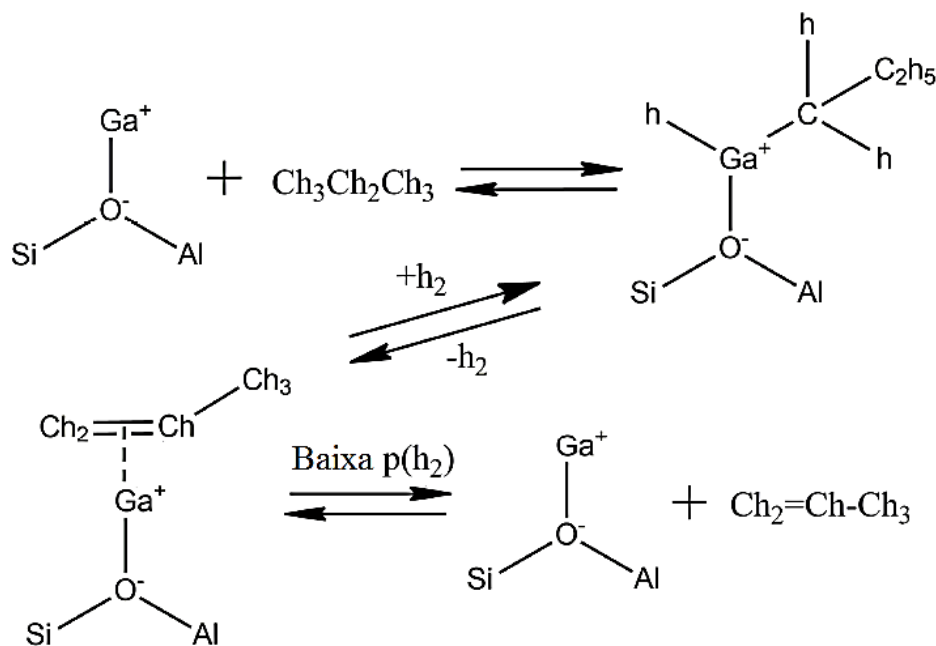


Figura 24. Processo "b", mecanismo de troca múltipla com presença de sítios de Ga⁺ ("h" minúsculo é referente a H ou D), (FARO JR e V. O. RODRIGUES, 2013).

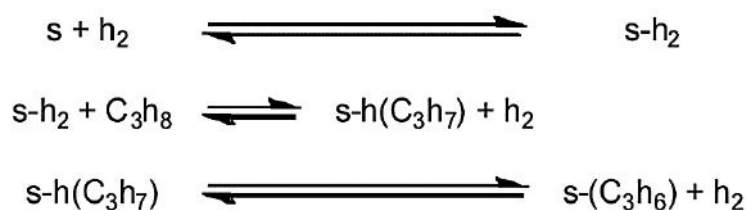


Figura 25. Mecanismo possível para processo "c" de troca múltipla (H ou D são genericamente designados por "h").

Por fim, a comparação entre as contribuições dos 3 processos em função da composição do catalisador é útil para discussão dos sítios ativos e mecanismos propostos. Os dados são resumidos abaixo, na tabela 10.

Tabela 10. Comparação entre as contribuições dos 3 processos observados sobre Ga/HZSM5 em condições de troca H/D em função da composição do catalisador.

Catalisador	Teor de Ga	SAR	Atividade de troca H/D ($\text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$)	Contribuição dos diferentes processos		
				<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Ga/HZ24	2%	24	$1,67 \cdot 10^{-1}$	19%	75%	6%
Ga/HZ35	3%	35	$1,42 \cdot 10^{-1}$	39%	53%	8%

Nesta tabela, é possível perceber um pequeno aumento na contribuição do processo “c”, justificável pelo maior teor de Ga, que repercute em um maior teor de espécies oxídicas (FARO JR, RODRIGUES, EON, 2011), o que está de acordo com as hipóteses anteriores.

Para justificar a menor contribuição do processo “b” sobre Ga/HZ35, que tem maior teor de Ga, pode-se argumentar que a dispersão do gálio em espécies monoméricas de Ga^+ deve ser maior no catalisador com 2% de Ga (Ga/HZ24), pois ela é favorecida com a diminuição do teor de gálio impregnado (FARO JR, RODRIGUES e EON, 2011). Junto a isso, sabe-se também que as espécies reduzidas de Ga^+ são geradas às custas do consumo de sítios ácidos de Brønsted, mais abundantes no precursor zeolítico de SAR menor (HZ24), favorecendo ainda mais a dispersão. Por fim, devido ao consumo dos sítios ácidos de Brønsted na dispersão das espécies de Ga^+ , a contribuição do processo “a” é menor para o catalisador Ga/HZ24, como esperado. Logo, os resultados obtidos com Ga/HZSM5 neste trabalho, com valores de SAR diferentes, corroboram as propostas para os mecanismos e os sítios ativos feitas anteriormente.

6. Conclusão

Foi estudada em detalhes a ativação do propano em zeólitas HZSM5 através de reações de troca H/D em diferentes temperaturas e pressões parciais de D_2 . Através da distribuição inicial de produtos, foi determinado que a reação predominante é a de troca simples (formação de C_3H_7D), embora desidrogenação (formando propeno polideuterado – C_3HD_5 e C_3D_6) e troca múltipla do propano (formação de C_3HD_7 e C_3D_8) tenham sido observadas como processos primários em menor grau.

A análise da distribuição inicial de produtos mostrou-se pouco dependente do SAR da zeólita, porém ela depende significativamente da pressão parcial de D_2 . A comparação dos valores de TOF das zeólitas mostrou que a variação da constante de velocidade de primeira ordem de conversão do propano com o SAR da zeólita é, em grande parte, devido simplesmente à variação da concentração dos sítios ácidos de Brønsted. Foram determinadas também as ordens aparentes das três reações em relação ao D_2 , que foram todas negativas. Ordens aparentes de reação para a troca simples obtida sobre HZSM5 com ou sem gálio foram bastante semelhantes, porém com energias de ativação aparentes diferentes, o que ressalta o caráter bifuncional do primeiro. Demonstrou-se que a troca H/D do sítio ácido atinge rapidamente o equilíbrio a 703K, mas não a 673K, ou seja, ela não é a etapa cineticamente limitante em altas temperaturas, mas o mesmo não pode ser assumido em temperaturas inferiores. Por fim, os resultados foram racionalizados em termos de um esquema reacional proposto envolvendo as três vias principais de formação de produtos sobre HZSM5 pura.

Sobre os catalisadores Ga/HZSM5, os mesmos 3 processos apresentados por FARO e RODRIGUES (2013), cada um deles caracterizado pelos mesmos parâmetros usados aqui, foram satisfatórios para explicar a distribuição inicial de produtos deuterados de todos os catalisadores. Foi possível propor mecanismos de reação associados aos processos tendo em vista as espécies ativas de Ga e sítios ácidos de Brønsted.

7. Perspectivas

- Serão realizados experimentos seguindo os mesmos procedimentos deste trabalho, porém substituindo-se o propano por outros hidrocarbonetos presentes nas reações de aromatização do processo *Cyclar*, a fim de se obter um retrato fiel dos processos que ocorrem com os diferentes reagentes e produtos deste processo.
- Serão realizadas reações de troca H/D com propano e outros hidrocarbonetos analisando-se os produtos de troca com uso da técnica de RMN de ^2H , para se obter informações sobre a regiosseletividade da troca H/D.
- Será efetuada a troca dos prótons das zeólitas estudadas neste trabalho por deutério empregando D_2 ou D_2O com as zeólitas puras ou modificadas com gálio, acompanhando-se o processo por espectroscopia no infravermelho (FTIR) *in situ*. As zeólitas deuteradas serão então expostas a vapores de diversos hidrocarbonetos para medir-se a troca do deutério da zeólita por hidrogênio dos hidrocarbonetos.

8. Referências

- ARONSON, M. T., GORTE, R. J., FARNETH, W. E., WHITE, D. *Journal of the American Chemical Society*, 1989, 111, 840-846.
- BARRETT, E. P.; JOYNER, L. G.; HALENDA, P. P. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, v. 73 (1), p. 373.
- BISCARDI, J. A., IGLESIA, E. J. *Catalysis Today*, v. 31, p. 207, 1996.
- BISCARDI, J. A., IGLESIA, E. *Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102, 9284-9289.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. *Journal of the American Chemical Society* 1938, v. 60, p. 309.
- CAMBLOR, M. A.; PEREZ-PARIENTE, J.; FORNES, V. *Zeolites*, v. 12, p. 1280, 1992.
- CHAGAS, L. H. Estudos estruturais de hidrotalcitas e derivados por difração de raios X de policristais. 2010, 121 f. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora, 2010.
- CHAO, K. J.; LIU, P.-H. *Catalysis Surveys from Asia*, v. 9 (1), p. 11, 2005.
- CHAO, K. J., WEI, A. C., WU, H., LEE, C. J. F. *Microporous Mesoporous Mater.* 2000, 35-36, 413.
- COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Fundamentos de Cromatografia*, Editora Unicamp, 1ª Ed. 2006.
- CORMA, A. In: *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity*. DEROUANE, E. G.; LEMOS, F.; NACCACHE, C.; RIBEIRO, F. R. (Eds.); NATO ASI Series C, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1992; v. 352, p. 373.
- DATABASE OF ZEOLITE STRUCTURES, Disponível em <http://www.iza-structure.org/>. Acesso em 06 de jul. 2015.
- DAVIS, M. E. *Catalysis Today*, v. 19, p. 1 - 5, 1994.
- DEROUANE, E. G., ABDUL HAMID, S.B., CLAERBOUT, A.P., SEIVERT, M., IVANOVA, I.I. *Science and Technology in Catalysis*, 1994, 92, 123-130.
- DEROUANE, E. G.; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 1998, 134, 2945.
- DEROUANE, E. G.; LEMOS, F.; NACCACHE, C.; RIBEIRO, F. R. (Eds.); NATO ASI Series C, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 1992; v. 352, p. 373.
- FARO JR., A. C.; EON, J.-G.; NOGUEIRA, L.; RODRIGUES, V. O.; SILVA, R. F. *Catalysis Today*, v. 133-135, p. 913, 2008.
- FARO JR, A. C., RODRIGUES, V. O. in *Anais do XVII Congresso Brasileiro de Catálise*, Gramado, 2013.

