



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química



MÁRCIO LUÍS OLIVEIRA FERREIRA

**Avaliação de catalisadores do Tipo Pt-Re-Au/Al₂O₃
na Reforma de n-Heptano**

SALVADOR
2011

MÁRCIO LUÍS OLIVEIRA FERREIRA

**Avaliação de catalisadores do Tipo Pt-Re-Au/Al₂O₃
na Reforma de n-Heptano**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química.

Orientadora: Prof. Dr^a Maria do Carmo Rangel Varela

Co- Orientador estrangeiro: Prof. Dr^o Carlos Luis Pieck

SALVADOR
2011

À

*Ana Cláudia Ferreira Vaz amada companheira sempre ao meu lado e
incentivadora desse sonho.*

Meus filhos José e Ana razão de meu viver.

Minha Mãe exemplo de dedicação.

AGRADECIMENTOS

À DEUS que é minha maior fonte de força e motivação e que sem Ele nada poderia realizar.

À Professora Doutora Maria do Carmo Rangel pela orientação na realização desta pesquisa, sobretudo pela dedicação nos momentos mais difíceis sendo essencial na realização desse projeto.

Ao Professor Doutor Carlos Luis Pieck do *Instituto de Investigaciones em Catálisis y Petroquímica (INCAPE)*, pela co-orientação e dedicação oferecida durante a estadia em Santa Fé – Argentina.

Aos novos colegas do INCAPE, Vanina, Ana, Amparo, Silvana e Carlos Vera.

Aos todos companheiros de GECCAT que com muito carinho e paciência ajudaram na realização dos experimentos e estudos realizados, em especial à Sirlene, Jadson, Antônia, Márcia, Hadma e Peterson.

Aos funcionários pela atenção dedicada em especial à Cristóvão, Reis e Wilson.

Agradeço especialmente à minha Mãe Maria das Graças por todo carinho e dedicação que tudo fez por nada em troca.

Agradeço ao meu Pai (*in memoriam*) pelo legado de perseverança e lealdade.

À minha estimada família principalmente a minha amada esposa Ana Claudia que abdicou de si em favor do seu esposo.

Aos meus filhos José Eduardo e Ana Carolina que são a razão e a grande motivação de minha vida.

Aos meus familiares que sempre me apoiaram e deram o suporte nos momentos de solidão, irmãos Marcos e Marcelo, cunhadas Maria, Mara e Tita, sogra Maria Romilda e tio Joel (Bofe).

À uma família especial que sempre fez parte de momentos inesquecíveis, tio Gordo, uma segunda mãe Elizete, Bárbara, Vanessa, Joãozinho e Rafa.

Aos meus colegas e Professores de graduação que sempre torceram por mim dedico todo meu carinho à Erailton, Gisele, Gilmara, Vanessa e Bia, Prof. Rosenira Serpa e Prof. Raildo Mota.

*“Que a luz de vocês brilhe diante dos homens,
para que eles vejam as boas obras que vocês fazem,
e louvem o Pai de vocês que está no céu.”*

Mateus 5, 16

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Esquema de uma unidade de reforma de nafta	8
Figura 2.2 Esquema das principais reações no processo de reforma de nafta	11
Figura 2.3. Ilustração esquemática do processo de envenenamento do catalisador Pt-Re/Al ₂ O ₃ pelo enxofre	22
Figura 2.4 Esquema de deposição de coque em catalisador suportado	32
Figura 2.5. Esquema representativo de envenenamento da platina por enxofre	36
Figura 2.6. Esquema representativo do processo de sinterização da fase metálica	37
Figura 3.1 Fluxograma da preparação das amostras	43
Figura 3.2 Esquema do arranjo experimental usado nos experimentos de TPO	53
Figura 4.1 Difratoograma de raios X das Amostras Al ₂ O ₃ (a) e PtReAu03 (b).	55
Figura 4.2 Perfis de redução das amostras monometálica de platina e bimetalicas de platina e ouro, contendo 0,01%, 0,1% e 0,3% de ouro (PtAu001, PtAu01 e PtAu03, respectivamente)	57

Figura 4.3 Perfis de redução do catalisador monometálico de rênio (Re) e dos catalisadores bimetálicos de rênio e ouro, contendo 0,01, 0,1 e 0,3% de ouro (ReAu001, ReAu01 e ReAu03, respectivamente) 60

Figura 4.4 Perfis de redução do catalisador bimetálico de platina e rênio e dos catalisadores trimetálicos de platina, rênio e ouro contendo 0,01%, 0,1% e 0,3% de ouro (PtReAu 001, PtReAu01 e PtReAu03, respectivamente) 62

Figura 4.5 Perfis de dessorção à temperatura programada de piridina do catalisador monometálico de platina e dos catalisadores bimetálicos de platina e ouro, contendo 0,01% (PtAu001), 0,1% (PtAu01) e 0,3% de ouro (PtAu03). 66

Figura 4.6 Curvas de dessorção à temperatura programada de piridina do catalisador monometálico de rênio e dos catalisadores bimetálicos de rênio e ouro contendo 0,01% (ReAu001), 0,1% (ReAu01) e 0,3% de ouro (ReAu03) 69

Figura 4.7 Curva de dessorção à temperatura programada de piridina do catalisador bimetálico de platina e rênio (PtRe) e dos catalisadores trimetálicos de platina, rênio e ouro, contendo 0,01% (PtReAu001), 0,1% (PtReAu01) e 0,3% de ouro (PtReAu03) 72

Figura 4.8 Conversão de cicloexano, em função do tempo, sobre o catalisador monometálico de platina Amostra Pt (■) e sobre os catalisadores bimetálicos de platina e ouro, contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro Amostras PtAu001 (□), PtAu01 (△) e PtAu03 (▽) respectivamente. 75

Figura 4.9 Conversão de cicloexano, em função do tempo, com o catalisador monometálico de platina, Amostra Pt (■), e bimetálico de platina e rênio, Amostra PtRe (●). 77

Figura 4.10 Conversão de cicloexano em função do tempo, sobre o catalisador monometálico de platina, Amostra Pt (■), e os catalisadores trimetálicos de

platina, rênio, contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro, Amostras PtReAu001 (▲), PtReAu01 (◆) e PtReAu03 (▼), respectivamente. 78

Figura 4.11 Conversão de n-pentano, em função do tempo, sobre o catalisador monometálico de platina, Amostra Pt (■), e sobre os catalisadores bimetálicos de platina e rênio, Amostra PtRe (●), e de platina e ouro, contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro, Amostras PtAu001 (□), PtAu01 (△) e PtAu03 (▽), respectivamente. 81

Figura 4.12 Conversão de n-pentano em função do tempo, sobre o catalisador bimetálico de platina e rênio Amostra PtRe (●) e os catalisadores trimetálicos de platina, rênio, contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro Amostras PtReAu001 (▲), PtReAu01 (◆) e PtReAu03 (▼) respectivamente. 84

Figura 4.13 Seletividade a isopentano do catalisador monometálico de platina (Pt■) e do catalisador bimetálico de platina e rênio (PtRe●). 85

Figura 4.14 Seletividade a i-C₅ do catalisador monometálico de platina Amostra Pt (■) e do catalisadores bimetálicos contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro Amostras PtAu001 (□), PtAu01 (△) e PtAu03 (▽) respectivamente. 86

Figura 4.15 Seletividade a isopentano do catalisador bimetálico de platina e rênio (PtRe●) e dos catalisadores trimetálicos de platina, rênio, contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro, Amostras PtReAu001 (▲), PtReAu01 (◆) e PtReAu03 (▼), respectivamente. 87

Figura 4.16 Esquema das reações que podem ocorrer sobre catalisadores bifuncionais de reforma de nafta. 90

Figura 4.17 Conversão de n-heptano em função do tempo, sobre o catalisador monometálico de platina Amostra Pt (■) e bimetálico de platina, rênio Amostra PtRe (●) e platina contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro Amostras PtAu001 (□), PtAu01 (△) e PtAu03 (▽) respectivamente. 91

Figura 4.18 Conversão de n-heptano em função do tempo, sobre o catalisador bimetálico de platina e rênio Amostra PtRe (●) e os catalisadores trimetálicos de platina, rênio, contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro Amostras PtReAu001 (▲), PtReAu01 (◆) e PtReAu03 (▼) respectivamente. 94

Figura 4.19 Seletividade a i-C₇ em função do tempo na reforma do n-heptano do catalisador monometálico de platina Amostra Pt (■), do catalisador bimetálico de platina e rênio Amostra PtRe (●), e do catalisadores bimetálicos contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro Amostras PtAu001 (□), PtAu01 (△) e PtAu03 (▽) respectivamente. 96

Figura 4.20 Seletividade a compostos i-C₇ (iso-heptano) em função do tempo na reforma do n-heptano do catalisador bimetálico de platina e rênio Amostra PtRe (●) e dos catalisadores trimetálicos de platina, rênio e contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro Amostras PtReAu001 (▲), PtReAu01 (◆) e PtReAu03 (▼) respectivamente. 97

Figura 4.21 Seletividade a tolueno em função do tempo na reforma do n-heptano do catalisador monometálico de platina Amostra Pt (■), do catalisador bimetálico de platina e rênio Amostra PtRe (●), e do catalisadores bimetálicos contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro Amostras PtAu001 (□), PtAu01 (△) e PtAu03 (▽) respectivamente. 98

Figura 4.22 Seletividade a tolueno em função do tempo na reforma do n-heptano do catalisador bimetálico de platina e rênio Amostra PtRe (●) e dos catalisadores trimetálicos de platina, rênio e contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro Amostras PtReAu001 (▲), PtReAu01 (◆) e PtReAu03 (▼) respectivamente. 99

Figura 4.23 Seletividade a C₁, e função do tempo, do catalisador monometálico de platina Amostra Pt (■) e do catalisador bimetálico de platina e rênio Amostra PtRe (●), na reforma do n-heptano. 100

Figura 4.24 Seletividade a C₁, em função do tempo, do catalisador monometálico de platina Amostra Pt (●) e do catalisadores bimetálicos contendo 0,01%, 0,1% e 0,3% de ouro Amostras PtAu001 (□), PtAu01 (△) e PtAu03 (▽) respectivamente. 101

Figura 4.25 Seletividade a C₁, em função do tempo, do catalisador bimetálico de platina e rênio, Amostra PtRe (●), e dos catalisadores trimetálicos de platina, rênio e ouro, contendo 0,01%, 0,1% e 0,3% de ouro, Amostras PtReAu001 (▲), PtReAu01 (◆) e PtReAu03 (▼), respectivamente, na reforma do n-heptano. 101

Figura 4.26 Perfis de oxidação à temperatura programada do catalisador monometálico de platina (Pt) e dos catalisadores bimetálicos de platina e rênio (PtRe) ou ouro (PtAu001, PtAu01 e PtAu03), usados na reação de n-pentano. Os números indicam os teores de ouro nos sólidos 106

Figura 4.27 Perfis de oxidação à temperatura programada do catalisador monometálico de platina (Pt), do catalisador bimetálico de platina e rênio (PtRe) e dos catalisadores trimetálicos (PtReAu), usados na reação de n-pentano. Os números representam os teores de ouro nos sólidos. 107

Figura 4.28 Perfis de oxidação à temperatura programada do catalisador monometálico de platina e dos catalisadores bimetálicos de platina e rênio ou ouro, empregados na reação de reforma de n-heptano. Os números representam os teores de ouro nos sólidos. 110

Figura 4.29 Perfis de oxidação à temperatura programada do catalisador monometálico de platina e dos catalisadores bimetálicos de platina e rênio ou ouro empregados na reação de reforma de n-heptano. Os números representam os teores de ouro nos sólidos. 112

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Reagentes utilizados na síntese das amostras	40
Tabela 3.2. Concentrações e volumes das soluções dos precursores metálicos.	42
Tabela 3.3 Nomes das amostras obtidas e suas concentrações nominais	44
Tabela 4.1 Distâncias interplanares (d) das Amostras Al_2O_3 e PtReAu03 e da literatura	55
Tabela 4.2 Consumo total de hidrogênio e valor máximo do pico principal dos perfis de redução da amostra monometálica de platina e bimetálica platina-ouro contendo 0,01% (PtAu001), 0,1% (PtAu01) e 0,3% de ouro (PtAu03)	59
Tabela 4.3 Consumo total de hidrogênio e valor máximo do pico principal dos perfis de redução da amostra monometálica de rênio e bimetálica rênio-ouro contendo 0,01% (ReAu001), 0,1% (ReAu01) e 0,3% de ouro (ReAu03)	61
Tabela 4.4 Consumo total de hidrogênio e valor máximo do pico principal dos perfis de redução das amostras monometálica de platina, bimetálica platina-rênio (PtRe) e trimetálicas contendo 0,01% (PtReAu001), 0,1% (PtReAu01) e 0,3% de ouro (PtReAu03)	64
Tabela 4.5 Distribuição de sítios ácidos da amostra monometálica de platina e das amostras bimetálicas de platina-ouro, contendo 0,01% (PtAu001), 0,1% (PtAu01) e 0,3% de ouro (PtAu03)	68
Tabela 4.6 Distribuição de sítios ácidos da amostra monometálica de rênio e bimetálicas de rênio-ouro contendo 0,01% (ReAu001), 0,1% (ReAu01) e 0,3% de ouro (ReAu03)	70

Tabela 4.7 Distribuição dos sítios ácidos das curvas de dessorção de piridina da amostra, bimetálica de platina-rênio (PtRe) e trimetálicas platina-rênio-ouro contendo 0,01% (PtReAu001), 0,1% (PtReAu01) e 0,3% de ouro (PtReAu03)

74

Tabela 4.8 Conversão de cicloexano (X) com os catalisadores, após 60min de reação;

79

Tabela 4.9 Valores de conversão de n-pentano (X) e queda na conversão (ΔX), obtidos na reação de isomerização de n-pentano, sobre os catalisadores baseados em platina, rênio ou ouro, suportados em alumina.

82

Tabela 4.10 Valores de conversão de n-pentano (X) e queda na conversão (ΔX), obtidos na reação de isomerização de n-pentano sobre os catalisadores baseados em platina, rênio ou ouro, suportados em alumina.

84

Tabela 4.11 Valores de seletividade a isopentano (S_{iC5}), seletividade a metano (S_{C1}), seletividade a propano (S_{C3}) e da relação metano/propano (C_1/C_3), obtidos na reação de isomerização de n-pentano sobre os catalisadores baseados em platina, rênio ou ouro, suportados em alumina.

88

Tabela 4.12 Valores de conversão de n-heptano (X) e diminuição na conversão ao longo da reação (ΔX), obtidos na reação de reforma de n-heptano sobre os catalisadores baseados em platina ou ouro, suportados em alumina;

92

Tabela 4.13 Valores de conversão de n-heptano (X) e diminuição na conversão ao longo da reação (ΔX), obtidos na reação de reforma de n-heptano sobre os catalisadores baseados em platina-rênio e platina-rênio-ouro, suportados em alumina;

95

Tabela 4.14 Valores de seletividade a isopentano (S_{i-C7}), a tolueno (S_{tolueno}) e a produtos de hidrogenólise e hidrocraqueamento ($S_{C1+C2+C3+C4}$), obtidos na reação de isomerização de n-heptano sobre os catalisadores baseados em platina, rênio ou ouro, suportados em alumina;

102

Tabela 4.15 Quantidade total de coque (%C) depositada no catalisador monometálico de platina (Pt), do catalisador bimetálico de platina e rênio (PtRe) e dos catalisadores trimetálicos (PtReAu) durante a reação de n-pentano. Os números representam os teores de ouro nos sólidos; 108

Tabela 4.16 Quantidade total de coque (C) depositada nos catalisadores empregados na reação de reforma de n-heptano Os números representam os teores de ouro nos sólidos; 113

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1 INTRODUÇÃO	1
1.2 OBJETIVOS	4
1.2.1 Objetivo Geral	4
1.2.2 Objetivos Específicos	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Aspectos Gerais do Processo de Reforma de Nafta	5
2.2 Principais Reações Envolvidas na Reforma de Nafta	10
2.2.1 Reações de Isomerização e Desidrociclicização de Parafinas	12
2.2.2 Reações de Isomerização e Desidrogenação de naftenos	14
2.2.3 Reações de Hidrocraqueamento e Hidrogenólise	15
2.3 Catalisadores Comerciais empregados na Reforma de Nafta	16
2.3.1 Propriedades dos Catalisadores Bimetálicos	17
2.3.2 Propriedades dos Catalisadores Trimetálicos	23
2.4 Desativação dos Catalisadores de Reforma de Nafta	30

2.4.1	Desativação dos Catalisadores de Reforma por Depósito de Coque	31
2.4.2	Desativação dos Catalisadores de Reforma por Envenenamento	34
2.4.3	Desativação dos Catalisadores por Sinterização	37
2.5	Regeneração dos Catalisadores de Reforma de Nafta	36
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	40
3.1	Procedência e Grau de Pureza dos Materiais Utilizados	40
3.2	Preparação dos Catalisadores de Reforma de Nafta	40
3.3	Caracterização das Amostras Obtidas	45
3.3.1	Difração de Raios X	45
3.3.2	Redução à Temperatura Programada	46
3.3.3	Dessorção à Temperatura Programada de Piridina Adsorvida	47
3.3.4	Avaliação da Atividade dos Sítios Ácidos Através da Reação de Isomerização do n-pentano	48
3.3.5	Avaliação dos Sítios Metálicos Através de Desidrogenação do Cicloexano	50
3.3.6	Avaliação Catalítica das Amostras Obtidas na Reforma do n-Heptano	51
3.3.7	Oxidação à Temperatura Programada	52
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS	54
4.1.1	Difração de Raios X	54
4.1.2	Redução à Temperatura Programada	56

4.1.3	Dessorção à Temperatura Programada de Piridina	65
4.1.4	Avaliação dos Sítios Metálicos dos Catalisadores	74
4.1.5	Avaliação dos Sítios Ácidos dos Catalisadores	79
4.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DAS AMOSTRAS		88
4.3 Oxidação à Temperatura Programada dos Catalisadores Usados na Isomerização de n-Pentano e na Reforma do n-Heptano		104
5	CONCLUSÕES	114
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	118
7	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
8	ANEXO	127

RESUMO

Neste trabalho, foi estudado o efeito da adição de ouro em diferentes concentrações (0,01; 0,1 e 0,3%) na atividade, seletividade e estabilidade de catalisadores de platina (0,3 %) e rênio (0,3 %) suportados em alumina clorada, destinados à reforma catalítica de nafta de petróleo. As amostras foram preparadas por co-impregnação dos sais metálicos (ácido hexacloroplatínico, perrenato de amônia e ácido tetracloroaurico) em alumina comercial e caracterizados por difração de raios X, redução termoprogramada e dessorção à temperatura programada de piridina. Além disso, os catalisadores foram avaliados na desidrogenação de cicloexano e isomerização de n-pentano, reações consideradas modelo das funções metálicas e ácidas, respectivamente. O desempenho catalítico das amostras foi avaliado na reforma de n-heptano. Após a reação de isomerização de n-pentano e reforma de n-heptano, os catalisadores foram analisados por oxidação termoprogramada. Observou-se que a adição de ouro facilita a redução da platina e este efeito aumentou com a diminuição do teor desse metal; um efeito inverso foi observado com os catalisadores de rênio. Nos catalisadores trimetálicos, a presença de 0,3% de ouro causa um aumento da interação dos metais entre si e com o suporte. A adição de ouro no catalisador monometálico de platina promoveu um decréscimo da atividade catalítica dos sítios metálicos, na reação de desidrogenação do cicloexano. Esse efeito aumentou com o teor de ouro e foi atribuído à provável formação de ligas com a platina, inativas da reação ou ao recobrimento de átomos de platina pelo ouro. A natureza e a quantidade dos sítios ácidos também foram alterados pela presença do ouro, mas não se observou uma relação simples essa propriedade e o teor desse metal. A atividade do catalisadores mono e bimetálicos de platina na reação de isomerização de n-pentano foi diminuída devido à adição de ouro. Por outro lado, a seletividade a isopentano dos catalisadores bimetálicos de platina e rênio foi pouco alterada com a adição de ouro. A adição de ouro ao catalisador de platina, associada ou não ao rênio, suportada em alumina conduziu a uma diminuição na conversão do n-heptano. Por outro lado, a adição de ouro influenciou pouco a seletividade a isômeros e a compostos aromáticos. A presença de ouro, de maneira geral, diminuiu a formação de coque, tanto na isomerização do n-pentano como na reação de reforma de n-heptano. Os catalisadores com teores mais elevados de ouro apresentaram menores quantidades de coque. A amostra trimetálica com 0,01% de ouro apresentou atividade similar à amostra bimetálica de platina e rênio na reação de reforma e n-heptano. Entretanto, a presença de 0,3% de ouro no catalisador bimetálico de platina e rênio inibiu a formação de coque durante as reações de isomerização de n-pentano e de reforma de n-heptano tornando-o, dessa forma, um sistema promissor na reação de reforma de nafta para a produção de gasolina com elevado índice de octanas.

