



**João Mário
Gomes Campos**

Produção de Diesel por Via Catalítica



**João Mário
Gomes Campos**

Produção de Diesel por Via Catalítica

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Carlos Manuel Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente, Investigadora Auxiliar do CICECO do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Dedico este trabalho aos meus pais e amigos

Júri

Presidente

Profª Doutora Maria Inês Portugal Branco
Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Arguente

Doutor Eduardo Luís Gomes Oliveira
Gestor de Projetos da ISENSIS – I&D em Engenharia Química Lda - Portugal

Vogais

Doutora Anabela Tavares Aguiar Valente
Investigadora Auxiliar do CICECO do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

À Universidade de Aveiro pelos anos que passei e pelas competências adquiridas neste mesmo local.

Aos meus orientadores, Professor Doutor Carlos Silva e Dr. Anabela Valente, pela motivação e disponibilidade durante a realização deste trabalho.

Ao Bruno Antunes pelos conselhos e ajuda na realização deste trabalho e pelo seu acompanhamento na realização do mesmo. Ao grupo Egichem, pelo companheirismo durante este tempo da realização do trabalho.

À Doutora Patrícia Russo pela síntese do aluminossilicato mesoporoso (ASM). À Mestre Celeste Azevedo e à Doutora Rosário Soares pelo apoio nas técnicas de caracterização.

Aos meus pais, Joaquim e Maria José, às minhas irmãs, Joana e Ana e ao meu cunhado, Pedro, pela motivação e por terem acreditado em mim durante todo este tempo.

Aos meus amigos, Ana, Fábio, Margarida e restantes, pela motivação e companheirismos nestes anos académicos.

Palavras-chave

Oligomerização, Diesel, Aluminossilicatos porosos, Catálise heterogénea, But-1-eno

Resumo

A produção de *diesel* é deficitária face a procura mundial, facto que tem fomentado a investigação de alternativas processuais para colmatar este diferencial negativo. Neste trabalho estudou-se a produção de *diesel* por via catalítica, processo com interesse real para as refinarias atuais. Numa primeira fase, o trabalho centrou-se na pesquisa e análise comparativa de resultados da literatura acerca da conversão de olefinas na presença de catalisadores mesoporosos. Com base nesta pesquisa, estudou-se a produção de *diesel* através da oligomerização do but-1-eno na presença de um catalisador ácido, nomeadamente, um aluminossilicato mesoporoso (ASM) sintetizado na Universidade de Aveiro. Comparou-se o desempenho catalítico do ASM com o de um zeólito comercial bem conhecido: o ZSM-5. O material ASM foi caracterizado por difração de raios-X de pós, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de estado sólido e foram medidas isotérmicas de equilíbrio de adsorção/dessorção de N₂ a 77 K. As reações catalíticas foram realizadas num reator de leito fixo, a 473 K. As misturas reacionais foram analisadas por cromatografia gasosa. Investigou-se a influência das condições reacionais (pressão, massa de catalisador, caudal de olefina) na reação catalítica. Em todos os casos obtiveram-se produtos na gama do diesel, estando as conversões medidas entre 31 e 84%. Os catalisadores foram caracterizados antes e depois das reação catalítica e não foram observadas alterações estruturais significativas.

Keywords

Oligomerization, Diesel, Porous aluminosilicates, Heterogeneous catalysis, But-1-ene.

Abstract

Today's diesel production is deficient regarding worldwide necessities, and this reality has encouraged the investigation of procedural alternatives in order to contradict this fact. This work focused on the investigation of diesel production by a catalytic process, which may be a highly relevant process for today's refineries. In a first stage, this study focused primarily on the search and comparison of results from the literature regarding olefins conversion in the presence of mesoporous catalysts. Based on this search, it was studied the diesel production by the oligomerization of but-1-ene in the presence of an acid catalyst, a mesoporous aluminosilicate (ASM), synthesized at the University of Aveiro. The catalytic performance of ASM was compared with that of a commercial material, the well-known ZSM-5 zeolite. The characterization of the ASM and ZSM-5 materials was accomplished by powder X-ray diffraction, solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy, and measurement of equilibrium adsorption/desorption isotherms of N₂ at 77 K. The catalytic reactions were performed using a fixed bed reactor at 473 K. The amount of products formed was determined by gas chromatography. The influence of the reactional conditions (pressure, mass of catalyst, flow rate of olefin) on the catalytic reaction of the olefin was studied. In all cases, diesel-range products were obtained, and the measured conversions lied between 31 and 84%. The applied catalysts were characterized before and after the catalytic assays, and no significant structural changes were observed.

Índice

Índice de Figuras	XVI
Índice de Tabelas	XVIII
Lista de abreviaturas	XIX
Nomenclatura.....	XX
1.– Introdução.....	1
2.– Oligomerização de Olefinas	3
3.– Catalisadores Heterogêneos.....	6
3.1. – MCM (<i>Mobil Composition Matter</i>)	8
3.2. – ZSM-5 (<i>Zeolite Socony Mobil</i>)	10
4.– Oligomerização de Olefinas na presença de catalisadores do tipo M41S e ZSM-5.....	11
5.– Parte experimental	16
5.1. – Síntese e caracterização de um aluminossilicato mesoporoso.....	16
5.2. – Testes Catalíticos	17
5.3. – Quantificação dos reagentes e produtos.....	20
6.– Resultados.....	22
6.1. – Caracterização do aluminossilicato mesoporoso (ASM) sintetizado.....	22
6.2. – Densidades de but-1-eno e nitrogênio.....	24
6.3. – Resultados catalíticos	26
6.3.1.– Considerações gerais utilizando ZSM-5 como catalisador	26
6.4. – Caracterização do catalisador usado	33
7.– Conclusões e sugestões de trabalho futuro	39
8.– Bibliografia.....	41
9.– Apêndice.....	47
9.1. – Apêndice A – Deduções.....	47

Índice de Figuras

Figura 1.1: A. Diferentes produtos extraídos do petróleo bruto, adaptado de ⁷¹ ; B. Esquema de extração dos vários produtos do petróleo bruto ⁷²	1
Figura 1.2: Técnicas de maximização da produção de <i>diesel</i> através de FCC; HCO – <i>heavy cycle oil</i> ; LCO – <i>light cycle oil</i> ; MAT – <i>micro-activity testing</i> ; SR - <i>straight-run</i> ; VRU – <i>vapor recovery unit</i> (unidade de recuperação de vapor) ³	2
Figura 2.1: Representação de uma α – olefina (But-1-eno).....	3
Figura 2.2: Passo de propagação da oligomerização de uma olefina ⁷³	4
Figura 2.3: Diferentes reações durante a oligomerização de uma olefina ¹¹	4
Figura 2.4: Mecanismo da oligomerização usando um ácido de Lewis ¹⁵	5
Figura 2.5: Mecanismos de oligomerização usando um ácido Brønsted. A. Formação do carbocátion; B. Formação do alcóxido ⁷⁴	6
Figura 3.1: Representação esquemática da reação catalítica na superfície interna de um catalisador heterogêneo, adaptado de ¹⁷	7
Figura 3.2: Mecanismos propostos para a síntese dos materiais M41S ²²	9
Figura 3.3: Representação simplificada da estrutura porosa do zeólito ZSM-5 ³²	10
Figura 3.4: Imagem do catalisador usado contendo coque.....	11
Figura 5.1: Componentes da instalação utilizada para as reações de oligomerização do but-1-eno.....	18
Figura 5.2: Zona de válvulas aquecidas.....	18
Figura 5.3: Fração de compostos orgânicos obtida na limpeza da instalação.....	19
Figura 5.4: Cromatograma mostrando os picos dos isômeros de buteno analisados durante um teste catalítico.....	21
Figura 6.1: PXRD do Al-ASM (Si/Al=30) obtido experimentalmente.....	22
Figura 6.2: A. Isotérmicas de equilíbrio adsorção-dessorção de N ₂ do ASM (Si/Al=30); B. Curva de distribuição do tamanho de poros do ASM.....	23
Figura 6.3: Espectro de ²⁷ Al MAS NMR do ASM (Si/Al=30).....	24
Figura 6.4: Comparação dos resultados catalíticos para o ZSM-5 variando a pressão da reação 2, 3 e 4.....	31
Figura 6.5: Comparação dos resultados catalíticos para o ZSM-5 variando a massa de catalisador das reações 3, 7 e 9.....	31

Figura 6.6: Comparação dos resultados catalíticos para o ZSM-5 variando o caudal de C ₄ das reações 7 e 8.	32
Figura 6.7: Comparação dos resultados catalíticos para o ZSM-5 e ASM, nas mesmas condições.	32
Figura 6.8: Curvas de DSC do catalisador ZSM-5 não utilizado e das amostras depois de usadas nos testes catalíticos 3 e 7.	33
Figura 6.9: Curvas DSC do catalisador ASM não utilizado e da amostra depois de usada no teste catalítico 10.	34
Figura 6.10: Curvas TGA e DrTGA A. Catalisador ZSM-5 antes de se usar; B. e C. Catalisador ZSM-5 usado nos testes catalíticos 3 e 7 respetivamente.	35
Figura 6.11: A. Curvas TGA e DrTGA do catalisador ASM (A); B. Curvas da amostra de catalisador ASM usado no teste catalítico 10.	36
Figura 6.12: Espectros FT-IR do catalisador ZSM-5 não utilizado; do catalisador usado após a reação 3 e do catalisador usado após a reação 10.	37
Figura 6.13: Espectros FT-IR do catalisador ASM antes e depois de utilizado na reação 12.	38
Figura 6.14: (a) Difratoograma do catalisador ZSM-5 antes e após o seu uso nos testes catalíticos 3 e 7; (b) Difratoograma do ASM antes e após o teste catalítico 10.	38

Índice de Tabelas

Tabela 3.1: Vantagens e desvantagens do meio homogéneo e do meio heterogéneo	6
Tabela 3.2: Classificação e dimensões dos poros segundo a IUPAC.....	8
Tabela 4.1: Resultados da literatura para a oligomerização de olefinas na presença de catalisadores mesoporosos e ZSM-5 ^(a)	12
Tabela 5.1: Utilização das válvulas nas várias fases de cada teste catalítico	19
Tabela 5.2: Condições reacionais dnos vários testes catalíticos.....	20
Tabela 6.1: Resultados obtidos pela equação 6.2 para o But-1-eno.....	25
Tabela 6.2: Resultados obtidos pela equação 5.2 para o Nitrogénio.....	26
Tabela 6.3: Dados experimentais obtidos durante a oligomerização com ZSM-5 e ASM .	29
Tabela 6.4: Distribuição de produtos da oligomerização de but-1-eno sobre ZSM-5 e ASM	30

Lista de abreviaturas

Abreviatura	Significado
ASM	Aluminossilicato Mesoporoso
BJH	<i>Barrett-Joyner-Halenda</i>
BPR	Regulador de Pressão (<i>Back Pressure Regulator</i>)
CSTR	Reator Contínuo (<i>Continuous Stirring Tank Reactor</i>)
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
FCC	<i>Fluid Catalytic Cracking</i>
FID	<i>Flame Ionization Detector</i>
FT-IR	<i>Fourier Transform Infrared spectroscopy</i>
GC	Comatografia em fase Gasosa (Gas Chromatography)
MCM	<i>Mobil Composition Matter</i>
MS	Espectrometria de Massa (<i>Mass Spectrometry</i>)
MSU	<i>Mesostructured aluminosilicates</i>
MTS	<i>Micelle templated silicas</i>
NMR	Ressonância Magnética Nuclear (<i>Nuclear Magnetic Resonance</i>)
SBA	<i>Santa Barbara Amorphous</i>
TGA	Análise Termogravimétrica (Thermogravimetric analysis)
TOS	Tempo de operação (<i>Time On Stream</i>)
WHSV	<i>Weight Hourly Space Velocity</i>
PXRD	Difração de Raio X em pós (Powder X-Ray Diffraction)
ZSM	<i>Zeolite Socony Mobil</i>

Nomenclatura

Símbolo	Significado	Unidades
a	Constante Peng-Robinson	$cm^6 \cdot bar \cdot mol^{-1}$
A_{BET}	Área BET	$m^2 \cdot g^{-1}$
a_c	Variável Peng-Robinson	$cm^6 \cdot bar \cdot mol^{-1}$
b	Constante Peng-Robinson	$cm^3 \cdot mol^{-1}$
d	Diâmetro	nm
M	Massa molecular	$g \cdot mol^{-1}$
m_{cat}	Massa de Catalisador	g
$m_{produto_T}$	Massa de <i>diesel</i> obtido na <i>trap</i>	g
$m_{produto_L}$	Massa de produtos obtido na limpeza	g
$m_{produto_{total}}$	Massa de produtos total (<i>trap</i> +limpeza)	g
P	Pressão	bar
P_c	Pressão crítica	bar
Q_{C_4}	Caudal volumétrico de buteno	$cm^3 \cdot min^{-1}$
\dot{Q}_{C_4}	Caudal mássico de buteno	$g \cdot min^{-1}$
Q_{N_2}	Caudal volumétrico de nitrogénio	$cm^3 \cdot min^{-1}$
R	Constante Universal dos gases	$cm^3 \cdot bar \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
T	Tempo operação	min
T	Temperatura	K
T_c	Temperatura crítica	K
T_r	Temperatura reduzida	<i>adimensional</i>
V_M	Volume Molar	$cm^3 \cdot mol^{-1}$
V_p	Volume de poros	$cm^3 \cdot g^{-1}$
X_{C_4}	Conversão do buteno	<i>adimensional</i>
α	Constante Peng-Robinson	<i>adimensional</i>
η	Rendimento da reação	<i>adimensional</i>
κ	Constante Peng-Robinson	<i>adimensional</i>
λ	Comprimento de Onda	nm
ρ	Densidade mássica	$g \cdot cm^{-3}$
ρ_m	Densidade molar	$mol \cdot cm^{-3}$
Ω	Fator acêntrico	<i>adimensional</i>

1. – Introdução

A crescente procura de combustíveis requer o desenvolvimento de novas tecnologias capazes de aumentar os seus rendimentos de produção¹.

A obtenção dos vários produtos derivados do petróleo bruto, Figura 1.1A, é feita através de uma destilação, como descrito na Figura 1.1B.

Sendo o *diesel* o foco de atenção deste trabalho, importa particularizar o processo de obtenção deste combustível. Assim, o *diesel* obtido na destilação do petróleo, é o resultado de um processo secundário denominado craqueamento catalítico fluidizado (“*Fluid Catalytic Cracking*”, FCC), muito usual na indústria de refinação do petróleo bruto².

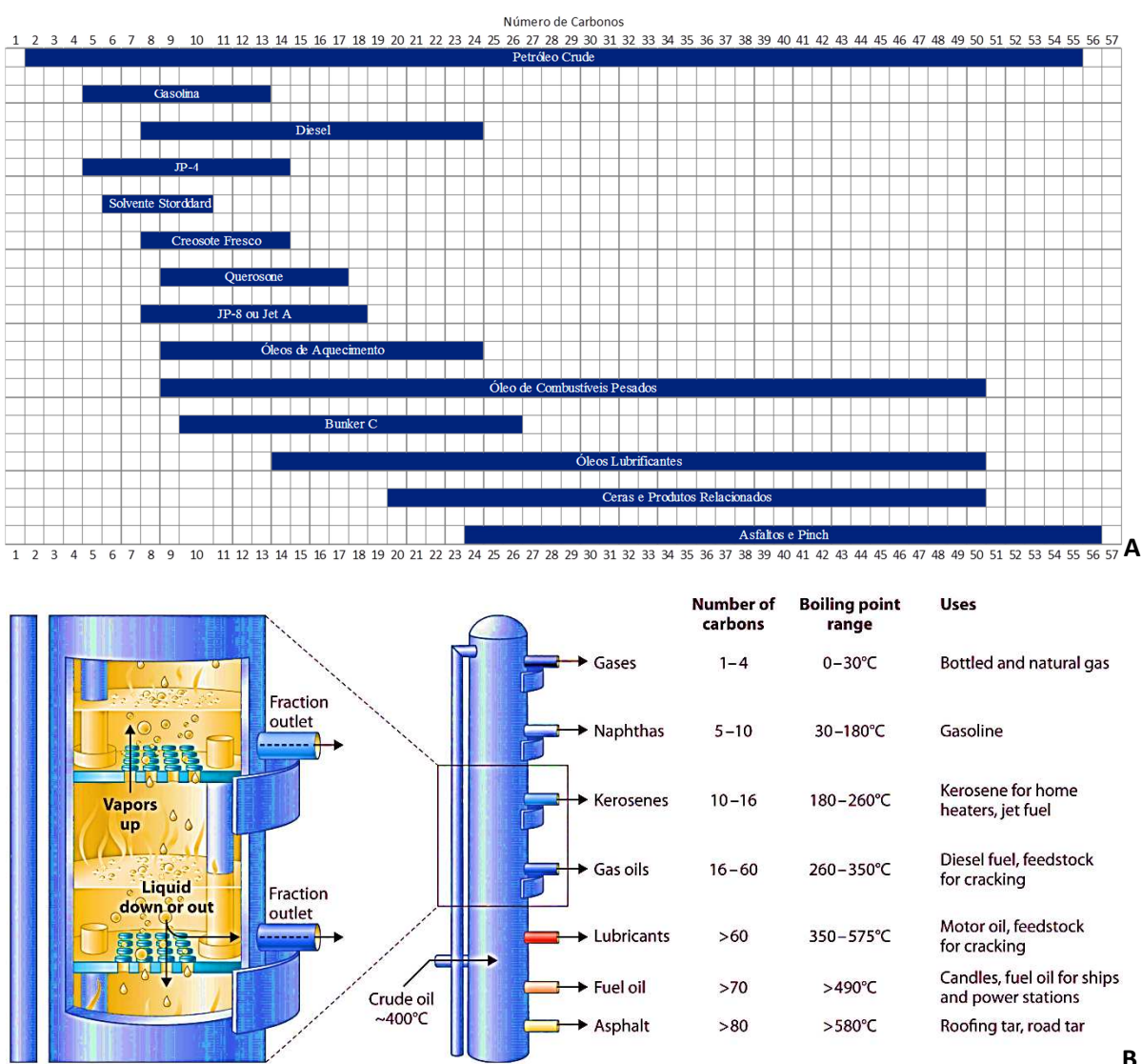


Figura 1.1: A. Diferentes produtos extraídos do petróleo bruto, adaptado de ⁷¹; B. Esquema de extração dos vários produtos do petróleo bruto ⁷².

Segundo Niccum³, as novas refinarias utilizam o processo de hidrocraqueamento do petróleo (*hydrocracking*) em vez do FCC, uma vez que leva a uma maior produção de *diesel* e de melhor qualidade. O autor apresenta também duas estratégias para maximizar a produção deste combustível através do processo FCC: *Hydroprocess of Light Cycle Oil* (LCO) e a oligomerização de olefinas

Estas duas técnicas estão resumidas na Figura 1.2. A grande diferença entre elas, está na variação da temperatura. Enquanto na oligomerização se aumenta a temperatura de saída, no *hydroprocess* diminui-se esta mesma temperatura, aumentando-se a de entrada.