- FARO JR, A. C., RODRIGUES, V. O., EON, J.-G., *Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115, 4749.
- FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. *Catálise Heterogénea*. 2ª Ed. Lisboa, Fundação Calouste Gulbenkian. 2007.
- FRASH, M. V., VAN SANTEN, R. A. *Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104-111, 2468.
- FRYCKE, R., KOSSLICK, H., LISCHKE, G., RICHTER, M. *Chemical Reviews*. 2000, 100, 2303.
- GATES, B. C; *Catalytic Chemistry*, Wiley, New York, 1991.
- GIANETTO, G.; MONTES, A.; RODRIGUEZ, G. *Zeolitas: Características, propiedades y aplicaciones industriales* 2ª ed., Ed. Innovación Tecnológica, Caracas, 2000.
- GUINET, M.; RIBEIRO, F. R.; *Zeólitos: Um nanomundo a serviço da catálise*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2004.
- GOUNDER, R., IGLESIA, E. *Journal of Catalysis*, 2011, 277, 36-45.
- GROEN, J. C.; PEREZ-RAMIREZ, J. *Applied Catalysis A: General*, 2004, v. 268 (1-2), 121.
- HAAG, W.O., DESSAU, R.M. in *Anais do 8th International Congress on Catalysis*, Berlim, 1984, Vol. 2, 305-316.
- HALL, W. K; LOMBARDO, E.; ENGELHARDT, J. *Journal of Catalysis* 1989, 115, 611-615.
- HARKINS, W. D., JURA, G. *Journal of the American Chemical Society*, 66, 1362 (1944).
- HAW, J. F., RICHARDSON, B.R., OSHIRO, I. S., LAZO, N. D. J.A. Speed, *Journal of the American Chemical Society*, 1989, 111, 2052-2058.
- HENSEN, E. J., SANCHÉZ, M. M. G., RANE, N., MAGUSIN, P. C. M. M., LIU, P. H. CHAO, K. J., VAN SANTEN, R. A. *Catal. Lett.* 2005, 201, 79.
- HIMEI, H.; YAMADAYA, M.; KUBO, M.; VETRIVEL, R.; BROCLAWIK, E.; MIYAMOTO, A. *Journal of Physical Chemistry*, 1995, v. 99, p. 12461.
- IGLESIA, E., BAUMGARTNER, J.E. *Catalysis Letters* 1993, 21, 55-70.
- IVANOVA, I. I., REBROV, A. I., DEROUANE, E. G. *Topics in Catalysis*, 1998, 6, 49-59.
- IVANOVA, I. I., REBROV, A. I., POMAKHINA, E. B., DEROUANE, E. G. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, 141, 107-116.
- JACOBS, P. A., BEYER, H. J., VALION, J. *Zeolites*, 1, 3, 161, 1981.
- JOLY, J. F.; AJOT, H.; MERLEN, E.; RAATZ, F.; ALARIO, F. *Applied Catalysis A: General*, v. 79, p. 249, 1991.
- KANAZIREV, V.; PRICE, G. L.; DOOLEY, K. M. In: *Zeolite Chemistry and Catalysis, Proceedings of an International Symposium*. JACOBS, P. A.; JAEGER, N. I.; KUBELKOVÁ, L.; WICHTERLOVÁ, B. (Eds.); *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier: Netherlands, 1991, v. 69, p. 277.

KUBELKOVA, L.; NOVAKOVA, J.; DOLEJSEK, Z.; JIRU, P. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1980, 45, 5, 3101.

KAZANSKY, V. B. *Acc. Chem. Res.* 1991, 24, 379-383.

KAZANSKY, V. B.; SENCHENYA, I. N. *Journal of Catalysis* 1989, 119, 108-120.

KONDO, J. N., WAKABAYASHI, K. F. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101, 5477-5479.

KONDO, J. N., WAKABAYASHI, K. F., DOMEN, K. *Catalysis Letters*, 1998, 53, 215-220.

KONDO, J. N., WAKABAYASHI, K. F., DOMEN, K. *Catalysis Letters*, 1998, 102, 2259-2262.

KONDO, J.N., DOMEN, K. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2003, 199, 27-38.

KWAK, B. S.; SACHTLER, W. M. H. *Journal of Catalysis* 1993, v. 141(2), 729-732.

LEVINBUK, M. I.; PAVLOV, M. L.; KUSTOV, L. M.; FRAISSARD, J. P.; VASINA, T. V.; KAZAKOV, A. V.; AZIMOVA, Y. I.; SMORODINSKAYA, Y. Y. *Applied Catalysis A: General*, v. 172 (1), p. 177, 1998.

LIENGME, B. V.; HALL, W. K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1966, 62, 3229.

LÖEWENSTEIN, W. *American Mineralogist*, v. 39, p. 92, 1954.

LUKYANOV, D. B., GNEP, N. S., GUISET, M. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1995, 34, 516.

LUKYANOV, D. B.; VAZHNOVA, T. *Applied Catalysis A: General*, v. 316, p. 61, 2007.

LUZGIN, M. V., STEPANOV, A.G., ARZUMANOV, S. S., ROGOV, V. A., PARMON, V. N., WANG, W., HUNGER, M., FREUDE, D. *Chem. European Journal*, 2005, 12, 457-465.

MCVICKER, G. B., KRAMER, G. M., ZIEMIAK, J. J. *Journal of Catalysis* 1985, 92, 355-363.

MEITZNER, G. D., IGLESIA, E., BAUMGARTNER, J. E., HUANG, E. S. *J. Catal.* 1993, 140, 209.

MÉRIAUDEAU, P.; ABDUL-HAMID, S. B.; NACCACHE, C. *Journal of Catalysis*, v. 139, p. 679, 1993.

MÉRIAUDEAU, P.; NACCACHE, C. *Applied Catalysis*, v. 73, p. L13, 1991.

MOWRY, J. R., ANDERSON, R. F., JOHNSON, J. A., *Oil and Gas Journal* 1985, 83, 128.

NARBESHUBER, F. T., BRAIT, A., SESHAN, K., LERCHER, J.A. *Journal of Catalysis*, 1997, 172, 127-136.

NARBESHUBER, F. T., STOCKENHUBER, M., BRAIT, A., SESHAN, K., LERCHER, J.A. *Journal of Catalysis*, 1996, 160, 183-189.

NARBESHUBER, T. F., VINEK, H., LERCHER, J. A. *Journal of Catalysis*, 1995, 157, 388-395.

NOWAK, I.; QUARTARARO, J.; DEROUANE, E. G.; VÉDRINE, J. C. *Applied Catalysis A: General*, v. 251, p. 107, 2003.

- OLSON, D. H.; KOKOTAILO, G. T.; LAWTON, S. L.; MEIER, W. M. *J. Phys. Chem.*, 1981, 85 (15), 2238–2243
- ÖRHALMI, O.; FEJES, P. In *Mechanism of Hydrocarbon Reactions*; Marta, F., Kalló, D., Eds.; Akadémiai Kiadó: Budapeste, 1975; p 475.
- PEREIRA, M. S., NASCIMENTO, M. A. C. *Chem. Phys. Lett.* 2005, 406, 446.
- PEREIRA, M. S.; NASCIMENTO, M. A. C. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 110 (7), p. 3231, 2006.
- PIDKO, E. A.; HENSEN, E. J. M.; VAN SANTEN, R. A. *Journal of Physical Chemistry C*. v. 111 (35), p. 13068, 2007.
- PIDKO, E. A., HENSEN, E. J., ZHIDOMIROV, M. G. M., VAN SANTEN, R. A., *J. Catal.* 2008, 255, 139.
- PRICE, G. L.; KANAZIREV, V.; DOOLEY, K. M.; HART, V. I. *Journal of Catalysis*, v. 173, p. 17, 1998.
- PUJADO, P. E.; RABO, J. A.; ANTOS, G. J.; GEMBICKI, S. A. *Catalysis Today*, v. 13, p. 113 - 141, 1992.
- RANE, N., OVERWEG, R. A., KAZANSKY, V. B., VAN SANTEN, R. A., HENSEN, E. J. *M. J. Catal.* 2006, 239, 478.
- RANE, N.; KERSBULCK, M.; VAN SANTEN, R. A.; HENSEN, E. J. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 110, p. 279, 2008.
- RODRIGUES, V. O. Estudo das reações de aromatização do propano em catalisadores de gálio suportados em zeólitas HZSM5, 2010. 245 f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.
- RODRIGUES, V. O., EON, J.-G., FARO JR, A. C. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 4557.
- RODRIGUES, V. O., FARO JR., A. C. *Appl. Catal. A: General* 2012, 435-436, 68.
- ROLAND, E.; KLEINSCHMIT, P.; [in] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5a. ed., vol. A28 (B. Elvers e S.Hawkins, eds.) VCH, Weinheim, 1996, 476.
- ROZANSKA, X.; GARCÍA-SÁNCHEZ, M.; HENSEN, E. J. M.; VAN SANTEN, R. A. *Comptes Rendus Chimie*, v. 8 (3-4), p. 509, 2005.
- SEADER, J. D.; E. J. HENLEY; *Separation Process Principles* 2^a Ed., Wiley, New York, 1998.
- SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. *Química Inorgânica*, 4^a Ed. Bookman, Porto Alegre, 2008.
- STEPANOV, A.G., FREUDE, H.D. *Catalysis Letters*, 1998, 54, 1-4.
- THOMAS, J. M.; LIU, X. S. *Journal of Physical Chemistry*, v. 90 (20), p. 4843, 1986.
- TRUITT, M.J.; TOPOREK, S.S.; ROVIRA-HERNANDEZ, R., HATCHER, K.; WHITE, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 11, 144-145.
- TRUITT, M. J., TOPOREK, S. S., ROVIRA-TRUITT, R., WHITE, J. L. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 1847-1852.