Palavras-chave: Catalisadores de platina; catalisador-ouro; catalisador-rênio; nafta.

ABSTRACT

The effect of adding different concentrations of gold (0.01, 0.1 and 0.3%) in the activity, selectivity and stability of catalysts based on platinum (0.3%) and rhenium (0.3 %) supported on chlorinated alumina, for naphtha catalytic reforming was studied in this work. The samples were prepared by co-impregnation of metallic salts (hexachloroplatinic acid, ammonia and acid perrhenate tetrachloroauric) on commercial alumina and characterized by X-ray diffraction, thermoprogrammed reduction and thermoprogrammed desorption of pyridine. In addition, the catalysts were evaluated in cyclohexane dehydrogenation and in n-pentane isomerization, considered as model reactions for metal and acid functions, respectively. The catalytic performance of the samples was evaluated in n-heptane reforming. After n-pentane isomerization and n-heptane reforming, the catalysts were analyzed by thermoprogrammed oxidation. It was observed that the addition of gold facilitates platinum reduction and this effect increased with decreasing the content of this metal, a reverse effect was noted for rhenium catalysts. For trimetallic catalysts, the presence of 0.3% gold causes an increased interaction of metals with each other and the support. The addition of gold to platinum monometallic catalyst promoted a decrease in catalytic activity of metallic sites, evaluated by cyclohexane dehydrogenation. This effect increased with the content of gold and was assigned to the probable formation of alloys with platinum, which are inactive in the reaction or coating of platinum atoms by gold. The nature and quantity of acid sites were also affected by the presence of gold, but there was no simple relationship between this property and the content of this metal. The activity of mono-and bimetallic catalysts of platinum in the reaction of isomerization of n-pentane was decreased due to the addition of gold. On the other hand, the selectivity to isopentane of bimetallic catalysts of platinum and rhenium was little changed with the addition of gold. The addition of gold to the platinum catalyst, with or without the rhenium, supported on alumina led to a decrease in the conversion of n-heptane. On the other hand, the addition of gold slightly influenced the selectivity to isomers and aromatics. The presence of gold, in general, decreased the formation of coke, both in the n-pentane isomerization as in the n-heptane reforming. The catalysts with higher content of gold had lower amounts of coke. The trimetallic catalyst with 0.01% showed activity similar to the bimetallic platinum and rhenium catalysts in the n-heptane reforming. However, the presence of 0.3% gold in bimetallic catalyst of platinum and rhenium inhibited coke formation during the reactions of n-pentane isomerization and n-heptane reforming making it thus a promising system for naphtha reforming for the production of gasoline with high octane number.

Keywords: catalysts of platinum; catalyst-gold; catalyst-rhenium; naphtha.

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, vários esforços vêm sendo realizados visando ao desenvolvimento de combustíveis mais eficientes e menos agressivos ao meio ambiente e ao homem, através da diminuição das emissões de poluentes atmosféricos, como regulamenta o Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) através da lei nº 8.723, de 28/10/1993, art. 2, parágrafo 2º, que dispõe sobre a redução de emissão de poluentes por veículos automotores. Com o objetivo de melhorar a qualidade dos combustíveis, em particular a gasolina, foram ou são utilizados aditivos tais como o chumbo tetraetilico, MTBE (éter metil terc-butílico) ou o etanol. Tais aditivos possuem como finalidade principal aumentar a octanagem ou o número de octanas, que se refere à resistência da gasolina inflamar antes do momento de máxima compressão promovendo, dessa forma, uma combustão completa e reduzindo o nível de emissões de monóxido de carbono nos motores a explosão (KISH e colaboradores, 2010).

Dessa forma, tem havido um considerável esforço para desenvolver tecnologias capazes de melhorar a qualidade da gasolina aumentando a sua capacidade anti-detonante, sem que haja prejuízos ambientais e à saúde humana. A reforma catalítica de nafta tem o propósito de converter parafinas e naftênicos, presentes nas frações de nafta, em hidrocarbonetos aromáticos e isoparafinas, uma vez que estes contribuem para o aumento do número de

octanagem e, conseqüentemente, para a qualidade antidetonante da gasolina (REDWAN,1995). Entretanto, nos dias atuais, com as novas restrições ambientais, o processo de reforma foi direcionado para a produção de isômeros ramificados, em substituição aos compostos aromáticos, de modo a aumentar a octanagem da gasolina.

O termo reforma é usado para definir o processo, através do qual as cadeias lineares de hidrocarbonetos são reformadas, sem que haja alterações no número de átomos de carbono (THOMAS, 1970; ANABTAWI e colaboradores, 1991). O processo é bastante complexo devido a várias reações que ocorrem simultaneamente, tais como a desidrogenação, a desidrociclicização, a isomerização, a alquilação e transalquilação (GATES e colaboradores, 1979). Ocorrem ainda outras reações, que são indesejáveis, tais como o hidrocraqueamento e a hidrogenólise e a formação de coque, sendo que esta última provoca uma diminuição na atividade catalítica durante a operação (MOULIJN e colaboradores, 2001).

Os catalisadores clássicos utilizados na reforma de nafta são do tipo bifuncional, ou seja, são constituídos por sítios ácidos e metálicos, os quais consistem de um metal ou de uma combinação de metais dispersos em um suporte ácido como a alumina (MAZZIERI e colaboradores, 2005). As reações de isomerização e hidrocraqueamento são catalisadas pelos sítios ácidos da alumina, enquanto as reações de hidrogenação e desidrogenação ocorrem nos sítios metálicos; a desidrociclicização é catalisada por ambas as funções do catalisador (ANABTAWI, e colaboradores 1991).

A reforma catalítica de nafta se tornou objeto de intensos estudos, desde que Haensel introduziu o catalisador bifuncional de platina sobre alumina (FÜRCHT e colaboradores, 2002a). Desde então a primeira grande inovação foi o desenvolvimento do catalisador bimetálico produzido pela Chevron em 1968, com a introdução do rênio no sistema de platina suportado em alumina (KLUSKSDAHL, 1968). Este catalisador foi capaz de operar sob condições termodinamicamente mais favoráveis no processo de reforma e apresentou geralmente maior resistência à desativação por coque, quando comparado ao monometálico podendo operar, portanto, em ciclos mais longos (FÜRCHT e colaboradores, 2002a). Outros metais, como tungstênio e germânio, também foram empregados no sistema bimetálico com platina e apresentou, de maneira geral, maior estabilidade, resistência ao coqueamento e sinterização (CARVALHO e colaboradores, 2004a).

Atualmente, os catalisadores comerciais de reforma apresentam três componentes metálicos que são conhecidos como catalisadores trimetálicos, que apresentam seletividades mais elevadas e maior resistência à desativação. Entretanto, ainda existe uma demanda pelo desenvolvimento de sistemas otimizados.

Dessa forma, neste trabalho foram desenvolvidos catalisadores trimetálicos de platina, rênio e ouro suportados em alumina com o objetivo de obter sistemas mais seletivos a compostos isômeros e mais estáveis quanto à desativação por depósito de coque. Foi estudado o efeito da adição de diferentes teores de ouro (0,01; 0,1 e 0,3%) nas propriedades desses sólidos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver catalisadores trimetálicos do tipo Pt-Re-Au/Al₂O₃, preparados pelo método de impregnação, destinados à reforma catalítica de nafta.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1.2.2.1 Investigar o efeito da concentração de ouro sobre as propriedades dos catalisadores do tipo Pt-Re-Au/Al₂O₃, destinados à reforma de nafta.

1.2.2.2 Comparar o desempenho das funções metálicas e ácidas de catalisadores trimetálicos do tipo Pt-Re-Au/Al₂O₃ nas reações de desidrogenação de cicloexano e na reação de isomerização de n-pentano respectivamente, em relação aos sistemas monometálicos e bimetálicos correspondentes.

1.2.2.3 Avaliar o desempenho catalítico do sistema trimetálico do tipo Pt-Re-Au/Al₂O₃, durante a reforma de n-heptano.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Aspectos Gerais do Processo de Reforma de Nafta

A reforma catalítica de nafta é um processo de grande importância nas refinarias de petróleo e na indústria química (REN e colaboradores, 2002). Neste processo, as cadeias lineares de hidrocarbonetos são reformadas, sem sofrer alterações no número de átomos de carbono (PARERA, 1991).

O primeiro processo de reforma de nafta foi implementado durante a Segunda Guerra Mundial, com o objetivo inicial de produzir combustíveis com elevado desempenho para veículos e aeronaves com motores a explosão. Posteriormente, o emprego do processo foi estendido à indústria petroquímica para a produção de compostos aromáticos de elevado valor comercial, tais como benzeno, tolueno e xilenos (BTX) (PARERA, 1991). Estes insumos são empregados como matérias-primas na produção de diversos compostos petroquímicos; o benzeno é usado na produção de plásticos baseados em estireno, polímeros e nylon, enquanto o tolueno é empregado como solventes em tintas e adesivos. Por outro lado, o *orto*- e o *para*-xileno são matérias-primas usadas na fabricação de fibras de poliéster e filmes, enquanto o *meta*-xileno é normalmente convertido a *para*-xileno por um processo de isomerização catalítica (LITTLE, 1985).

As frações de nafta a serem reformadas possuem parafinas e cicloparafinas com anéis de cinco a oito átomos de carbono (naftenos), além de compostos aromáticos. As cargas admitidas nas unidades de reforma podem

ser originadas diretamente do petróleo cru ou do produto de fracionamento de outra unidade de refinaria (EDGAR, 1983). No processo de reforma de nafta, a carga de alimentação consiste no corte de nafta considerado médio, que compreende compostos com cinco a nove átomos de carbono. Quando o objetivo é produzir combustíveis de alta qualidade, são utilizados cortes de nafta de C_7 a C_9 , enquanto, na produção de compostos aromáticos tais como benzeno, tolueno e xilenos, utilizam-se cortes de nafta de C_6 a C_8 (PARERA, 1991). Entretanto, os cortes mais pesados de nafta devem ser eliminados do processo, por promoverem a desativação dos catalisadores por formação de coque em sua superfície (REMAGE e colaboradores, 1987). A reação de reforma também produz, como subprodutos, o hidrogênio e o gás liquefeito de petróleo (GLP), além de gases com um a quatro átomos de carbono (C_1 - C_4) (MAZZIERI e colaboradores, 2005b).

No processo de reforma catalítica de nafta, ocorre uma grande variedade de reações dentre as quais, a desidrogenação e isomerização de naftenos e a isomerização e desidrociclicização de parafinas são aquelas que contribuem para o aumento do índice de octanagem da gasolina (SRIVASTAVA, 1997). Entretanto, ocorrem também reações indesejáveis que contribuem para diminuir o rendimento do processo tais como hidrocraqueamento e formação de coque. Na reação de hidrocraqueamento, é produzida uma grande quantidade de gases diminuindo, assim, o rendimento líquido do processo. Por outro lado, a reação de formação de coque conduz à desativação dos sítios ácidos e metálicos do catalisador. Essas reações ocorrem mesmo em presença

dos melhores catalisadores disponíveis no mercado (MARISCAL e colaboradores, 2007).

Uma unidade de reforma de nafta típica consiste basicamente de três ou quatro reatores adiabáticos de leitos fixos, dispostos em série e intercalados por pré e re-aquecedores (trocadores de calor), de modo a restabelecer as condições de temperatura adequadas (PARERA, 1995). Uma vez que o processo global de reforma é endotérmico, a distribuição de massa do catalisador entre os reatores é fundamental para minimizar o decréscimo de temperatura sofrido pela corrente gasosa e pelo leito catalítico (ANABTAWI e colaboradores, 1991). Um fluxograma típico do processo de reforma é apresentado na Figura 2.1.

No primeiro reator, a nafta é vaporizada e aquecida a uma temperatura ideal para que ocorra a reação. A principal reação que ocorre, neste reator, é a desidrogenação de cicloalcanos a compostos aromáticos, que é endotérmica e rápida, conduzindo a um decréscimo de temperatura de 70 a 100 °C.

Após a passagem pelo primeiro reator, o efluente é novamente aquecido e introduzido no segundo reator; nele, ocorre a reação de desidroisomerização de naftenos, que é mais lenta que a primeira e apresenta um decréscimo de temperatura de 22 a 32°C (PARERA, 1995). O processo de reaquecimento é mantido durante todo o ciclo.

No último reator, ocorrem as reações mais lentas: desidrociclicização e craqueamento. O produto líquido do processo de reforma é chamado de reformado e compreende hidrocarbonetos na faixa de cinco a dez átomos de carbono, com 60-70% em peso de compostos aromáticos. O produto gasoso é

formado por hidrocarbonetos contendo de um a quatro átomos de carbono e 60-90% em mol de hidrogênio gasoso (REDWAN, 1995).

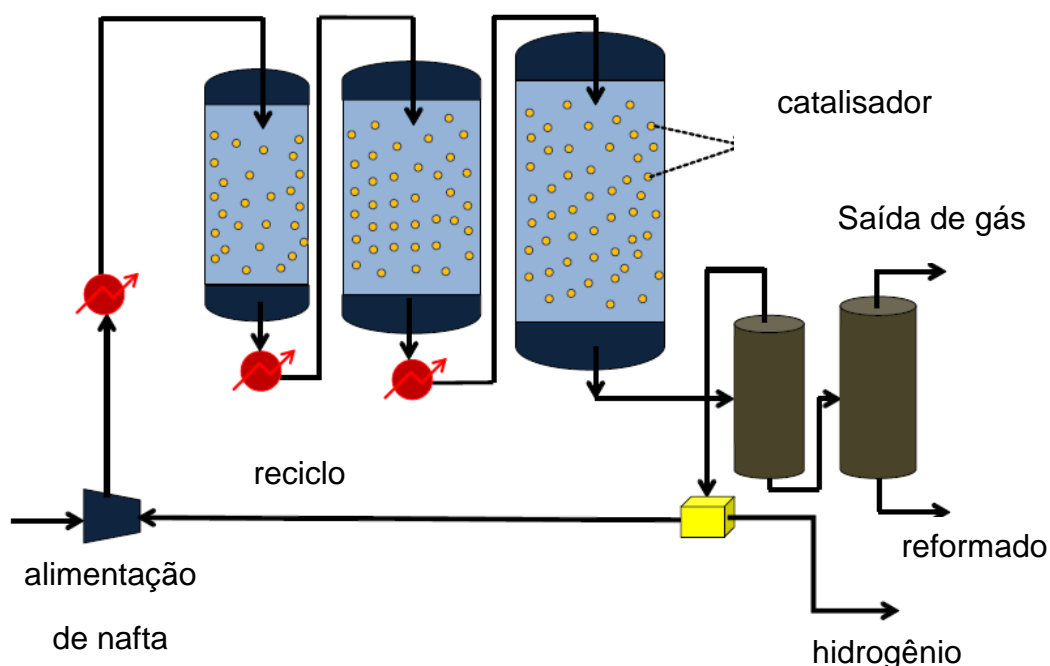


Figura 2.1 Esquema de uma unidade de reforma de nafta.

As reações que ocorrem na reforma catalítica de nafta requerem que os catalisadores empregados apresentem dois sítios ativos e, por isso, são chamados catalisadores bifuncionais. Os sítios metálicos são responsáveis pelas reações de hidrogenação e desidrogenação e são constituídos tipicamente por platina pura ou combinada com outros metais. A outra função é desempenhada tipicamente por óxidos com propriedades ácidas, por exemplo a alumina, que promove principalmente as reações de ciclização e/ou isomerização. Uma relação adequada entre as duas funções do catalisador

poderá garantir uma seletividade mais elevada a compostos aromáticos e maior resistência à desativação por coque (EMMETT e colaboradores, 1965; CIAPETTA e colaboradores, 1971; FÍGOLI e colaboradores, 1983; CARVALHO e colaboradores, 2001).

É conhecido (LE PAGE, 1987) que o equilíbrio das reações de desidrogenação e desidrociclicização, que produzem compostos aromáticos e que contribuem para o aumento do número de octanas, é favorecido por temperaturas elevadas e pressões baixas. Contudo, estas condições também favorecem a formação de coque e a reação de hidrocraqueamento. Dessa forma, é necessário que as condições de operação durante o processo sejam determinadas de modo a favorecer as reações desejáveis, em detrimento das indesejáveis.

As principais variáveis que afetam o processo de reforma de nafta são a temperatura, a pressão, a relação hidrogênio/hidrocarboneto (H_2/HC) e a velocidade espacial (LE PAGE, 1987). Na escolha da temperatura de operação deve-se considerar o balanceamento de efeito da atividade catalítica em relação a diminuição na seletividade aos produtos desejados; os valores mais empregados na reforma de nafta estão na faixa de 450 a 550 °C. O controle da pressão é muito importante, pois quando se trabalha com altas pressões (35-40 atm), ocorre um aumento na velocidade da reação de hidrocraqueamento e uma diminuição na formação de coque. Por outro lado, ocorre também uma diminuição na seletividade a compostos aromáticos, aumento na seletividade a produtos gasosos e baixo rendimento de hidrogênio. A escolha da pressão de operação adequada deve representar um equilíbrio entre o máximo de

rendimento que pode ser obtido e o mínimo de danos causados ao catalisador (REDWAN, 1995). A razão molar $H_2:CH$ tem papel importante em todas as unidades de reforma, pois o hidrogênio diminui a formação de coque, reagindo com os compostos insaturados (BAGHALHA e colaboradores, 2010). Em operações comerciais, é mais usualmente empregado razões $H_2:CH$ que variam entre 5 e 8 (GATES e colaboradores, 1979). Se a razão molar $H_2:CH$ for muito baixa, ocorre a formação de grandes quantidades de coque. Contudo, se a razão for muito elevada, o coqueamento é inibido, mas ocorre a formação demasiada de gases a partir da reação de hidrocraqueamento, reduzindo também o rendimento a compostos aromáticos. No caso da reforma de nafta, a velocidade espacial horária líquida (LHSV) mais comumente empregada situa-se na faixa de 1,0 a 3,0 h^{-1} . (EDGAR, 1983). Quando se opera com baixos valores de LHSV, inferiores a 1,0 h^{-1} , a reação de hidrocraqueamento é favorecida reduzindo o rendimento líquido do reformado (EDGAR, 1983; MURTHY, 1995). Todavia, altas velocidades espaciais limitam a vida útil dos catalisadores pela formação de coque (FÍGOLI e colaboradores, 1983; KAPOOR e colaboradores, 1994). As reações de hidrogenação, aromatização e isomerização não são afetadas por alterações na velocidade espacial (PARERA, 1991).

2.2. Principais Reações Envolvidas na Reforma de Nafta

Durante o processo de reforma de nafta, uma mistura rica de hidrocarbonetos lineares de cadeias longas e hidrocarbonetos cíclicos

saturados é convertida a isoparafinas e compostos aromáticos. Esta transformação é conduzida de acordo com reações que se processam simultaneamente. Alguns exemplos dessas reações são mostrados na Figura 2.2. (XIAO e colaboradores, 1995).

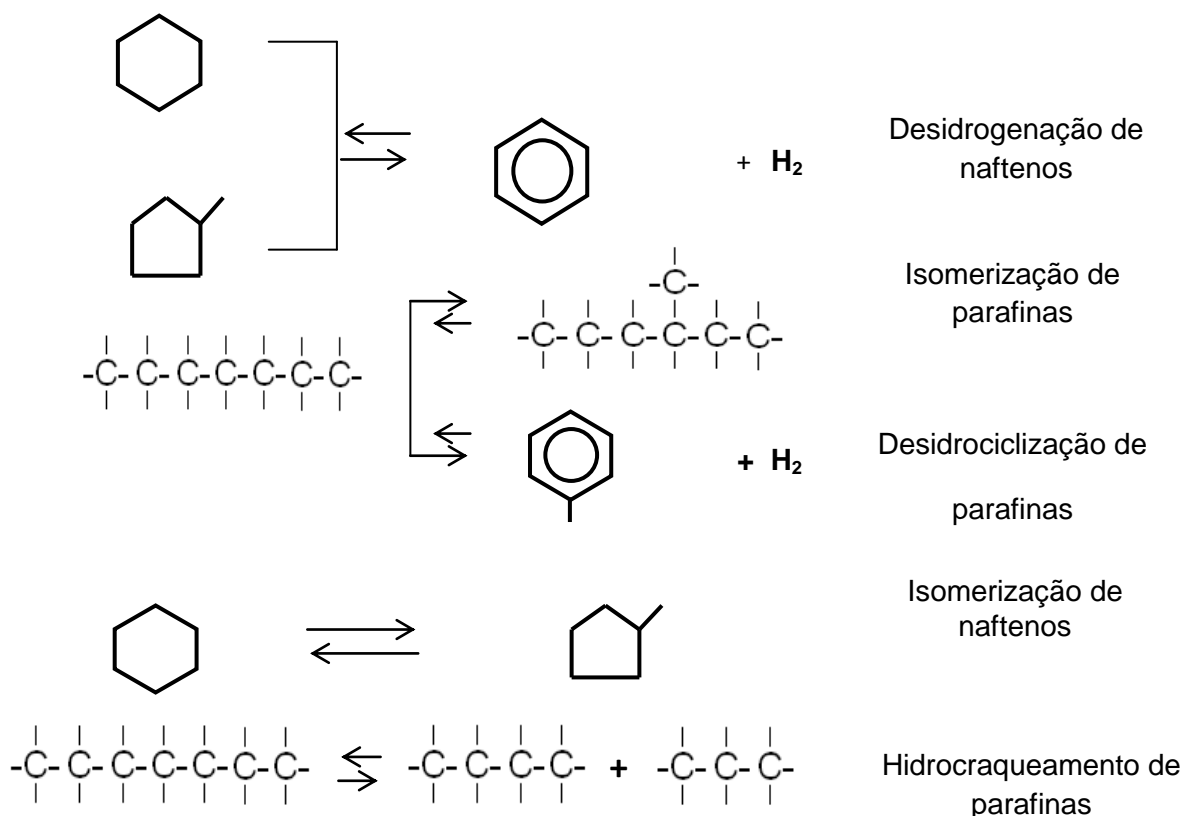


Figura 2.2 Esquema das principais reações no processo de reforma de nafta (XIAO e colaboradores, 1995).