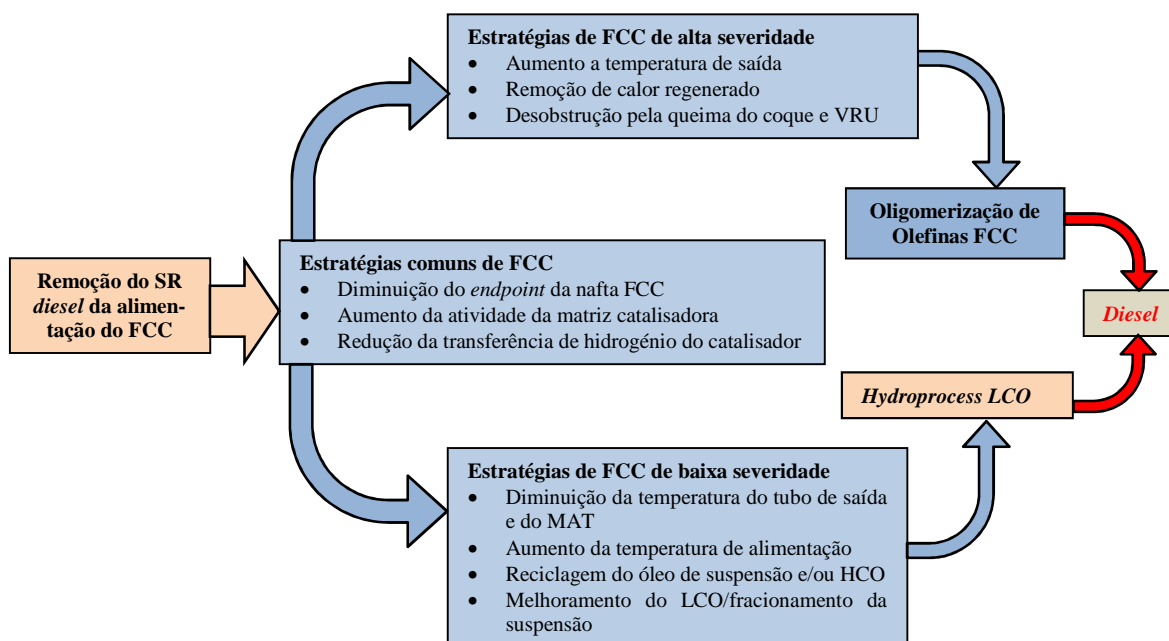


Figura 1.2: Técnicas de maximização da produção de *diesel* através de FCC; HCO – *heavy cycle oil*; LCO – *light cycle oil*; MAT – *micro-activity testing*; SR - *straight-run*; VRU – *vapor recovery unit* (unidade de recuperação de vapor)³.

Com este trabalho abordou-se o tema da oligomerização de uma olefina, neste caso do but-1-eno, que, de acordo com Park et al.⁴, apenas recentemente mereceu a atenção da comunidade com o intuito de se obter produtos na gama do *diesel* por via catalítica com recurso ao catalisador mesoporoso ASM. Para isso, foi utilizada uma instalação de oligomerização montada previamente à realização de cada ensaio.

Este trabalho está dividido em 9 capítulos, sendo que num primeiro momento é apresentado o objetivo do trabalho e os aspetos que justificam a realização do mesmo. No segundo, terceiro e quarto capítulos encontra-se o fundamento teórico que sustenta a realização desta experiência. A descrição do procedimento implementado para a realização da

experiência decorre no quinto capítulo, que é seguido da apresentação e discussão dos resultados obtidos e das respectivas conclusões. A finalizar o relatório temos a bibliografia (oitavo capítulo), e os apêndices (nono capítulo).

2. – Oligomerização de Olefinas

As α -olefinas são alcenos com uma ligação dupla no primeiro carbono, carbono α , Figura 2.1. As olefinas mais utilizadas na indústria petroquímica são o etileno, o propeno e os butenos e são a base de produtos finais, tais como polímeros, detergentes, produtos petroquímicos e aditivos de petróleo^{5,6}. Estas olefinas são geralmente obtidas por craqueamento térmico e catalítico de parafinas, desidrogenação de parafinas, desidratação de álcoois, dimerização e metátese de olefinas⁵.

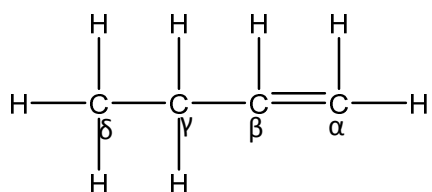


Figura 2.1: Representação de uma α – olefina (But-1-eno).

Como foi já referido, a oligomerização de olefinas é uma estratégia usada para aumentar a produção de *diesel* no processo FCC e uma das maiores vantagens deste tipo de reação é o seu baixo impacto ambiental, devido ao baixo teor em compostos aromáticos⁷.

A oligomerização é o processo de conversão de um ou vários monómeros em um oligómero⁸. Podem classificar-se as diversas reações que levam ao aumento da cadeia das moléculas em dimerização ($n=2$), oligomerização ($2 < n < 100$) e polimerização ($n > 100$)^{5,9}. Esta reação ocorre em três passos: iniciação, propagação e terminação. Segundo Keim¹⁰ a distribuição dos vários produtos depende essencialmente de como as constantes de propagação e de terminação, respetivamente k_p e k_t , estão relacionadas. Se $k_p \gg k_t$, a cadeia cresce rapidamente e há formação de oligómeros superiores, se $k_p \approx k_t$, a distribuição do tamanho das cadeias é “geométrica” e, se $k_p \ll k_t$, as cadeias resultantes normalmente são dímeros e trímeros.

No passo de propagação ocorre o crescimento da cadeia, até que não haja mais reagente, ou seja, uma olefina C_nH_{2n} pode dar $C_{2n}H_{4n}$, $C_{3n}H_{6n}$, $C_{4n}H_{8n}$. A reação acontece

devido à quebra da ligação C=C da olefina (Figura 2.2), que neste caso se situa no carbono α .

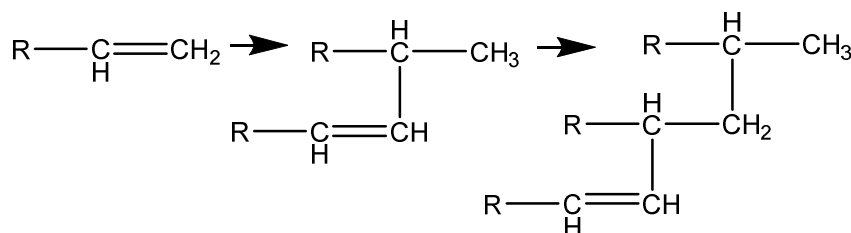


Figura 2.2: Passo de propagação da oligomerização de uma olefina⁷³

Durante a oligomerização das α -olefinas podem ocorrer uma série de reações, que podem, ou não, ser prejudiciais para a formação do produto final desejado. Entre estas reações temos: a isomerização das olefinas, onde a olefina final é um isômero do reagente – cis-2-buteno para trans-2-buteno; o craqueamento da olefina, em que ocorre a quebra das ligações da cadeia, formando assim olefinas mais pequenas; a transferência de hidrogénio, onde uma olefina se transforma em produtos aromáticos e parafinas; e por fim, a hetero-oligomerização, em que duas cadeias de comprimentos diferentes reagem dando origem a uma olefina de cadeia longa. Na Figura 2.3 podem visualizar-se algumas das reações anteriormente descritas.

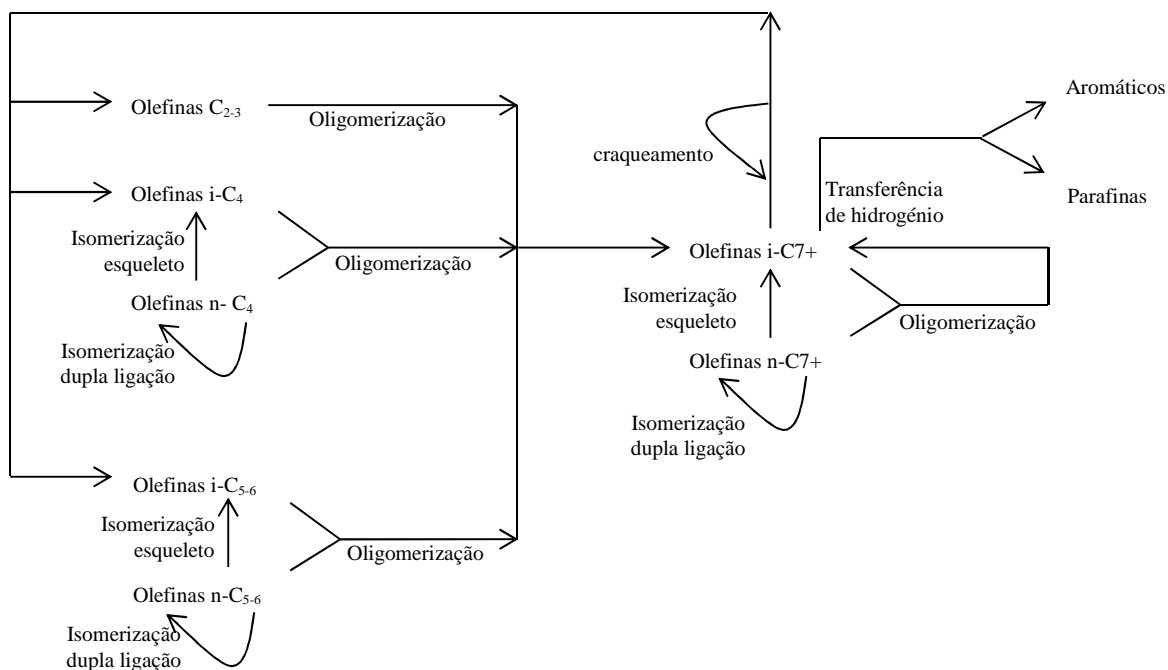


Figura 2.3: Diferentes reações durante a oligomerização de uma olefina¹¹

A seletividade das reações de oligomerização pode depender de vários fatores, como a temperatura, a pressão, *Weight Hourly Space Velocity* (WHSV) (equação 2.1), e o catalisador.

$$WHSV = \frac{\dot{m}_{buteno}}{m_{catalisador}} \quad \text{Equação 2.1}$$

Segundo De Klerk¹¹, temperaturas abaixo dos 473K limitam o craqueamento das olefinas, mas a utilização destas temperaturas levará a uma maior desativação do catalisador, devido ao crescimento das cadeias, o que levará a uma obstrução dos poros. Já Bellussi et al.¹² afirmam que temperaturas elevadas levariam a uma desativação do catalisador mais rápida, e à necessidade de o regenerar mais frequentemente. De acordo com estes autores, com o aumento do tamanho do poro, maior será o grau de ramificação do oligômero. Garwood¹³, após um estudo sobre a conversão de olefinas C₂ – C₁₀ a olefinas pesadas em H-ZSM-5, concluiu que estas apresentavam menos ramificações do que no caso dos aluminossilicatos amorfos. De Klerk¹¹ referiu também que o diâmetro dos poros não irá influenciar a distribuição de produtos com base no número de átomos de carbono constituintes. A seletividade da oligomerização aumenta com o aumento da pressão e, em relação à WHSV, aumentando este parâmetro da reação, a conversão da reação diminuirá, devido ao tempo de residência ser menor¹⁴.

Como já foi referido, a oligomerização do buteno das correntes das unidades FCC a *diesel* só muito recentemente é que tem recebido especial atenção, mas a oligomerização deste tipo de olefinas a gasolina já ocorre desde 1930¹¹. A reação, como referido anteriormente, consiste em três passos, mas em termos de mecanismos temos, no primeiro passo, a *protonação* da olefina e formação do respetivo ião carbénio, num segundo passo, adição da segunda olefina ao ião carbénio, num terceiro e último passo ocorre a desprotonação¹⁵.

O mecanismo proposto para a iniciação da oligomerização de olefinas envolve ácidos de Lewis ou Brønsted¹⁵. Um ácido de Lewis é aceitador de um par eletrões; os ácidos de Brønsted são dadores de prótons. Para os ácidos de Lewis um catião intermediário é formado e os produtos são maioritariamente ramificados¹⁵, Figura 2.4.

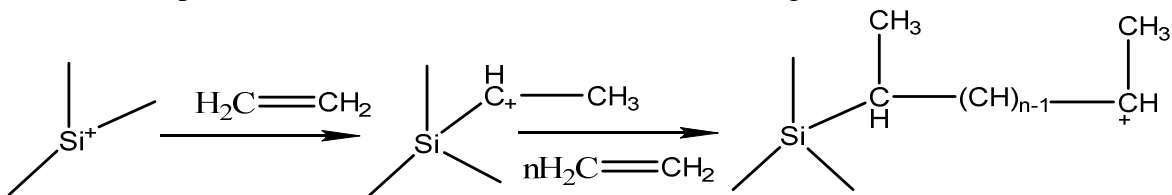


Figura 2.4: Mecanismo da oligomerização usando um ácido de Lewis¹⁵

No caso dos ácidos de Brønsted é possível ter dois mecanismos: no primeiro, a formação do *carbocatião* intermediário leva à formação de oligômeros ramificados, Figura 2.5A; no segundo, a formação do alcóxido intermediário na superfície, o produto final são oligômeros lineares, Figura 2.5B.

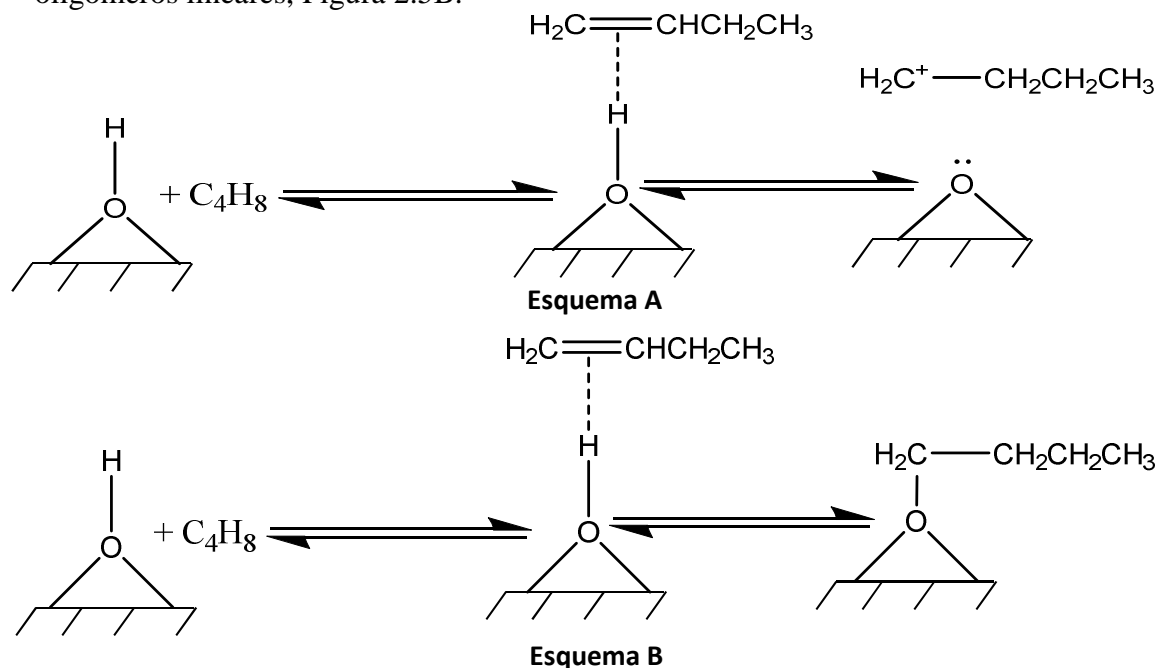


Figura 2.5: Mecanismos de oligomerização usando um ácido Brønsted. **A.** Formação do carbocatião; **B.** Formação do alcóxido⁷⁴.

3. – Catalisadores Heterogêneos

Os processos catalíticos podem ocorrer em meio homogêneo (catalisador e reagentes no mesmo estado físico) ou em meio heterogêneo (o catalisador e o as reagentes estão em estados físicos diferentes). Na tabela 3.1 estão apresentadas as vantagens e desvantagens destes dois tipos de catalisador.

Tabela 3.1: Vantagens e desvantagens do meio homogêneo e do meio heterogêneo¹⁶

Propriedade	Homogêneo	Heterogêneo
Recuperação do Catalisador	Difícil e caro	Fácil e barato
Estabilidade Térmica	Geralmente relativamente baixa	Relativamente alta
Seletividade	Excelente/boa – Sítios ativos discretos	Boa/má – Múltiplos sítios ativos

Quando a reação catalítica é heterogênea, as moléculas do reagente (olefina) têm que sofrer alterações para que, na fase líquida ou gasosa, consoante o meio, ocorra transferência destas para a superfície do catalisador, para que a reação catalítica tenha lugar. Des-

te modo, as moléculas sofrem adsorção nos poros do catalisador e posterior dessorção para que possam ser transferidas novamente para a fase líquida ou gasosa. Na Figura 3.1 temos a representação esquemática do que ocorre durante uma reação que envolve um catalisador sólido heterogêneo¹⁷.

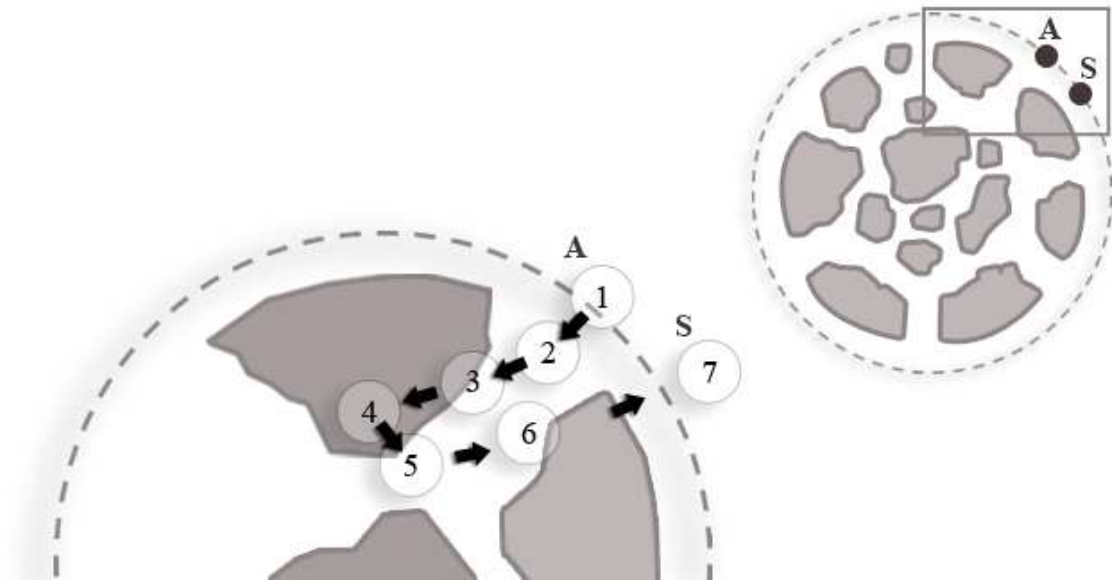


Figura 3.1: Representação esquemática da reação catalítica na superfície interna de um catalisador heterogêneo, adaptado de ¹⁷.