WU, E. L.; LAWTON, S. L.; OLSON, D. H.; ROHRMAN JR, A. C.; KOKOTAILO, G. T.;
The Journal of Physical Chemistry, Vol. 83, No. 27, 7979, 2777-2781.

YANG, S., KONDO, J.N., DOMEN, K. *Catalysis Today*, 2001, 105, 7878-7881.

YANG, S., KONDO, J.N., DOMEN, K. *Catalysis Today*, 2002, 73, 113-125.

YU, S. Y., BISCARDI, J.A., IGLESIA, E. *J. Chem. B*, 2002, 106, 9642-9648.

9. Anexos.

9.1. Anexo 1

Os espectros de massas são obtidos em função do tempo de eluição da mistura gasosa, o que constitui o método de detecção cromatográfica em si, mas também informa indiretamente a composição isotópica da substância atribuída ao pico cromatográfico. Como exemplo, o espectro de massas do propano com fórmula geral $C_3H_{(8-m)}D_m$ (“ E ”) é uma combinação linear dos espectros de massas do propano com cada valor “ m ” de número de deutérios (“ E_m ”) entre 0 e 8, como na expressão abaixo, na qual existe uma constante multiplicativa “ c_m ” para cada valor de “ m ”:

$$E = \sum_{m=0}^8 c_m \cdot E_m \mid \{c_m\} \in \mathfrak{R}^+$$

Logo, para determinar a distribuição de produtos de troca isotópica de uma amostragem, a sua coleção de espectros de massas obtida para o pico cromatográfico do propano foi tratada usando-se um software (próprio do grupo) projetado para calcular a fração de cada um dos produtos da reação de troca H/D na mistura gasosa amostrada, tais que somados, pico m/z por pico m/z , restituam o espectro de massas experimental da mistura isotópica. Para o caso do propano, resumidamente pode-se dizer que o software simula os espectros de massas esperados para cada valor inteiro de “ m ” entre 0 e 8 – a partir do espectro de massas experimental do reagente, o qual tem sua composição isotópica conhecida baseada na abundância natural dos isótopos – e normalizados entre si e, depois, resolve numericamente uma equação matricial com solução equivalente à equação linear apresentada antes, obtendo-se assim os valores normalizados de “ c_m ”, com o uso dos espectros simulados e o espectro da mistura experimental neste cálculo. Na equação linear acima, por mais que a notação usada sugira o contrário, E é o termo independente, o conjunto dos “ E_m ” é o conjunto dos coeficientes, pois eles são obtidos a partir do espectro experimental do alcano reagente, e os “ c_m ” são, na verdade, as incógnitas.

9.2. Anexo 2

Com o propósito de racionalizar os dados cinéticos de troca H/D mais complexos obtidos na presença de Ga/HZSM5, adotou-se um método de comparação dos valores experimentais e valores simulados obtidos por método computacional. Sendo assim, realizaram-se simulações do tipo Monte Carlo para o processo de formação de propano deuterado (D1, D2, D3, ..., D8) a partir do propano peridrogenado, através dos possíveis intermediários mono (I.M.) e diadsorvidos (I.D.) via quimissorção dissociativa (Figura 26), admitindo-se valores de probabilidade para os diferentes eventos que podem ocorrer durante o processo.

Na simulação, uma molécula de propano (livre ou quimissorvida) é representada por uma sequência de 3 números, um para cada carbono rotulado da molécula, onde cada número é a quantidade de átomos de D virtuais que foram absorvidos em alguma etapa da simulação desta molécula. Ou seja, uma molécula de propano simulada é inicialmente representada pela sequência {0,0,0}. Como ponto de partida, são definidos valores de probabilidade para os diferentes eventos que serão possíveis de ocorrer na simulação, tais como a conversão de propano {0,0,0} para I.M C1, que representa uma espécie adsorvida ligada pelo carbono

primário. Neste processo o propano perdeu um H, mas mantém a sua sequência de números de D por carbono intacta {0,0,0}. Para diferenciá-lo do propano livre que dá início à simulação ele recebe um rótulo extra que, neste exemplo, é o número 1. Assim cada intermediário formado ao longo da simulação tem um rótulo que é função do rótulo do seu precursor e se o precursor é I.M ou I.D.

Resumidamente, a simulação começa com a adsorção do propano por um dos 3 possíveis carbonos, perdendo H e recebendo um rótulo numérico 1, 2 ou 3. Depois, este I.M. pode desorver saindo com uma sequência de 3 números {1,0,0}, por exemplo, indicando que ele ganhou um D, ou formar um I.D, perdendo mais um H e recebendo um novo rótulo de 1 a 9 (Figura 26). Depois o intermediário torna-se novamente um I.M pela absorção de D pelo carbono que foi dissociado da sítio ativo fictício, alterando novamente sua sequência de 3 números indicativa da absorção de D.

O algoritmo usado para realizar esta simulação é explicado a seguir por etapas. Para cada simulação foram usados 100000 moléculas como amostragem para se obter as estimativas teóricas das distribuições iniciais de produtos em função dos parâmetros de entrada. Para esta amostragem, a discrepância média entre duas simulações diferentes mas com mesmo parâmetros de entrada foi igual a 0,5%. Este valor foi usado como um critério para a comparação entre os resultados de simulação e os resultados experimentais a fim de avaliar se uma dada simulação pode ser considerada concordante com os resultados experimentais.

Etapa 1.

Adsorção.

Como primeira etapa, temos a adsorção dissociativa do propano. Os possíveis eventos relacionados a esta etapa são listados abaixo, assim como as variáveis que os identificam na linguagem usada na simulação:

1. Dissociação C-H de carbono primário C 1 e formação do I.M. C1. (Probabilidade p_{1ads});
2. Dissociação C-H de carbono secundário C 2 e formação do I.M. C2. (Probabilidade p_{2ads});
3. Dissociação C-H de carbono primário C 3 e formação do I.M. C3. (Probabilidade p_{3ads}).

Observa-se, entretanto, que as variáveis listadas acima não são todas independentes, pois por simetria, $p_{1ads} = p_{3ads}$. Além disso, por definição a probabilidade do conjunto universo (isto é, a probabilidade de qualquer evento ocorrer) assume o valor unitário. Estas relações sintetizam-se pela expressão $p_{2ads} = 1 - (2 * p_{1ads})$.

Pode-se definir a probabilidade acumulada desta sequência de probabilidades como na tabela 11 abaixo:

Tabela 11. Rótulos e relações entre as probabilidades individuais e acumuladas.

Probabilidade	Probabilidade Acumulada
p_{1ads}	p_{1ads}
p_{2ads}	$p_{1ads} + p_{2ads}$
p_{3ads}	1

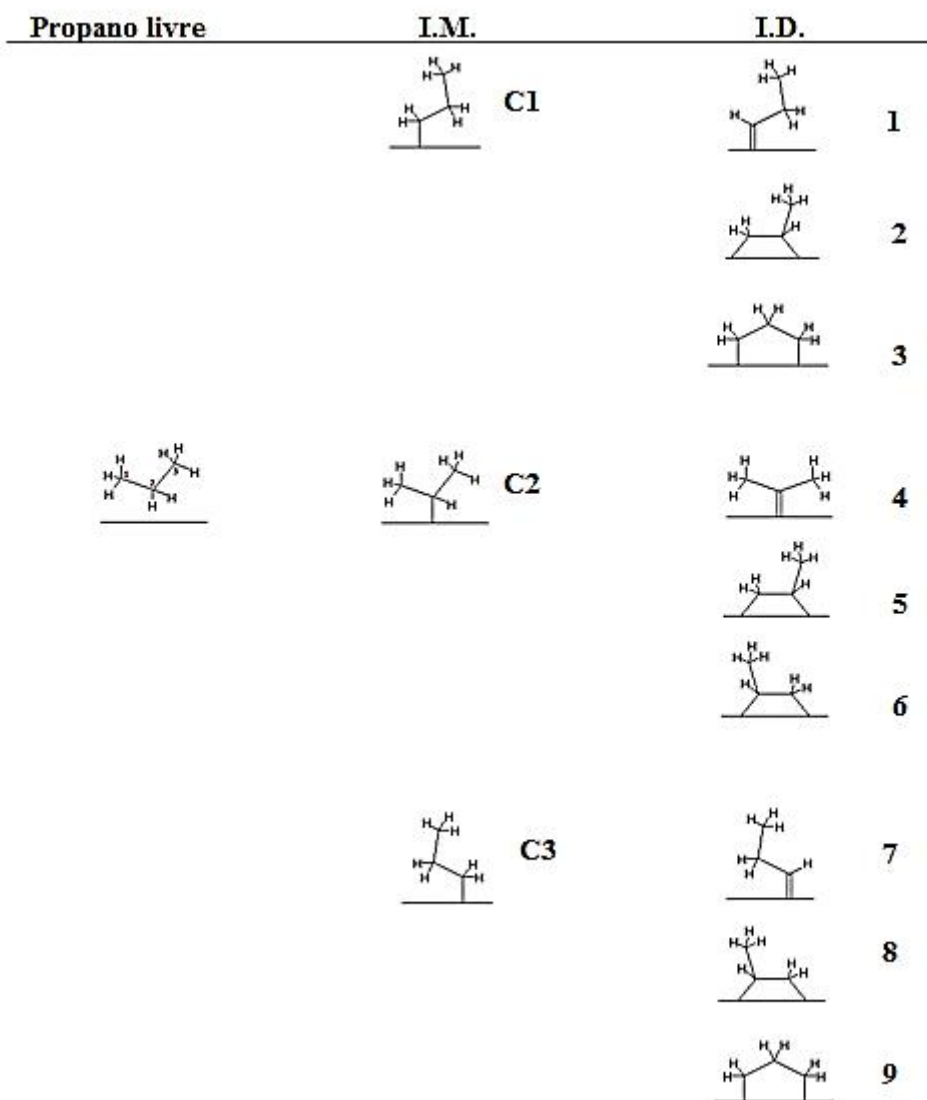
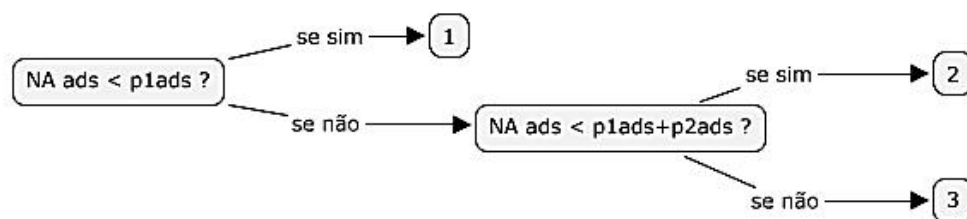