Quando o objetivo do processo de reforma de nafta é aumentar a concentração de compostos aromáticos, as reações desejadas são a desidrociclicização de parafinas e a desidrogenação de naftenos (LE PAGE, 1987). Dentre elas a reação desidrociclicização de alcanos é mais importante

para produzir compostos aromáticos e hidrogênio (PIECK e colaboradores, 1995). Estas reações são favorecidas, termodinamicamente, por altas temperaturas e baixas pressões, enquanto que nas reações de isomerização de parafinas e isomerização de naftenos a temperatura e a pressão têm pouca influência sobre o equilíbrio (EDGAR, 1983).

2.2.1. Reações de Isomerização e Desidrociclicização de Parafinas

As reações de isomerização e desidrociclicização de parafinas são etapas muito importantes no processo de reforma de nafta, pois contribuem para o aumento do número de octanas convertendo as parafinas lineares em isoparafinas através da reação de isomerização, além de elevar a quantidade de compostos aromáticos com elevado valor comercial, tais como benzeno, tolueno e xilenos a partir da reação de desidrociclicização.

No mecanismo da reação de isomerização de parafinas, os sítios metálicos catalisam a desidrogenação de n-parafinas a olefinas; posteriormente, as olefinas formadas são isomerizadas sobre os sítios ácidos fortes e finalmente, as isoolefinas são hidrogenadas a isoparafinas também nos sítios metálicos do catalisador. A reação de isomerização de parafinas não ocorre sem a presença do metal, pois a função ácida não é forte o suficiente para promovê-la por um mecanismo monofuncional. Por outro lado, a função metálica catalisa a isomerização estrutural das parafinas sem a participação direta da função ácida (PARERA e colaboradores, 1995). Todavia, a função ácida é essencial para

obtenção de elevada seletividade e atividade (CARVALHO e colaboradores, 2004a).

A reação de desidrociclicização de parafinas consiste, basicamente, na conversão de hidrocarbonetos parafínicos em compostos aromáticos, de acordo com a Equação 1. Estas reações podem ocorrer por um mecanismo bifuncional, envolvendo etapas de desidrogenação e hidrogenação promovidas pela função metálica e uma etapa de isomerização catalisada pela função ácida (PARERA e colaboradores, 1995). Neste caso, a parafina é inicialmente desidrogenada para formar uma olefina sobre a função metálica e, em seguida, sofre isomerização e ciclização sobre a função ácida; posteriormente, é desidrogenada novamente sobre o metal, produzindo compostos aromáticos e hidrogênio (LEVINBUK e colaboradores, 2005).



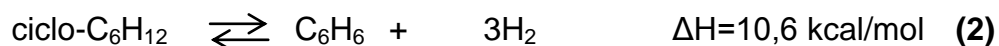
A reação de desidrociclicização do hexano é altamente endotérmica; desta forma, temperaturas elevadas melhoram, de forma significativa, a conversão do hexano a benzeno. Por outro lado, o uso de temperaturas elevadas promove a formação de coque sobre a superfície dos catalisadores reduzindo sua vida útil (GUINET e colaboradores, 2001; REDWAN, 1995).

A velocidade da reação de desidrociclicização é inibida por elevadas pressões parciais de hidrogênio e favorecida por altas temperaturas (PARERA

e colaboradores, 1983). Por outro lado, a reação de isomerização de parafinas não sofre influência direta da pressão e as flutuações de temperatura têm pouca influência, pois o calor de reação é baixo (PAMERA e colaboradores, 1983). Sob este ponto de vista, há vantagem em se operar em condições mais severas, altas temperaturas e baixas pressões, que são as mais adequadas para a produção de compostos aromáticos.

2.2.2. Reações de Isomerização e Desidrogenação de naftenos

As reações de isomerização e desidrogenação de naftenos são relativamente rápidas; através delas, as cicloparafinas são reformadas produzindo compostos aromáticos de acordo com Equação 2. Estas reações são promovidas por ambas as funções (metálica e ácida) do catalisador de reforma, produzindo hidrogênio, um subproduto de elevado valor comercial, empregado como combustível ou em unidades de hidrocessamento para a remoção de enxofre e nitrogênio. (RONNING e colaboradores, 2001).



No caso da isomerização de naftenos, a velocidade de reação é controlada pela função ácida (EDGAR, 1983). Por outro lado, a reação de desidrogenação de naftenos é favorecida termodinamicamente por altas temperaturas e um

aumento na pressão parcial de hidrogênio desloca o equilíbrio da reação para a formação de cicloparafinas (PARERA e colaboradores, 1996). Todavia, a reação de isomerização por ser levemente exotérmica não sofre alteração significativa na velocidade da reação e também não é alterada pela pressão parcial de hidrogênio (EDGAR, 1983).

2.2.3 Reações de Hidrocraqueamento e Hidrogenólise

No processo de reforma de nafta o hidrocraqueamento de parafinas é, de forma geral, indesejável, pois através dessa reação, as parafinas de cadeias longas são craqueadas, em presença de hidrogênio, originando hidrocarbonetos de massa molecular mais baixa. A reação de hidrocraqueamento é controlada principalmente pela função ácida do catalisador. Essa reação produz quantidades excessivas de hidrocarbonetos leves (C_1 a C_4), de baixo valor comercial, além de coque. Quando a ruptura da ligação C-C, de hidrocarbonetos saturados, ocorre na presença de hidrogênio, a reação é chamada de hidrogenólise.

As reações de hidrocraqueamento são consideradas reações sensíveis à estrutura, isto é, necessitam de configurações específicas da platina para ocorrer. Segundo PARERA e colaboradores (1988), são necessários agregados (*ensembles*) grandes de platina, para promover as reações de hidrocraqueamento.

Tanto o hidrocraqueamento como a hidrogenólise são reações fortemente exotérmicas, lentas e favorecidas por altas pressões e altas temperaturas

(PARERA colaboradores, 1991). O hidrocraqueamento também consome hidrogênio, que é um produto de elevado valor comercial, aproveitado na própria refinaria como gás de reciclo (EDGAR, 1983).

2.3. Catalisadores Comerciais empregados na Reforma de Nafta

Os primeiros catalisadores, usados no processo de reforma de nafta, surgiram no final da década de trinta. Estes sistemas eram baseados em óxido de cromo ou molibdênio suportado em alumina; entretanto, por produzirem grandes quantidades de coque eles desativavam rapidamente havendo, então, a necessidade de constantes processos de regeneração, o que elevava significativamente os custos do processo. (GATES e colaboradores, 1979, SATTERFIELD, 1980).

Desde a introdução dos catalisadores bifuncionais nos processos industriais de reforma de nafta, o maior avanço ocorreu em 1949, com o desenvolvimento do sistema baseado em platina e alumina, em que a fase metálica consistia de pequenas partículas de platina dispersas em alumina. Esse sistema apresentava a vantagem de promover as reações desejadas com menor formação de coque, quando comparado com seu antecessor, sendo, portanto mais estável (HANSEL, 1949). O suporte mais utilizado atualmente ainda é a alumina, cujas propriedades ácidas podem ser melhoradas através da adição de compostos clorados, tais como ácido clorídrico e tetracloreto de carbono numa concentração que varia de 0,9 a 1,1% em peso (BISHARA e colaboradores, 1983). A função ácida é de grande importância nos

catalisadores de reforma de nafta pois, é conhecido (ANABTAWI e colaboradores, 1991) que a alumina apresenta acidez necessária para catalisar as reações de hidrocraqueamento, alquilação e isomerização. Este sólido apresenta um leve caráter ácido, proveniente dos sítios ácidos de Brønsted; por meio da calcinação ou pela adição de uma quantidade apropriada de ácido clorídrico, o sólido exhibe também uma considerável acidez de Lewis. Entretanto, o controle da acidez é uma variável a ser otimizada, já que o excesso de acidez torna o catalisador muito ativo na reação de craqueamento de n-alcanos; contudo, ele desativa rapidamente. Ao contrário, um caráter ácido muito baixo diminui a atividade do suporte nas reações de isomerização e ciclização, conduzindo a uma diminuição da produção de compostos aromáticos (MURTHY e colaboradores, 1995).

2.3.1 Propriedades dos Catalisadores Bimetálicos

Em 1968, a empresa Chevron desenvolveu o primeiro sistema bimetálico para emprego na reforma de nafta. Este catalisador era composto por platina e rênio, suportado em alumina clorada e permitiu que o processo fosse conduzido em condições operacionais mais severas e por ciclos mais longos, aumentando a produção de hidrocarbonetos com mais de cinco átomos de carbono e aumentando a seletividade a compostos aromáticos (BOUTZELOIT e colaboradores, 2006). Este sistema apresentou atividade e estabilidade mais elevadas, quando comparado com o catalisador monometálico de platina (KLUKSDAHL, 1968).

O papel do segundo metal, no desempenho dos catalisadores bimetálicos, está relacionado a considerações eletrônicas e/ou geométricas. O primeiro refere-se a mudanças na estrutura eletrônica do elemento A com a adição de B e o último descreve mudanças na distribuição dos sítios ativos de A a partir da adição de B (XIAO e colaboradores, 1995).

As modificações eletrônicas têm sido atribuídas a uma interação entre a platina e os óxidos do segundo metal (BURCH e colaboradores, 1981a) ou à formação de liga entre a platina e o segundo metal (BETIZEAU e colaboradores, 1976). A maior resistência à desativação do catalisador por coque foi também atribuída aos efeitos eletrônicos (BURCH e colaboradores, 1981a).

Além de depender dos efeitos eletrônicos, as principais reações de reforma de nafta são sensíveis à estrutura dos catalisadores. Em trabalhos pioneiros sobre a sensibilidade à estrutura (SCHLATTER e colaboradores, 1972; BOUDART, 1985) as reações catalíticas foram classificadas como "demandantes" (sensível à estrutura morfológica) e "não demandantes" (não sensíveis à estrutura), de acordo com a exigência ou não de um conjunto particular de átomos do metal, a fim de formar ligações com adsorbato. É conhecido (COQ e colaboradores, 1984; BILOEN e colaboradores, 1977) que as reações de hidrogenação e desidrogenação podem ocorrer sobre arranjos simples (monoatômico), mas as reações de hidrogenólise e de formação de coque requerem agregados específicos de sítios catalíticos (*ensembles*) relativamente grandes. A adição de um segundo metal inativo (estanho, germânio) reduz o tamanho efetivo da fase ativa de platina diminuindo, dessa

forma, a atividade de hidrogenólise e evitando a formação de coque e melhorando o desempenho do catalisador.

Desde a incorporação do rênio ao sistema monometálico de platina, muitas pesquisas objetivaram obter catalisadores mais seletivos e resistentes às diversas formas de desativação. Outros sistemas bimetálicos também foram desenvolvidos, tais como platina e estanho, platina e germânio, platina e irídio e platina e tungstênio, entre outros. A maior contribuição dos sistemas bimetálicos, quando comparados aos sistemas monometálicos, é a maior resistência à desativação por coque. Isso permitiu a operação das unidades em condições mais severas (altas temperaturas e baixas pressões), que conduziu a seletividades mais altas e à obtenção de produtos com índices de octanas mais elevados (RIBEIRO e colaboradores, 1994).

É conhecido (MACLEOD e colaboradores, 1998; CARVALHO e colaboradores, 2001; PIECK e colaboradores, 2005), que diversos fatores como, por exemplo, a natureza dos precursores metálicos, a concentração dos metais e a temperatura de calcinação e de redução, além das características do suporte empregado, determinam os diversos estados de oxidação do segundo metal. Dessa forma, o segundo metal pode ser encontrado na forma reduzida ligado com platina, na forma oxidada estabilizado pelo suporte ou como uma combinação de ambos os casos (MARISCAL e colaboradores, 2007).

Em um estudo de BURCH e colaboradores (1981b), foi proposto que os efeitos eletrônicos promovidos pela adição de estanho sobre a platina

suportada em alumina, diminuiu a interação Pt-C e aumentou a resistência à deposição de coque.

Em outro estudo realizado por CARTER e colaboradores (1982), empregando catalisadores de platina e irídio suportado em alumina, observou-se que o número de octanagem obtido com o sistema bimetálico foi significativamente superior quando comparado com o sistema monometálico de platina e alumina; além disso, houve um aumento na atividade de hidrogenólise enquanto a formação de coque sofreu um decréscimo significativo. Com o objetivo de estudar o efeito da adição do irídio nas propriedades da platina, WAGSTAFF e colaboradores (1979) propuseram que, no caso dos sistemas bimetálicos de platina e irídio, o segundo metal se reduz mais facilmente que a platina e, portanto, está totalmente na forma metálica, quando suportado em alumina.

Com o objetivo de estudar a estabilidade dos catalisadores de platina empregados na reforma e nafta SHUM e colaboradores (1985) propuseram que o enxofre é preferencialmente adsorvido em átomos de rênio em detrimento aos átomos de platina. O enxofre pode, então, separar o *ensemble* Pt-Re na superfície em pequenos conjuntos de átomos de platina e, conseqüentemente, a adsorção de depósitos de coque pode ser fortemente dificultada. Também foi proposto que o enxofre pode promover a migração de intermediários insaturados a partir dos sítios metálicos para os sítios ácidos (REK e colaboradores, 1989; PONEC e colaboradores, 1991). Foi verificado (LAIYUAN e colaboradores, 1993) que os catalisadores baseados em platina e rênio apresentavam elevada atividade hidrogenolítica, quando comparados com o

catalisador monometálico de platina; este fato foi atribuído à elevada atividade do rênio na reação de hidrogenólise. Uma alternativa de minimizar este efeito é promover uma etapa de sulfetação do rênio. Neste caso particular, a partícula rênio-enxofre passa a ser o diluente inerte, como mostra a Figura 2.3; esta partícula atua modificando o catalisador de maneira semelhante ao efeito do estanho, que desempenha o papel de um aditivo inerte (BILOEN, e colaboradores, 1977). Por outro lado, quando presentes em sistemas com platina suportada em alumina, o estanho e germânio são capazes de diminuir os sítios mais ácidos da alumina reduzindo, assim, a atividade de hidrocraqueamento do catalisador (BURCH e colaboradores, 1981a).

Em um estudo realizado por Grau e colaboradores (1991), foi proposto que o aumento da concentração de rênio (0,4%) favorece a possível formação em maior concentração de espécies Re^0 , ao invés de *ensembles* de Pt-Re, promovendo um aumento na atividade de hidrogenólise.

Outros autores estudaram a influência da adição de germânio ou estanho no desempenho de catalisadores de platina suportada em alumina. Verificou-se que o sistema trimetálico apresentou uma diminuição na atividade de hidrogenólise, além de promover um aumento da estabilidade do sistema durante a reação (MARISCAL e colaboradores, 2007; RANGEL e colaboradores, 2000; MACLEOD e colaboradores (1998). Foi proposto que o efeito do germânio está relacionado à presença de espécies GeO_x , que atuam como agentes diluentes, evitando a formação de agregados (*ensembles*) de platina passivando, dessa forma, os sítios ativos nas reações de hidrogenólise e formação de coque. Em estudos realizados por MARISCAL e colaboradores

(2007), utilizando espectroscopia no infravermelho de monóxido de carbono quimissorvido nos catalisadores, foi sugerido que o germânio é capaz de diminuir a densidade eletrônica dos átomos de platina suportados em alumina, gerando espécies elétron-deficientes que diminuem a capacidade de adsorção da platina. Esta explicação está de acordo com o declínio da atividade metálica desse catalisador, avaliada através da desidrogenação de cicloexano.

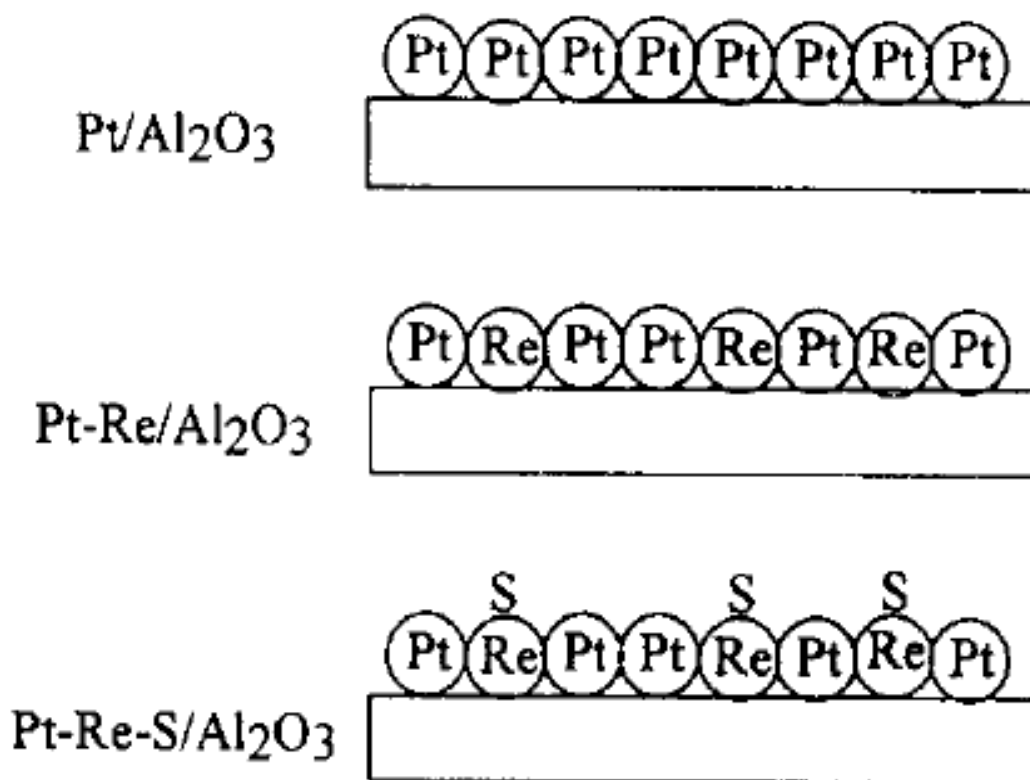


Figura 2.3. Ilustração esquemática do processo de passivação do catalisador Pt-Re/ Al_2O_3 pelo enxofre (XIAO e colaboradores, 1995).

Além da alumina, outros sólidos também podem ser empregados com suporte. Utilizando catalisadores de platina e irídio suportados em zeólitas do tipo HZSM5, ABOUL-GHEIT e colaboradores (2008) mostraram que o sistema contendo 0,35%Pt-0,35%Ir/HZSM5 apresentou uma dispersão mais elevada da platina comparada ao sistema suportado em alumina. Este fato, combinado com o aumento dos sítios ácidos de força intermediária, conduziram a uma relação adequada das funções ácida e metálica. Em outro estudo, FRAISSARD e colaboradores (2007) verificaram que o sistema bimetálico de platina e ouro suportados em zeólitas do tipo HY e HZSM5 apresentaram atividade na reação de isomerização do n-hexano. O sistema foi estável operando por mais de uma semana com atividade e seletividade a metilpentano de cerca de 75%, a 275 °C. Verificou-se que os catalisadores bimetálicos apresentaram conversões e seletividade a isomerização muito próximas, quando comparados com o sistema monometálico de platina.

2.3.2 Propriedades dos Catalisadores Trimetálicos

Nas últimas décadas, os sistemas bimetálicos vêm sofrendo modificações devido à adição de um terceiro metal; esses sistemas são chamados de catalisadores trimetálicos. Eles surgiram como uma nova geração de catalisadores de reforma de nafta, sendo constituído tipicamente por platina, rênio e um terceiro metal tal como estanho, germânio, irídio e paládio. A adição de um terceiro metal, ao sistema bimetálico de platina e rênio, vem sendo alvo de diversas pesquisas em busca de catalisadores mais resistentes e seletivos a

compostos com índices elevados de octanas. Entre os vários propósitos, a adição do terceiro metal, ou de mais promotores, visa principalmente reduzir a atividade elevada do sistema platina e rênio, na reação de hidrogenólise e otimizar efeito da acidez do suporte, a fim de diminuir a atividade na reação de craqueamento (MAZZIERI e colaboradores, 2005).