1. O transporte dos reagentes da fase líquida até à superfície da partícula do catalisador (difusão externa)
2. Ocorre difusão interna, ou seja, ocorre o transporte do reagente no interior do poro do catalisador
3. Adsorção da molécula do reagente.
4. A reação catalítica na superfície do catalisador
5. Posteriormente ocorre a dessorção dos produtos
6. Ocorre novamente difusão interna, onde neste caso o produto é transportado para a superfície do catalisador
7. Por fim ocorre o transporte dos produtos da superfície externa do catalisador para o seio da fase líquida.

Segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC), os poros são classificados de acordo com o seu tamanho em microporos, mesoporos e macroporos.

Dentro dos microporos ainda se consideram três subclasses, os supermicro, os ultramicro e os submicro (Tabela 3.2).

Tabela 3.2: Classificação e dimensões dos poros segundo a IUPAC¹⁸

Classificação	Tipo específico de poros, d [nm]				
	Macro	Meso	Micro		
IUPAC	>50	2-50	<2		
			Supermicro	Ultramicro	Submicro
			0,7-2	<0,7	<0,4

Os catalisadores porosos têm sido amplamente investigados nos últimos anos, tais como os zeólitos cristalinos e os aluminossilicatos amorfos. Só recentemente é que os catalisadores mesoporosos e os macroporosos têm sido propostos para a oligomerização de olefinas, principalmente o Al-MCM-41 ($d=2,76$ nm)¹⁹ e o Al-MCM-48 ($d=3,4$ nm)²⁰. Os poros relativamente largos deste tipo de materiais levam a uma menor desativação do catalisador, logo maior atividade catalítica²¹.

No âmbito deste trabalho a utilização de catalisadores é fundamental para a produção de *diesel*. Nos próximos subcapítulos serão descritas as principais características de cada uma das famílias dos catalisadores usados, MCM e ZSM.

3.1. – MCM (*Mobil Composition Matter*)

Em 1992 foi divulgada, pela Mobil, uma nova classe de materiais porosos, a família dos M41S. Nesta família incluem-se todos os que apresentam poros uniformes e uma composição à base de sílica²². O primeiro material mesoporoso a ser divulgado foi o MCM-41, que apresenta um arranjo hexagonal dos poros, sendo que o segundo, o MCM-48, tem um arranjo cúbico²³. Já para o MCM-50, o arranjo é lamelar²². A organização dos poros em 3-D, no caso do MCM-48, e 1-D, no caso do MCM-41, pode influenciar a reação catalítica através de diferenças no trajeto de difusão interna dos reagentes e produtos²⁴.

Segundo Roth²⁵, a disponibilização do MCM-41 foi rápida devido à utilização de métodos de preparação convenientes. Para o MCM-48, pelo contrário, demorou cerca de cinco anos até se conseguir um procedimento de síntese reprodutível e fácil.

O catalisador MCM-48 apresenta uma elevada estabilidade térmica sendo um potencial candidato para adsorvente em processos de separação e para ser usado como suporte para sintetizar catalisadores. A incorporação de diferentes metais, tais como o níquel e o

alumínio, obtendo-se o Ni-MCM-48 e Al-MCM-48, respetivamente²³, serve para ajustar as propriedades catalíticas dos catalisadores.

O método de síntese do MCM-41, MCM-48 e do MCM-50 é denominado *Liquid Crystal Templating* (LCT), devido ao facto de ser análogo às fases de cristal líquido tensioativo dos sais alquiltrimetilamónio, em que o alquilo tem uma cadeia carbonada longa, em água²². Na Figura 3.2 está representado o mecanismo inicialmente proposto por Kresge et al²⁶. Este mecanismo foi proposto em 1992 e a descoberta de outras fases indicava que a família M41S seria uma família de materiais promissora²⁷.

A síntese dos materiais M41S é feita através do uso de quantidades estequiométricas de sílica, recorrendo por exemplo: a tetra-etil Orto-Silicato (TEOS), um agente tensioativo; a um alquiltrimetilamónio halogenado, como brometo de cetil trimetil amónio (CTAB), que um é agente estruturante; hidróxido de sódio ou hidróxido de tetraetilamónio e água. A mistura da síntese é aquecida num recipiente fechado a temperaturas elevadas entre 24 -144 horas. O agente tensioativo é removido da sílica por calcinação do precipitado (lavado e seco após a síntese hidrotérmica)²⁸.

Para a caracterização das propriedades estruturais e texturais são utilizadas as técnicas de difração de raio-X de pós (PXRD) e adsorção/dessorção de Nitrogénio a 77K, respetivamente²⁹.

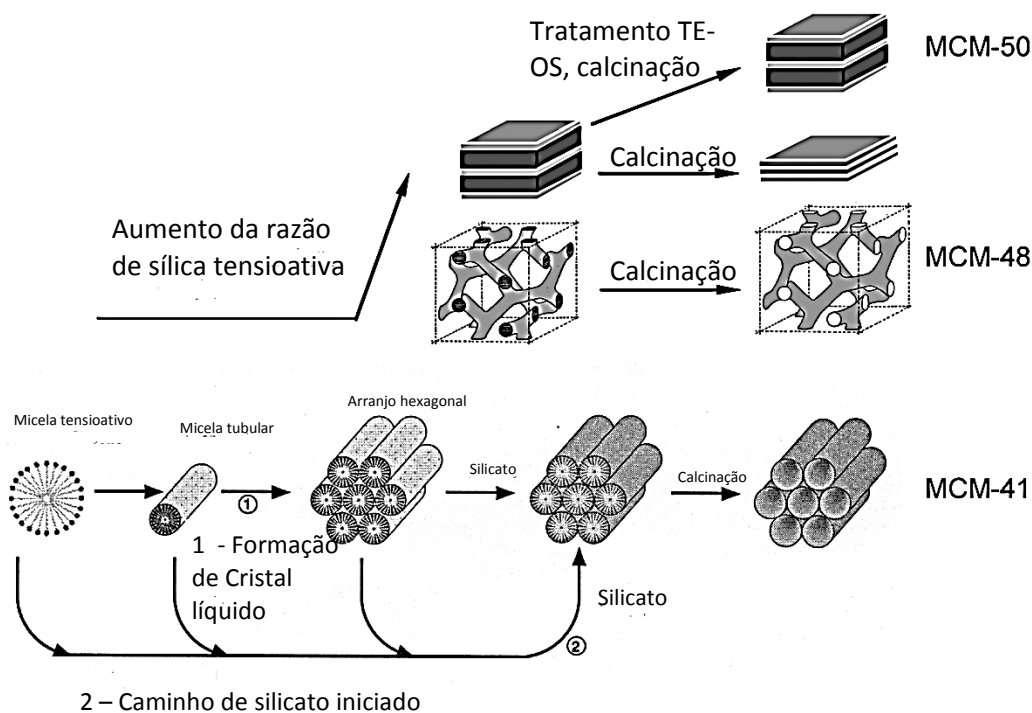


Figura 3.2: Mecanismos propostos para a síntese dos materiais M41S²²

3.2. – ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil)

A *Mobil Oil Corporation*, em 1972, com os seus investigadores Robert J. Argauer e George R. Landolt, patentearam um novo zeólito e o seu modo de preparação, o ZSM-5, Figura 3.3³⁰. Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos microporosos e, devido ao reduzido tamanho dos poros, a difusão dos reagentes e produtos no interior do sistema poroso pode ser lenta³¹. Os zeólitos caracterizam-se pelo facto de apresentarem uma alta percentagem de silício, ou seja a relação entre Si/Al que pode ir de 15 até infinito³².

O ZSM-5 apresenta ótimas propriedades catalíticas e uma estabilidade excepcional a temperaturas elevadas³³. A incorporação de metais de transição permite que o ZSM-5 promova a oligomerização do etileno e a desidrogenação de parafinas a olefinas. Alguns destes metais, tais como o Ferro, Gálio, o Níquel, têm sido utilizados pelos investigadores na modificação do ZSM-5³⁴. A impregnação de ácido fosfórico ou ácido bórico na forma ácida do ZSM-5 (H-ZSM-5)³⁵ foi investigada devido às suas propriedades catalíticas em muitas reações³⁶.

Nos últimos anos, de modo a reduzir os efeitos do tamanho dos poros, tem-se vindo a sintetizar com sucesso os chamados “zeótipos mesoporosos”³¹. O método de síntese dos zeólitos é geralmente hidrotérmico, com uma fonte de silício e uma fonte de alumínio, sendo necessário que haja um agente de mineralização, como por exemplo OH^- ou F^- , e para zeólitos com uma elevada razão de Si/Al, um agente estruturante³⁷.

Como acontece com os catalisadores mesoporosos, as propriedades dos microporosos são estudadas a partir de difração de raio-X de pós, adsorção/dessorção de nitrogénio a 77 K e ressonância magnética nuclear (RMN).

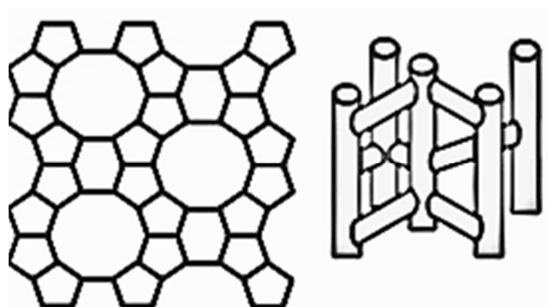


Figura 3.3: Representação simplificada da estrutura porosa do zeólito ZSM-5³².

Um dos grandes problemas da oligomerização com catalisadores porosos é a formação de coque, Figura 3.4. O coque refere-se geralmente a compostos orgânicos indesejáveis que levam à desativação do catalisador. Têm sido desenvolvidas técnicas para remover o coque, como a calcinação do catalisador ao ar para a regeneração deste. Alternativamente procede-se à modificação das propriedades químicas, como por exemplo por desaluminação do catalisador suportado por Molibdênio³⁸, e físicas, com o tratamento hidrotérmico pós síntese³⁹ do catalisador. Em 1981 foi reportada a possibilidade de aumentar o tempo de vida útil do catalisador utilizando fluidos supercríticos na reação catalítica. A utilização destes fluidos faz com que a solubilidade dos precursores do coque aumente⁴⁰.



Figura 3.4: Imagem do catalisador usado contendo coque.

4. – Oligomerização de Olefinas na presença de catalisadores do tipo M41S e ZSM-5

Na Tabela 4.1 encontram-se resumidos resultados catalíticos compilados neste trabalho após pesquisa bibliográfica da literatura para a oligomerização de olefinas na presença de catalisadores mesoporosos. De todos os catalisadores mesoporos utilizados os mais recorrentes na oligomerização são os do tipo MCM-41. Das mais diversas olefinas existentes, as mais utilizadas são o etileno e o propileno. Diferentes tipos de reatores são utilizados como reatores contínuos (tubular e CSTR), reator descontínuos e microreatores. Na oligomerização de olefinas em reator tubular é utilizado um gás de arrasto, como o Hélio (99,999%, PRAXAIR) e o Nitrogénio (99,999%, PRAXAIR). O método analítico mais utilizado para monitorizar a evolução das reações catalíticas é a cromatografia gasosa (GC) com detetor de ionização de chama (FID). As condições reacionais mais úteis são temperaturas superiores a 373.15 K e pressão entre 10 e 50 bar.

Tabela 4.1: Resultados da literatura para a oligomerização de olefinas na presença de catalisadores mesoporosos e ZSM-5^(a)

Artigo	Reagente/ diluente/ Catalisador (diâmetro)	Tipo de Reator	Condições de Operação	Método analítico	Conversão χ	Rendimento (η)/ Seletividade (S) %	Referência
1	Penteno N ₂ Si/Al- MCM-41	Microreator de leito fixo	$P=50$ bar $T=433,15$ K $WHSV=5,3$ h ⁻¹ $TOS=180$ min	GC-FID	>80%	- $S(\text{diesel}) = 60-70\%$ $S(\text{dímeros } C_8) = 20-30\%$	41
2	Etileno Hélio Al-SBA-15 (7,3 nm)	Microreator de leito fixo	$P=30$ bar $T=393$ K Fetileno = 13,6 cm ³ /min. $m_{\text{cat}} = 1,0$ g $TOS=6$ h	GC GC/MS	100%	- $S(C_{10+}) = 29,8\%$ C_{16} não se forma	42
3	Propileno - Ni-MCM-41	Reator descontínuo	$P=80$ bar $T=323$ K $TOS=1$ h $m_{\text{cat}} = 0,2$ g	GC		- $S(C_6) = 93\%$ $S(C_9) = 7\%$	43
4	Propileno Hélio Ni- MCM-41 (2,3-2,45 nm)	Reator de aço inoxidável	$P=1$ bar $T=453$ K $F=30$ cm ³ /min de propileno $TOS=375$ min	GC		$S(C_{3n}^-)$ Li - 98,5 - 99,5% Na - 99 - 99,4% K - 99 - 99,6% Cs - 99,5 - 100%	44
5	Etileno n-heptano - solvente Al- MCM-41 (3,9 nm)	Reator <i>gas-slurry</i> em descontínuo	$P=35$ bar $T=423,15$ K $TOS=60$ min	GC-FID		S% 50/100/150/200° C $C_4 - 58/55/51/23$ $C_6 - 32/31/27/17$ $C_8 - 8/10/15/39$ $C_{10} - 2/4/7/21$	45
6	Etileno N-heptano como solvente N ₂ Ni- MCM-41 (3,2-9,9 nm)	Reator gas slurry em descontínuo	$P=35$ bar $T=473,15$ K $TOS = 120$ min	GC-FID		$S(C_4) - 40-48\%$ $S(C_6) - 31-37\%$ $S(C_8) - 14-16\%$ $S(C_{10}) - 4-7\%$ $S(C_{12+}) - 0-4\%$ Co-oligomerização de etileno H-MCM-41 $S(C_4) - 30\%$ $S(C_6) - 25\%$ $S(C_8) - 20\%$ $S(C_{10}) - 15\%$ $S(C_{12+}) - 10\%$ TOS 1h/15h $S(C_4) - 31/10\%$ $S(C_6) - 18/5\%$ $S(C_8) - 25/15\%$ $S(C_{10}) - 17/20\%$ $S(C_{12+}) - 9/50\%$	21

7	Etileno Tolueno como solvente Fe- MCM-41 SBA-15 LTM	Balão tubu- lar	$P=1$ bar $T=303,15$ e $343,15$ K $TOS=30$ min	GC/MS		Temperatura $303,15/343,15$ K LTM-MCM-SBA S(C ₄)– 20/25- 24/26-22/26 S(C ₆)– 17,5/20- 19/21-18/20,5 S(C ₈)– 15,5/14,5- 15/15-14,5/14,5 S(C ₁₀)– 12,5/12,5-12/11- 12,5/12 S(C ₁₂₊)– 34,5/28- 30/27-33/27	46
8	Hex-1- eno N ₂ Al-MTS (1,5 – 2,3 nm)	<i>Microactivi- ty-Pro reac- tor</i>	$P=50$ bar $T=473,15^{\circ}\text{C}$ $TOS=240$ min, $WHSV = 0,4\text{h}^{-1}$	GC	Al-MTS (5/10/30/ 80/100) 70/80/78/70/ 80% Temperatura 473,15/ 453,15/ 433,15/ 413,15/ 393,15 K 69/68/60/70/ 43%	Al-MTS (5/10/30/ 80/100) S(C ₃₋₅)– menos de 10% S(C ₉₋₁₂)– 29-50% S(C ₁₃₋₁₈)– 30- 35% S(C ₁₉₋₃₀)– 15- 34% S(C ₇₋₈)– menos de 5% 473,15/ 453,15/ 433,15/ 413,15/ 393,15 K S(C ₃₋₅)– menos de 5% S(C ₉₋₁₂)– 35-80% S(C ₁₃₋₁₈)– 16- 31% S(C ₁₉₋₃₀)– 8-30% S(C ₇₋₈)– menos de 5%	1
9	But-1-eno N ₂ MTS-3 (1,7 – 3,2 nm)	Reator de aço inoxidá- vel	$P=15-20$ bar $T=423\text{K}$ $WHSV=3-9\text{ h}^{-1}$ 17% molar de buteno	GC GC/MS	21% aos 50 min até 7,5% aos 1000 min	S(metilheptenos) – 10-15% S(dimetilhexenos) – 70-80% S(trimetilpenteno s) – 10-15% S(C ₁₂) –15%	47
10	Hex-1- eno N ₂ H-MCM- 41 (4,5 nm)	Microreactor	$P=8$ bar $T=373,15$ K $LHSV=1,2\text{ h}^{-1}$	GC–FID	70% aos 300 min até 20% aos 1440 min	S(C ₁₂)–21% S(C ₁₈)–17% S(C ₂₄)–6% S(C ₃₀₊)–56%	11
11	Hex-1- eno MCM-41	Tanque de pressão com agitação	$P=50$ bar $T=353,15-573,15$ K $TOS=1,5\text{h}$ $Caudal= 5$ g/h corresponde a $WHSV$ de $0,5\text{ h}^{-1}$ na base de hex-1-	GC–FID	70% aos 253,15 K até 100% aos 473,15 K	<i>S(craqueamento)</i> –13% ($X =$ 100%) S(Isômeros)- 1,6% ($X =$ 100%) S(C ₁₂ bi- ramificados)- 82%	48

			eno			($X = 62,5\%$) S(C ₁₂ Mono-ramificados)-19% ($X = 82,5\%$) S(C ₁₂ Tri-ramificados)-7% ($X = 100\%$)	
12	Etileno N ₂ MCM-41 Batch – n-heptano como solvente	CSTR Descontínuo	$P=30$ bar $T=303,15$ K $TOS = 170$ h	GC–FID	> 95%	303,15/343,15/ 373,15/423,15 K S(C ₄) 56/38/20/18 S(C ₆) 24/30/28/34% S(C ₈) 8/18/26/28% S(C ₁₀) 6/8/14/12% S(C ₁₂₊) 6/6/12/8%	6
13	Isobuteno Isobutano - solvente MSU	Reator de leito fixo de vidro	$P = 1,01$ bar $T=333,15$ K $GHSV=32,8$ h ⁻¹ 50:50 e 70/30 (m/m) isobutano/isobuteno	GC–FID	50/50 (m/m) Varia entre os 50 e os 30% 70/30 (m/m) 32,8 h ⁻¹ – 100-75% 65,7 h ⁻¹ – 100-60% 131,5 h ⁻¹ – 95-20%	50/50 (m/m) 1,5/6/24/30 h S(C ₈) 80/70/75/78% S(C ₁₂) 20/30/25/22% 70/30 (m/m) 32,8/65,7/131 h ⁻¹ C ₈ – 10/10/15 C ₁₂ – 90/90/85	4
14	Etileno - Ni/[Si]- MCM-41 Ni/[Si,Al]- MCM-41	Semi-contínuo	$P=9,8$ bar $T=313,15$ K $TOS=60$ min	GC		Razão Al/Ni 6/15 Ni/[Si]-MCM-41 S(C ₄)– 72/73% S(C ₆)– 28/27% Ni/[Si,Al]-MCM-41 S(C ₄)– 85/95% S(C ₆)– 15/5%	49
15	Etileno N ₂ n-heptano – solvente Ni-MCM-22 Ni-MCM-36	Reator trifásico operando em semi-descontínuo	$P=40$ bar $T=343,15-423,15$ K $TOS=30$ min $7,35 \times 10^{-3}$ g _{catalisador} /g _{solvente}	GC–FID		g _{oligômero} /g _{catalisador} h = 1, 1/2, 5 443,13-523,15K MCM-22 S(C ₄)– 82--/--81 S(C ₆)– 7--/--5 S(C ₈)– 10--/--13 S(C ₁₀)– 1--/--1 S(C ₁₂₊)– 0--/--0 MCM-36 g _{oligômero} /g _{catalisador} h=10/39/46 S(C ₄)–81--/--54/--45 S(C ₆)–8--/--15/--25 S(C ₈)–6--/--15/--15	50