Figura 26. Apresentação dos diferentes intermediários considerados na construção da planilha de simulação e os rótulos usados para identificá-los na planilha. Onde I.M. e I.D. abreviam respectivamente “Intermediário Monoadsorvido” e “Intermediário Diadsorvido”.

Na Planilha, dividiu-se o passo-a-passo da simulação desta etapa de adsorção, criando funções em colunas distintas como descrito a seguir:

Coluna B: Gera-se número aleatório (NA ads) contido em intervalo [0,1) distribuído uniformemente. Ela tem a função de variável aleatória que permite a simulação ser realizada.

Coluna C: O intervalo total é dividido em subintervalos sequenciais limitados pelas probabilidades acumuladas. Um evento é dito ocorrer se NA ads estiver contido no intervalo numérico que o representa. Segue sequência de perguntas estabelecidas com uso da função lógica SE() para cada pergunta:



Fenômenos na interface.

A partir de um intermediário monoadsorvido com 7 H são possíveis 2 eventos gerais:

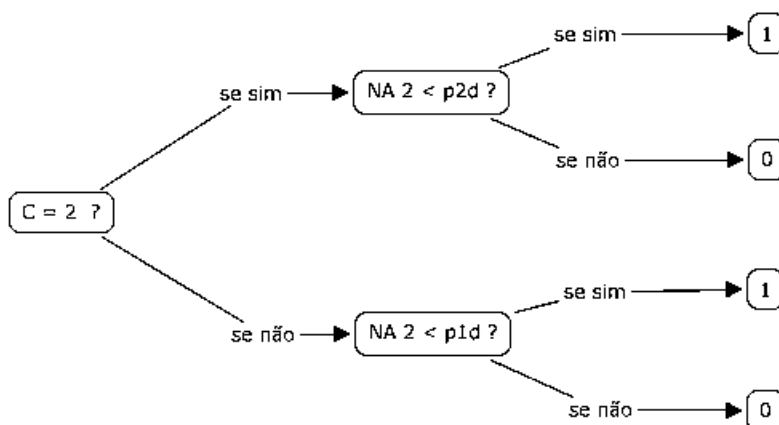
1. Dessorção (formação de D1);
2. Propagação (formação de intermediário diadsorvido).

Dessorção

Pode-se atribuir diferentes probabilidades de dessorção para diferentes I.M. Como antes, por simetria C1 e C3 tem probabilidades iguais. Para C1, C2 e C3: $p1d$, $p2d$ e $p3d$ são as respectivas probabilidades de dessorção.

Coluna D: Gera NA 2.

Coluna E: Semelhante a coluna C. Serve para contar as moléculas que dessorvem como D1. Sequência de perguntas:



Propagação

Se não ocorreu dessorção, mais uma ligação C-H foi rompida. Nove intermediários diadsorvidos (I.D.) podem ser formados durante a simulação. Nesta primeira etapa alguns intermediários rotulados com números diferentes são idênticos por simetria. Entretanto, em outras etapas não serão idênticos devido à presença de deutério possivelmente assimétrica; com isso em mente, padronizaram-se aqui os rótulos numéricos de cada intermediário já desde o início da simulação, mesmo que nesta primeira etapa não fossem necessárias tantos rótulos.

Nesta primeira etapa, o número de deutérios em um intermediário é zero. Assim representaram-se os intermediários com H na Figura 26. Ela é facilmente aplicável às outras etapas, bastando somente trocar H por D quando necessário.

As probabilidades são aquelas de formação de I.M. $\alpha\alpha$, $\alpha\beta$ e $\alpha\gamma$ (eventos).

Rotularam-se os intermediários como indicado na tabela 12 abaixo:

Tabela 12. Rótulos dos intermediários mono e diadsorvidos usados na simulação.

Intermediário mono	Legenda	Intermediário diadsorvido	Legenda numérica
		Inexistente	0
C1	1	$\alpha\alpha$	1
		$\alpha\beta$	2
		$\alpha\gamma$	3
C2	2	$\alpha\alpha$	4
		$\alpha\beta$ 1	5
		$\alpha\beta$ 3	6
C3	3	$\alpha\alpha$	7
		$\alpha\beta$	8
		$\alpha\gamma$	9

Coluna F: Identifica pelo rótulo numérico o intermediário diadsorvido formado, em função das probabilidades acumuladas e do NA 2, da mesma forma que antes. A sequência de perguntas é dada na Figura 27.

Etapa 2.

Quebra de Ligação.

Coluna H: Número aleatório NA q.

Coluna I: Se existe um intermediário diadsorvido, uma das ligações com o sítio ativo se quebra e se forma um I.M. com um deutério no carbono que se desligou. Sequência dada na Figura 28.

Os rótulos $p_{\alpha\beta d1}$ e $p_{\alpha\gamma d1}$ são as probabilidades de um intermediário ($\alpha\beta$ ou $\alpha\gamma$) desligar/quebrar ligação (d) pelo carbono 1. Os I.M. de segunda geração são obviamente os C1, C2 ou C3 anteriormente citados.

Colunas J, K e L: Têm a função de contar o número de deutérios em cada carbono. Para isso só é preciso saber qual I.M. se formou e de qual I. D. ele se originou. As sequências de funções lógicas encadeadas são apresentadas a seguir nas Figuras 29, 30 e 31.

Os I.D. de origem foram selecionados por inspeção. Não se incluiu os casos impossíveis, obviamente. Claramente, I.D. = {1,2,3} podem originar I.M.= 1, I.D. = {4,5,6} podem originar I.M.= 2 e I.D. = {7,8,9} podem levar a I.M.= 3. A Figura 30 representa as outras possibilidades que foram levadas em conta nas colunas J, K e L, além das colunas análogas em outras 'Etapas'.

Dessorção

O I.M. 2 pode desorver e a coluna N registra 1 se isso ocorrer. Pode-se gerar um D2 livre e não D1.

Coluna N: Idêntica à coluna E (referências transladadas) a não ser por uma pergunta inicial de controle (I.M.=0 ?) que retorna valor zero se a resposta for sim.

Propagação

Coluna O: Igual a coluna F (referências transladadas) a não ser por uma pergunta inicial de controle (I.M.=0 ?) que retorna valor zero se a resposta for sim.

Quando ocorre a propagação, um átomo de H ou D é retirado da molécula. A partir do I.M. 2, é possível que se retire um D na propagação. Foi para levar isto em consideração que se fez necessário a contabilidade de D por carbono e a geração de um novo número aleatório, que decidirá se ocorreu perda de H ou D na propagação recém-registrada na coluna O.

Colunas Q, R e S: Servem para contabilidade de Deutério também. São funções do(a):

- I.D. formado (coluna O)
- variável **R** (Razão entre a probabilidade de se perder um D e a probabilidade de se perder um H numa etapa de propagação)
- número de deutérios já existentes no I.M.

Por exemplo, o rótulo 8 especifica a formação de I.D. $\alpha\beta$ a partir de I.M =3. Isto garante que o carbono **secundário** perdeu um H ou D. Basta saber qual tipo. Para isso, se gera um novo número aleatório entre 0 e 1 e divide-se o intervalo em duas partes que representam as duas possibilidades (perder D ou H). A equação usada para isso (equação 4) e sua dedução simplificada é:

$$(1) p(D) = \left(\frac{c(D) \cdot n(D)}{c(D) \cdot n(D) + c(H) \cdot n(H)} \right), \quad (2) R = \frac{c(D)}{c(H)} \quad \text{e} \quad (3) n(h) = n(D) + n(H)$$

Levam à equação de trabalho (4) $p(D) = \left(\frac{R \cdot n(D)}{(R-1) \cdot n(D) + n(h)} \right)$

Onde p representa probabilidade, c é um coeficiente ponderante e n é o número de átomos de um isótopo em um dado carbono. Os $n(h)$ são constantes e foram tabelados na planilha (e apresentados aqui na tabela 13) para facilitar a sua confecção:

Tabela 13. Número de “h” em cada carbono em função do I.M.