Diversos fatores, como a ordem de adição dos precursores, o pH e a temperatura de calcinação e de redução, determinam se o estado eletrônico dos metais como rênio, estanho e germânio, isto é, se eles encontram-se na forma reduzida ou formando ligas com a platina ou se encontram na forma oxidada e estabilizada pelo suporte ou numa combinação de ambas as formas (BETIZEAU e colaboradores, 1976; BENITEZ e colaboradores, 2007).

Com o intuito de estudar as propriedades dos catalisadores trimetálicos, diversos estudos foram realizados, sendo obtidos vários sistemas promissores (ANABTAWI e colaboradores, 1991) (SANTOS e colaboradores, 2005; RANGEL e colaboradores, 1997; CARVALHO e colaboradores, 2004a). Foi observado que os catalisadores do tipo platina, rênio e um terceiro metal (germânio ou estanho), suportados em alumina, apresentam vantagens como maior resistência à desativação por coque, conduzindo ao aumento na seletividade para a produção de compostos aromáticos e dos compostos C₅₊ (com mais de cinco átomos de carbono), mantendo a atividade estável por um maior período de tempo. Este último aspecto é relevante, uma vez que a quantidade dos produtos de hidrogenólise é diminuída, aumentando o rendimento do processo.

Em outro trabalho, foi proposto por MACLEOD e colaboradores (1998) que a adição de pequenas quantidades de germânio aos catalisadores de platina e irídio aumentava a resistência à desativação por coque. Também com o objetivo de avaliar o efeito da adição do germânio, aos catalisadores bimetálicos de platina e rênio e platina e irídio BOUTZELOIT e colaboradores, (2006), realizaram um estudo comparativo desses sistemas. Foi verificado que a adição de germânio, além produzir uma diminuição significativa da atividade da função metálica, produziu também uma inibição da função ácida. Por outro lado, quando empregado o catalisador de platina, irídio e estanho preparados por reação redox e empregados na reforma de n-heptano, foi verificado que a adição de cloro na alumina aumentava de maneira significativa a quantidade dos sítios ácido de Brønsted; no entanto, a adição de estanho conduziu a uma redução desses sítios ácidos no sistema bimetálico platina-irídio induzindo a um decréscimo na atividade de conversão do n-heptano.

Em um estudo, conduzido por FÜRCHT e colaboradores (2002a), observou-se que a produção de hidrocarbonetos isômeros aumentou quando os catalisadores de platina e estanho suportados em alumina foram modificados com a adição de telúrio ou bismuto e empregados na reação de reforma de n-octano. Em outro estudo comparativo, notou-se que a adição de ouro e irídio e paládio aos catalisadores de platina e estanho suportados em alumina e empregados na reforma de n-octano em condições industriais, conduziu a um aumento da atividade e seletividade, levando à produção de quantidades superiores de compostos aromáticos; entretanto, houve uma

redução significativa na produção de isoparafinas (FÜRCHT e colaboradores, 2002b).

Com o intuito de melhorar o desempenho dos catalisadores trimetálicos na reação de reforma de nafta, CARVALHO e colaboradores (2004c), estudou o sistema baseado em platina, rênio e estanho suportado em alumina clorada com e sem a etapa de sulfetação. Foi verificado que a etapa de sulfetação não conduziu a modificações significativas nos sistemas trimetálicos preparados por co-impregnação, mantendo a conversão elevada. Por outro lado, nos sistemas trimetálicos preparados por impregnações sucessivas, o desempenho foi comprometido quando a sulfetação não foi realizada. Houve um decréscimo na conversão e na estabilidade, além de um elevado aumento nas atividades de hidrogenólise e hidrocraqueamento.

Em outro estudo de CARVALHO e colaboradores (2004a), foi avaliada a influência da ordem de adição dos precursores metálicos nas propriedades dos catalisadores do tipo Pt-Re-Sn/Al₂O₃. Os sistemas foram preparados utilizando o método de impregnação sucessiva dos sais precursores dos metais. Foi verificado que, quando o estanho era adicionado primeiro, ele interagiu mais fortemente e, em parte, de forma irreversível com a superfície do suporte. Por outro lado, a adição do estanho e do rênio após a platina influenciava principalmente na atividade metálica da platina. Uma grande vantagem da introdução do rênio na formulação do catalisador é que o tamanho efetivo de cristais de platina era reduzido diminuindo, dessa forma, os grandes agregados de platina que promovem a reação de hidrogenólise. Foi verificado que a adição do rênio aumentou inicialmente a força dos sítios ácidos do suporte, de

tal forma que a atividade, seletividade e estabilidade foram mais baixas. Foi sugerido também que ocorria transferência de elétrons do rênio e do estanho para os átomos de platina aumentando, dessa forma, o efeito eletrônico desses catalisadores. O catalisador preparado pela adição do estanho, seguido da platina e, depois, do rênio foi aquele que apresentou o melhor desempenho, sendo ativo na reação de isomerização do n-pentano e na reação de desidrociclicização do n-octano; além disso, ele apresentou estabilidade e seletividade durante o processo.

Com o objetivo de avaliar a etapa e sulfetação dos catalisadores de platina, rênio e estanho suportado em alumina com 0,06% de enxofre, empregados na reforma de nafta MAZZIERI e colaboradores (2005b), observou-se que o catalisador trimetálico exibiu maior estabilidade e atividade mais baixa na reação de hidrogenólise, quando comparado ao catalisador sem tratamento de sulfetação.

Em um estudo comparativo de SANTOS e colaboradores (2005), foi avaliado o efeito da adição de rênio e germânio sobre as propriedades catalíticas do sistema monometálico de platina sobre alumina. Os resultados de quimissorção de monóxido de carbono mostraram que a platina interagiu fracamente com os outros metais. Observou-se que a adição dos metais causava uma redução da atividade do catalisador na reação de desidrogenação do cicloexano, uma vez que as ligas formadas pelos metais não eram ativas na reação. Por outro lado, houve um aumento da atividade na reação de isomerização que ocorreu, principalmente, na função ácida do

catalisador, quando comparada aos sistemas bimetálicos platina e rênio e platina e germânio.

As modificações promovidas nos catalisadores baseados em platina e alumina, com adição de rênio e estanho, também foram estudadas por PIECK e colaboradores (2005), empregando a técnica de espectrometria no infravermelho do monóxido de carbono quimissorvido pelos catalisadores. Foi observado que o catalisador trimetálico de platina, rênio e estanho suportado em alumina apresentou uma dispersão metálica mais baixa, quando comparado ao sistema monometálico de platina e alumina. Os autores consideraram que os metais adicionados ao sólido interagiram com a platina diminuindo sua atividade na reação de desidrogenação, bem como sua capacidade de quimissorver moléculas de monóxido de carbono.

Outro estudo conduzido por BENITEZ e colaboradores (2007), para estudar a influência da adição de germânio no sistema bimetálico de platina e irídio suportado em alumina clorada, mostraram que a adição de germânio alterou a função metálica dos catalisadores estudados; o catalisador de platina, irídio e germânio exibiu uma atividade inferior nas reações de desidrogenação e hidrogenólise, quando comparado com o sistema de platina, rênio e germânio. Estes efeitos foram atribuídos a uma passivação na atividade de hidrogenólise e a uma diminuição do número de sítios ácidos fortes pela adição do germânio.

Em estudos realizados por D'IPPOLITO e colaboradores (2008), observou-se que o aumento do pH da solução precursora provocava um aumento da deposição do germânio no sistema bimetálico Pt-Re/Al₂O₃, formando

agregados pequenos de platina, que conduziram a um decréscimo na atividade da reação de hidrogenólise e uma seletividade mais baixa a tolueno. Contudo, a elevação do pH reduziu a acidez final do catalisador, uma vez que a função ácida é de extrema importância na reação de isomerização e ciclização de parafinas.

Em outro estudo, conduzido por MAZZIERI e colaboradores (2009), foi investigada a influência do teor de germânio em catalisadores de platina e rênio suportado em alumina. Os resultados indicaram que o catalisador contendo 0,1% de germânio era o mais ativo na reação de reforma de n-heptano apresentando, ainda, uma seletividade mais alta a isoparafinas e uma elevada resistência à desativação.

Esse mesmo grupo (MAZZIERI e colaboradores (2009) estudou também o sistema composto de platina, rênio e estanho suportado em alumina clorada. Foi observado que a presença do estanho diminuía a concentração de sítios ácidos fortes do suporte. Foi verificado, ainda, que a adição de estanho ao sistema bimetalico conduziu a um decréscimo na produção de compostos aromáticos e a um aumento na atividade de isomerização. O sistema trimetalico foi mais estável quando comparado ao catalisador de platina, rênio e germânio, sugerindo que a deposição de coque foi inibida pela presença do estanho.

Em estudos recentes, JAHEI e colaboradores (2010) estudaram a influência da adição de índio no sistema Pt/Al₂O₃Sn–Cl. Foi verificado que a adição de índio diminuiu a capacidade de quimissorção do monóxido de

carbono do catalisador de referência e provocou modificações nas propriedades eletrônicas da platina. Foi também observado, por dessorção termoprogramada de amônia, que a adição de índio promoveu uma diminuição da acidez do suporte dos catalisadores trimetálicos. Estes resultados foram concordantes com aqueles da avaliação dos catalisadores na reação de reforma de n-heptano, em que foi verificado que a adição de índio promoveu um decréscimo na atividade do catalisador e na seletividade a compostos C₁ e C₃-C₄; no entanto foi observado um aumento na seletividade a isoparafinas.

2.4 Desativação dos Catalisadores de Reforma de Nafta

No decorrer da operação industrial, os catalisadores de reforma sofrem uma série de mudanças físico-químicas provocadas pelas severas condições do processo. As causas mais comuns de desativação de catalisadores de reforma de nafta são: coqueamento, envenenamento e sinterização. Um recurso frequentemente utilizado nas plantas de reforma de nafta, com o objetivo de manter constante a atividade do catalisador durante o processo industrial, é elevar a temperatura do reator. Entretanto, este procedimento aumenta também a velocidade das reações indesejáveis de forma acentuada, gerando uma significativa queda no rendimento dos produtos desejáveis (PARERA e colaboradores, 1988). Portanto, o interesse por esses catalisadores reside não apenas em elevar a atividade e seletividade, mas

também na possibilidade de regenerá-los várias vezes de modo que sua vida útil seja compatível com o custo de produção.

2.4.1 Desativação dos Catalisadores de Reforma por Depósito de Coque

As condições de operação na reforma catalítica de nafta, tais como elevada temperatura e baixas pressões, favorecem termodinamicamente as reações desejáveis envolvidas no processo. Todavia, estas mesmas condições favorecem também a formação de coque que gera um grande entrave tecnológico, pois reduz a atividade do catalisador por obstrução dos sítios metálicos e ácidos (PARERA e colaboradores, 1988).

O coque é constituído por compostos carbonáceos e é produzido pela desidrogenação de hidrocarbonetos que se condensam, dando origem ao nafteno e antraceno, entre outros compostos policíclicos. É conhecido (BISWAS e colaboradores, 1987) que existem dois tipos distintos de depósitos carbonáceos: o coque reversível e parcialmente hidrogenado e coque irreversível ou grafítico. O primeiro tem uma relação atômica hidrogênio/carbono (H/C) na faixa de 1,5-2,0 e é facilmente removido por hidrogenação; o outro tipo possui uma relação H/C de cerca de 0,2 e não é reversível nas condições de reforma (BISWAS e colaboradores, 1987). A formação de coque ocorre tanto nos sítios metálicos como nos sítios ácidos do catalisador bifuncional de reforma, como mostra a Figura 2.4. No caso dos catalisadores de reforma de nafta, é possível diferenciar o coque formado

sobre os sítios metálicos daqueles formados sobre os sítios ácidos (CARUSSO e colaboradores, 1989). Empregando a técnica de oxidação à temperatura programada, são observados dois picos: o primeiro, em baixas temperaturas, está relacionado à queima do coque formado sobre a função metálica enquanto o segundo pico, em temperaturas mais altas, pode ser atribuído à formação de coque nos sítios ácidos (CARUSSO e colaboradores, 1989).

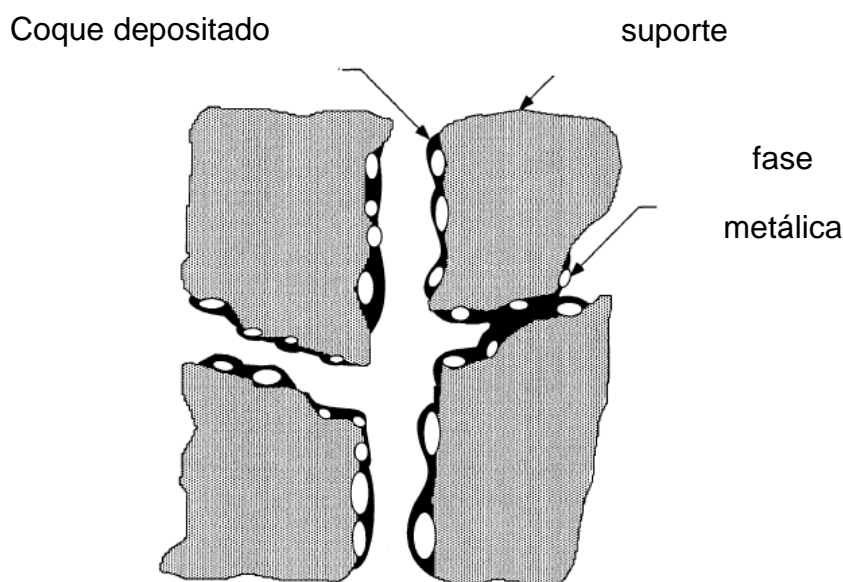


Figura 2.4 Esquema de deposição de coque em catalisador suportado (BARTHOLOMEW, 2001).

O coque se deposita na superfície do catalisador impossibilitando o acesso dos reagentes aos sítios ativos; ele atua tanto nos poros como na superfície dos catalisadores (MOULIJN, 2001). O coque é gerado a partir de reações secundárias de polimerização e condensação de moléculas orgânicas

presentes na carga ou formadas durante a reação (CARVALHO e colaboradores, 2004).

A busca por catalisadores mais resistentes à desativação por coque vem, nas últimas décadas, conduzindo a novas formulações de catalisadores multimetálicos. É conhecido (PARERA e colaboradores, 1995; van BROEKHOVEN e colaboradores, 1985) que os cristais metálicos de platina muito dispersos apresentam pouca atividade na reação de hidrogenólise. CARVALHO e colaboradores (2004), por exemplo, observaram que a quantidade de coque depositada nos catalisadores trimetálicos de platina, rênio e estanho suportados em alumina, preparados por co-impregnação foi intermediária em relação aos sistemas bimetálicos de platina e rênio e platina e estanho. Quando comparados ao catalisador monometálico de platina, observou-se que a adição de um segundo ou terceiro metal aumentou a estabilidade dos catalisadores, em relação à desativação por coque. Esta fato pode ser atribuído ao efeito da adição de uma espécie inativa, rênio e/ou estanho, que promove a diminuição do tamanho dos agregados (*ensembles*) de platina. Dessa forma, a adição de estanho e/ou germânio inibe a atividade na reação de hidrogenólise e aumenta a resistência dos catalisadores à desativação por coque. No caso das espécies platina e rênio sulfetadas, o enxofre se liga preferencialmente ao rênio devido à maior força de ligação entre o rênio e o enxofre, em comparação com a força da ligação entre a platina e o enxofre.

Em estudos sobre a formação de coque nos catalisadores em reforma de nafta empregando sistemas trimetálicos de platina, rênio e estanho e platina, rênio e germânio (MAZZIERI e colaboradores, 2009c) foi observado que o coque foi preferencialmente formado na função metálica em detrimento da função ácida e que o catalisador contendo germânio apresentou menor quantidade de coque formado em comparação com sistema contendo estanho; este fato foi atribuído à sua atividade mais baixa na conversão do ciclopentano.

2.4.2 Desativação dos Catalisadores de Reforma por Envenenamento

Os catalisadores de reforma de nafta podem ser também desativados devido à forte interação dos reagentes, produtos e impurezas em seus sítios ativos (BARTHOLOMEW, 2001). Os venenos podem agir tanto nos sítios ácidos, como nos sítios metálicos do catalisador. O envenenamento de catalisadores é essencialmente um fenômeno de adsorção preferencial com a formação de ligações extremamente fortes entre os sítios ativos e certos tipos de substâncias adsorvidas, que são quase sempre indesejáveis ao processo (CIOLA, 1981).

Os venenos podem ser classificados como reversíveis e irreversíveis. No primeiro caso, o veneno pode ser removido facilmente, uma vez que a força de adsorção é considerada fraca. Por outro lado, os venenos considerados irreversíveis interagem fortemente com o catalisador, de modo que não se observa a dessorção do veneno nas condições de reação.

Dentre os venenos considerados irreversíveis, podem ser citados: o chumbo, o arsênio, o mercúrio o cobre e o sódio (BELTRAMINI, e colaboradores, 1991; ANABTAWI e colaboradores, 1991). Por outro lado, os venenos reversíveis incluem os compostos de: nitrogênio, enxofre, oxigênio e silício (BARTHOLOMEW, 2001).

O enxofre é o veneno mais frequente e mais danoso aos catalisadores de reforma de nafta. Ele afeta a função metálica do catalisador causando a redução de sua atividade de hidrogenação e desidrogenação. A ação do enxofre envolve tanto a redução do número de sítios ativos, como sua natureza química (REYES e colaboradores, 1997). É principalmente na forma de sulfeto de hidrogênio que o enxofre reage com a platina presente no catalisador de reforma de nafta, dando origem a sulfetos metálicos como mostra a Equação 3. Esses compostos, por sua vez, podem ser convertidos a sulfatos que se depositam nos leitos catalíticos provocando danos irreversíveis (REDWAN e colaboradores, 1995).



O envenenamento por enxofre atinge principalmente os sítios metálicos como mostra a Figura 2.5 causando, assim, a diminuição da atividade de desidrogenação e hidrogenação. Isto se deve não apenas à diminuição dos

sítios ativos, mas também a modificações da sua natureza química. No caso dos catalisadores de nafta, os sistemas bimetálicos são mais sensíveis ao envenenamento por enxofre do que os monometálicos (BARTHOLOMEW, 2001).

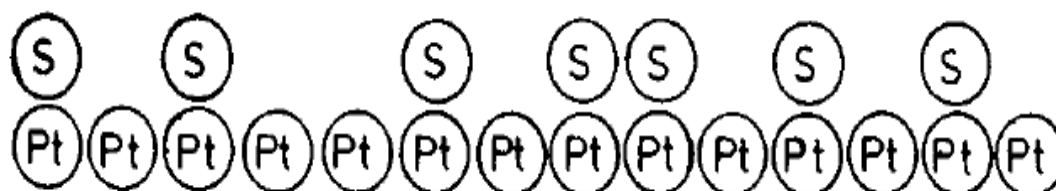


Figura 2.5. Esquema representativo de envenenamento da platina por enxofre (BISWAS e colaboradores, 1987).

Quando se empregam catalisadores monometálicos, em operações comerciais, a concentração máxima de enxofre admitida é de aproximadamente 20 ppm mas, quando se usam os sistemas bimetálicos, este limite é reduzido a teores de 1 ppm. No caso específico do sistema constituído por platina e rênio, a concentração não deve ultrapassar 0,5 ppm, pois a interação do enxofre com o rênio é ainda mais forte do que com a platina (MACLEOD e colaboradores, 1998). Por outro lado, em estudos com catalisadores de platina, estanho ou rênio suportado em alumina (CARVALHO e colaboradores, 2004b), observou-se que o sistema contendo estanho apresentou atividade mais baixa na reação de desidrogenação do cicloexano sugerindo dessa forma, menor resistência ao envenenamento por enxofre.

2.4.3 Desativação dos Catalisadores por Sinterização

Como foi mencionado anteriormente, os catalisadores podem perder estabilidade ao longo da operação devido ao aumento de temperatura. Esta elevação de temperatura favorece a sinterização que é um processo de natureza física caracterizada pela perda de área superficial ativa do catalisador, devido ao crescimento de cristais tanto do suporte como da fase ativa. O processo de sinterização da fase metálica é mostrado na Figura 2.6 (BARTHOLOMEW, 2001).