						S(C ₁₀)–5--/–13/–13 S(C ₁₂₊)– 0--/–4/–2	
16	But-1-eno Al-MCM-48 (2,92 – 3,14) N ₂	Reator tubular	$P=10$ bar $T=373$ K Caudal nitrogenio = 3,6 dm ³ /h $m_{\text{catalisador}}=0,020$ g	GC-FID	Sulfato de alumínio (Si/AL~30) – 40% isopropoxido de alumínio (Si/Al~30) – 45% tert-butoxido de alumínio (Si/Al~15) – ~20%		24
17	Propeno N ₂ Zr-ZSM-5	Reator Tubular	$P=20$ a 50 bar $T=493,15$ a 463,15 K $SV= 1$ a 4 h ⁻¹	GC-920 GC-FID	Pressão Aumenta de 42% nos 20 bar para os 60 nos 40 bar Depois diminui com o aumento da Pressão Temperatura Aumenta de 60% nos 220°C para os 90% nos 280°C depois diminui com a o aumento da temperatura SV Diminui de 90% com SV= 1 h ⁻¹ para os 75% com SV=4 h ⁻¹	S(diesel) Efeito de P Aumenta de 65% aos 20 bar para os 90% aos 40 bar, depois diminui com o aumento da pressão Efeito de T Diminui dos 65% aos 220°C para os 50% aos 280°C, depois há um ligeiro aumento Efeito de SV Diminui de 60% com SV= 1 h ⁻¹ para os 45% com SV=4 h ⁻¹	34

(a) P=Pressão; T=Temperatura; TOS= Time on Stream; m_{cat} =massa de catalisador; WHSV=Weight Hours Space Velocity; F= caudal volumétrico; η =rendimento; \mathcal{X} =conversão; C_n olefina com n átomos de carbono

5. – Parte experimental

5.1. – Síntese e caracterização de um aluminossilicato mesoporoso

Um material do tipo MCM-48 (designado neste trabalho como aluminossilicato mesoporoso (ASM)) foi sintetizado de acordo com a referência²⁴. O material foi preparado com uma razão molar de silício/alumínio (Si/Al) de 30. Especificamente, 0,182 g (0,273 mmol) de sulfato de alumínio ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) foram dissolvidos em 100 mL de água e 50 mL de etanol; 2,4 g de brometo hexadeciltrimetilamônio foram adicionados e a mistura foram agitadas por 2,5 h. 15 mL de amônio foram adicionados e a mistura agitada por 1,5 h. Após a adição de 3,6 mL de tetraetoxissilano (98%, Aldrich), a suspensão foi agitada durante 12 h à temperatura ambiente. Por fim o sólido foi recuperado por filtração, lavado com água, seco a 65 °C e calcinado a 550 °C durante 8 horas, com uma velocidade de aquecimento de 3 °C/min.

O ASM foi caracterizado por diferentes técnicas para se estudarem as suas propriedades estruturais e texturais: difração de raios-X de pós (PXRD), isotérmicas de equilíbrio de adsorção/dessorção de nitrogénio a 77 K, Ressonância Magnética Nuclear do estado sólido de ^{27}Al (^{27}Al MAS NMR) e Análises térmicas (Termogravimétrica (TGA), Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC)), FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy).

Os difratogramas de PXRD foram medidos num difractómetro *PANalyticalX'Pert MPD* a 45 kV e 40 mA com um passo de 0,04° e tempo por passo de 6 s, utilizando radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0,1541$ nm). As isotérmicas de equilíbrio de adsorção de nitrogénio foram medidas a 77 K com um *Micromeritics Gemini* 2380. Os espectros de ^{27}Al MAS NMR foram registados usando um espectrómetro *Bruker Avance* 400 (9.4 T) e uma frequência de 104,26 MHz espectrómetro *Bruker Avance* 400 (9.4 T), um tempo de contacto de 0,6 μs , intervalos de tempo de 0,8 s entre cada ciclo e uma velocidade de rotação de 15 kHz. Para as análises térmicas de TGA foi utilizado um equipamento Shimadzu TGA-50; as amostras foram aquecidas até 1223 K com uma velocidade de aquecimento de 10 K/min, sob atmosfera de ar. Para as análises de DCS foi utilizado um equipamento Shimadzu DSC-50; as amostras foram aquecidas até 773 K com uma velocidade de aquecimento de 10 K/min, sob atmosfera de ar. Os espectros FT-IR foram obtidos, para as amostras em forma de pastilhas com KBr, usando um FT-IR Mattson 7000 na gama de 4000 a 280 cm^{-1} .

O pó de zeólito ZSM-5 (permutado com cátions NH_4^+) foi adquirido à *Zeolyst Products* (CBV 3024E) com Si/Al=30 e área específica de $405 \text{ m}^2/\text{g}$.⁵¹

5.2.– Testes Catalíticos

A Figura 5.1 e 5.2 mostram a montagem experimental utilizada para realizar os testes catalíticos de oligomerização do but-1-eno (99,6%, PRAXAIR). A olefina era liquefeita antes de ser alimentada ao reator de leito fixo. Para tal, utilizou-se uma bomba seringa. O reator de leito fixo era aquecido a 473,15 K, e estava ligado a um BPR (*Back Pressure Regulator*). O catalisador (ZSM-5 ou ASM) foi colocado dentro do reator. A montagem do reator consistiu na colocação de 6 cilindros de aço inox na parte inferior do reator, sobre os quais foi colocado lã de vidro (*Termolab*), um disco de lã de quartzo e o catalisador (0,5-1 g); na parte superior colocou-se mais um disco de lã de quartzo e mais 9 cilindros de aço inox. Os 15 cilindros de aço-inox incluíam 8 cilindros de 3 cm de altura e 1,6 cm de diâmetro mais 7 cilindros de 2 cm de altura e 1,6 cm de diâmetro; os discos de lã de quartzo tinham 1,6 cm de diâmetro e altura 0,5 cm; este material foi adquirido à *Elemental Microanalysis*⁵². O catalisador era ativado a 773 K durante 30 minutos sob corrente de nitrogénio (99,999%, PRAXAIR), com caudal de 20 mL/min.

Equipamentos – *Mass Flow Controller* - *Bronkhorst* modelo EL-FLOW F-201CV⁵³, *Chemyx Syringe Pump Nexus 6000* (tem um intervalo de caudal de 0,00001 $\mu\text{L}/\text{min}$ a 200 mL/min; pressão até 68,7 bar, seringa de aço inoxidável com 20 mL e 19,13 milímetros de diâmetro)⁵⁴, Forno tubular fornecido pela *Termolab*, *Back Pressure Regulator* (BPR) GS Series da *Equilibar*⁵⁵, Combustível Detetor de Gás⁵⁶, Banho de controlo de temperatura fornecido pela *Thermo Haake*⁵⁷ e Líquido refrigerante (-12,5°C) da *Auchan*.

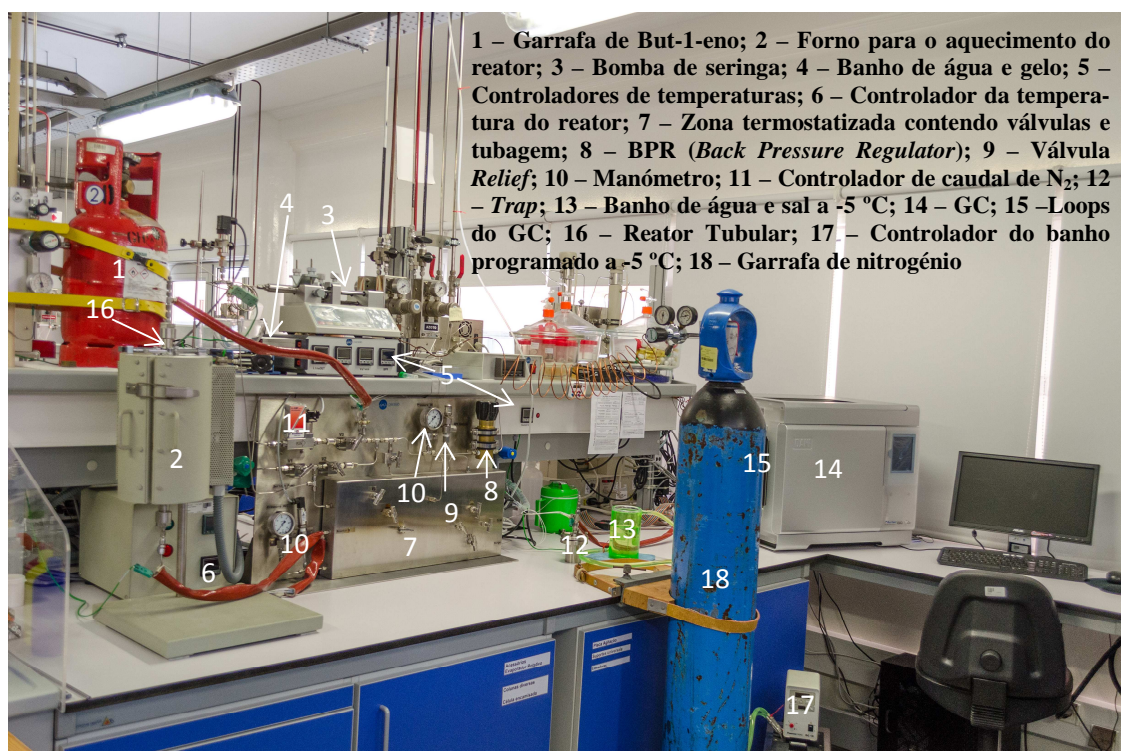


Figura 5.1: Componentes da instalação utilizada para as reações de oligomerização do but-1-eno

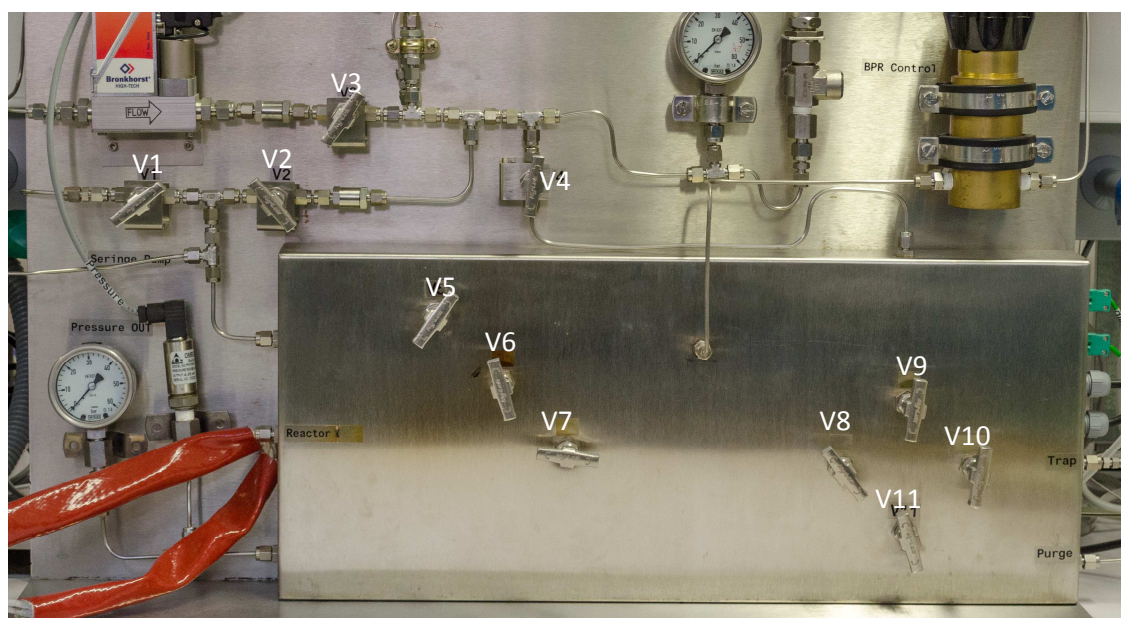


Figura 5.2: Zona de válvulas aquecidas.

Inicialmente foi feita uma pressurização da instalação com nitrogénio, de modo a garantir a inexistência de fugas na zona do reator (16), por este ser o único componente a ser montado/desmontado entre experiências. Numa fase posterior, a instalação foi despressurizada e o reator aquecido a 773 K para a ativação do catalisador sob corrente de N₂ (20 mL/min), durante 30 minutos. Seguidamente, o reator foi arrefecido até 473 K. Pressurizou-se novamente a instalação, sempre com um caudal contante de nitrogénio, até à pressão desejada (15-40 bar). Posteriormente iniciou-se a reação com a injeção da olefina, but-1-eno, com o auxílio de uma bomba seringa, e abertura da válvula V2, com um caudal de nitrogénio constante (5 mL/min) que funciona como diluente. No fim de cada experiência fechou-se a válvula antes do reator (V2), e deixou-se o nitrogénio passar durante uma hora para arrastar todos os produtos formados até à *trap* (válvula V10). Finalmente despressurizou-se e arrefeceu-se a instalação. De seguida era efetuada a limpeza da instalação e analisadas as frações recolhidas na *trap* e na limpeza (Figura 5.3). A limpeza da instalação foi efetuada com diclorometano. Este era introduzido à saída do reator com auxílio de uma bomba, com caudal de 2 mL/min. Os produtos eram retidos num balão volumétrico. Nas Tabelas 5.1 e 5.2 encontram-se resumidos os modos de utilização das válvulas durante as diferentes fases de cada experiência e as condições reacionais dos testes catalíticos, respetivamente.



Figura 5.3: Fração de compostos orgânicos obtida na limpeza da instalação

Tabela 5.1: Utilização das válvulas nas várias fases de cada teste catalítico

Etapas	Válvulas (Figuras 5.2)	
	Abertas	Fechadas
Pressurização/enchimento da seringa	V ₃ , V ₆ , V ₉ / V ₁	V ₂ , V ₄ , V ₅ , V ₇ , V ₈ , V ₁₀ , V ₁₁
Despressurização	V ₆ , V ₉ , V ₁₁	V ₁ , V ₂ , V ₃ , V ₄ , V ₅ , V ₇ , V ₈ , V ₁₀
Reação	V ₂ , V ₃ , V ₆ , V ₉ , V ₁₀	V ₁ , V ₄ , V ₅ , V ₇ , V ₈ , V ₁₁

Tabela 5.2: Condições reacionais dos vários testes catalíticos

Ensaio Catalítico	Condições de operação						
	Temperatura (K)	Pressão (bar)	$m_{cat}^{(a)}$ (g)	$Q_{C_4}^{(b)}$ (mL/min)	$Q_{N_2}^{(c)}$ (mL/min)	TOS ^(d) (min)	$m_{C_4}^{(e)}$ (g)
1	473	30	0,500	0,0903	5	125,5	7,145
2	473	40	0,503	0,0899	5	145,9	8,301
3	473	30	0,504	0,0903	5	170,0	9,681
4	473	15	0,500	0,0908	5	174,7	9,943
5	473	30	0,501	0,0860	100	221,6	12,01
6	473	30	0,504	0,0100	5	440,4	2,777
7	473	30	0,999	0,0903	5	221,5	12,61
8	473	30	1,002	0,0401	5	431,2	10,90
9	473	30	0,300	0,0903	5	170,0	9,690
10	473	30	0,300	0,0903	5	170,0	9,690

(a) Massa de catalisador; (b) caudal de alimentação de but-1-eno; (c) caudal de nitrogénio; (d) Time-on-stream; (e) massa total de but-1-eno injetada

5.3.– Quantificação dos reagentes e produtos

Os produtos obtidos foram analisados por cromatografia gasosa (Master GC *Fast Gas Chromatograph*, Dani⁵⁸) num aparelho equipado com um injetor *split/splitless* e um detetor FID. A coluna capilar utilizada (ValcoBond) tinha 60 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro e espessura de filme 1,5 μ m. Utilizou-se como gás de He (Air Liquide).

A calibração do GC foi feita para amostras líquidas e gasosas. No caso da amostra líquida, injetou-se uma mistura de calibração de vários compostos: hexano, heptano, tolueno, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, tetradecano, hexadecano, octadecano e eicosano diluídos em benzeno. Por outro lado, analisou-se a mesma mistura na fase gasosa (sem diluição em benzeno) e usaram-se os compostos, pentano, hexano, heptano, octano e nonano, individualmente, para efeito de calibração

O programa de temperatura para a fase gasosa foi o seguinte: 318 K durante 0,2 min, seguido de aquecimento a 4 K/min até 503 K, e aquecimento a 10 K/min até 573 K onde permaneceu durante 15 min. Para a fase líquida, a temperatura inicial era 313 K durante 0,5 min, seguido de aquecimento a 20 K/min até 573 K onde permaneceu durante 30 min, e aquecimento a 5 K/min até 593 K.