I. M. (legenda)	n(h) (número de h (H ou D) em um carbono de um I.M.)		
	C1	C2	C3
1	2	2	3
2	3	1	3
3	3	2	2

A partir da Figura 32 é fácil notar que somente os I.D. = {1,5,9} podem sofrer perda de D no carbono C1. Para estes I.D. a contabilidade foi realizada com a mesma lógica de N.A. usada antes. As colunas Q, R e S foram escritas como os valores em J, K e L respectivamente, subtraídos por 1 caso tenha sido sorteado um D, ou seja, se $NA < p(D)$. Para I.D diferentes subtraiu-se zero.

O mesmo procedimento foi aplicado à contabilidade de D em C2 e C3.

Etapas 3

Essencialmente idêntica a etapa 2, mas é preciso levar em conta a possibilidade de dessorção de D2 além de D3. Para isso, fez-se necessário somente o cálculo da soma de D no I.M. que pode dessorver, isto é, se o número total de D é 2 em um I.M, a dessorção gerará D3; se for 1, D2 é gerado.

As Etapas seguintes são iguais às etapas já apresentadas a não ser pela inclusão de possíveis moléculas dessorvidas de D4, D5, D6, D7 e D8, seguindo o mesmo procedimento.

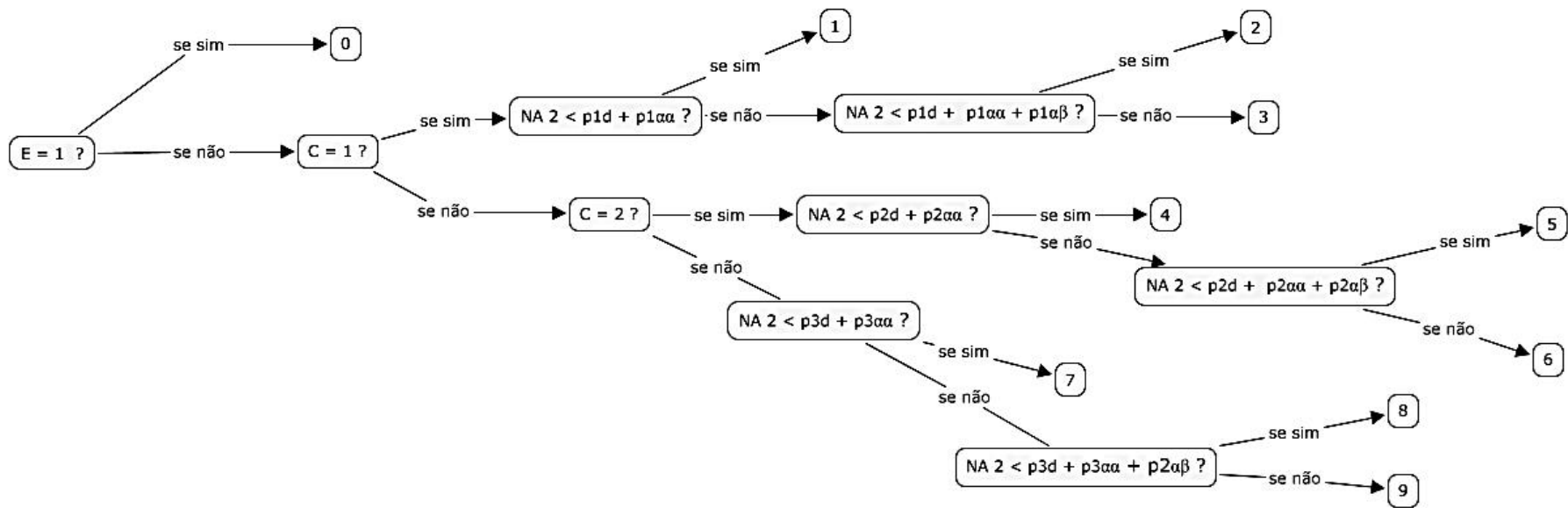


Figura 27. Sequência de perguntas da coluna F da planilha.

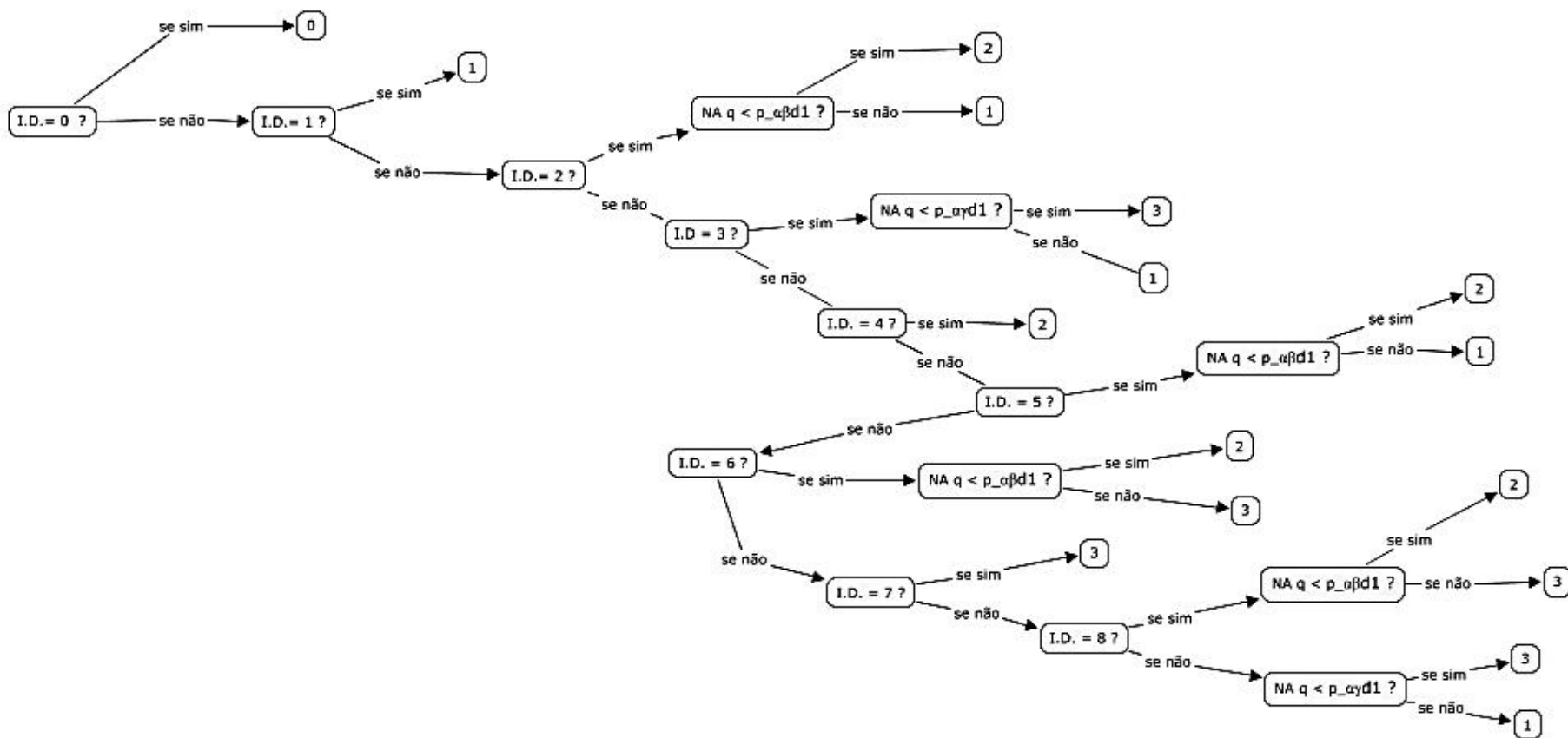


Figura 28. Sequência de perguntas da coluna I da planilha.

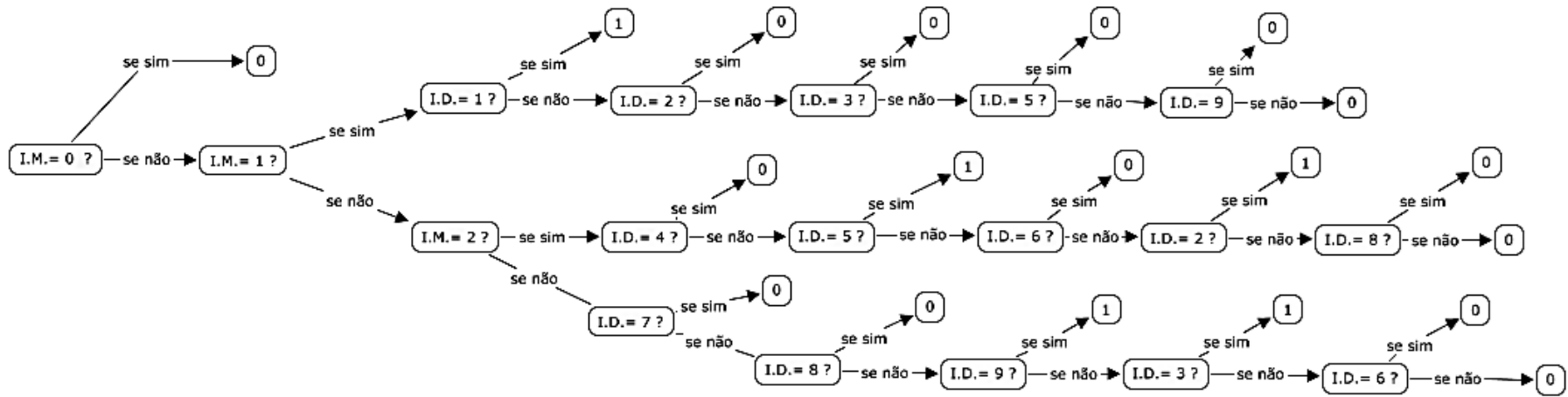


Figura 29. Coluna J: contagem de D no C1.