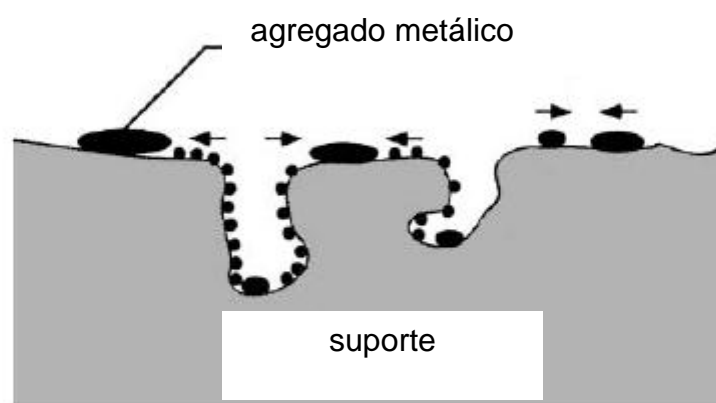


Figura 2.6. Esquema representativo do processo de sinterização da fase metálica (BARTHOLOMEW, 2001).

De maneira geral, são duas as formas de desativação por sinterização: da fase metálica e do suporte. Ambos os processos são favorecidos por fatores térmicos. Quando ocorre a sinterização da fase metálica as partículas, que inicialmente estão dispersas no suporte, crescem e posteriormente se aglomeram; dessa forma, o processo de sinterização afeta as reações de

desidrogenação e hidrogenação, catalisadas pela função metálica. Contudo, a sinterização da fase metálica é reversível de modo que o catalisador pode ser submetido a um processo de redispersão utilizando compostos clorados (BARTHOLOMEW, 2001).

A velocidade com que a sinterização ocorre depende da temperatura, do ambiente reacional e do tipo de suporte (FIGOLI e colaboradores, 1986). Todavia, quando a sinterização ocorre no suporte o processo é irreversível; neste caso, a perda de atividade dos sítios ácidos pode ser atribuída à redução na área superficial específica devido a mudanças na estrutura dos poros (BELTRAMINI, e colaboradores, 1991). Quando a alumina clorada é utilizada como suporte, os principais fatores que influenciam a sinterização são a temperatura, a presença de vapor d'água e o tempo de operação. Em relação à temperatura, o seu aumento conduz a uma rápida diminuição da área superficial específica e os poros menores são destruídos. Considerando os catalisadores baseados em platina suportada em alumina, o excesso de vapor d'água pode promover um aumento na taxa de sinterização do suporte (PIECK e colaboradores, 1994; BARTHOLOMEW, 2001).

2.5 Regeneração dos Catalisadores de Reforma de Nafta

A regeneração dos catalisadores de reforma de nafta é um processo muito complexo, uma vez que exige o conhecimento da estrutura do catalisador e do coque formado. O processo de regeneração tem por objetivo restaurar, ao máximo possível a atividade e seletividade iniciais do catalisador. Ele consiste

basicamente na gaseificação controlada com oxigênio diluído (0,3-0,5%), uma vez que a reação é altamente exotérmica e o aumento excessivo da temperatura provoca a sinterização dos sítios ativos do catalisador. Neste processo, o catalisador perde suas características originais; a fase metálica pode ser segregada e a concentração de cloro pode se tornar mais baixa que aquela adequada para promover as reações de isomerização e aromatização. Portanto, é necessário conduzir outra etapa subsequente que consiste no tratamento do catalisador com compostos oxiclорados, redispersando a fase metálica e ao mesmo tempo adequando a concentração de cloro (REDWAN, 1995; BELTRAMINI e colaboradores, 1991).

Dessa forma, se faz necessário o desenvolvimento de catalisadores mais seletivos a isômeros e mais estáveis que possam operar em ciclos mais longos diminuindo dessa forma os custos operacionais.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedência e Grau de Pureza dos Materiais Utilizados

No desenvolvimento das amostras empregadas neste trabalho, foram utilizados os reagentes mostrados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Reagentes utilizados na síntese das amostras.

Elementos	Precusores	Procedência
ouro	ácido tetracloroaúrico	Aldrich com 99,99% de pureza
rênio	perrenato de amônio	Sigma com grau de pureza de 99,8 %
platina	ácido hexacloroplatínico	Merck com 99,99% de pureza.
cloro	ácido clorídrico	Merck (37 %v/v).

3.2 Prepação dos Catalisadores de Reforma de Nafta

Os catalisadores foram preparados a partir da adptação do método descrito por MAZZIERI e colaboradores (2008). Como suporte dos

catalisadores, empregou-se uma alumina comercial. (γ -Al₂O₃) CK 300, de procedência da Ketjen, com volume de poros 0,49 cm³/g, área superficial específica de 180 m²/g, e contendo como principais impurezas sódio (5 ppm), ferro (150 ppm) e enxofre (50 ppm). Esse sólido foi previamente triturado e peneirado em uma faixa de granulometria entre 35 a 80 mesh, uma vez que nesta faixa não há indícios de efeitos difusionais nas condições reacionais deste trabalho (SUBRAMANIAN e colaboradores, 1990). Posteriormente, a alumina foi calcinada a 650 °C, sob fluxo de ar sintético (100 mL.min⁻¹), por 3 h.

Uma quantidade apropriada do suporte foi dispersa em uma solução de ácido clorídrico 0,2 M e mantida em repouso por 1 h. Empregou-se 1,5 ml de solução de ácido clorídrico por grama de alumina. Este procedimento visou a conferir um caráter mais ácido aos catalisadores e promover maior dispersão metálica, uma vez que o ácido clorídrico atua como agente competidor aos íons metálicos (BARBIER e colaboradores, 1997).

Na preparação dos catalisadores monometálicos, as soluções dos precursores metálicos de platina ou rênio ou ouro foram adicionadas à dispersão ácida do suporte, de modo a obter concentrações finais de 0,3% de platina; 0,3% de rênio e 0,01; 0,1 e 0,3% de ouro nos sólidos obtidos. As concentrações e os volumes das soluções dos precursores metálicos empregadas na síntese das amostras mono, bi e trimetálicas, são mostradas na Tabela 3.2.

A solução resultante foi suavemente agitada por 1 h em rotavapor, a 70 °C. Em seguida, o solvente foi evaporado a 70 °C sob vácuo até que o sólido

estivesse visivelmente seco. A secagem foi completada em estufa a 110 °C durante a noite.

Os materiais foram aquecidos a uma taxa de 10 °C min⁻¹, sob fluxo de ar (100mL .min⁻¹) até 300 °C e mantidos nesta temperatura por 3 h.

Tabela 3.2. Concentrações e volumes das soluções dos precursores metálicos.

Amostras	Volume da solução (mL)	Concentração da solução (mmol.L⁻¹)
0,01 % de Au	0,6	11,77
0,1 % de Au	6,0	11,77
0,3 % de Au	18,0	11,77
0,3 % de Pt	12,0	7,72
0,3% de Re	6,5	14,91

Os catalisadores bimetálicos e trimetálicos, contendo 0,3% em peso de platina, rênio e variando o teor de ouro em 0,01; 0,1 e 0,3% foram preparados por coimpregnação, utilizando o mesmo procedimento descrito para a preparação dos catalisadores monometálicos, porém adicionando-se as soluções dos precursores previamente misturadas. A Figura 3.1 mostra o fluxograma de preparação das amostras.

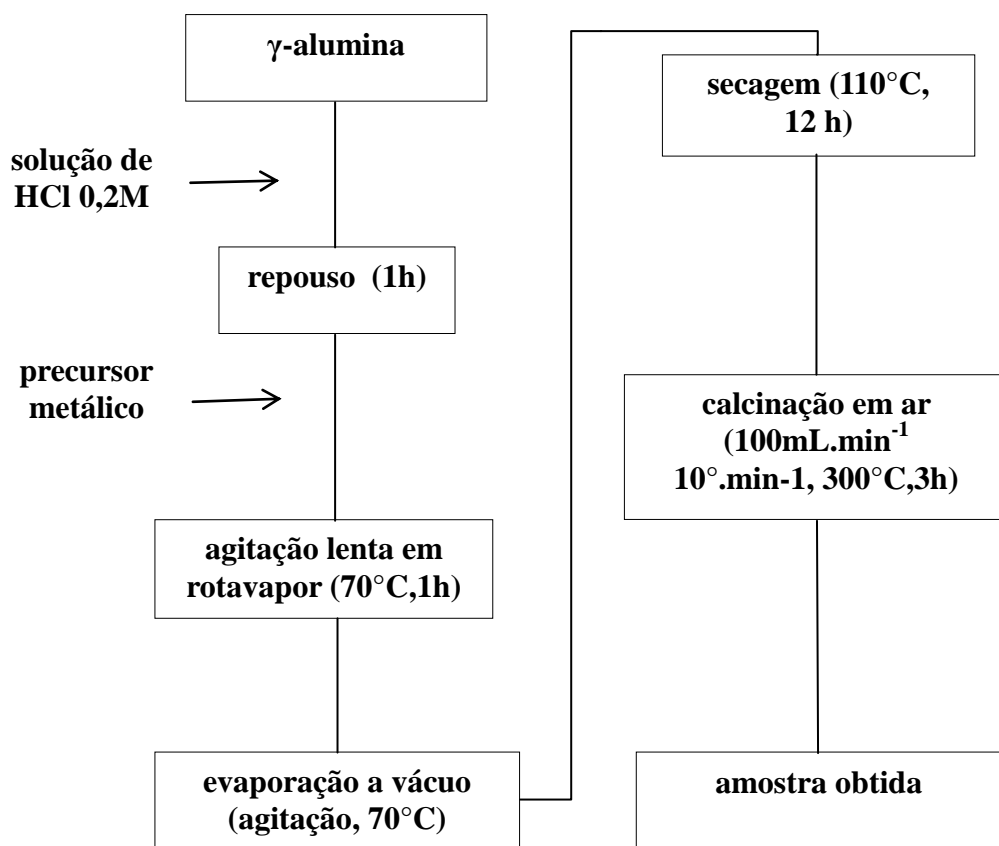


Figura 3.1 Fluxograma da preparação das amostras.

Dessa forma foram obtidas as seguintes amostras:

- i. Cinco catalisadores monometálicos obtidos por impregnação dos precursores metálicos na alumina;
- ii. Sete catalisadores bimetálicos obtidas por co-impregnação de dois precursores metálicos na alumina;
- iii. Três catalisadores trimetálicos obtidos por co-impregnação de três precursores metálicos na alumina.

A Tabela 3.3 mostra a relação das amostras obtidas e as concentrações nominais dos metais nos catalisadores.

Tabela 3.3 Nomes das amostras obtidas e suas concentrações nominais

Amostras	Concentrações nominais
Au001	0,01 % de Au
Au01	0,1 % de Au
Au03	0,3 % de Au
Pt	0,3 % de Pt
Re	0,3% de rênio
PtRe	0,3% de Pt e Re
PtAu001	0,3% de Pt; 0,01% de Au
PtAu01	0,3% de Pt; 0,1% de Au
PtAu03	0,3% de Pt; 0,3% de Au
ReAu001	0,3% de Re; 0,01% de Au
ReAu01	0,3% de Re; 0,1% de Au
ReAu03	0,3% de Re; 0,3% de Au
PtReAu001	0,3% de Pt e Re; 0,01% de Au
PtReAu01	0,3% de Pt e Re; 0,1% de Au
PtReAu03	0,3% de Pt e Re; 0,3% de Au

3.3 Caracterização das amostras obtidas

3.3.1 Difração de Raios X

A técnica de difração de raios X (DRX) pode ser empregada na determinação das fases cristalinas de um sólido. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 3.1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram e que são característicos para cada fase cristalina:

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

em que:

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d : distância interplanar

θ : ângulo de difração

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a

confiabilidade dos resultados obtidos, pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina.

A identificação das fases do suporte foi realizada utilizando o método do pó, empregando o equipamento Shimadzu, modelo XDR-600, no intervalo de 2θ entre 10° a 80° , com velocidade de varredura de $2^\circ.\text{min}^{-1}$, tensão de 40 kV e corrente de 30 mA. Os difratogramas foram comparados e interpretados através do programa computacional e o banco de dados do *Joint Coimmittee on Power Diffraction Standards (JCPDS)*.

3.3.2 Redução à Temperatura Programada

A técnica de redução à temperatura programada (TPR) consiste basicamente em monitorar a redução de uma amostra submetida ao fluxo de um gás redutor diluído em gás inerte, sob aquecimento programado. O perfil de redução fornece informações sobre a estrutura interna e superficial do sólido, permitindo dessa forma, o estudo do catalisador em condições próximas àquelas da reação.

Neste trabalho, os perfis de redução foram obtidos aquecendo-se as amostras desde a temperatura ambiente até 700°C com uma velocidade de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$, sob fluxo de uma mistura gasosa $5\%\text{H}_2/\text{N}_2$. Nos ensaios de TPR, foram empregadas massas de 200 mg de catalisador. Os sólidos foram previamente calcinados sob fluxo de ar sintético ($60\text{ mL}.\text{min}^{-1}$), a 400°C ($10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$), durante 1 h. Os experimentos foram realizados em um

equipamento Ohkura TP2002S equipado com detector de condutividade térmica (TCD).

Os experimentos de TPR foram realizados na *Facultad de Ingeniería Química da Universidad Nacional del Litoral*, Santa Fe, Argentina.

3.3.3 Dessorção à Temperatura Programada de Piridina Adsorvida

Os ensaios de dessorção à temperatura programada de piridina adsorvida (TPD-Py) foram empregados com o objetivo de estudar a natureza e a quantidade de sítios ácidos na superfície dos sólidos obtidos. Esta técnica permite estudar a quantidade e a força dos sítios ácidos de um sólido. Quando uma base como a piridina é adsorvida sobre uma superfície ácida, a ligação entre as moléculas adsorvidas e a superfície podem ser fortes, fracas ou moderadas. Considerando as moléculas de piridina adsorvidas nos sítios ácidos fracos, a temperatura de dessorção deverá ser baixa, por outro lado quando as moléculas de piridina são adsorvidas nos sítios ácidos mais fortes, elevadas temperaturas são necessárias para promover a dessorção da base. A quantificação da base dessorvida em função da temperatura programada proporciona uma medida da distribuição da força ácida do sólido.

Em um recipiente de vidro foi adicionado cerca de 200 mg do catalisador que foram previamente, impregnadas com excesso de piridina (Merck, 99,9%), o sistema foi mantido em repouso à temperatura ambiente até que o excesso de piridina fosse eliminado por evaporação, ou seja, até que o sólido

apresentasse a superfície seca. Em seguida, as amostras foram transferidas para um microreator de quartzo com leito de lã de quartzo. O sistema foi, então, mantido sob fluxo de nitrogênio ($40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) por 1 h a 110°C , visando a promover a dessorção da piridina fisicamente adsorvida. Em seguida, a temperatura foi elevada até 600°C com uma taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Os gases efluentes foram, então, analisados por um detector de ionização de chama.

Os experimentos de TPD-Py foram realizados no *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica* (INCAPE), Santa Fe, Argentina.

3.3.4 Avaliação da Atividade dos Sítios Ácidos Através da Reação de Isomerização do n-pentano

Os catalisadores obtidos foram avaliados na reação de isomerização do n-pentano. Esta reação é empregada como reação modelo com objetivo de avaliar o desempenho da função ácida. Sendo que a medida que a força dos sítios ácidos aumenta a atividade é maior.

Aproximadamente 150 mg da amostra foi reduzida *in situ*, sob fluxo de hidrogênio ($23 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) a 500°C , por 1 h, em uma etapa anterior à reação. A isomerização do n-pentano foi conduzida a 500°C e pressão atmosférica, utilizando uma razão molar $\text{H}_2/n\text{-C}_5 = 6$ e uma velocidade espacial $\text{WHSV} = 4,5 \text{ h}^{-1}$. O reagente foi injetado no reator por meio de bomba de seringa. Os

produtos foram analisados em um cromatografo Varian 3400 CX equipado com coluna capilar Phenomenex ZB-1, FID. Cada corrida durou 4 h.

A conversão do *n*-pentano foi calculada de acordo com a Equação 3.2 e seletividade ao produto *i* (S_i) foi calculada usando a Equação 3.3.

$$\text{Conversão } n\text{-C}_5 = \frac{nC_5^i - nC_5^0}{nC_5^i} \quad (3.2)$$

em que: nC_5^i = concentração de *n*-C₅ na saída do reator,

nC_5^0 = concentração de *n*-C₅ na entrada do reator.

$$S_i = \frac{nC_5^i}{(nC_5^i)_{\text{convertido}}} = \frac{A_i f_i n_i}{M_i \left(\sum \frac{A_i f_i n_i}{M_i} \right) n - (nC_5^i)_{\text{convertido}}} \times 100 \quad (3.3)$$

em que:

A_i = área do pico do cromatógrafo do produto *i*,

f_i = fator de resposta de *i*,

n_i = número de átomos de carbono de *i*,

M_i = massa molecular de *i*.

Os experimentos foram realizados no *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica* (INCAPE), Santa Fe, Argentina.

3.3.5 Avaliação dos Sítios Metálicos Através de Desidrogenação do Cicloexano

Os catalisadores obtidos foram avaliados na reação de desidrogenação de cicloexano com objetivo de avaliar o desempenho da função metálica. A reação de desidrogenação do cicloexano é considerada a mais rápida que ocorre durante a reforma de nafta. É um processo endotérmico e catalisado pela função metálica dos catalisadores suportados. Apresenta a particularidade de ocorrer sob configurações específicas de átomos de platina, sendo classificada como insensível à estrutura do catalisador (BOUDART e colaboradores, 1966). Por esta razão pode ser empregada como reação modelo na caracterização indireta dos sítios metálicos.

Nos experimentos, aproximadamente 50 mg da amostra foi reduzida, *in situ*, sob fluxo de hidrogênio ($36 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 1 h), a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, por 1 h, em uma etapa prévia à reação. A desidrogenação do cicloexano foi conduzida a 300°C e sob pressão atmosférica. As vazões de hidrogênio e ciclo-hexano foram ajustadas $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e $0,727 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente e utilizou-se uma relação molar de hidrogênio/cicloexano de 30. O reagente foi injetado no reator por meio de bomba de seringa. Os produtos foram analisados em um cromatógrafo Varian 3400 CX.

Os experimentos foram realizados no *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica* (INCAPE), Santa Fe, Argentina.

3.3.6 Avaliação Catalítica das Amostras Obtidas na Reforma do n-Heptano

Os catalisadores foram avaliados na reação de reforma do n-heptano, usado como carga modelo na nafta de petróleo, visando à obtenção de compostos de elevada octanagem.

Aproximadamente 150 mg da amostra foi reduzida, *in situ*, sob fluxo de hidrogênio (60 mL.min⁻¹), a 500 °C, por 1 h, em uma etapa prévia à reação. A reforma do n-heptano foi conduzida a 500 °C e sob pressão atmosférica. O reagente foi injetado no reator por meio de bomba de seringa. Os produtos foram analisados em um cromatógrafo Varian 3400 CX.

A conversão no n-heptano foi calculada de acordo com a Equação 3.4, e seletividade aos produtos *i* (S_{*i*}) foi calculada através da Equação 3.5.

$$\text{Conversão n-C}_7 = \frac{nC_7^i - nC_7^0}{nC_7^i} \quad (3.4)$$

em que:

nC_7^i é o número de moléculas de nC_7 na saída do reator

nC_7^0 é o número de moléculas de nC_7 na entrada do reator

$$S_i = \frac{n_{C_i7}}{n_{C_i7 \text{ convertido}}} = \frac{A_i f_i n_i}{M_i \left(\sum \frac{A_i f_i n_i}{M_i} \right) n - C7 \text{ conversão}} \times 100 \quad (3.5)$$

em que: A_i = área do pico do cromatógrafo do produto i ,

f_i = fator de resposta de i ,

n_i = número de átomos de carbono de i ,

M_i = massa molecular de i .

Os experimentos foram realizados no *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica* (INCAPE), Santa Fe, Argentina.

3.3.7 Oxidação à Temperatura Programada

A análise quantitativa do coque pode ser realizada através da técnica de oxidação à temperatura programada. É possível diferenciar o coque formado sobre o metal, daquele depositado sobre o suporte. Quando o coque é depositado sob a função metálica a decomposição ocorre a baixa temperatura (250-300°C), por outro lado se o coque está localizado sob a função ácida é necessária temperaturas mais elevadas (400-550°C) para a sua decomposição.

A comparação da quantidade de oxigênio permite determinar a relação H/C. (PIECK e colaboradores, 1991).

Os experimentos foram realizados com as amostras coqueadas durante a isomerização do n-pentano e a reação de desidrociclicização do n-heptano. Os catalisadores coqueados foram previamente secos em estufa, a 110 °C por 30 min e, então, carregou-se um reator de quartzo com uma massa em torno de 40 a 60 mg. A amostra foi aquecida ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) sob fluxo ($60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) de uma mistura oxidante contendo 5% de oxigênio em nitrogênio (v/v). O experimento foi realizado em uma faixa de 35 a 650 °C. Um esquema do arranjo experimental utilizado é mostrado na Figura 3.2.