O cálculo da conversão do buteno (%) foi feito a partir da reta de calibração (determinada pelo Engenheiro Bruno Antunes, CICECO). Na Figura 5.4 vê-se uma represen-

tação dos picos cromatográficos dos isômeros de buteno analisados durante um teste catalítico. Os produtos reacionais (líquidos à temperatura ambiente) foram agrupados em famílias contendo 6-8 átomos de carbono (C_6-C_8), 9-12 átomos de carbono (C_9-C_{12}), 13-16 átomos de carbono ($C_{13}-C_{16}$), 17-20 átomos de carbono ($C_{17}-C_{20}$) e fração de pesados (C_{20+}). O rendimento mássico de produtos foi calculado de acordo com a equação 5.1:

$$\eta = \frac{\text{massa de produtos formados a determinado TOS}}{\text{massa total de buteno adicionado}} \times 100 \quad \text{Equação 5.1}$$

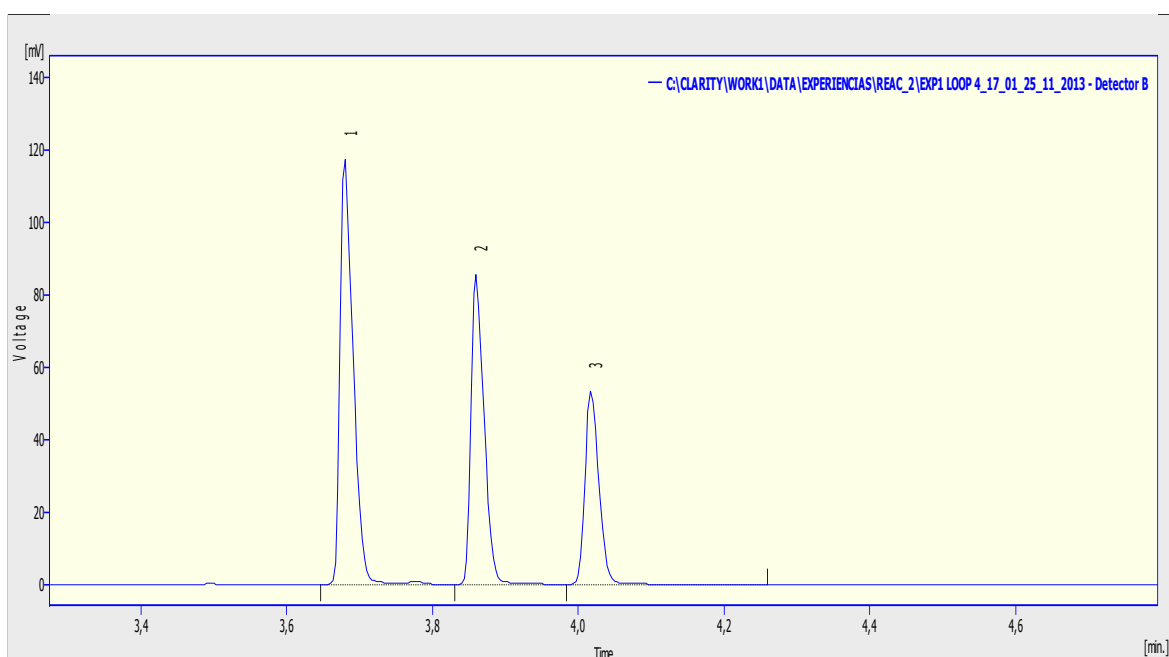


Figura 5.4: Cromatograma mostrando os picos dos isômeros de buteno analisados durante um teste catalítico.

6. – Resultados

6.1.– Caracterização do aluminossilicato mesoporoso (ASM) sintetizado

O material do tipo MCM-48 sintetizado foi caracterizado por difração de raios-X de pós (PXRD, Figura 6.1), isotérmicas de adsorção/dessorção de nitrogénio a 77 K (Figura 6.2) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de estado sólido de ^{27}Al (^{27}Al MAS NMR, Figura 6.3).

A difração de raios-X de pós (PXRD) permite a caracterização microestrutural de materiais cristalinos sendo possível a resolução de estruturas cristalinas no caso de compostos de simetria elevada⁵⁹. Com esta técnica obtém-se um padrão de difração através do registo da intensidade de raios-X como função do ângulo 2θ , em que θ é o ângulo de incidência da radiação, medido entre o feixe incidente (de comprimento de onda λ) e um conjunto de planos cristalográficos paralelos de índices de Miller (h k l), de acordo com a equação de Bragg, $n\lambda = 2d_{hkl}(\text{sen}\theta)$, em que d_{hkl} é a distância interplanar dos planos cristalográficos de índices (h k l). Geralmente usa-se difração de primeira ordem, em que $n = 1$.

O PXRD do material sintetizado mostra um único pico largo a baixo ângulo ($2\theta=2.61^\circ$), o que pode ser uma característica de estrutura mesoporosa, e não apresenta as reflexões características da estrutura mesoporosa do MCM-48^{24,60}. Por conseguinte, neste trabalho, o material sintetizado é denominado ASM (aluminossilicato mesoporoso).

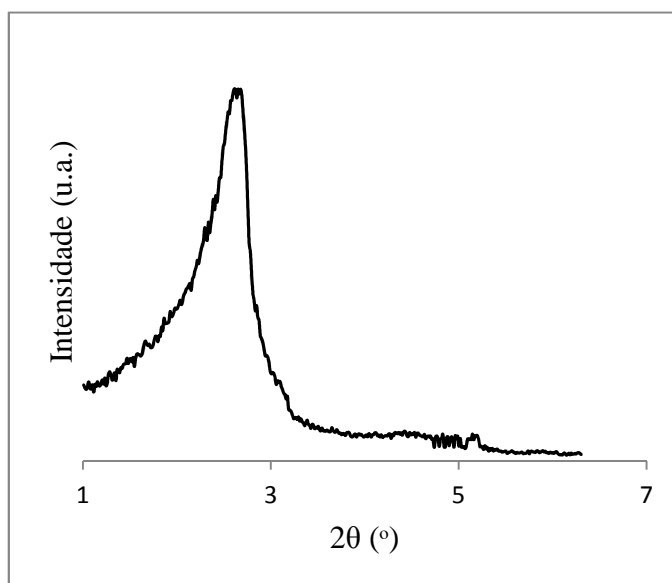


Figura 6.1: PXRD do Al-ASM (Si/Al=30) obtido experimentalmente

As isotérmicas de equilíbrio de adsorção e dessorção de nitrogénio a 77 K permitem determinar alguns parâmetros texturais de materiais, como, por exemplo, a área específica, volume e distribuição do tamanho dos poros⁵⁹. São conhecidos seis tipos de isotérmicas mais comuns⁵⁹. A isotérmica de equilíbrio de adsorção-dessorção de N₂ no ASM (Figura 6.2A), a 77 K, é do tipo IV. Este tipo de isotérmica é característica de materiais mesoporosos, em que se dá o preenchimento dos poros por condensação capilar (neste caso ocorre a p/p^0 entre 0,18 e 0,28). A área específica de BET (A_{BET}) é 1020 m²/g (medida no intervalo $p/p^0=0,01-0,1$) e o volume total dos poros (determinado a $p/p^0=0,98$) é 1,21 cm³/g, (V_p). O máximo da curva de distribuição de tamanho (diâmetro) de poros (determinada pelo método BJH, Figura 6.2B) é 3,14 nm (dp). Estes resultados indicam que apesar de o material sintetizado não ter um arranjo de poros do tipo MCM-48, tem propriedades texturais comparáveis às do MCM-48²⁴.

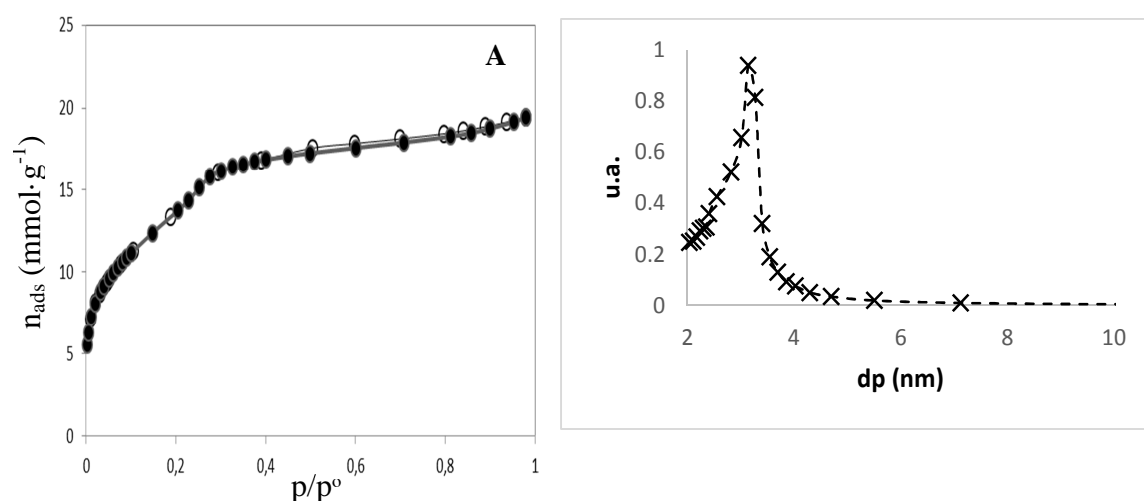


Figura 6.2: A. Isotérmicas de equilíbrio adsorção-dessorção de N₂ do ASM (Si/Al=30); B. Curva de distribuição do tamanho de poros do ASM.

A espectroscopia de NMR é reconhecidamente das técnicas mais importantes para a investigação a nível molecular, permitindo obter informações estruturais e dinâmicas do estado da matéria. O espectro de ²⁷Al MAS NMR do ASM (Figura 6.3) mostra dois picos, a 52 ppm e 0 ppm. O primeiro pico corresponde a espécies de alumínio em coordenação tetraédrica; estas espécies conferem acidez de Brønsted. O segundo pico (a 0 ppm) corresponde a espécies de alumínio em coordenação octaédrica; estas espécies de alumínio são conhecidas por espécies extra rede e não são consideradas ativas na reação catalítica em estudo.

O espectro FTIR do ASM apresenta as bandas características de um aluminossilicato mesoporoso do tipo MCM-48⁶¹. A banda larga entre 3000 e 3700 cm⁻¹ pode ser atribuída a ligações de hidrogénio em grupos silanol ou entre grupos silanol e moléculas de água ou entre moléculas de água. A banda entre os 1750 e os 1630 cm⁻¹ pode ser atribuída à deformação angular da molécula de água.

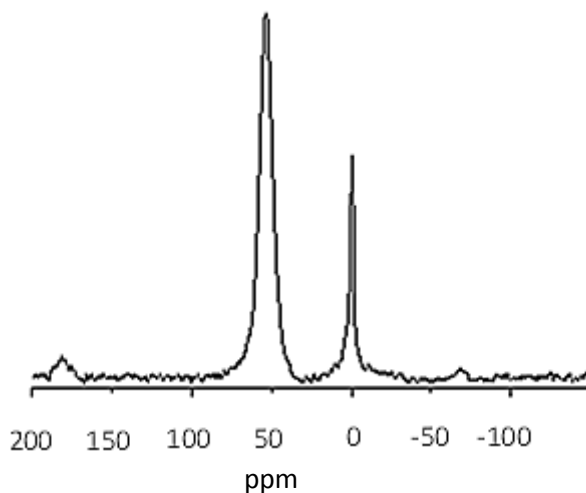


Figura 6.3: Espectro de ²⁷Al MAS NMR do ASM (Si/Al=30)

6.2.– Densidades de but-1-eno e nitrogénio

De modo a calcular a densidade do buteno e do nitrogénio a diferentes temperaturas e pressões, utilizou-se a equação de Peng-Robinson⁶² (equação 6.2). As diferentes pressões utilizadas foram 15, 30 e 40 bar, e as temperaturas variaram entre os 273 K e os 493 K. Os resultados obtidos encontram-se resumidos nas Tabelas 6.1 e 6.2. A equação 6.3 é uma variante da equação de Peng-Robinson (equação 6.2). No Apêndice A, encontra-se a dedução da equação 6.3 a partir da equação 6.2.

$$\rho = \frac{M}{V_M} \quad \text{Equação 6.1}$$

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M^2 + 2bV_M - b^2V_M^2} \quad \text{Equação 6.2}$$

$$P = \frac{RT\rho_m}{1 - b\rho_m} - \frac{a\rho_m^2}{\rho_m^2 + 2b\rho_m - b^2\rho_m^2} \quad \text{Equação 6.3}$$

$$a = a_c \alpha \quad \text{Equação 6.4}$$

$$a_c = 0,45723553 \left(\frac{R^2 T_c^2}{P_c} \right) \quad \text{Equação 6.5}$$

$$b = 0,0777960R \frac{T_c}{P_c} \quad \text{Equação 6.6}$$

$$\alpha = [1 + \kappa(1 - \sqrt{T_r})]^2 \quad \text{Equação 6.7}$$

$$\kappa = 0,37464 + 1,54226\omega - 0,26992\omega^2 \quad \text{Equação 6.8}$$

Tabela 6.1: Resultados obtidos pela equação de Peng-Robinson (equação 6.2) para o But-1-eno

T (K)	P (bar)	R ($\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$)	T _c (K)	P _c (bar)	ω	T _r	a ($\frac{\text{cm}^6 \cdot \text{bar}}{\text{mol}}$)	b ($\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$)	V _M ($\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$)	ρ ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)										
273	15	83,14	419,6	40,20	0,187	0,6510	1,76 × 10 ⁸	675,114	85,93	6,53 × 10 ⁻¹										
453						1,0796	1,31 × 10 ⁸		2216,75	2,53 × 10 ⁻²										
473						1,1273	1,27 × 10 ⁸		2357,77	2,38 × 10 ⁻²										
493						1,1749	1,23 × 10 ⁸		2494,87	2,25 × 10 ⁻²										
273	30					83,14	419,6		40,20	0,187	0,6510	1,76 × 10 ⁸	675,114	85,59	6,55 × 10 ⁻¹					
453											1,0796	1,31 × 10 ⁸		944,3	5,90 × 10 ⁻²					
473											1,1273	1,27 × 10 ⁸		1038,53	5,40 × 10 ⁻²					
493											1,1749	1,23 × 10 ⁸		1125,4	4,99 × 10 ⁻²					
273	40										83,14	419,6		40,20	0,187	0,6510	1,76 × 10 ⁸	675,114	85,35	6,57 × 10 ⁻¹
453																1,0796	1,31 × 10 ⁸		615,25	9,12 × 10 ⁻²
473																1,1273	1,27 × 10 ⁸		704,88	7,96 × 10 ⁻²
493																1,1749	1,23 × 10 ⁸		782,36	7,17 × 10 ⁻²

Tabela 6.2: Resultados obtidos pela equação de Peng-Robinson (equação 6.2) para o Nitrogénio

T (K)	P (bar)	R ($\frac{\text{cm}^3 \cdot \text{bar}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$)	T _c (K)	P _c (bar)	ω	T _r	a ($\frac{\text{cm}^6 \cdot \text{bar}}{\text{mol}}$)	b ($\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$)	V _M ($\frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$)	ρ ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)										
293	15	83,14	126,1	33,94	0,04	2,3236	$8,81 \times 10^6$	240,31	1613,19	$8,68 \times 10^{-3}$										
453						1,0796	$5,50 \times 10^6$		2520,71	$5,55 \times 10^{-3}$										
473						1,1273	$5,18 \times 10^6$		2632,94	$5,32 \times 10^{-3}$										
493						1,1749	$4,88 \times 10^6$		2745,02	$5,10 \times 10^{-3}$										
293	30					83,14	126,1		33,94	0,04	2,3236	$8,81 \times 10^6$	240,31	802,502	$1,74 \times 10^{-2}$					
453											1,0796	$5,50 \times 10^6$		1265,74	$1,11 \times 10^{-2}$					
473											1,1273	$5,18 \times 10^6$		1322,49	$1,06 \times 10^{-2}$					
493											1,1749	$4,88 \times 10^6$		1379,1	$1,02 \times 10^{-2}$					
293	40										83,14	126,1		33,94	0,04	2,3236	$8,81 \times 10^6$	240,31	600,37	$2,33 \times 10^{-2}$
453																1,0796	$5,50 \times 10^6$		952,172	$1,42 \times 10^{-2}$
473																1,1273	$5,18 \times 10^6$		995,031	$1,41 \times 10^{-2}$
493																1,1749	$4,88 \times 10^6$		1037,75	$1,35 \times 10^{-2}$

6.3. – Resultados catalíticos

6.3.1. – Considerações gerais utilizando ZSM-5 como catalisador

Os resultados catalíticos experimentais medidos neste trabalho estão compilados na Tabela 6.3, tendo sido todos determinados em estado estacionário. Os ensaios 1-9 foram medidos com ZSM-5 e o ensaio 10 foi efetuado com ASM.

Ao analisar as Tabelas 6.3 e 6.4, observa-se que em todos os ensaios se obtiveram produtos reacionais, sendo que o ensaio 6 é o que apresenta a menor massa de produto total, 1,752 g. Isto deve-se em parte ao facto de a massa total de buteno introduzida ter sido mais baixa (em média 7,5 g menos) do que nos restantes testes. No caso do teste catalítico 6, a adição da quantidade típica do buteno (13 g) implicaria 33 horas de tempo de operação (TOS). Devido às limitações inerentes ao local onde decorreu a experiência foi necessário interrompe-la aos 440,4 min. Contudo, para o teste catalítico 6 a conversão foi a mais alta, possivelmente devido ao facto de o WHSV ter sido mais baixo.

O estudo da influência dos parâmetros reacionais foi baseado na comparação nos resultados de conversão e seletividades. O rendimento total de produtos formados em cada teste catalítico pode estar sobrestimado através da massa de compostos recolhidos na lava-

gem do sistema ($m_{produto_L}$). Foi utilizado diclorometano na lavagem da linha efluente do reator, e a sua separação dos produtos reacionais não foi total; esta era realizada num evaporador rotativo a ca. 30 °C e sob vácuo gerado por trompa de água.

Nos ensaios 2, 3 e 4 variou-se a pressão de 15 a 40 bar, mantendo-se a temperatura, a massa de catalisador e o caudal de alimentação do buteno constantes (Figura 6.4). A conversão tende a aumentar com o aumento da pressão (31% para 15 bar e 42% para 40 bar). Estes resultados estão de acordo com um estudo de Coelho et al.¹⁴ em que os autores referem que a atividade catalítica do ZSM-5 na reação do but-1-eno aumenta com a pressão (0,125-0,50 bar, 200 °C). Com o aumento da pressão seria de esperar um aumento da seletividade para produtos com maior número de átomos carbono (C_{13} - C_{20+})⁴⁰. Quando se compara os ensaios 3 e 4 há um aumento de seletividade para as olefinas de maior cadeia na reação em que pressão é maior. O mesmo não acontece quando se compara os ensaios 2 e 3, 40 e 30, bar respetivamente. No caso da reação a 40 bar, a seletividade de produtos mais pesados foi menor do que a observada para 30 bar; segundo Wang *et. al*⁴⁰ para a reação do hex-1-eno a 10, 30 e 70 bar, esta tendência pode dever-se a limitações difusionais internas a pressões elevadas.

Nos testes catalíticos 3, 7 e 9 variou-se a quantidade de catalisador (0,3-1 g) e o WHSV (3,149 – 11,38 h⁻¹), mantendo-se o caudal de alimentação do buteno, temperatura e pressão constantes (Figura 6.5). A conversão é mais baixa no caso do teste catalítico com maior quantidade de catalisador, ao contrário do que seria de esperar¹⁴. Em relação à seletividade, seria de esperar que com o aumento de massa, maior a seletividade para os produtos de maior cadeia (C_{13} - C_{20+}). Com o aumento da massa aconteceu o contrário do que se esperaria, já que apresenta uma maior seletividade para compostos mais leves; possivelmente, foi favorecido o craqueamento catalítico¹⁴.

Os ensaios 7 e 8 foram realizados nas mesmas condições de temperatura e pressão, com a mesma massa de catalisador e o mesmo caudal de azoto, alterando-se apenas o caudal do but-1-eno (Figura 6.6). Observa-se que quanto menor for o caudal de alimentação do but-1-eno, ou seja, menor WHSV (neste caso é cerca de metade), maior é a conversão da reação. A seletividade para os produtos de cadeia maior (C_{13} - C_{20+}) é superior no caso da reação com menor WHSV, o que está de acordo com a literatura⁶³.