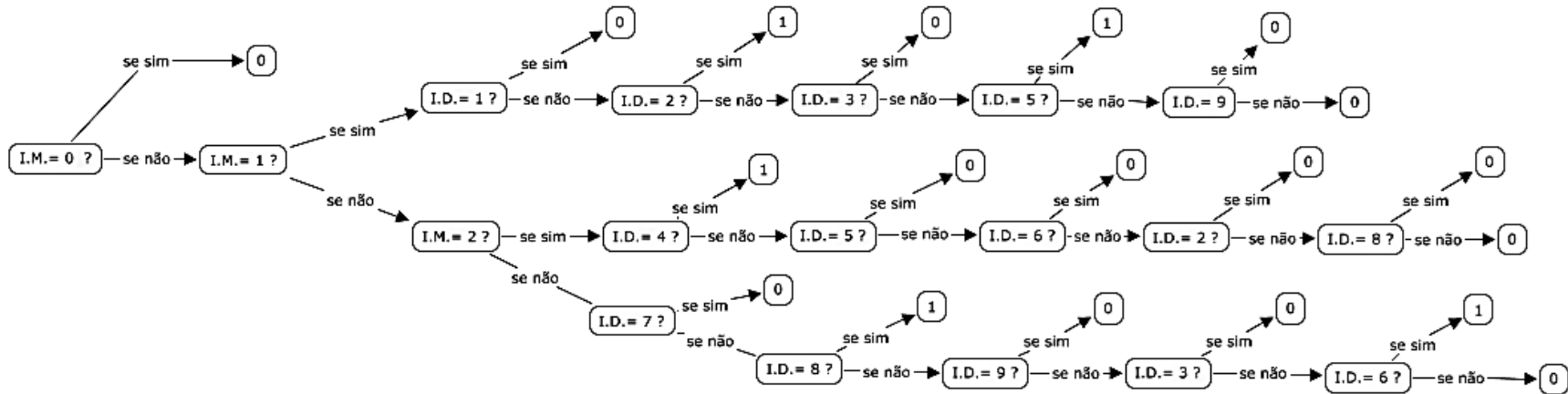


Figura 30. Coluna K: contagem de D no C2.

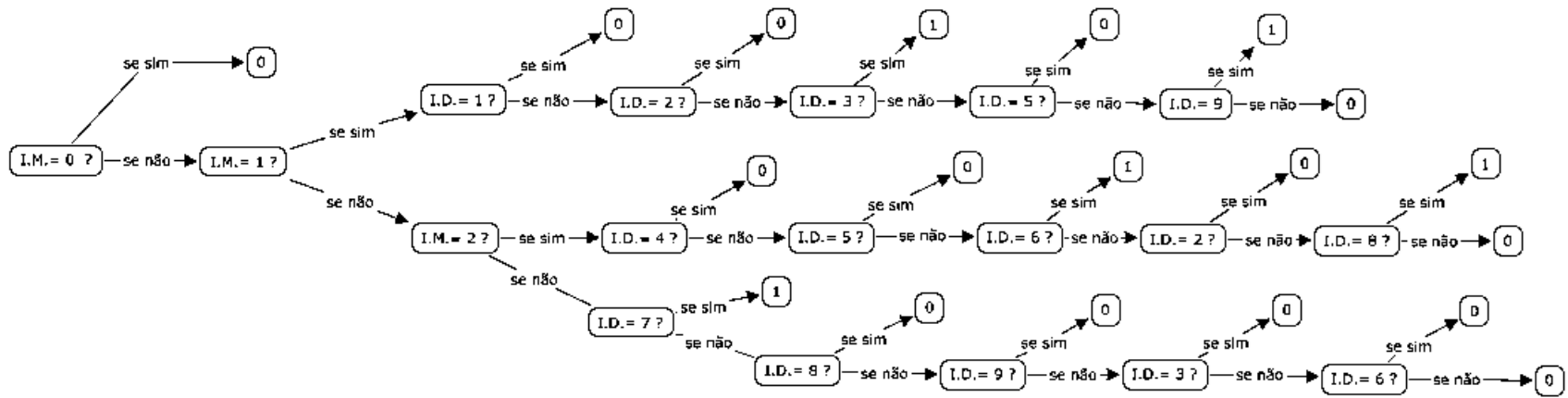


Figura 31. Coluna L: contagem de D no C3.

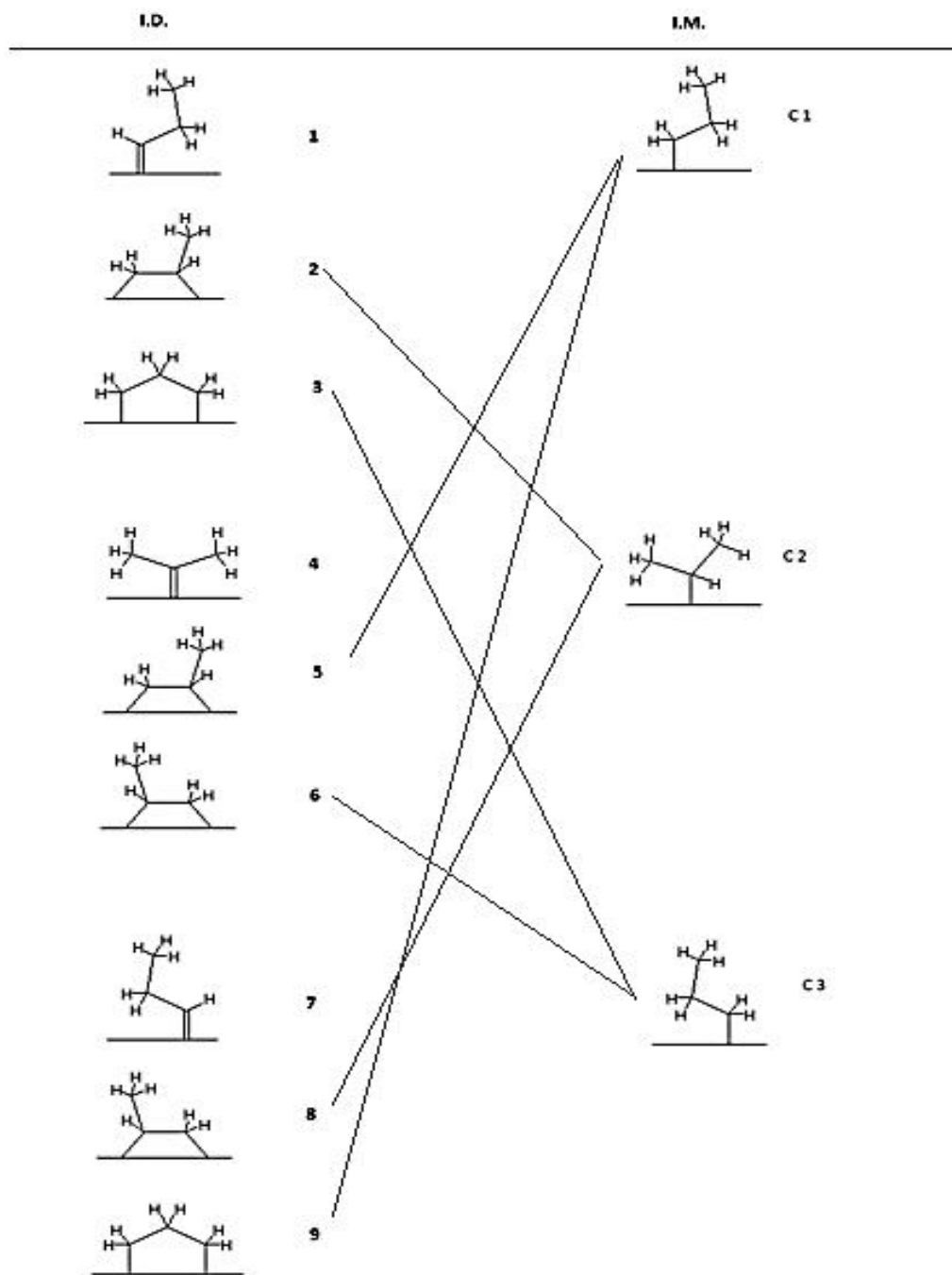


Figura 32. Intermediários diadsorvidos (I.D.) que originam os intermediários monoadsorvidos (I.M.) em uma etapa de quebra de ligação.

9.3. Anexo 3

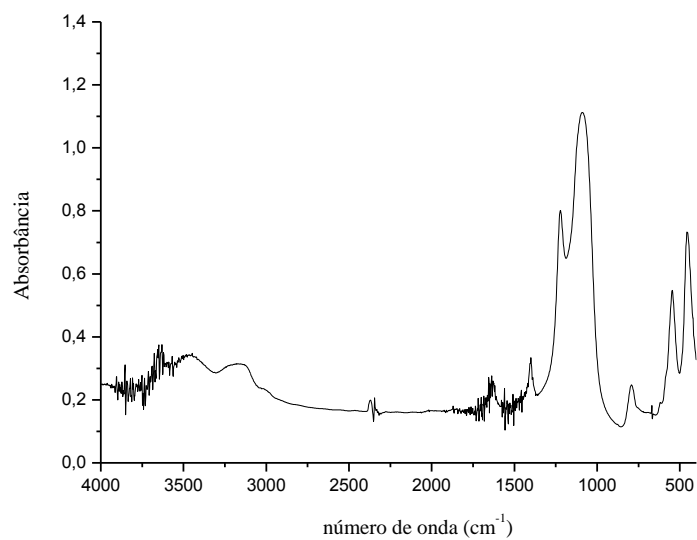


Figura 33. Espectro de infravermelho do precursor Na/ZSM5 com SAR 35.