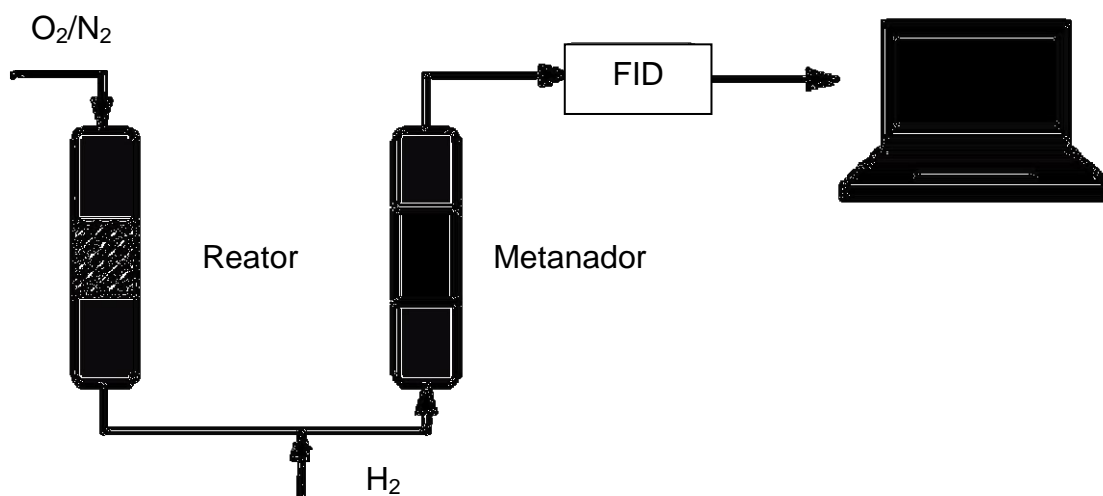


Figura 3.2 Esquema do arranjo experimental usado nos experimentos de TPO.

Os experimentos foram realizados no *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica* (INCAPE), Santa Fe, Argentina.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS OBTIDAS

Os catalisadores obtidos neste trabalho foram caracterizados utilizando-se as seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), redução à temperatura programada (TPR) e dessorção termo programada de piridina adsorvida (TPD-Py). A avaliação do desempenho das funções metálica e ácida foi conduzida através da desidrogenação de cicloexano e da isomerização de n-pentano, respectivamente, que são reações modelo tipicamente usadas no estudo dessas funções. Após a reação de reforma de n-heptano, os catalisadores usados foram caracterizados por oxidação à temperatura programada (TPO).

4.1.1 Difração de Raios X

Os resultados obtidos por difração de raios X, empregando o método do pó, permitem a identificação das fases ou da estrutura cristalina, bem como quantificação de óxidos presentes e a determinação de parâmetros estruturais em amostras sólidas.

Neste trabalho, as análises de difração de raios X foram realizadas, com amostras referências, a fim de verificar a estabilidade do suporte, após a impregnação dos metais. Os difratogramas obtidos são mostrados na Figura 4.1 e os valores das distâncias interplanares, correspondentes aos picos de difração, são mostrados na Tabela 4.1. Pode-se observar que as distâncias interplanares correspondem à fase gama da alumina, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Ficha JCPDS 79-1557), referentes aos picos típicos, em torno de 2θ igual a 38,0, 45,8 e 66,8

graus. Além disso, os difratogramas são similares, indicando que a impregnação com os metais não alterou a estrutura da γ - Al_2O_3 . Por outro lado, não foram detectadas fases contendo platina, rênio ou ouro, o que pode estar associado ao baixo teor desses metais nos sólidos.

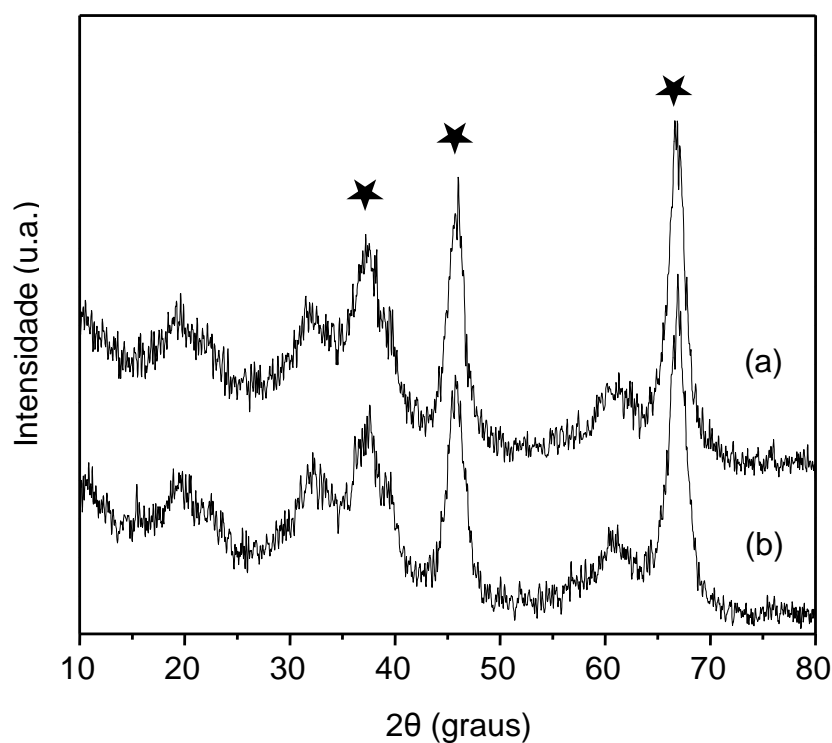


Figura 4.1 Difratograma de raios X das Amostras Al_2O_3 (a) e PtReAu03 (b).

Tabela 4.1 Distâncias interplanares (d) das Amostras Al_2O_3 e PtReAu03 e da literatura;

Amostras	2θ (graus)	d (Å)	2θ (graus) (JCPDS 79-1557)
Al_2O_3	38,0	2,79	38,0
	45,8	1,98	45,8
	66,8	1,54	66,8
PtReAu03	37,4	2,40	38,0
	45,7	2,01	45,8
	66,7	1,40	66,8

As amostras monometálicas Pt e Re e bimetálicas PtAu03 e ReAu03 apresentaram difratogramas similares, que são mostrados no Anexo I.

4.1.2 Redução à Temperatura Programada

Esta técnica consiste, basicamente, em monitorar a redução de uma amostra, sob fluxo de um gás redutor (usualmente hidrogênio ou monóxido de carbono), diluído em gás inerte (nitrogênio ou argônio), enquanto a temperatura é aumentada linearmente com o tempo. O perfil de redução fornece informações sobre a estrutura interna e superficial do catalisador, em condições próximas àquelas da reação.

O consumo total de hidrogênio pode ser determinado a partir da área sob os picos de redução. No caso de catalisadores platina/alumina, é bem conhecido que o consumo de hidrogênio, obtido nos perfis de TPR, corresponde àquele necessário à redução completa da platina (IV) a platina metálica (CARVALHO e colaboradores, 2004a,b; MAZZIERI e colaboradores, 2005).

Os perfis de redução da amostra monometálica de platina e das amostras bimetálicas de platina e ouro são mostrados na Figura 4.2. Após a deconvolução dos perfis, pode-se verificar três eventos de redução, na curva da Amostra Pt. O primeiro pico em torno de 185°C foi atribuído à redução das espécies de platina em fraca interação com o suporte, possivelmente pela presença de cristais grandes de óxido de platina (CARVALHO e colaboradores, 2004b). O segundo pico, mais estreito e intenso, em torno de 270°C, foi relacionado à redução da maior parte do óxido de platina, em forma de

espécies oxiclорadas e/ou hidroxiclорadas de platina, em interação moderada com o suporte (BORGNA e colaboradores, 2000; CARNEVILLIER e colaboradores, 2004). O terceiro evento observado, um ombro em torno de 379°C, é devido à redução de espécies $PtCl_xO_y$, altamente dispersas e em forte interação com o suporte, ou de uma provável liga do tipo Pt_3Al (MARISCAL e colaboradores, 2007).

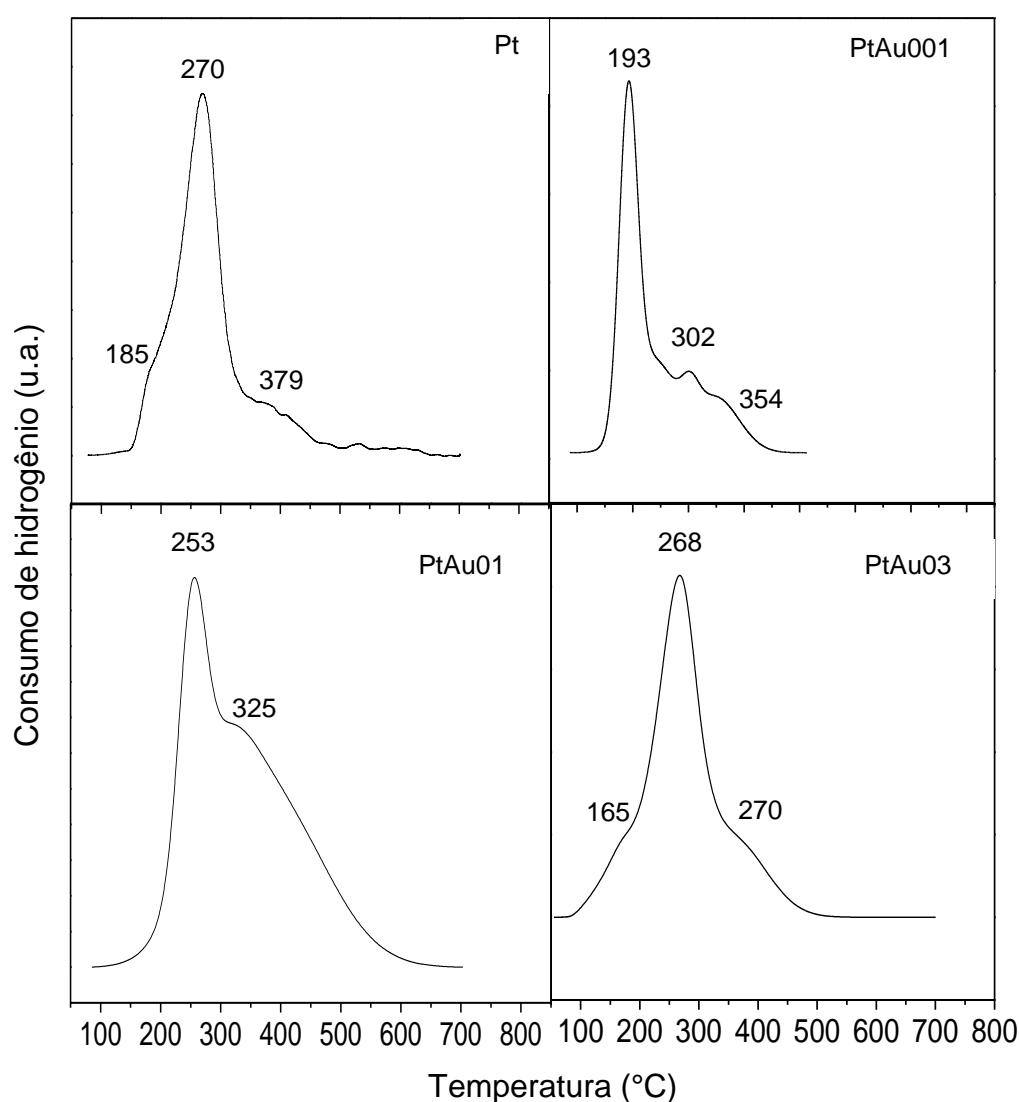


Figura 4.2 Perfis de redução das amostras monometálica de platina e bimetalicas de platina e ouro, contendo 0,01%, 0,1% e 0,3% de ouro (PtAu001, PtAu01 e PtAu03, respectivamente).

Comparando-se os catalisadores bimetálicos de platina e ouro entre si, nota-se que com a adição de ouro houve um deslocamento do pico principal, relativo à redução das espécies de platina, para temperaturas mais baixas, quando comparados com a amostra monometálica de platina. Isso mostra que, com a adição de ouro, há diminuição da interação platina-suporte, tornando sua redução mais fácil. Este efeito foi tanto maior quanto mais baixa a concentração de ouro na amostra. Os picos que aparecem na faixa de 165-260°C foram correlacionados à redução de espécies de platina e de ouro, em mais fraca interação com o suporte. Este resultado está em concordância com outros estudos, em quem diversos autores verificaram que, quando se utiliza o ácido tetracloroáurico (HAuCl_4) durante a impregnação de ouro em alumina, os íons cloreto permanecem nas amostras preparadas. A presença desses íons pode promover a formação de espécies oxiclорadas de platina, com fraca interação com o suporte e, dessa forma, deslocar o perfil de redução a temperaturas mais baixas (CHANG e colaboradores 1998).

Os valores de consumo total de hidrogênio obtidos dos perfis de TPR dos catalisadores de platina e de platina e ouro são mostrados na Tabela 4.2. Observou-se que, com a adição de ouro, houve uma diminuição no consumo total de hidrogênio e este efeito foi mais pronunciado na amostra com mais alto teor de ouro (Amostra PtAu03). Os valores de consumo de hidrogênio das amostras bimetálicas foi, em todos os casos, inferior àquele necessário à redução completa das espécies de platina ($31\mu\text{mol.g}^{-1}$). Isto sugere que a interação com o ouro promoveu a redução de parte de Pt (IV) a Pt (0). Isto sugeri que parte da platina permaneceu sem reduzir.

O perfil de redução do catalisador monometálico de rênio, apresentado na Figura 4.3, apresentou uma curva com um pico largo de redução, em torno de 500°C, e dois ombros. O primeiro, em 427°C, pode ser atribuído à redução de partículas maiores de óxidos de rênio, em fraca interação com o suporte (CARVALHO e colaboradores 2004b; MAZZIERI e colaboradores, 2005), enquanto que o pico principal, em 490°C, juntamente com o ombro em 571°C, podem ser associados à redução de espécies de rênio em diferentes estados de oxidação, ou seja, à redução do rênio nos estados de oxidação +4 e +7, ao estado metálico (CARVALHO e colaboradores 2004b).

Tabela 4.2 Consumo total de hidrogênio e valor máximo do pico principal dos perfis de redução da amostra monometálica de platina e bimetálica platina-ouro contendo 0,01% (PtAu001), 0,1% (PtAu01) e 0,3% de ouro (PtAu03);

Amostra	Consumo total de H ₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Temperatura máxima de redução (°C)
Pt	31	270
PtAu001	20	193
PtAu01	22	253
PtAu03	14	268

Com a adição de ouro ao sistema Re/Al₂O₃, foram observados perfis de redução distintos para as amostras, em função do teor desse metal, como mostra a Figura 4.3. Observou-se que na amostra com teor mais elevado de ouro (Amostra ReAu03) os picos de redução das espécies de rênio foram deslocados para mais baixas temperaturas, em comparação com a amostra contendo somente rênio, cujo pico principal apareceu em 490°C. Além disso,

houve um crescimento e estreitamento do pico principal, com máximo em 441°C, o que indica que a presença de ouro torna a interação metal-suporte mais fraca, de modo que a redução das espécies de rênio é facilitada. Por outro lado, as curvas das amostras com os teores mais baixos de ouro, 0,01% e 0,1% (Amostras ReAu001 e ReAu01) apresentaram curvas semelhantes.

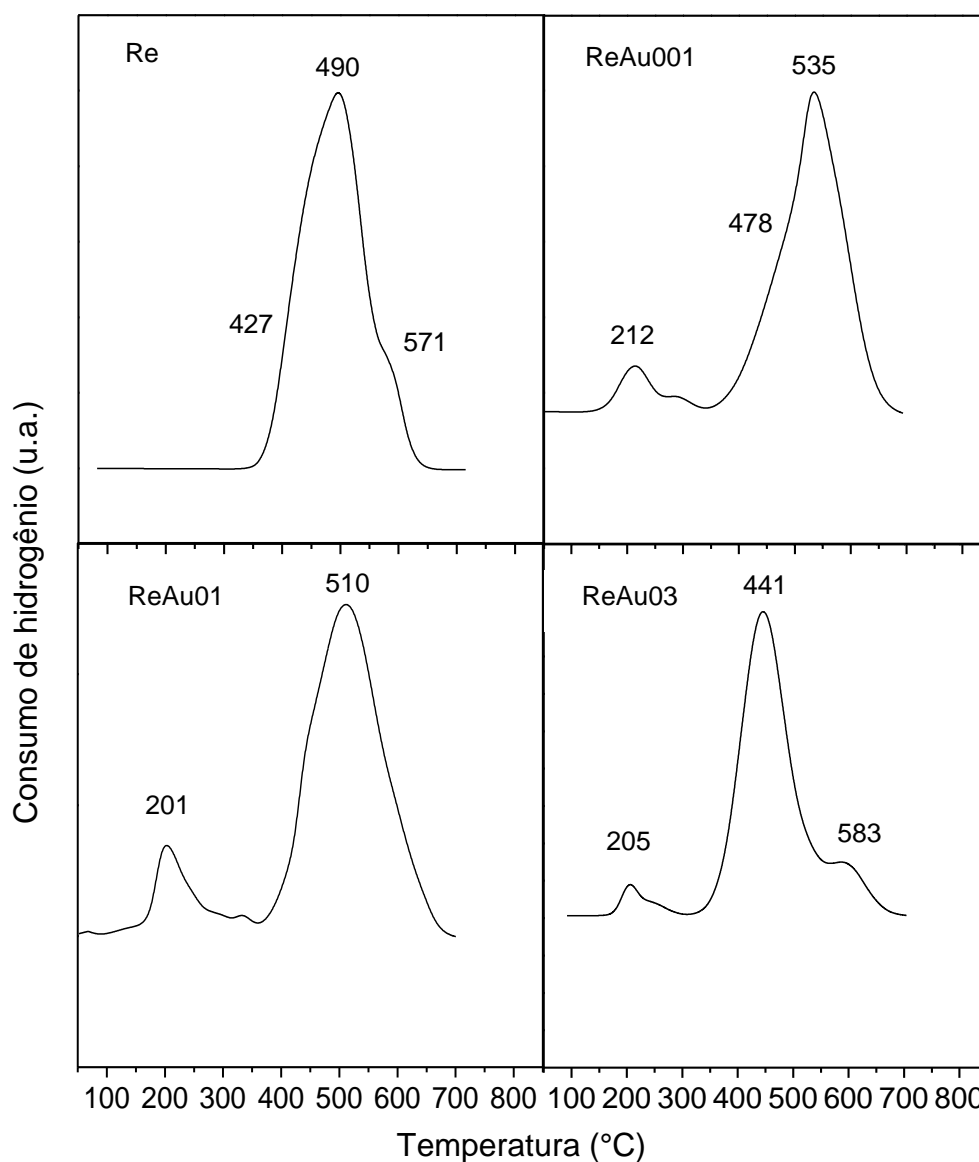


Figura 4.3 Perfis de redução do catalisador monometálico de rênio (Re) e dos catalisadores bimetálicos de rênio e ouro, contendo 0,01, 0,1 e 0,3% de ouro (ReAu001, ReAu01 e ReAu03, respectivamente).

Ao contrário do que ocorreu com a Amostra ReAu03, as temperaturas de redução dos óxidos de rênio nas Amostras ReAu001 e ReAu01 foram mais elevadas que no caso do monometálico de rênio, sugerindo que há uma interação mais forte dos metais com o suporte nesse caso. Os perfis de redução dos catalisadores bimetálicos apresentam, ainda, um pico em torno de 200°C, que foi atribuído à redução do Au^{+3} a Au^0 (CÁRDENAS-LIZANA e colaboradores, 2008).

Os valores de consumo total de hidrogênio para essas amostras são mostrados na Tabela 4.3. Notou-se que com a adição de ouro houve um aumento gradativo do consumo total de hidrogênio, relacionado ao aumento do teor de ouro no sólido.

Tabela 4.3 Consumo total de hidrogênio e valor máximo do pico principal dos perfis de redução da amostra monometálica de rênio e bimetálica rênio-ouro contendo 0,01% (ReAu001), 0,1% (ReAu01) e 0,3% de ouro (ReAu03);

Amostra	Consumo total de H_2 ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Temperatura máxima de redução ($^{\circ}\text{C}$)
Re	13	490
ReAu001	14	535
ReAu01	17	510
ReAu03	23	441

Os perfis de redução dos catalisadores bimetálicos de platina e rênio e trimetálicos de platina, rênio e ouro, contendo 0,01%, 0,1% e 0,3% de ouro (PtReAu 001, PtReAu01 e PtReAu03, respectivamente), são apresentados na

Figura 4.4. Todas as curvas são semelhantes entre si, mas os eventos de redução ocorrem em diferentes temperaturas.