Os desempenhos catalíticos dos catalisadores ZSM-5 e ASM foram comparados através dos ensaios 9 e 10, respectivamente (Figura 6.7). Os resultados em termos de conversão são semelhantes para os dois catalisadores.

Possivelmente, o zeólito ZSM-5 tem centros ácidos mais fortes do que o material ASM⁶⁴. Por outro lado, é possível que as propriedades texturais do ASM sejam mais favoráveis para a reação catalítica. Poderão existir algumas diferenças entre os dois catalisadores em termos de desativação catalítica e seletividade para os produtos reacionais. Contudo, para estes estudos seria necessária a identificação dos produtos reacionais e a realização de experiências nas mesmas condições variando o TOS. Uma vez que se obtêm misturas complexas de produtos reacionais, para a identificação dos produtos seria necessário utilizar técnicas avançadas de espectrometria de massa aplicadas a cromatografia gasosa. Por outro lado, para estudar a desativação catalítica, seria importante obter as curvas experimentais de conversão e rendimento *versus* TOS; para tal, seria necessário realizar uma experiência por ponto experimental, devido às limitações de montagem experimental utilizada.

Tabela 6.3: Resultados experimentais obtidos durante a oligomerização com ZSM-5 e ASM

Ensaio	T (K) ^a	P (bar) ^b	TOS (min)	m _{C₄} adicionada (g)	m _{cat} (g)	Q _{N₂} (mL · min ⁻¹)	Q _{C₄} (mL · min ⁻¹)	Q̇ _{C₄} (g · min ⁻¹)	WHSV (h ⁻¹) ^c	m _{produto_T} (g)	m _{produto_L} (g)	m _{produto_{total}} (g)	η (%)	χ (%)
1-ZSM5	473	30	125,5	7,145	0,500	5	0,0903	0,05919	6,832	1,410	1,024	2,434	34,06	44
2-ZSM5	473	40	145,9	8,301	0,503	5	0,0899	0,05893	6,786	2,070	1,355	3,425	41,26	42
3-ZSM5	473	30	170,0	9,681	0,504	5	0,0903	0,05919	6,778	2,590	3,134	5,724	59,13	39
4-ZSM5	473	15	174,7	9,943	0,500	5	0,0908	0,05953	6,831	2,560	0,812	3,372	33,91	31
5-ZSM5	473	30	221,6	12,01	0,501	100	0,0860	0,05638	6,494	0,510	2,260	2,770	23,05	41
6-ZSM5	473	30	440,4	2,777	0,504	5	0,0100	0,00656	0,751	0,500	1,252	1,752	63,10	84
7-ZSM5	473	30	221,5	12,61	0,999	5	0,0903	0,05919	3,419	2,530	1,489	4,019	31,87	32
8-ZSM5	473	30	440,6	10,59	1,002	5	0,0401	0,02528	1,514	3,580	1,652	5,217	46,81	47
9-ZSM5	473	30	170,0	9,690	0,300	5	0,0903	0,05919	11,38	1,900	1,362	3,262	33,67	32
10-ASM	473	30	170,0	9,690	0,301	5	0,0903	0,05919	11,38	2,440	0,824	3,264	33,68	35

a – Medido no reator com um termopar (Figura 3.1 – 16); b – Medido no BPR (Figura 3.1 – 8); c – Equação no Apêndice A;

Tabela 6.4: Conversão e distribuição de produtos da oligomerização do but-1-eno na presença de ZSM-5 e ASM.

Ensaio	X^b (%)	$S(C_6 - C_8)^c$ (%)	$S(C_9 - C_{12})^e$ (%)	$S(C_{13} - C_{16})^e$ (%)	$S(C_{17} - C_{20})^f$ (%)	$S(C_{20+})^g$ (%)
1-ZSM5	44	41,71	32,57	17,82	7,50	0,00
2-ZSM5	42	35,59	34,47	17,32	11,54	0,65
3-ZSM5	39	25,51	29,71	20,43	18,84	5,84
4-ZSM5	31	38,21	33,13	16,89	10,36	1,37
5-ZSM5	41	3,80	36,00	29,80	22,65	7,70
6-ZSM5	84	5,55	30,55	33,35	25,90	4,60
7-ZSM5	32	34,52	34,51	18,24	10,62	1,94
8-ZSM5	47	30,17	31,23	18,62	14,47	5,47
9-ZSM5	32	32,89	40,57	17,86	7,89	0,81
10-ASM ^a	34					

a – À data de entrega da tese não foi possível apresentar os resultados todos. b – conversão; c – seletividade para (C₆-C₈); d – seletividade para (C₉-C₁₂); e – seletividade para (C₁₃-C₁₈); f – seletividade para (C₁₇-C₂₀); g – seletividade para (C₂₀₊)

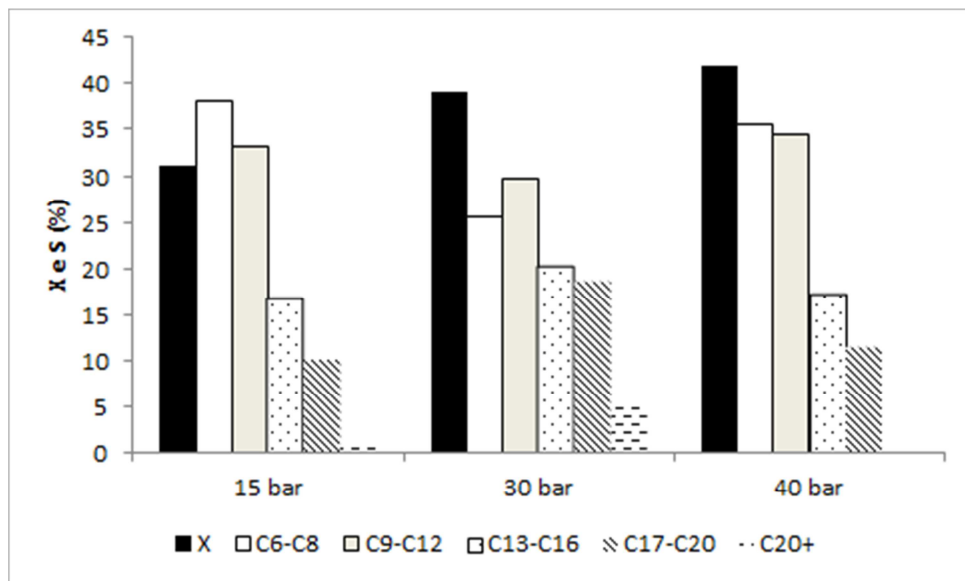


Figura 6.4: Comparação dos resultados catalíticos para o ZSM-5 variando a pressão da reação 2, 3 e 4

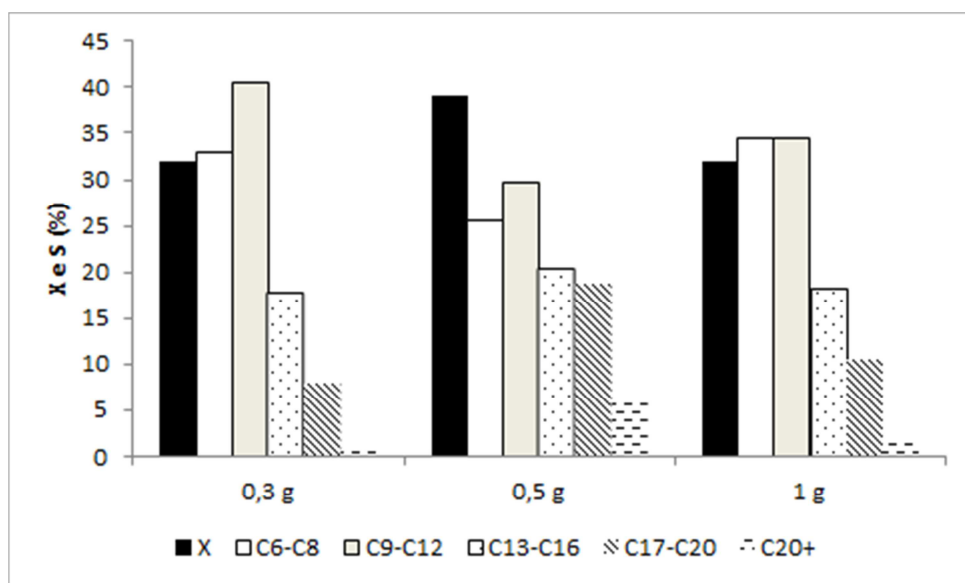


Figura 6.5: Comparação dos resultados catalíticos para o ZSM-5 variando a massa de catalisador das reações 3, 7 e 9.

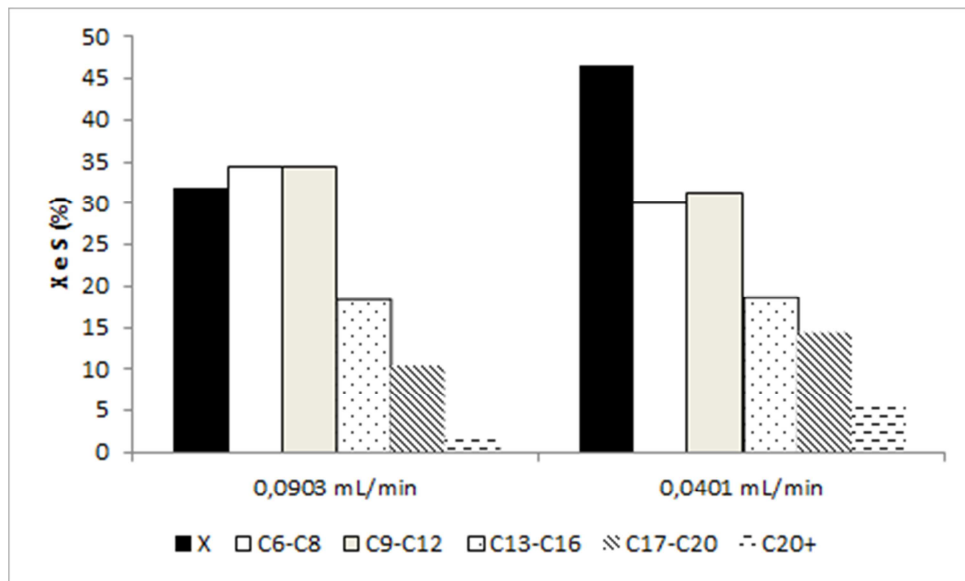


Figura 6.6: Comparação dos resultados catalíticos para o ZSM-5 variando o caudal de C₄ das reações 7 e 8.

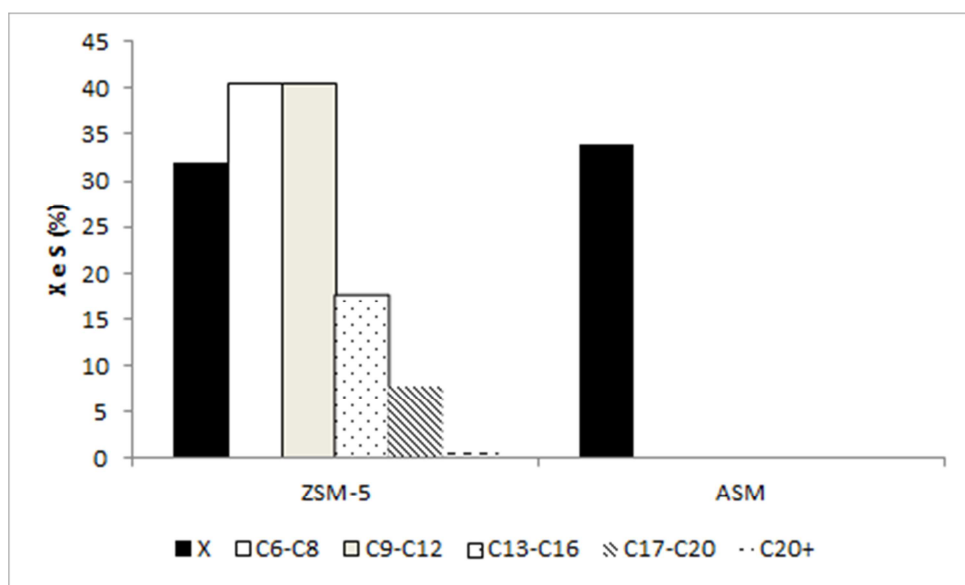


Figura 6.7: Comparação dos resultados catalíticos para o ZSM-5 e ASM, nas mesmas condições.

6.4.– Caraterização do catalisador usado

As técnicas de Termogravimetria (TGA) e Calorimetria de Varrimento Diferencial (DSC) permitem estudar a estabilidade térmica de um material. Através da variação da massa da amostra (TGA) pode-se determinar a fração de componentes libertados por ela⁶⁵. Através de DCS podem analisar os processos endotérmicos e exotérmicos que ocorrem na amostra⁶⁶.

As curvas de DSC para o ZSM-5 obtido após os testes catalíticos 3 e 7 (Figura 6.8) são semelhantes, sugerindo a ocorrência de processos exotérmicos e endotérmicos semelhantes. As curvas mostram essencialmente dois fenómenos exotérmicos (540 e 640 K) e um endotérmico (340 K). A curva de DSC do ASM (Figura 6.9) apresenta um pico atribuído a processos endotérmicos aos 390 K e dois picos atribuídos a processos exotérmicos aos 690 e 790 K. Os processos endotérmicos podem estar relacionados com a eliminação de água fisicamente adsorvida nos materiais. Os processos exotérmicos podem dever-se à decomposição da matéria orgânica presente nos materiais obtidos após os testes catalíticos; as curvas dos processos exotérmicos não são observadas para catalisadores não usados.

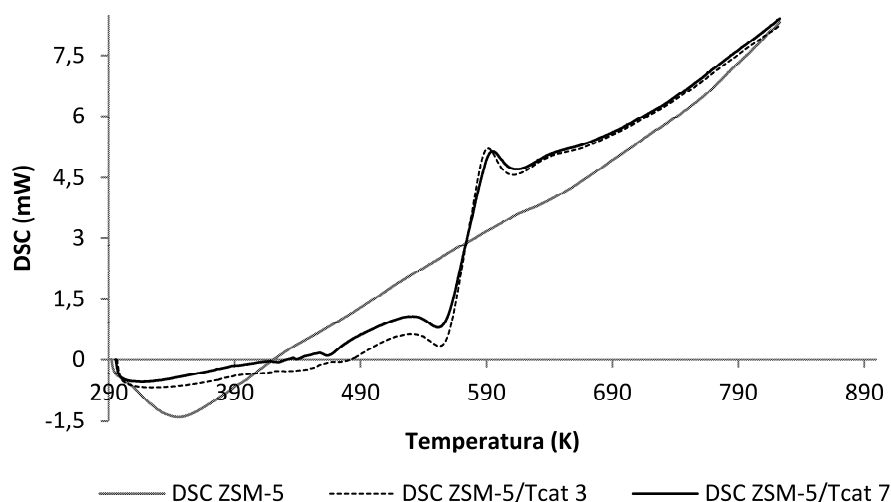


Figura 6.8: Curvas de DSC do catalisador ZSM-5 não utilizado e das amostras depois de usadas nos testes catalíticos 3 e 7.

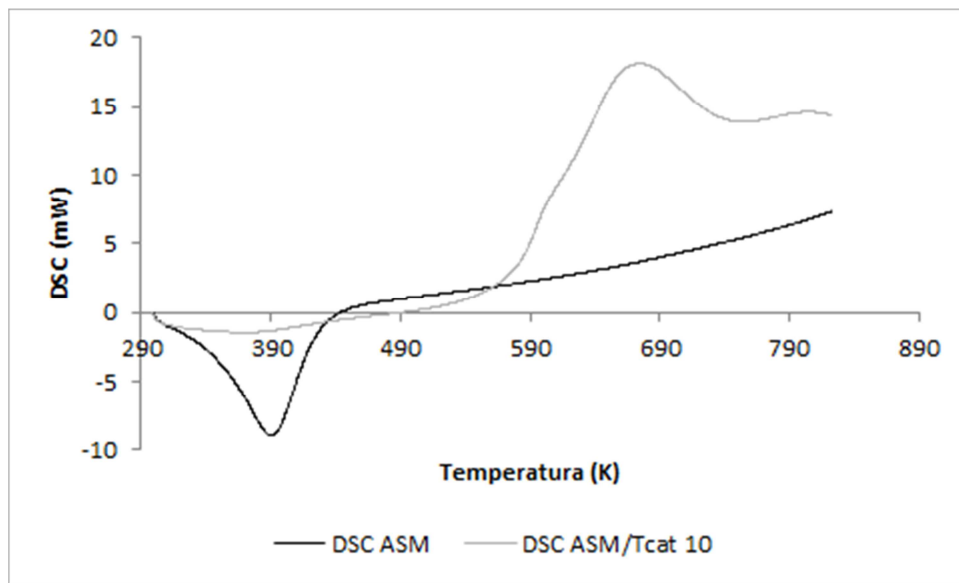


Figura 6.9: Curvas DSC do catalisador ASM não utilizado e da amostra depois de usada no teste catalítico 10.

A Figura 6.10 mostra as curvas TGA para o ZSM-5 antes e depois de usado nos testes catalíticos 3 e 7. A perda de massa devido à decomposição de matéria orgânica presente nos catalisadores é 10% para os testes catalíticos 3 e 7. A perda de massa dos sólidos usados, devido à dessorção de água que se encontrava fisicamente adsorvida nos catalisadores e à dessorção ou evaporação de hidrocarbonetos (possivelmente leves, gasolina e diesel) é de 40 % para os mesmos ensaios anteriores.