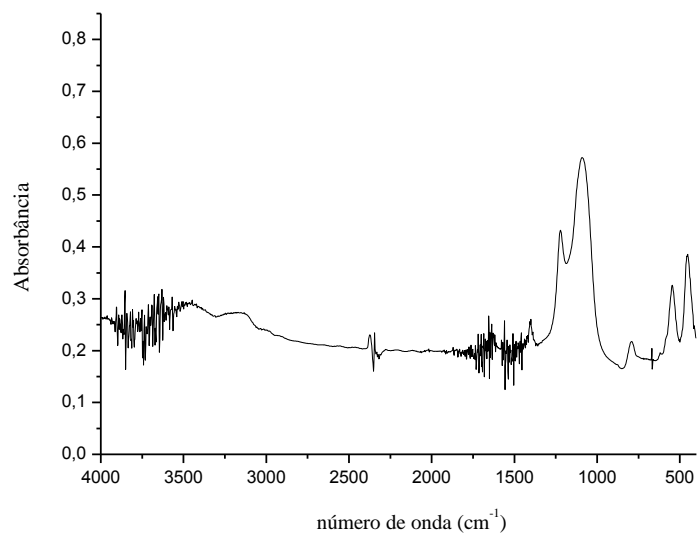


Figura 34. Espectro de infravermelho do precursor NH₄/ZSM5 com SAR 35.

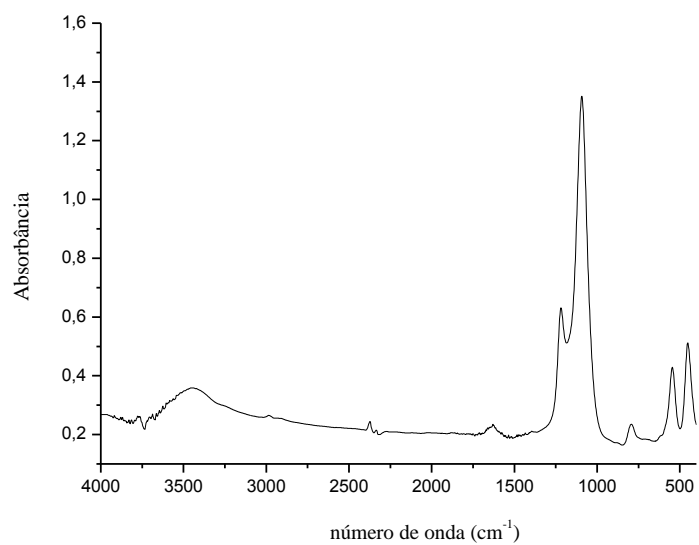


Figura 35. Espectro de infravermelho do precursor HZSM5 com SAR 35.

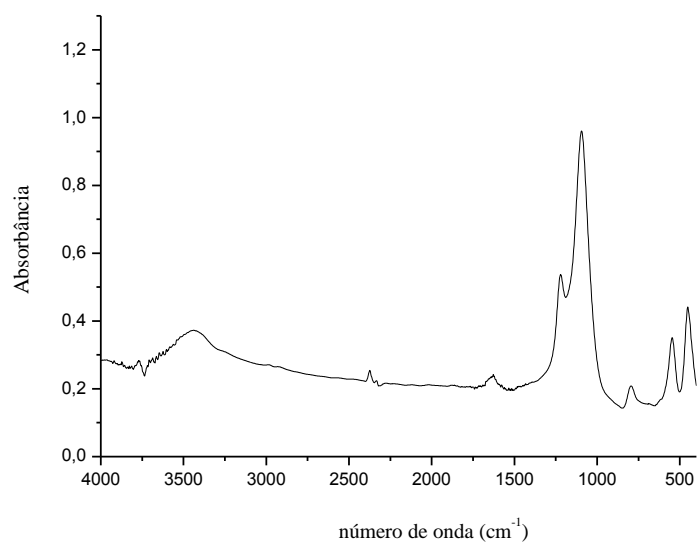


Figura 36. Espectro de infravermelho do catalisador T-HZSM5 com SAR 35.

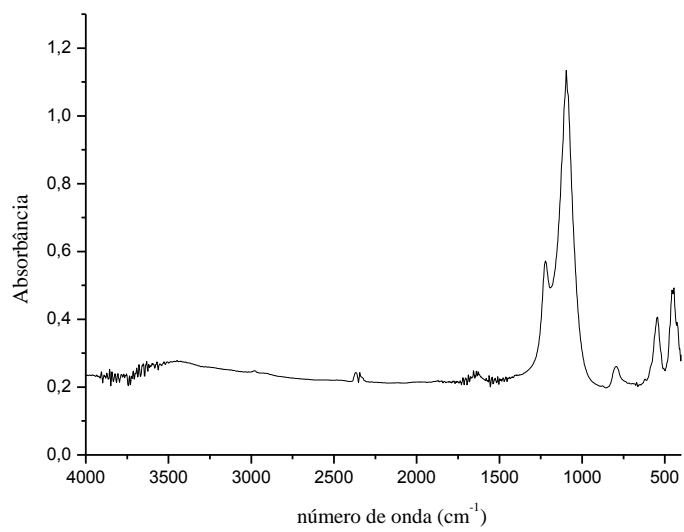


Figura 37. Espectro de infravermelho do catalisador T-Ga/HZSM5 com SAR 35.

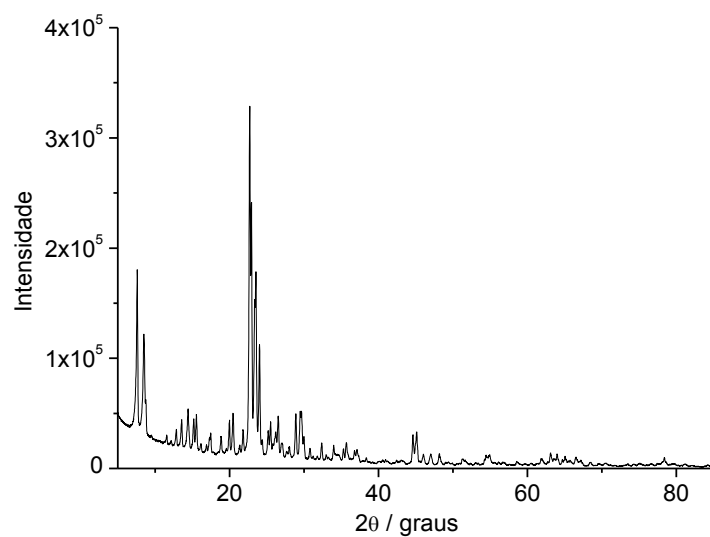


Figura 38. Padrão de difração de raios-X do precursor Na/ZSM5 com SAR 35.

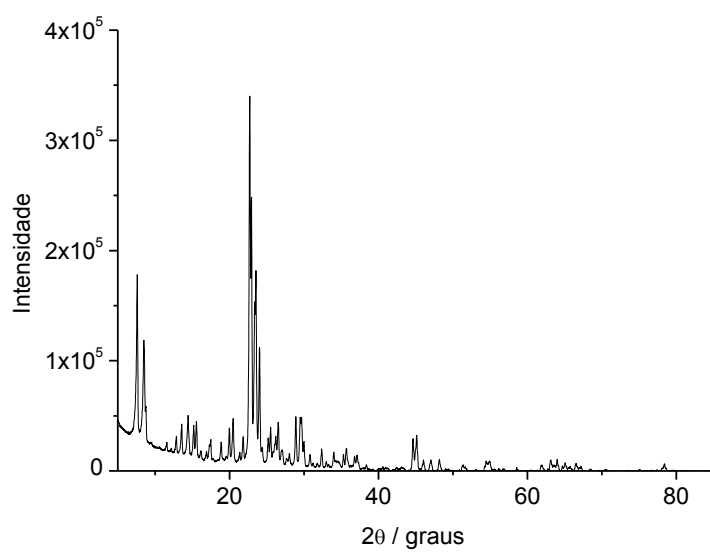


Figura 39. Padrão de difração de raios-X do precursor $\text{NH}_4/\text{ZSM5}$ com SAR 35.

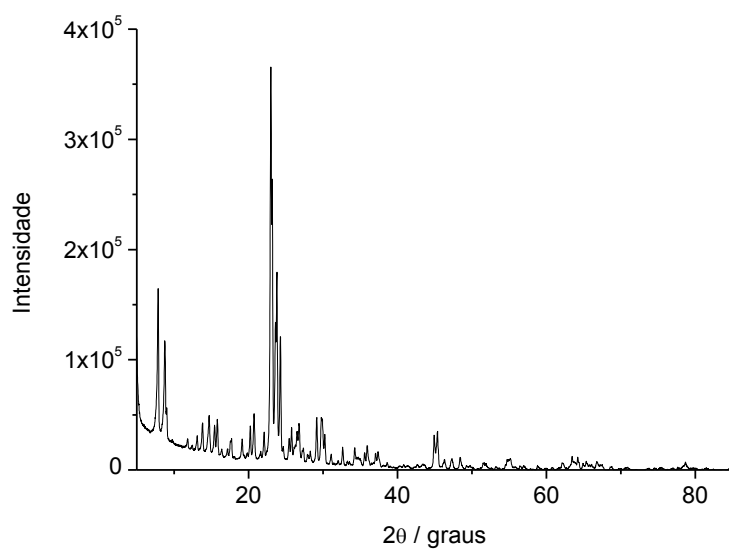


Figura 40. Padrão de difração de raios-X do precursor HZSM5 com SAR 35.