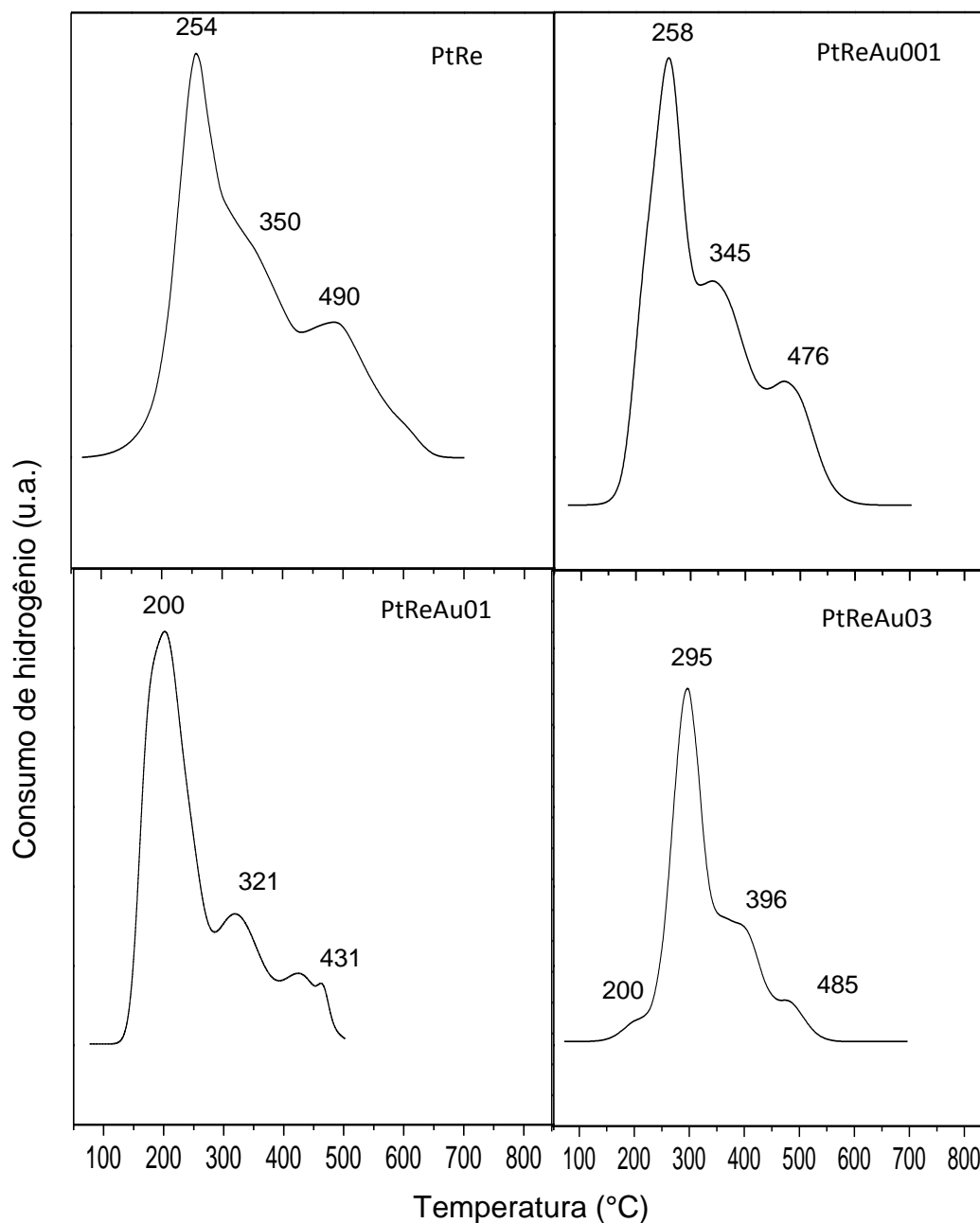


Figura 4.4 Perfis de redução do catalisador bimetálico de platina e rênio e dos catalisadores trimetálicos de platina, rênio e ouro contendo 0,01%, 0,1% e 0,3% de ouro (PtReAu 001, PtReAu01 e PtReAu03, respectivamente).

No caso do catalisador bimetálico de platina e rênio, nota-se um pico largo com máximo em 254°C, atribuído à redução das espécies de platina, em mais fraca interação com o suporte, além de ombros em cerca de 350 e 490°C, relativos à redução de óxidos de rênio nas vizinhanças da platina e dos óxidos segregados, respectivamente (CARVALHO e colaboradores, 2004a; BENITEZ e colaboradores 2007). Esses valores de temperatura foram mais baixos que aqueles apresentados pela Amostra Re. Foi observado, também, que o consumo de hidrogênio, apresentado na Tabela 4.4, foi mais elevado que aquele apresentado pela Amostra Pt (Tabela 4.2), indicando que houve uma redução parcial de óxido de rênio. Estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por outros autores, que verificaram que, a depender do grau de hidratação da alumina, os óxidos de rênio podem migrar através da superfície do suporte e, por meio do efeito catalítico da platina, serem reduzidos em temperaturas mais baixas (PRESTVIK e colaboradores, 1998). Contudo, uma parte do rênio permaneceu em forte interação com o suporte, sem se reduzir.

A adição de ouro ao sistema bimetálico PtRe altera os perfis de redução desses sólidos de maneira distinta, a depender do teor desse metal. No caso das Amostras PtReAu001 e PtReAu01 houve, em geral, o deslocamento dos picos para temperaturas mais baixas, sugerindo que a adição baixos teores de ouro favoreceu a redução do sistema PtRe. Por outro lado, observou-se um deslocamento do pico mais intenso, para temperaturas mais elevadas, e o surgimento de um pico em cerca de 200°C, na curva de redução da amostra contendo maior teor de ouro 0,3% (Amostra PtReAu03). Estes eventos estão relacionados à redução concomitante de espécies de platina, rênio e ouro (pico em 200°C) e espécies de ouro (CÁRDENAS-LIZANA e colaboradores, 2008),

respectivamente. A interação da platina e do rênio com a alumina foi, portanto, mais forte nessa amostra. Estas observações indicam que a presença de um terceiro metal, no caso o ouro, pode ocasionar mudanças na interação entre os óxidos de platina e rênio, e desses com o suporte.

Comparando-se os consumos de hidrogênio apresentados na Tabela 4.4, nota-se uma diminuição desse parâmetro, à medida que se aumenta o teor de ouro no sólido. Essa tendência também foi observada com os catalisadores bimetalicos platina-ouro. Da mesma forma, é provável que tenha ocorrido redução prévia de espécies de platina em interação com o ouro, antes dos experimentos. Na amostra com o teor mais baixo de ouro (PtReAu001), este efeito foi menos pronunciado, havendo um consumo total de hidrogênio similar àquele do sistema bimetalico PtRe e temperaturas de redução na mesma faixa que este sistema.

Tabela 4.4 Consumo total de hidrogênio e valor máximo do pico principal dos perfis de redução das amostras monometálica de platina, bimetalica platina-rênio (PtRe) e trimetalicas contendo 0,01% (PtReAu001), 0,1% (PtReAu01) e 0,3% de ouro (PtReAu03);

Amostra	Consumo total de H₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)	Temperatura máxima de redução (°C)
Pt	31	270
PtRe	52	253
PtReAu001	47	258
PtReAu01	35	200
PtReAu03	33	300

4.1.3 Dessorção à Temperatura Programada de Piridina

Esta técnica permite avaliar a quantidade e a força dos sítios ácidos em uma amostra. É conhecido (CARVALHO e colaboradores 2004; MAZZIERI e colaboradores 2005) que a piridina pode ser adsorvida em superfícies ácidas e o processo de dessorção, em função da temperatura, está relacionado com a natureza dos sítios ácidos presentes nos materiais. A formação de sítios com diferentes forças ácidas está relacionada com o grau de substituição dos grupos OH^- por íons Cl^- , durante a síntese dos sólidos (KNÖZINGER e colaboradores, 1985).

Quando uma base, como a piridina, é adsorvida sobre uma superfície ácida, a ligação entre as moléculas adsorvidas e os sítios ácidos fortes é mais intensa, sendo necessário o aquecimento do sólido a altas temperaturas para que possa ocorrer a dessorção das moléculas de piridina. Entretanto, no caso de interações com sítios ácidos fracos, o processo de dessorção das moléculas de piridina ocorre em baixas temperaturas. Dessa forma, a posição e a área dos picos no perfil de dessorção à temperatura programada fornece uma medida da natureza e distribuição da força ácida no material.

Neste trabalho, foi determinado o percentual de sítios ácidos fracos, moderados e fortes, a partir da relação entre a área dos picos, por faixa de temperatura, com a área total sob a curva, e a quantidade total de sítios ácidos foi determinada pela área relativa dos perfis de dessorção.

A Figura 4.5 mostra os perfis de dessorção à temperatura programada de piridina para o catalisador monometálico de platina e para os catalisadores bimetálicos de platina e ouro. Após a deconvolução das curvas obtidas,

observa-se a presença de distintas zonas de dessorção. No caso da Amostra Pt, os eventos ocorrem com máximos de dessorção em 150, 178 e 251°C. Dessa forma, pode-se inferir que os sítios de força ácida mais fraca ocorrem nas zonas de temperatura mais baixa, zona I (150-180°C) e zona II (200-250°C), e que os sítios de força ácida moderada estão relacionados à zona III (280-320°C) (CARVALHO e colaboradores, 2004b).

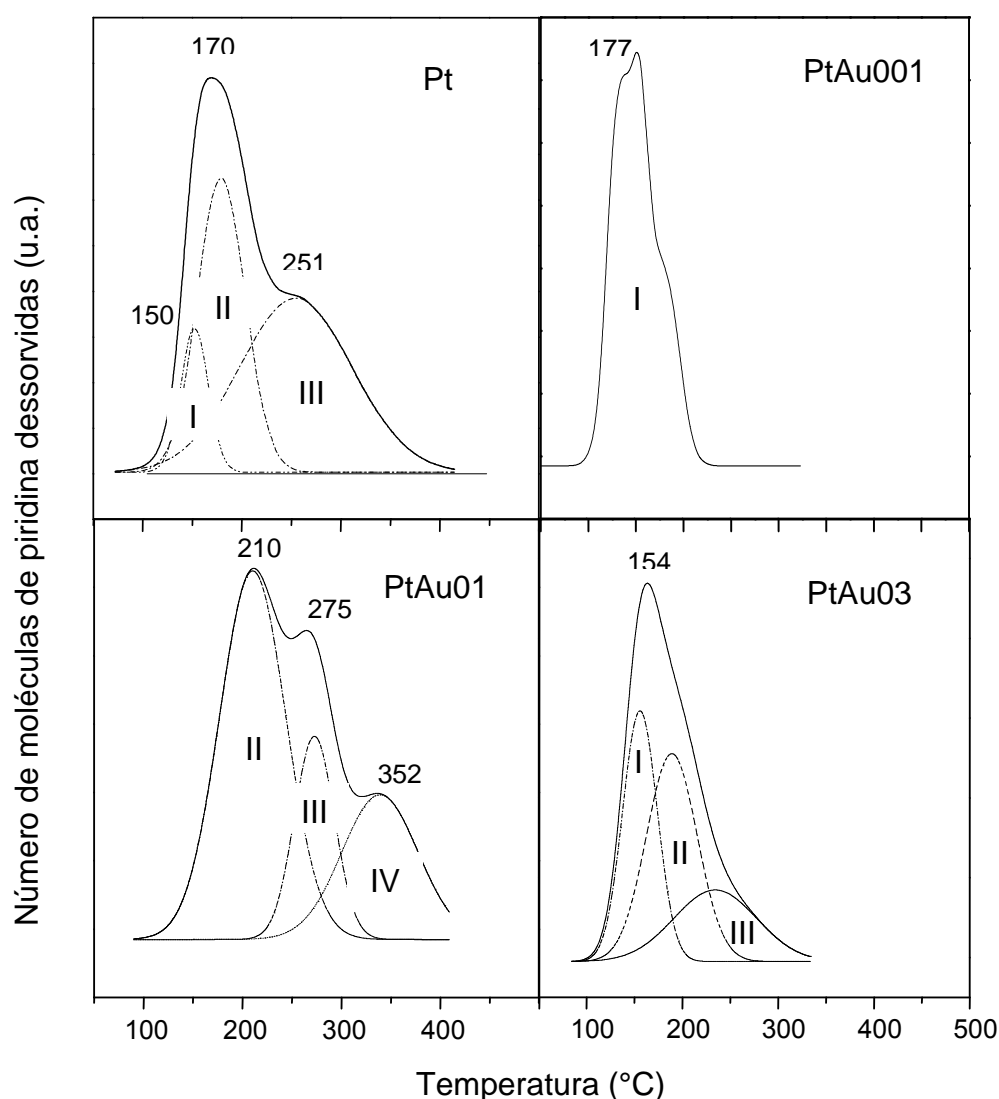


Figura 4.5 Perfis de dessorção à temperatura programada de piridina do catalisador monometálico de platina e dos catalisadores bimetálicos de platina e ouro, contendo 0,01% (PtAu001), 0,1% (PtAu01) e 0,3% de ouro (PtAu03).

Pode-se observar que os perfis das amostras bimetálicas de platina e ouro contendo 0,01 e 0,3% de ouro não apresentaram mudanças significativas nos valores de temperatura correspondentes ao máximo de dessorção, em relação ao sistema monometálico de platina, cujo pico principal apareceu em cerca de 178°C. No entanto, um comportamento distinto foi observado com o catalisador contendo 0,1% de ouro (Amostra PtAu01), em que os picos de dessorção foram deslocados para valores de temperatura mais altos (máximo em torno de 210°C), indicando a formação de sítios com acidez mais forte que nos demais sistemas.

A Tabela 4.5 mostra a distribuição de sítios ácidos dessas amostras. Observa-se que, com adição de 0,01% de ouro na amostra monometálica de platina, as moléculas de piridina adsorvidas nos sítios ácidos fracos são completamente dessorvidas em temperaturas inferiores a 177°C. A acidez total do catalisador platina/alumina (Amostra Pt), avaliada pela área relativa (Tabela 4.3), diminuiu com a presença dessa baixa quantidade de ouro. Por outro lado, a amostra com 0,1% de ouro apresentou uma distribuição mais heterogênea de sítios ácidos, com a dessorção de moléculas de piridina adsorvidas em sítios ácidos fracos, moderados e fortes. Isso pode ser explicado com base nos resultados de TPR, em que não foi detectado, para essa amostra, o pico de redução em 200°C, referente à redução das espécies de ouro, indicando que este metal pode estar sem se reduzir, em parte, e interagindo com o suporte, modificando sua acidez. Dentre as bimetálicas, a Amostra PtAu03 foi a que apresentou maior quantidade de sítios ácidos, sendo que são tipicamente sítios ácidos fracos, que ocorrem nas zonas I e II.

Tabela 4.5 Distribuição de sítios ácidos da amostra monometálica de platina e das amostras bimetálicas de platina-ouro, contendo 0,01% (PtAu001), 0,1% (PtAu01) e 0,3% de ouro (PtAu03);

Amostra	Área relativa TPD	Distribuição dos sítios ácidos (%)			
		Fracos		Moderados	Fortes
		Zona I (150-180°C)	Zona II (200-250°C)	Zona III (280-320°C)	Zona IV (340-480°C)
Pt	1,00	11,5	37,7	51,8	-----
PtAu001	0,89	100	-----	-----	-----
PtAu01	1,01	-----	61,7	15,6	22,7
PtAu03	1,06	77,8	22,2	-----	-----

A Figura 4.6 mostra as curvas de dessorção à temperatura programada de piridina do catalisador monometálico de rênio e dos catalisadores bimetálicos de rênio e ouro. Na curva da Amostra Re, os picos de dessorção de piridina ocorreram em 126, 148 e 189°C, que são valores de temperatura mais baixos que aqueles observados com a amostra monometálica de platina, indicando uma acidez mais fraca do sólido baseado em rênio. Observa-se que as amostras contendo ouro apresentaram perfis distintos entre si e, também, diferentes daquele apresentado pelo catalisador monometálico de rênio. Pode-se observar a presença de diferentes zonas de dessorção: as zonas I e II, atribuídas aos sítios ácidos considerados fracos, que ocorrem na faixa de temperatura entre 130° a 250°C, a zona III, na faixa entre 250 e 320°C, relacionada aos sítios moderados e a zona IV (340-480°C), correspondente aos

sítios ácidos fortes. Percebe-se que a adição de ouro desloca os picos de dessorção para temperaturas mais elevadas, quando comparados aos do monometálico de rênio, indicando que há uma maior interação da piridina com a superfície do sólido e, portanto, um aumento da força ácida dos sítios, devido à presença desse metal.

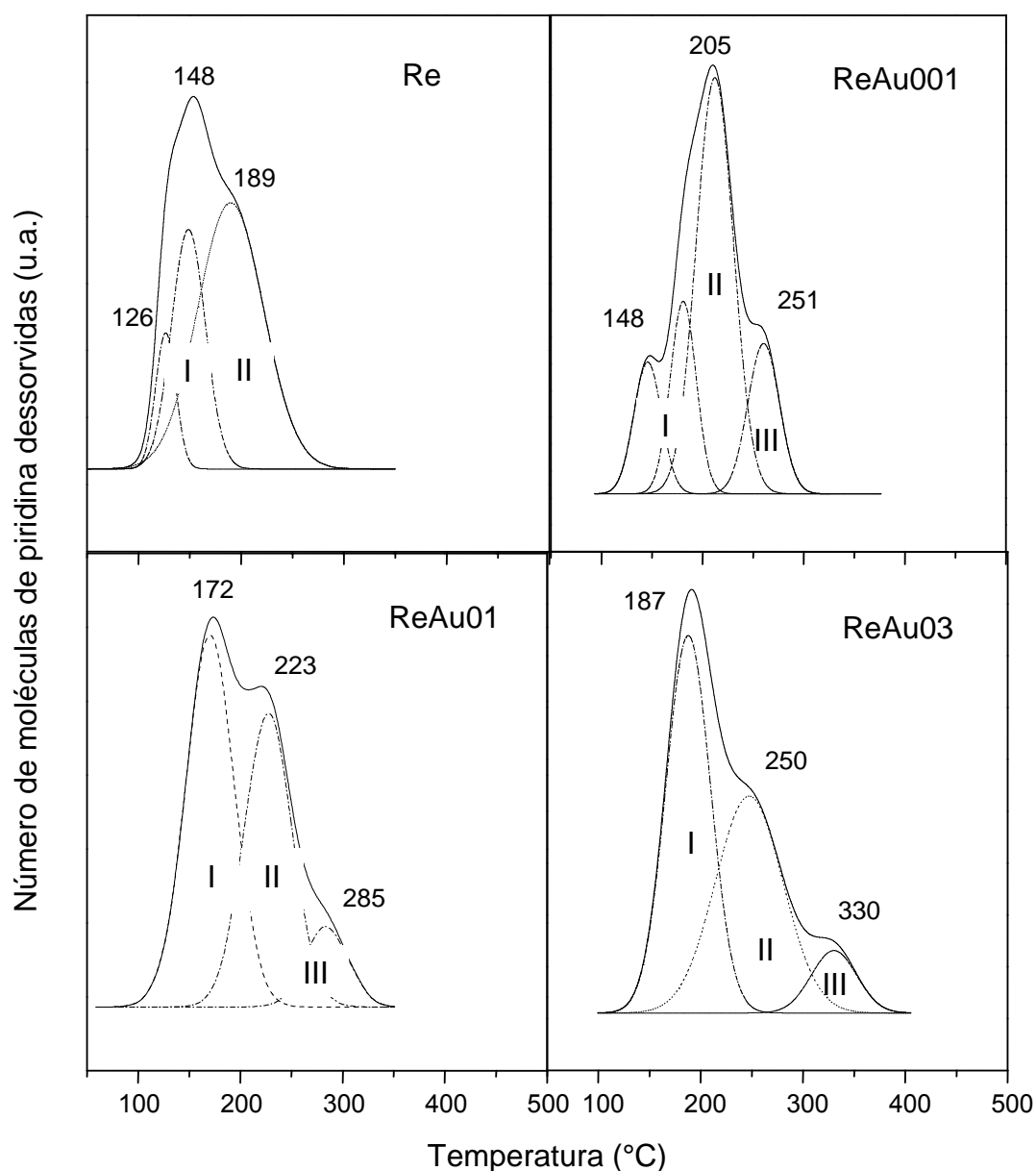


Figura 4.6 Curvas de dessorção à temperatura programada de piridina do catalisador monometálico de rênio e dos catalisadores bimetálicos de rênio e ouro contendo 0,01% (ReAu001), 0,1% (ReAu01) e 0,3% de ouro (ReAu03).

Foi verificado também que com a adição de 0,01% de ouro na amostra monometálica de rênio a manutenção das três zonas de dessorção porém, percebe-se a formação de sítios ácidos moderados localizados na zona III. De maneira geral a adição de ouro conduz a dessorção de piridina à temperaturas mais elevadas. Este efeito é mais pronunciado no caso da Amostra ReAu03, em que o pico principal apresenta máximo em 187°C, com o último ombro, referente à zona III, ocorrendo em 330°C.