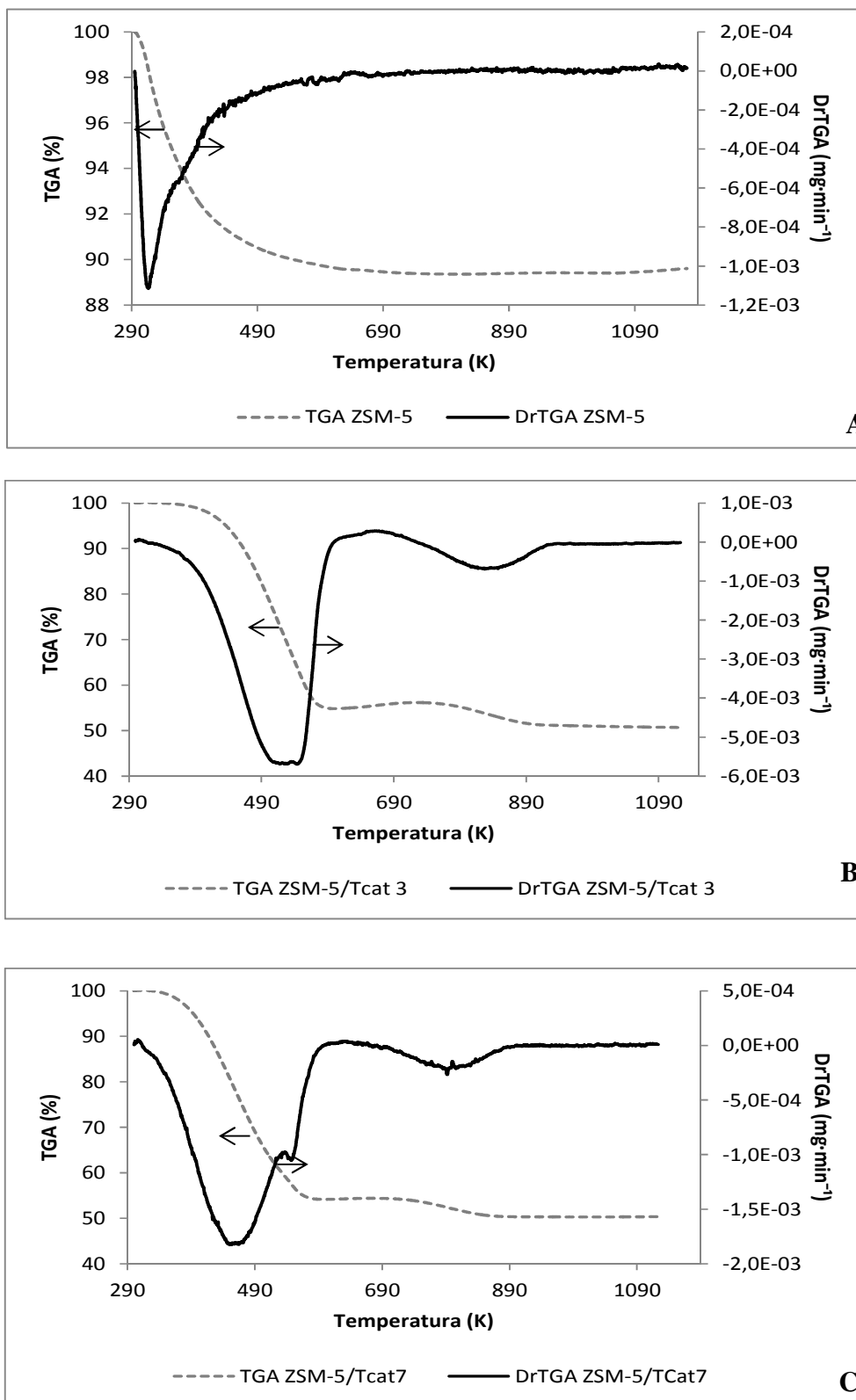


Figura 6.10: Curvas TGA e DrTGA **A.** Catalisador ZSM-5 antes de se usar; **B.** e **C.** Catalisador ZSM-5 usado nos testes catalíticos 3 e 7 respetivamente.

A Figura 6.11 mostra as curvas TGA para o ASM antes e depois de usado no teste catalítico 10. A perda de massa devido à decomposição de matéria orgânica presente nos catalisadores é 10% para o teste catalítico 10. A perda de massa dos sólidos usados, devido à dessorção de água que se encontrava fisicamente adsorvida nos catalisadores e à dessorção ou evaporação de hidrocarbonetos (possivelmente leves, gasolina e diesel) é de 40 % para os mesmos ensaios anteriores.

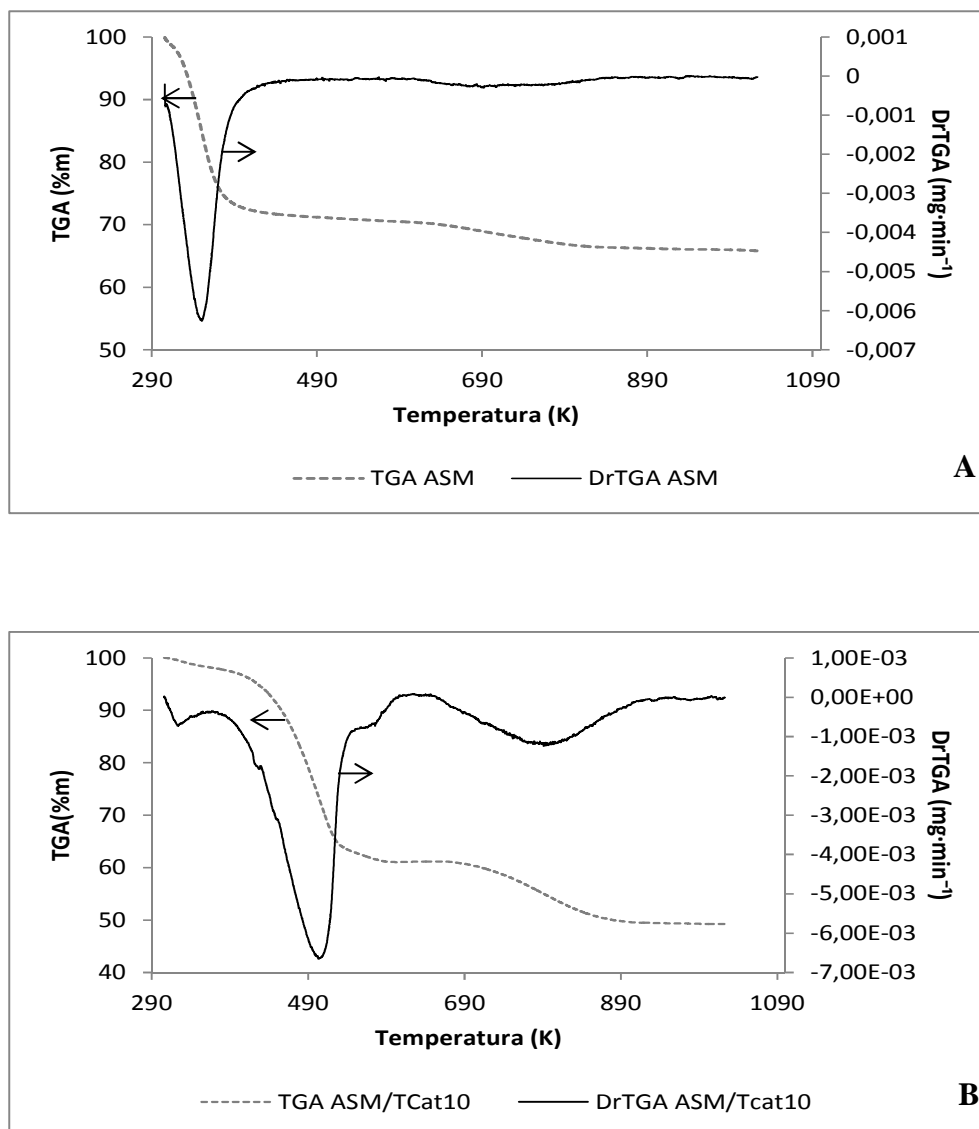


Figura 6.11: **A.** Curvas TGA e DrTGA do catalisador ASM (**A**); **B.** Curvas da amostra de catalisador ASM usado no teste catalítico 10

A figura 6.12 mostra os espectros de FTIR do ZSM-5 antes e após o seu uso nos testes catalíticos 3 e 7. O aparecimento de bandas entre 2850 e 2960 cm^{-1} , após o catalisador ser usado no teste catalítico, pode ser atribuído à elongação simétrica e assimétrica de grupos CH_2 e elongação assimétrica de ligações CH em grupos CH_3 terminais⁶⁷. A presença dos CH_2 e CH_3 na matéria orgânica é também suportada pelo aparecimento de bandas na gama 1470 e os 1350 cm^{-1} .

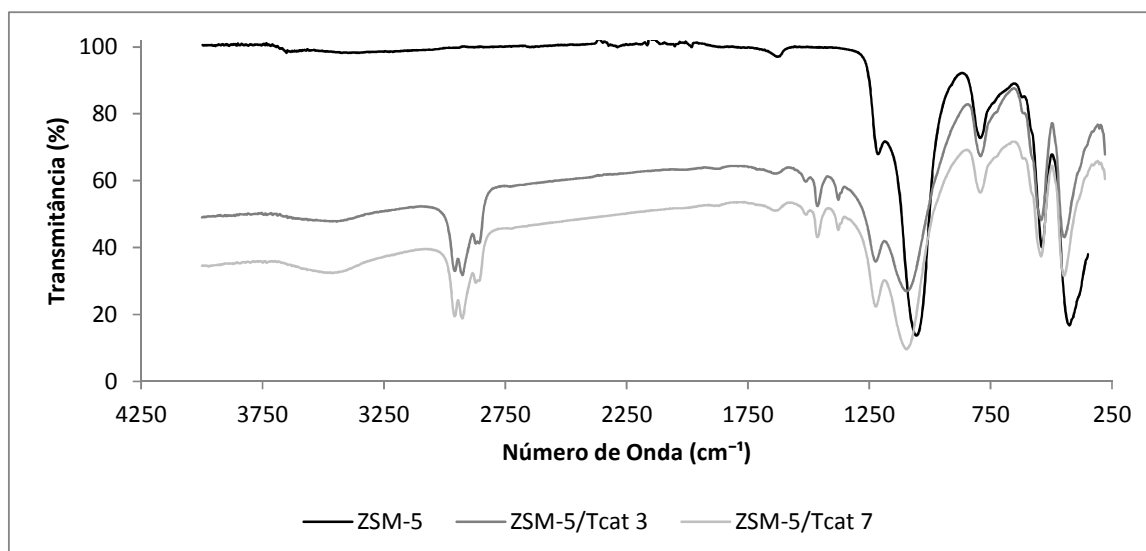


Figura 6.12: Espectros FT-IR do catalisador ZSM-5 não utilizado; do catalisador usado após a reação 3 e do catalisador usado após a reação 10

O espectro FT-IR do catalisador após o teste catalítico 10 (Figura 6.13), este apresenta as mesmas bandas que o catalisador ZSM-5 após o seu uso nos testes catalíticos 3 e 8. Estas bandas podem ser atribuídas à elongação simétrica e assimétrica de grupos CH_2 e elongação assimétrica de ligações CH em grupos CH_3 terminais⁶⁷; a presença de grupos CH_2 e CH_3 na matéria orgânica é também suportada pelo aparecimento de bandas a 1500 e 1300 cm^{-1} .⁶⁸

Os catalisadores usados e calcinados a 750 K durante 3 horas (para remover a matéria orgânica), foram caracterizados por PXRD (Figura 6.14). Os padrões de PXRD dos sólidos ZSM-5 usados são semelhantes ao do ZSM-5 não usado, sugerindo que a estrutura cristalina se manteve inalterada durante a reação catalítica. Os difratogramas do ZSM-5, antes e após a sua utilização na reação catalítica, estão de acordo com a literatura^{69,70}. Em relação ao ASM, verifica-se que ocorreu um ligeiro desvio dos picos a baixos ângulos sugerindo uma ligeira contração da estrutura mesoporosa do ASM após a reação catalítica e calcinação.

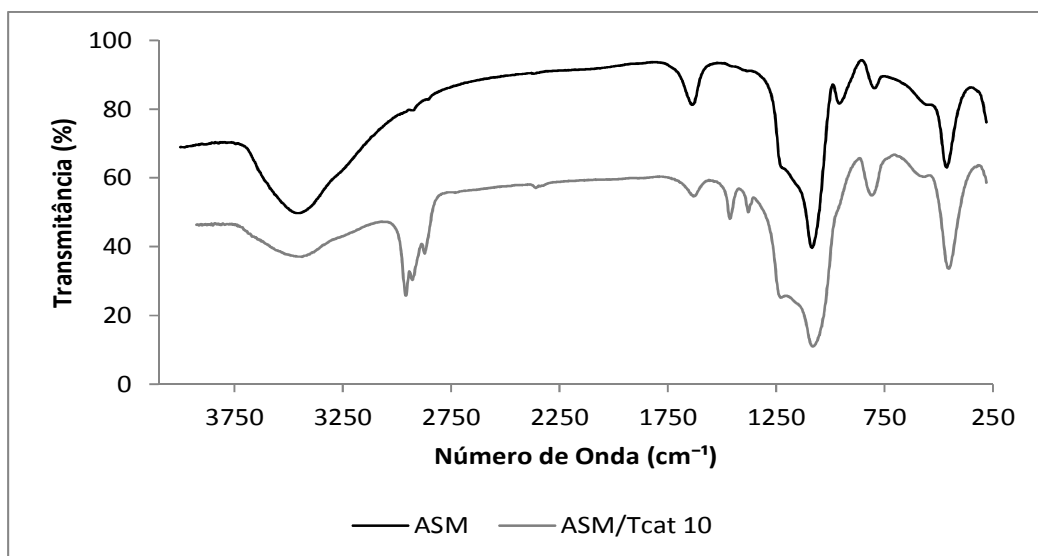


Figura 6.13: Espectros FT-IR do catalisador ASM antes e depois de utilizado na reação 12.

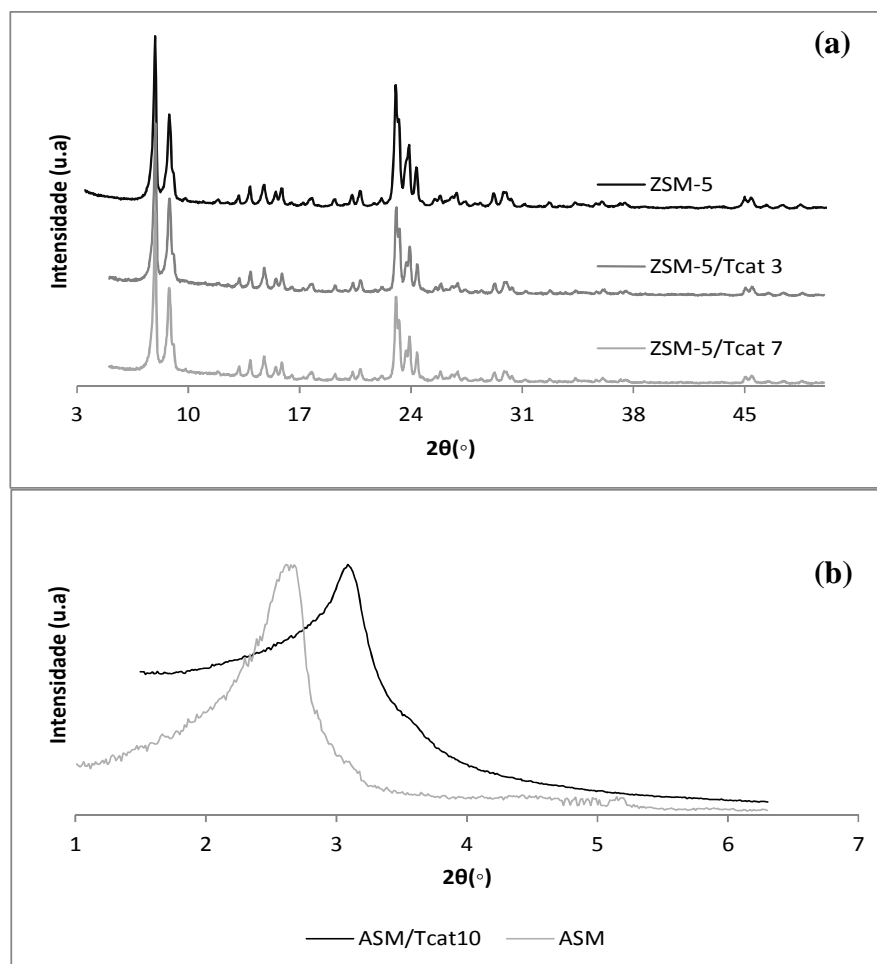


Figura 6.14: (a) Difratoograma do catalisador ZSM-5 antes e após o seu uso nos testes catalíticos 3 e 7; (b) Difratoograma do ASM antes e após o teste catalítico 10.

7. – Conclusões e sugestões de trabalho futuro

Conclusões

A oligomerização de but-1-eno foi estudada utilizando um aluminossilicato mesoporoso (ASM) como catalisador, a 30 bar e 473 K. O desempenho catalítico do ASM foi comparado com o de um zeólito comercial, nomeadamente ZSM-5 com razão Si/Al=30. O ASM foi preparado utilizando condições hidrotérmicas descritas na literatura para o MCM-48²⁴. As propriedades texturais do ASM são semelhantes às do MCM-48, mas a estrutura porosa é diferente; ao contrário do MCM-48, o ASM não apresenta um arranjo regular de mesoporos. O ASM possui espécies de alumínio em coordenação tetraédrica e octaédrica, sendo as primeiras responsáveis pelas propriedades ácidas necessárias para a reação de oligomerização.

Numa primeira fase, estudou-se a influência das condições reacionais na reação do but-1-eno, utilizando o ZSM-5 comercial como catalisador. Um dos melhores resultados de produção de *diesel* (compostos na gama C₈-C₂₀), usando o catalisador ZSM-5, decorreu quando se utilizou 1 g de catalisador e um caudal de reagente de 0.0401 mL · min⁻¹. Com estas condições obteve-se uma conversão de 47% e seletividade de 64% para compostos na gama C₈-C₂₀ (ou seja, 27% rendimento de diesel).

Os resultados catalíticos para o catalisador ASM foram semelhantes aos do ZSM-5, a 30 bar e 473 K. A presença de matéria orgânica nos catalisadores usados foi caracterizada por espectroscopia FT-IR. As análises térmicas dos sólidos envolvidos nos testes catalíticos (ZSM-5 e ASM) indicaram que a decomposição de matéria orgânica ocorre entre 550 °C e 890 °C. Os catalisadores usados foram calcinados para remover a matéria carbonácea; o ZSM-5 não sofreu alterações estruturais observáveis, mas, no caso do ASM, ocorreu uma ligeira contração da estrutura mesoporosa após a reação catalítica e calcinação.

Sugestões de trabalho futuro

Como trabalho futuro, a montagem experimental poderá ser melhorada no sentido de minimizar o percurso dos produtos reacionais desde a saída do reator até à armadilha (*trap* onde se faz a recolha do diesel) e depois daqui até ao GC. Desta forma, reduz-se a deposição de produtos na linha e minimiza-se o tempo de cada experiência completa nos

casos em que os caudais são muito baixos. A identificação dos produtos por espectrometria de massa acoplada a cromatografia gasosa e a medição das propriedades ácidas dos catalisadores poderão ajudar a compreender a influência das propriedades catalíticas na reação de oligomerização, assim como o mecanismo reacional.

8. – Bibliografia

- (1) Escola, J.; Grieken, R. Van; Moreno, J.; Rodriguez, R. Liquid-Phase Oligomerization of 1-Hexene Using Al-MTS Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 7409–7414.
- (2) Chiranjeevi, T.; Ravichander, N.; Gokak, D. T.; Ravikumar, V.; Choudary, N. V. The Selection of Fluid Catalytic Cracking Catalysts and Additives: The Significance of Attrition Studies. *Pet. Sci. Technol.* **2014**, *32*, 470–478.
- (3) Niccum, P. Maximize Diesel Production in an FCC-Centered Refinery. *Hydrocarbon processing*. 2012, pp. 1–20.
- (4) Park, D. H.; Kim, S.-S.; Thomas, J. P.; Tzompantzi, F.; Prince, J.; Valente, J. S. Selective Isobutene Oligomerization by Mesoporous MSU-SBEA Catalysts. *J. Phys. Chem.* **2011**, *115*, 5809–5816.
- (5) Skupinska, J. Oligomerization of Alpha-Olefins to Higher Oligomers. *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 613–648.
- (6) Lallemand, M.; Finiels, A.; Fajula, F.; Hulea, V. Continuous Stirred Tank Reactor for Ethylene Oligomerization Catalyzed by NiMCM-41. *Chem. Eng. J.* **2011**, *172*, 1078–1082.
- (7) Peratello, S.; Molinari, M.; Bellussi, G.; Perego, C. Olefins Oligomerization: Thermodynamics and Kinetics over a Mesoporous Silica–alumina. *Catal. today* **1999**, 196–203.
- (8) IUPAC. *Compendium of Chemical Terminology*; 1987; p. 1025.
- (9) Janiak, C.; Blank, F. Metallocene Catalysts for Olefin Oligomerization. *Macromol. Symp.* **2006**, 14–22.
- (10) Keim, W. Nickel Hydrides: Catalysis in Oligomerization and Polymerization Reactions of Olefins. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **1983**, 191–200.
- (11) De Klerk, A. Oligomerization of 1-Hexene and 1-Octene over Solid Acid Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 3887–3893.
- (12) Bellussi, G.; Mizia, F.; Calemme, V.; Pollesel, P.; Millini, R. Oligomerization of Olefins from Light Cracking Naphtha over Zeolite-Based Catalyst for the Production of High Quality Diesel Fuel. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *164*, 127–134.
- (13) Spivey, J. J. *Catalysis*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1999; Vol. 14, pp. 267–277.