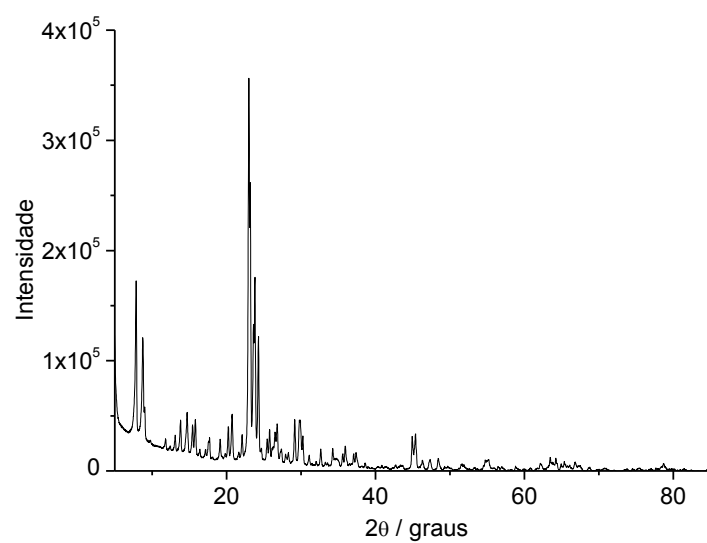


Figura 41. Padrão de difração de raios-X do precursor T-HZSM5 com SAR 35.

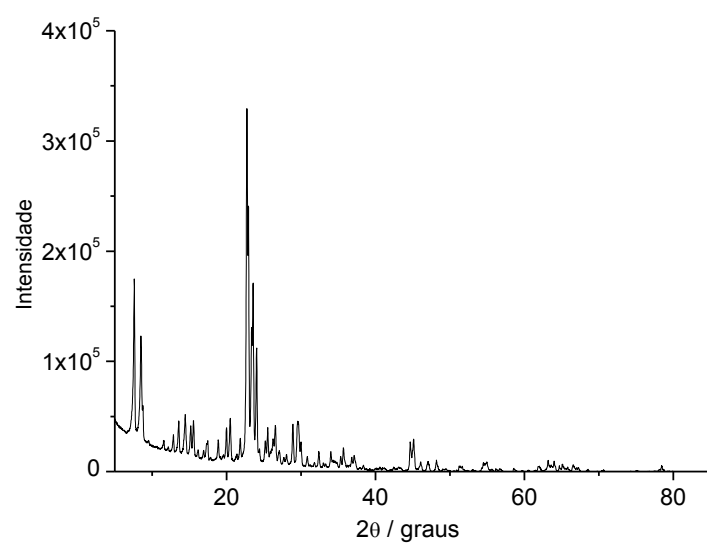


Figura 42. Padrão de difração de raios-X do precursor T-Ga/HZSM5 com SAR 35.

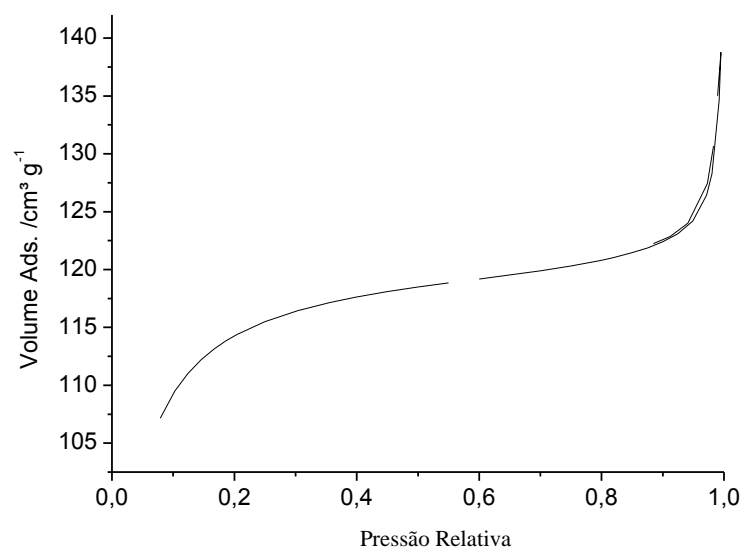


Figura 43. Isotherma T-HZSM5 de SAR 35.

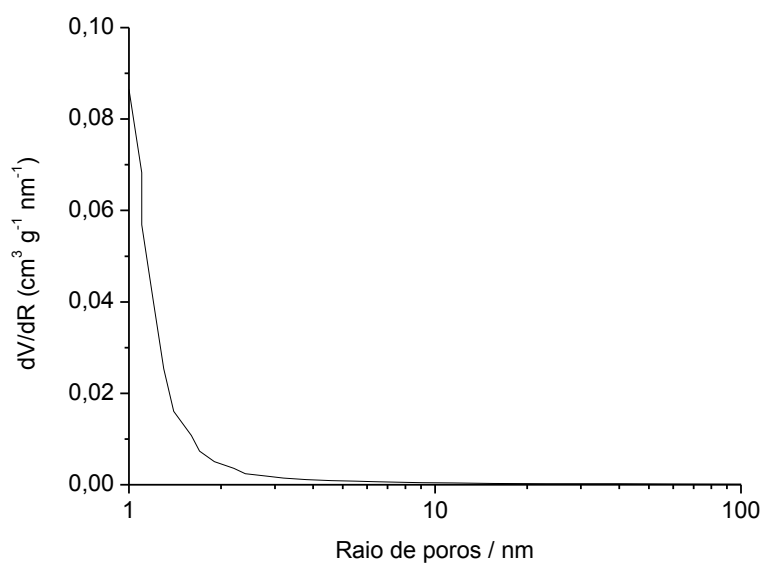


Figura 44. Distribuição de tamanho de poros do catalisador T-HZSM5 com SAR 35.

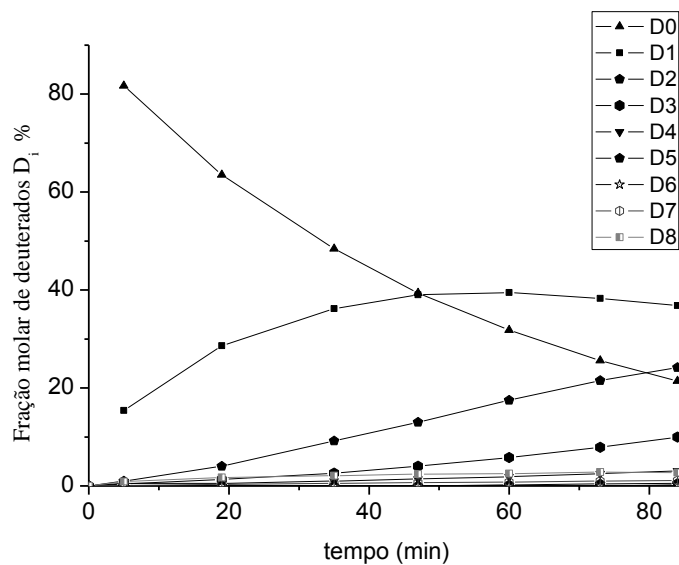


Figura 45. Curvas cinéticas experimentais de reação de troca H/D de propano e D_2 sobre T-Ga/HZSM5 de SAR 24 a 703K e 88 kPa de D_2 , onde a ordenada do gráfico é a fração molar do propano contendo “i” átomos de deutério, em relação ao conteúdo total de hidrocarboneto da mistura reacional.

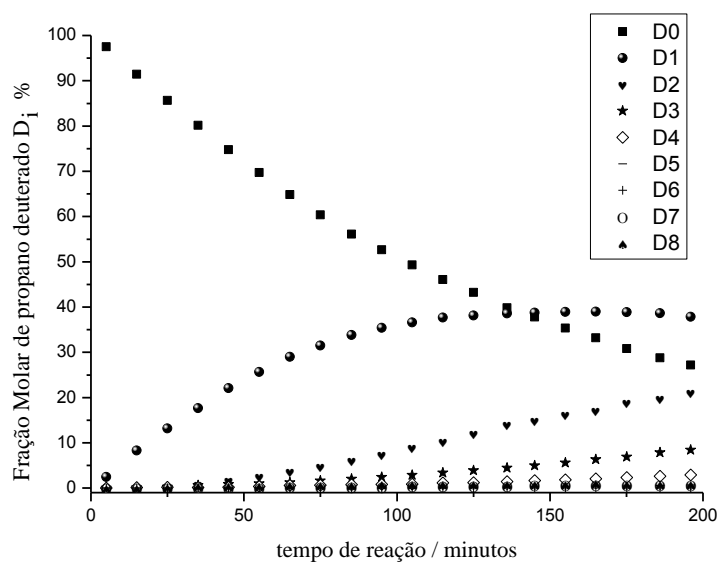


Figura 45. Curvas cinéticas experimentais de reação de troca H/D de propano e D_2 sobre T-HZSM5 de SAR 35 a 703K e 88 kPa de D_2 , onde a ordenada do gráfico é a fração molar do propano contendo “i” átomos de deutério, em relação ao conteúdo total de hidrocarboneto da mistura reacional.