- (14) Coelho, A.; Caeiro, G.; Lemos, M. a. N. D. a.; Lemos, F.; Ribeiro, F. R. 1-Butene Oligomerization over ZSM-5 Zeolite: Part 1 – Effect of Reaction Conditions. *Fuel* **2013**, *111*, 449–460.
- (15) Derouane, E. G. *Catalysts for Fine Chemical Synthesis, Microporous and Mesoporous Solid Catalysts*; Derouane, E. G.; Roberts Stanley M., Eds.; Jonh Wiley & Sons, 2006; pp. 126–132.
- (16) Farnetti, E.; Monte, R. Di; Kašpar, J. HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS CATALYSIS. *Inorg. Bio-inorganic Chem.* **1999**, *II*.
- (17) Figueiredo, J. L.; Orfão, J. J. M. Cinética Das Reacções Catalíticas Heterogéneas. In *Catálise Heterogénea*; Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R., Eds.; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2007; pp. 51–54.
- (18) Zdravkov, B. D.; Čermák, J. J.; Šefara, M.; Janků, J. Pore Classification in the Characterization of Porous Materials: A Perspective. *Cent. Eur. J. Chem.* **2007**, *5*, 385–395.
- (19) Iwanami, K.; Choi, J.-C.; Lu, B.; Sakakura, T.; Yasuda, H. Remarkable Acceleration of Cyanosilylation by the Mesoporous Al-MCM-41 Catalyst. *Chem. Commun. (Camb)*. **2008**, *3*, 1002–1004.
- (20) Aiello, R.; Giordano, G.; Testa, F. *Impact of Zeolites and Other Porous Materials on the New Technologies at the Beginning of the New Millennium*; 1^o ed.; Elsevier: Amsterdam, 2002; p. 2099.
- (21) Lacarriere, A.; Robin, J.; Swierczyński, D.; Finiels, A.; Fajula, F.; Luck, F.; Hulea, V. Distillate-Range Products from Non-Oil-Based Sources by Catalytic Cascade Reactions. *ChemSusChem* **2012**, *5*, 1787–1792.
- (22) Kresge, C. T.; Roth, W. J. The Discovery of Mesoporous Molecular Sieves from the Twenty Year Perspective. *Chem Soc Rev* **2013**, *43*, 3663–3670.
- (23) Schumacher, K.; Gru, M.; Unger, K. K. Novel Synthesis of Spherical MCM-48. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 201–206.
- (24) Russo, P. A.; Carrot, M. M. L. R.; Carrot, P. J. M.; Lopes, J. M.; Ramôa, F. R.; Rocha, J. Structure and Catalytic Activity of Al-MCM-48 Materials Synthesised at Room Temperature : Influence of the Aluminium Source and Calcination Conditions. **2008**, *114*, 293–302.
- (25) Roth, W. J. Facile Synthesis of the Cubic Mesoporous Material MCM-48 . Detailed Study of Accompanying Phase Transformations. *Adsorption* **2009**, *15*, 221–226.
- (26) Kresge, C.; Leonowicz, M.; Roth, W.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism. *Lett. to Nat.* **1992**, *359*, 710–712.

- (27) Beck, J. S.; Chun, C. T.-W.; Higgins, J. B.; Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Olson, D. H.; Roth, W. J.; Schlenker, J. L.; Schmitt, K. D.; Sheppard, E. W.; Vartuli, J. C. New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem* **1992**, *114*, 10834–10843.
- (28) Naik, B.; Ghosh, N. N. A Review on Chemical Methodologies for Preparation of Mesoporous Silica and Alumina Based Materials. *Recent Pat. Nanotechnol.* **2009**, *3*, 213–224.
- (29) Huang, L. Preparation and Characterization of Modified Mesoporous M41S Materials, New Brunswick, 2007.
- (30) Argauer, R. J.; George, R. Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same. 3702, 1972.
- (31) Zhou, J.; Hua, Z.; Liu, Z.; Wu, W.; Zhu, Y.; Shi, J. Direct Synthetic Strategy of Mesoporous ZSM-5 Zeolites by Using Conventional Block Copolymer Templates and the Improved Catalytic Properties. *ACS Catal.* **2011**, *1*, 287–291.
- (32) Mignoni, M. L.; Detoni, C.; Pergher, S. B. C. Estudo Da Síntese Do Zeólita ZSM-5 a Partir de Argilas Naturais. *Quim. Nova* **2007**, *30*, 45–48.
- (33) Mravec, D.; Ling, J. M. A. J. Preparation of Synthetic Zeolite ZSM-5. *Chem Pap.* **1987**, *41*, 335–341.
- (34) Jiang, X.; Li, X. Propylene Oligomerization to Produce Diesel Fuel on Zr-ZSM-5 Catalyst. *Chem. Technol. Fuels Oils* **2013**, *49*, 37–42.
- (35) Nicolaides, C. . A Novel Family of Solid Acid Catalysts: Substantially Amorphous or Partially Crystalline Zeolitic Materials. *Appl. Catal. A Gen.* **1999**, *185*, 211–217.
- (36) Lu, R.; Tangbo, H.; Wang, Q.; Xiang, S. Properties and Characterization of Modified HZSM-5 Zeolites. *J. Nat. Gas Chem.* **2003**, *12*, 56–62.
- (37) Dutta, P. K.; Singh, R. MFI: A Case Study of Zeolite Synthesis. In *Handbook of Zeolite Science and Technology*; Auerbach, S. M.; Carrado, K. A.; Dutta, P. K., Eds.; Marcel Dekker, Inc, 2003.
- (38) Dong, X.; Song, Y.; Lin, W. A New Way to Enhance the Coke-Resistance of Mo/HZSM-5 Catalyst for Methane Dehydroaromatization. *Catal. Commun.* **2007**, *8*, 539–542.
- (39) Song, Y.; Sun, C.; Shen, W.; Lin, L. Hydrothermal Post-Synthesis of HZSM-5 Zeolite to Enhance the Coke-Resistance of Mo/HZSM-5 Catalyst for Methane Dehydroaromatization Reaction: Reconstruction of Pore Structure and Modification of Acidity. *Appl. Catal. A Gen.* **2007**, *317*, 266–274.

- (40) Wang, J.; Hassan, F.; Chigada, P. I.; Rigby, S. P.; Al-duri, B.; Wood, J. Coke Formation and Characterization During 1-Hexene Isomerization and Oligomerization over H-ZSM-5 Catalyst under Supercritical Conditions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 7899–7909.
- (41) Catani, R.; Mandreoli, M.; Rossini, S.; Vaccari, A. Mesoporous Catalysts for the Synthesis of Clean Diesel Fuels by Oligomerisation of Olefins. *Catal. Today* **2002**, *75*, 125–131.
- (42) Lin, S.; Shi, L.; Zhang, H.; Zhang, N.; Yi, X.; Zheng, A.; Li, X. Tuning the Pore Structure of Plug-Containing Al-SBA-15 by Post-Treatment and Its Selectivity for C16 Olefin in Ethylene Oligomerization. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *184*, 151–161.
- (43) De Souza, M. O.; de Souza, R. F.; Rodrigues, L. R.; Pastore, H. O.; Gauvin, R. M.; Gallo, J. M. R.; Favero, C. Heterogenized Nickel Catalysts for Propene Dimerization: Support Effects on Activity and Selectivity. *Catal. Commun.* **2013**, *32*, 32–35.
- (44) Mlinar, A. N.; Shylesh, S.; Ho, O. C.; Bell, A. T. Propene Oligomerization Using Alkali Metal- and Nickel-Exchanged Mesoporous Aluminosilicate Catalysts. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 337–343.
- (45) Hulea, V.; Fajula, F. Ni-Exchanged AlMCM-41 — An Efficient Bifunctional Catalyst for Ethylene Oligomerization. **2004**, *225*, 213–222.
- (46) Guo, C.-Y.; Xu, H.; Zhang, M.; Yang, H.-J.; Yan, F.; Yuan, G. Copolymerization of Ethylene and in Situ -Generated α -Olefins to High-Performance Linear Low-Density Polyethylene with a Two-Catalyst System Supported on Mesoporous Molecular Sieves. *Polym. Int.* **2010**, n/a–n/a.
- (47) Chiche, B.; Sauvage, E.; Di Renzo, F.; Ivanova, I. I.; Fajula, F. Butene Oligomerization over Mesoporous MTS-Type Aluminosilicates. *J. Mol. Catal. A Chem.* **1998**, *134*, 145–157.
- (48) Pater, J. P. G.; Jacobs, P. a.; Martens, J. a. Oligomerization of Hex-1-Ene over Acidic Aluminosilicate Zeolites, MCM-41, and Silica-Alumina Co-Gel Catalysts: A Comparative Study☆. *J. Catal.* **1999**, *184*, 262–267.
- (49) Souza, M. O. De; Rodrigues, L. R.; Gauvin, R. M.; Souza, R. F. De; Pastore, H. O.; Gengembre, L.; Ruiz, J. A. C.; Marcel, J.; Gallo, R.; Milanesi, T. S.; Milani, M. A. Support Effect in Ethylene Oligomerization Mediated by Heterogenized Nickel Catalysts. *Catal. Commun.* **2010**, *11*, 597–600.
- (50) Lallemand, M.; Alice, O.; Dumitriu, E.; Finiels, A.; Hulea, V. NiMCM-36 and NiMCM-22 Catalysts for the Ethylene Oligomerization : Effect of Zeolite Texture and Nickel Cations / Acid Sites Ratio. **2008**, *338*, 37–43.

- (51) International, Z. ZSM – 5 <http://www.zeolyst.com/our-products/standard-zeolite-powders/zsm-5.aspx> (accessed Apr 8, 2014).
- (52) Microanalysis, E. Quartz Wool Discs 16mm Diameter - Pack of 25 [http://www.microanalysis.co.uk/product_details.php?keyword_search=quartz% wool %discs&prod_code=B1251&product=B1251&description=Quartz Wool Discs 16mm Diameter - Pack of 25](http://www.microanalysis.co.uk/product_details.php?keyword_search=quartz%20wool%20discs&prod_code=B1251&product=B1251&description=Quartz%20Wool%20Discs%2016mm%20Diameter%20-%20Pack%20of%2025) (accessed Apr 9, 2014).
- (53) Bronkhorst. Mass Flow Controllers [http://www.bronkhorst.com/en/products/gas_flow_meters_and_controllers/elflow_s elect/](http://www.bronkhorst.com/en/products/gas_flow_meters_and_controllers/elflow_select/) (accessed Apr 9, 2014).
- (54) Chemyx. Nexus Syringe Pump Systems http://www.chemyx.com/products/nexus_syringe_pumps.html (accessed Apr 9, 2014).
- (55) Equilibar. High Pressure Gas Regulators <http://www.equilibar.com/pressure-reducing-regulators/hpr-high-pressure-regulator/> (accessed Apr 10, 2014).
- (56) TIF. Combustible Gas Detector http://www.tif.com/products/combustible_gas_detector_TIF8800A (accessed Apr 10, 2014).
- (57) Thermo Haake. Instruction Manual Circulator DC10 including all Baths http://www.thermo.com/eThermo/CMA/PDFs/Articles/articlesFile_26520.pdf (accessed Apr 10, 2014).
- (58) Dani. Master GC Fast Gas Chromatograph [http://www.danipa.it/products.asp?products=Master GC Fast Gas Chromatograph](http://www.danipa.it/products.asp?products=Master%20GC%20Fast%20Gas%20Chromatograph) (accessed Apr 10, 2014).
- (59) Ribeiro, F. R.; Figueiredo, J. L.; Orfão, J. J. M. Caracterização Físico-Química de Catalisadores. In *Catálise Heterogénea*; Figueiredo, J. L.; Ribeiro, F. R., Eds.; Fundação Calouste Gulbenkian: Lisboa, 2007; pp. 173–209.
- (60) Lau, C.; Endud, S.; Nur, H. Highly Effective Cubic Aluminated Mesoporous Catalyst in Friedel-Crafts Acylation. 176–182.
- (61) Øye, G.; Axelrod, E.; Feldman, Y.; Sjobom, J.; Stocker, M. Dielectric Properties and Fourier Transform IR Analysis of MCM-48, Al-MCM-48 and Ti-MCM-48 Mesoporous Materials. *Colloid Polym. Sci* **2000**, *278*, 517–523.
- (62) Elliott, J. R.; Lira, C. T. *Introductory Chemical Engineering Thermodynamics*; 2nd ed.; Prentice-Hall, 2012; p. 281.
- (63) Mantilla, A.; Tzompantzi, F.; Ferrat, G.; López-Ortega, A.; Alfaro, S.; Gómez, R.; Torres, M. Oligomerization of Isobutene on Sulfated Titania: Effect of Reaction Conditions on Selectivity. *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 707–712.

- (64) Dyer, A.; Cejka, J.; Bekkum, H. Van. *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects*; Cejka, J.; van Bekkum, H., Eds.; 1st ed.; Elsevier B.V.: Amsterdam, 2005.
- (65) ÖNER, E. *Thermogravimetric Analysis (TGA)*; 2007.
- (66) Flemingptc. Differential Scanning Calorimetry & Thermo-Gravimetric Analysis <http://www.flemingptc.co.uk/our-services/dsc-tga/> (accessed May 21, 2014).
- (67) Han, X.; Wang, L.; Li, J.; Zhan, X.; Chen, J.; Yang, J. Tuning the Hydrophobicity of ZSM-5 Zeolites by Surface Silanization Using Alkyltrichlorosilane. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, 257, 9525–9531.
- (68) Venkatachalam, K.; Visuvamithiran, P.; Sundaravel, B.; Palanichamy, M.; Murugesan, V. Catalytic Performance of Al-MCM-48 Molecular Sieves for Isopropylation of Phenol with Isopropyl Acetate. *Chinese J. Catal.* **2012**, 33, 478–486.
- (69) Shirazi, L.; Jamshidi, E.; Ghasemi, M. R. The Effect of Si/Al Ratio of ZSM-5 Zeolite on Its Morphology, Acidity and Crystal Size. *Cryst. Res. Technol.* **2008**, 43, 1300–1306.
- (70) Alves, I. C.; Nascimento, T. L. P. de M. do; Veloso, C. de O.; Zotin, F. M. Z.; Henriques, C. A. Geração de Mesoporos Em Zeólitas ZSM-5 E Seus Efeitos Na Conversão Do Etanol Em Olefinas. *Quim. Nova* **2012**, 35, 1554–1559.
- (71) Environmental, A. Petroleum Hydrocarbon Ranges Petroleum Fractions by Carbon Range <http://www.caslab.com/Petroleum-Hydrocarbon-Ranges/> (accessed Mar 5, 2014).
- (72) Averill, B. A.; Eldredge, P. Industrially Important Chemicals <http://2012books.lardbucket.org/books/principles-of-general-chemistry-v1.0m/s06-06-industrially-important-chemica.html> (accessed Mar 5, 2014).
- (73) Knifton, J.; Sanderson, J.; Dai, P. Olefin Oligomerization via Zeolite Catalysis. *Catal. Letters* **1994**, 28, 223–230.
- (74) Uglea, C. V. *Oligomer Technology and Applications*; Marcel Dekker, Inc, 1998.

9. – Apêndice

9.1.– Apêndice A – Deduções

$$P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M^2 + 2bV_M - b^2V_M^2} (=) P = \frac{RT}{V_M - b} - \frac{a}{V_M(V_M + b) + b(V_M - b)} \quad \text{Equação 9.1}$$

$$\rho = \frac{M}{V_M} (=) V_M = \frac{M}{\rho} \quad \text{Equação 9.2}$$

$$P = \frac{RT}{\frac{M}{\rho} - b} \times \left(\frac{\rho}{\rho}\right) - \frac{a}{\frac{M}{\rho} \left(\frac{M}{\rho} + b\right) + b \left(\frac{M}{\rho} - b\right)} \quad \text{Equação 9.3}$$

$$P = \frac{RT\rho}{M - b\rho} - \frac{a}{\frac{M}{\rho} \left(\frac{M}{\rho} + b\right) + b \left(\frac{M}{\rho} - b\right)} \quad \text{Equação 9.4}$$

$$P = \frac{\frac{RT\rho}{M}}{1 - \frac{b\rho}{M}} - \frac{a}{\frac{M}{\rho} \left(\frac{M}{\rho} + b\right) + b \left(\frac{M}{\rho} - b\right)} \quad \text{Equação 9.5}$$

$$\frac{\rho}{M} = \frac{\frac{g}{cm^3}}{\frac{g}{mol}} = \frac{mol}{cm^3} = \rho_m \quad \text{Equação 9.6}$$

$$P = \frac{RT\rho_m}{1 - b\rho_m} - \frac{a}{\frac{M}{\rho} \left(\frac{M}{\rho} + b\right) + b \left(\frac{M}{\rho} - b\right)} (=) P = \frac{RT\rho_m}{1 - b\rho_m} - \frac{a}{\frac{M^2}{\rho^2} + b \left(\frac{M}{\rho}\right) + b \frac{M}{\rho} - b^2} \quad \text{Equação 9.7}$$

$$P = \frac{RT\rho_m}{1 - b\rho_m} - \frac{a}{\frac{M^2}{\rho^2} \left(1 + \frac{2b\rho}{M} - \frac{b^2\rho^2}{M^2}\right)} \quad \text{Equação 9.8}$$

$$P = \frac{RT\rho_m}{1 - b\rho_m} - \frac{a}{\frac{M^2}{\rho^2} \left(1 + \frac{2b\rho}{M} - \frac{b^2\rho^2}{M^2}\right)} \quad \text{Equação 9.9}$$

$$P = \frac{RT\rho_m}{1 - b\rho_m} - \frac{a\rho_m^2}{1 + 2b\rho_m - b^2\rho_m^2} \quad \text{Equação 9.10}$$

$$\dot{m}_{buteno} = \dot{Q}_{buteno} \times \rho_{buteno} = \frac{cm^3}{min} \times \frac{g}{cm^3} = \frac{g}{min} \quad \text{Equação 9.11}$$