A Tabela 4.6 mostra a distribuição de sítios ácidos da amostra monometálica de rênio e das amostras bimetalicas de rênio e ouro. Comparando-se os dados dos catalisadores bimetalicos rênio-ouro com os do monometálico, observou-se pelos valores de área relativa que a quantidade total de sítios ácidos sofreu um decréscimo com a adição de ouro.

Tabela 4.6 Distribuição de sítios ácidos da amostra monometálica de rênio e bimetalicas de rênio-ouro contendo 0,01% (ReAu001), 0,1% (ReAu01) e 0,3% de ouro (ReAu03);

Amostra	Área relativa TPD	Distribuição dos sítios ácidos (%)			
		Fracos		Moderados	Fortes
		Zona I (150-180°C)	Zona II (200-250°C)	Zona III (280-320°C)	Zona IV (340-480°C)
Re	0,97	46,4	53,6	-----	-----
ReAu001	0,38	32,2	50,4	17,4	-----
ReAu01	0,58	55,1	41,3	3,6	-----
ReAu03	0,62	-----	89,2	10,8	-----

A amostra com mais baixo teor de ouro (Amostra ReAu001) foi a que apresentou a menor quantidade de sítios ácidos, que aumentou com a concentração de ouro no sólido. No caso da Amostra ReAu001, ocorreu um aumento na concentração de sítios de acidez moderada, representados pela zona III. Por outro lado, a adição de 0,3% de ouro (Amostra ReAu03) promoveu a conversão de sítios de força ácida fraca em sítios de acidez média e forte. Uma maior concentração de sítios ácidos fracos foi detectada na amostra com teor de ouro intermediário.

A Figura 4.7 mostra os resultados dos experimentos de dessorção à temperatura programada de piridina do catalisador bimetálico de platina e rênio e dos catalisadores trimetálicos de platina, rênio e ouro, contendo 0,01% (PtReAu001), 0,1% (PtReAu01) e 0,3% de ouro (PtReAu03). Comparando-se as curvas das Amostras Pt e PtRe (Figuras 4.5 e 4.7) nota-se que a adição de rênio no sistema monometálico de platina não promoveu modificações significativas nos perfis de dessorção de piridina. Por outro lado, com exceção da amostra com mais baixo teor de ouro, foi observado para os sistemas trimetálicos que, com a adição de ouro, houve alterações nos perfis de dessorção, comparados àquele da Amostra PtRe. Os picos foram deslocados a temperaturas mais altas e uma nova zona de dessorção (zona IV), devido à presença de sítios ácidos fortes, que surgiu nas curvas das Amostras PtReAu01 e PtReAu03.

Comparando-se os resultados da Tabela 4.7 com os dados da Tabela 4.5, foi verificado que a adição de rênio não conduziu ao aumento da quantidade total de sítios ácidos em relação ao sistema monometálico de platina. Este resultado está em concordância com trabalho de CARVALHO e colaboradores

(2004a), que obtiveram valores próximos de área de dessorção de piridina, após a adição de rênio ao monometálico de platina/alumina. Por outro lado, a presença de rênio promoveu mudanças na distribuição dos sítios ácidos do catalisador monometálico de platina.

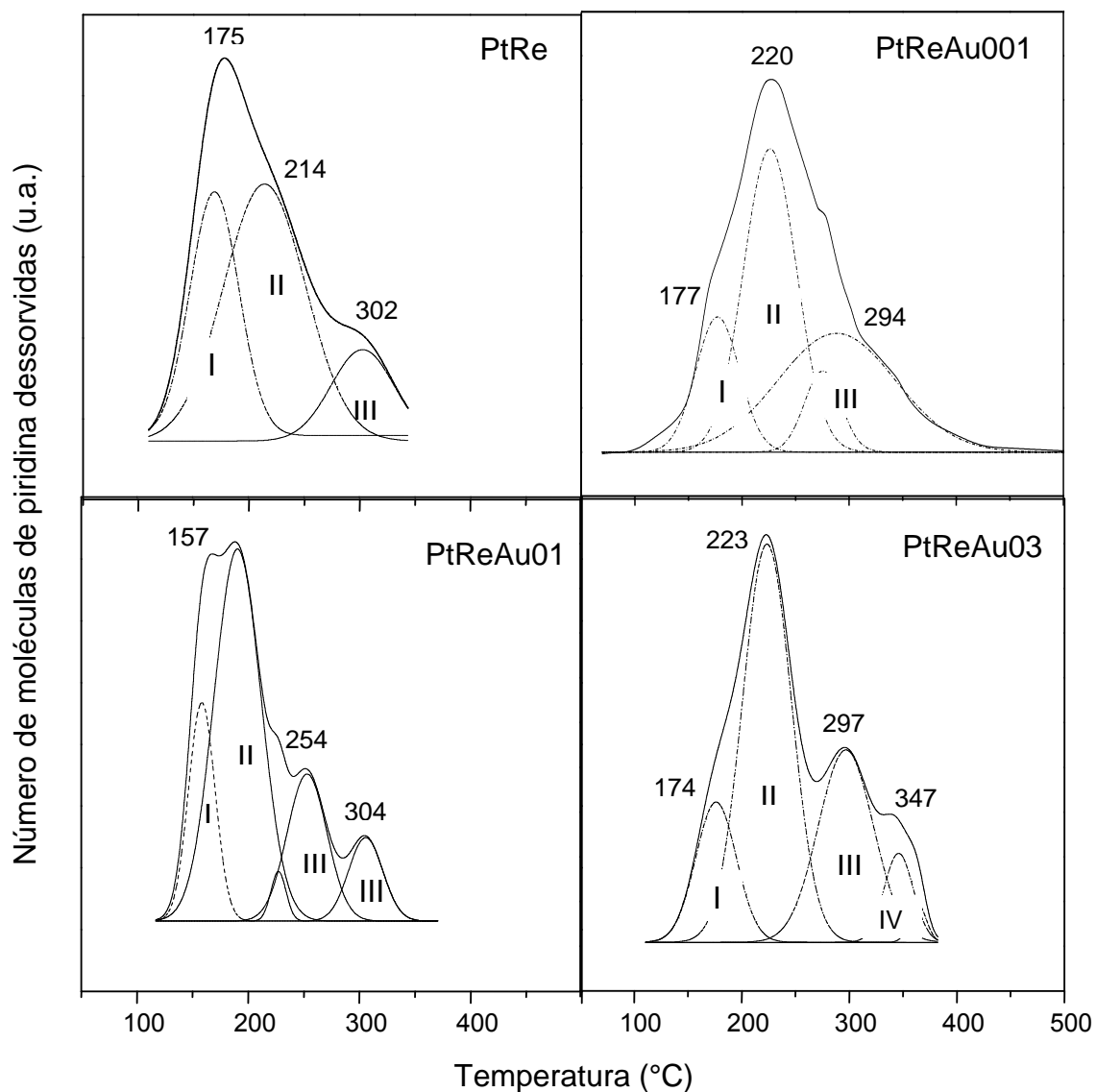


Figura 4.7 Curva de dessorção à temperatura programada de piridina do catalisador bimetálico de platina e rênio (PtRe) e dos catalisadores trimetálicos de platina, rênio e ouro, contendo 0,01% (PtReAu001), 0,1% (PtReAu01) e 0,3% de ouro (PtReAu03).

Os dados da Tabela 4.7 também mostram que a adição de diferentes teores (0,01%, 0,1% e 0,3%) de ouro promoveu mudanças na distribuição e na quantidade total dos diferentes sítios ácidos. Comparando-se a amostra contendo 0,01% de ouro (Amostra PtReAu001) com o catalisador bimetálico de platina e rênio (PtRe), observou-se além do aumento dos sítios ácidos moderados uma diminuição dos sítios fracos que apresentou valor 16,1% dos sítios localizados na zona I. Considerando a Amostra PtReAu01, nota-se o aparecimento de uma quarta zona, em torno de 305°C, que abrange cerca de 11,9% dos sítios ácidos desta amostra, relacionado à formação de sítios ácidos fortes. Foi observado ainda que, com o aumento da concentração de ouro, houve um aumento gradual na quantidade de sítios ácidos, que foi mais elevada no caso da Amostra PtReAu03.

Os resultados de TPD de piridina mostraram que a adição de diferentes teores de ouro, ao sistema bimetálico de platina e rênio, conduz à formação de sólidos com diferentes propriedades ácidas. No entanto, não foi observada uma relação simples entre o teor de ouro e a quantidade de sítios ácidos formados. As amostras com teores de 0,01% (PtReAu001) e 0,1% (PtReAu01), apresentaram valores de área relativa de TPD muito próximos entre si e inferiores àquele da Amostra PtRe, indicando uma diminuição na quantidade total de sítios ácidos com a adição de baixos teores de ouro. Por outro lado, a amostra com o teor mais elevado de ouro (0,3%) apresentou um aumento na quantidade total de sítios ácidos, com mais alta concentração de sítios ácidos de maior força, em relação ao catalisador bimetálico baseado em platina e rênio.

Tabela 4.7 Distribuição dos sítios ácidos das curvas de dessorção de piridina da amostra, bimetálica de platina-rênio (PtRe) e trimetálicas platina-rênio-ouro contendo 0,01% (PtReAu001), 0,1% (PtReAu01) e 0,3% de ouro (PtReAu03);

Amostra	Área relativa TPD	Distribuição dos sítios ácidos (%)			
		Fracos		Moderados	Fortes
		Zona I (150-180°C)	Zona II (200-250°C)	Zona III (280-320°C)	Zona IV (340-480°C)
PtRe	1,07	26,2	51,4	22,4	-----
PtReAu001	0,75	16,1	42,4	41,5	-----
PtReAu01	0,79	19,6	48,9	31,5	-----
PtReAu03	1,29	15,7	48,5	27,5	8,3

4.1.4 Avaliação dos Sítios Metálicos dos Catalisadores

A atividade da função metálica dos catalisadores estudados foi avaliada por meio da reação modelo de desidrogenação de cicloexano. Esta reação é considerada a reação mais rápida que ocorre no processo de reforma de nafta. É uma reação endotérmica e catalisada pela função metálica dos catalisadores suportados (LE PAGE, 1987). Por ser considerada uma reação insensível à estrutura (BOUDART e colaboradores, 1966), pode ser empregada como um método indireto de caracterização dos sítios metálicos (BOUDART, 1976). O catalisador de platina é altamente seletivo nessa reação, produzindo apenas benzeno (BOUDART, 1976). Dessa forma, a velocidade da reação é proporcional ao número de átomos metálicos ativos na superfície.

As amostras monometálicas de rênio ou ouro e as amostras bimetálicas contendo esses metais não apresentaram atividade significativa na reação de desidrogenação do cicloexano, conduzindo a conversões inferiores a 4,0% para os catalisadores monometálicos, e de 5,0 % para os catalisadores bimetálicos.

A Figura 4.8 mostra conversão a benzeno, em função do tempo, através da reação de desidrogenação do cicloexano sobre o catalisador monometálico de platina e os catalisadores bimetálicos de platina e ouro. As curvas obtidas, assim como os dados da Tabela 4.8, mostram que todos os catalisadores foram ativos na reação.

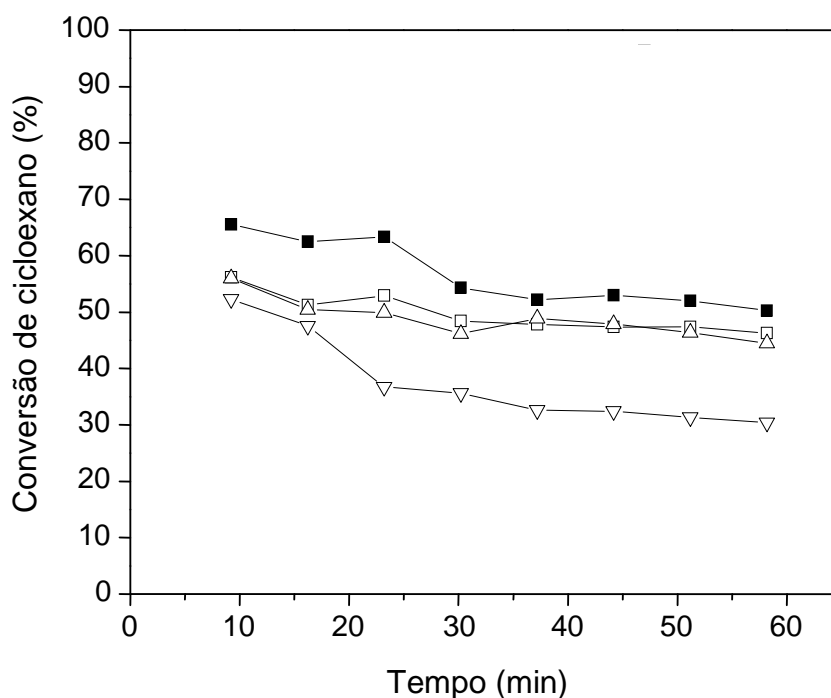


Figura 4.8 Conversão de cicloexano, em função do tempo, sobre o catalisador monometálico de platina Amostra Pt (■) e sobre os catalisadores bimetálicos de platina e ouro, contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro Amostras PtAu001 (□), PtAu01 (△) e PtAu03 (▽) respectivamente.

Com a adição de ouro, houve uma diminuição da atividade do catalisador de platina, efeito que, em geral, aumentou com a concentração do metal no sólido. Esses resultados estão em concordância com estudos anteriores (CARVALHO e colaboradores, 2005a; MAZZIERI e colaboradores, 2005; BENITEZ e colaboradores, 2007), de acordo com os quais, em sistemas bimetalicos, a adição do segundo metal pode promover a diminuição da capacidade desidrogenante da platina, por bloqueio dos seus sítios ativos.

Através da Figura 4.9, nota-se que o catalisador monometálico de platina e o catalisador bimetalico de platina e rênio foram seletivos a benzeno. Observa-se, ainda, que a adição de rênio ao sistema monometálico de platina causou uma diminuição na conversão do cicloexano. Estes resultados estão em concordância com aqueles apresentados por vários autores (CARVALHO e colaboradores, 2005a; MAZZIERI e colaboradores, 2005; BOUTZELOIT e colaboradores, 2006; BENITEZ e colaboradores 2007). Ao final da corrida, a Amostra Pt conduziu a uma conversão de 51%, enquanto a Amostra PtRe levou a uma conversão de 33%. Este fato pode ser explicado considerando-se que a adição de rênio pode promover um efeito eletrônico sobre a platina, havendo doação de elétrons para esse metal. O excesso de elétrons diminui a capacidade da platina de quimissorver hidrogênio, reduzindo sua atividade (XIAO e colaboradores, 1995; PIECK e colaboradores, 2005). Outros autores (CARVALHO e colaboradores, 2004a) atribuem a diminuição da atividade desidrogenante da platina ao efeito geométrico promovido pelos óxidos do segundo metal, que podem cobrir os sítios ativos da platina diminuindo, dessa forma, o número de átomos capazes de dissociar as moléculas de hidrogênio.

Embora ambos os fatores tenham contribuído, foi observado que a influência mais acentuada seria do efeito eletrônico.

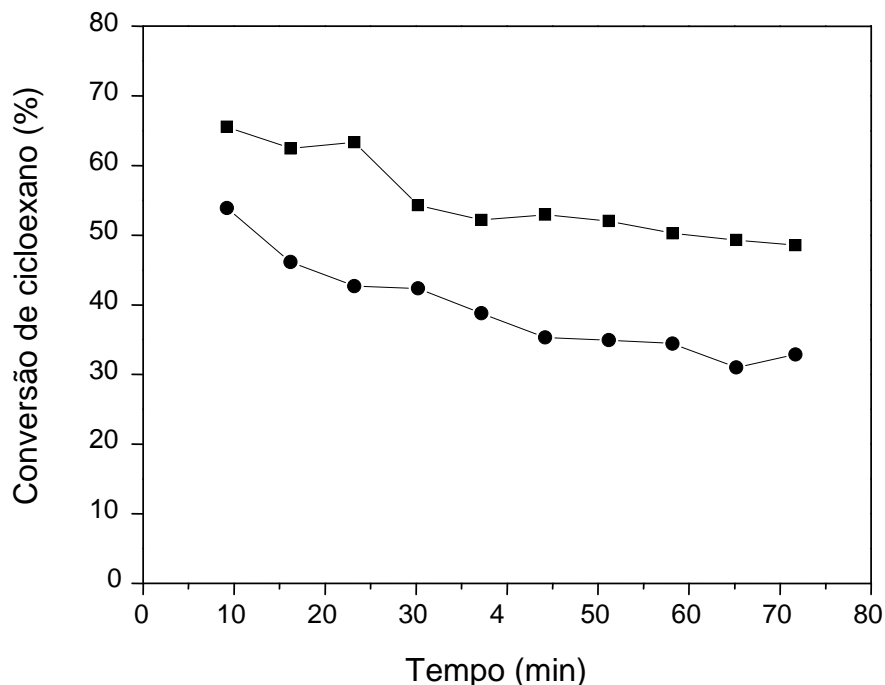


Figura 4.9 Conversão de cicloexano, em função do tempo, com o catalisador monometálico de platina, Amostra Pt (■), e bimetálico de platina e rênio, Amostra PtRe (●).

A Figura 4.10 mostra a conversão a benzeno, em função do tempo, sobre o catalisador monometálico de platina e os catalisadores trimetálicos de platina, rênio e ouro, contendo 0,01% (PtReAu001), 0,1% (PtReAu01) e 0,3% de ouro (PtReAu03).

Nota-se que, com a adição de ouro aos sistemas bimetálicos, há uma tendência de diminuição da atividade desidrogenante da platina. Pode-se observar que a conversão a benzeno sofreu um decréscimo, devido ao aumento da concentração de ouro.

Nota-se, também, que a Amostra PtReAu03 mostrou a atividade catalítica mais baixa na reação de desidrogenação do cicloexano, como mostram a Figura 4.10 e a Tabela 4.8, sugerindo que parte dos sítios ativos da platina sofreu influência conjunta do rênio e do ouro. De modo geral, a adição de ouro ou rênio, ao catalisador de platina, promoveu a diminuição da capacidade desidrogenante da platina, nas condições do experimento, sendo que esse efeito foi mais pronunciado nas amostras com os teores mais altos de ouro. Isto pode ser atribuído a uma provável deposição de espécies de ouro sobre os sítios ativos da platina. ESPINOSA e colaboradores (1997) verificaram que a acessibilidade da platina suportada em alumina diminui com o aumento do teor de ouro. Por outro lado, também é possível que a presença do ouro altere as propriedades eletrônicas da platina (FÜRCHT e colaboradores, 2002).

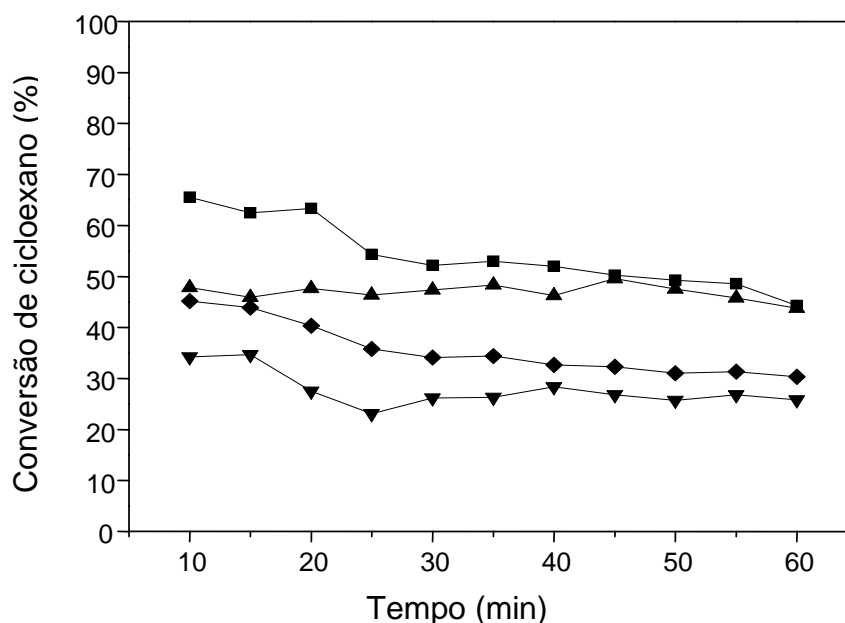


Figura 4.10 Conversão de cicloexano em função do tempo, sobre o catalisador monometálico de platina, Amostra Pt (■), e os catalisadores trimetálicos de platina, rênio, contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro, Amostras PtReAu001 (▲), PtReAu01 (◆) e PtReAu03 (▼), respectivamente.

Tabela 4.8 Conversão de cicloexano (X) sobre os catalisadores, após 60min de reação;

Amostra	X (%)
Pt	51
PtAu001	44
PtAu01	36
PtAu03	31
PtRe	33
PtReAu001	44
PtReAu01	32
PtReAu03	23

4.1.5 Avaliação dos Sítios Ácidos dos Catalisadores

A reação modelo de isomerização de n-pentano permite avaliar a função ácida dos catalisadores bifuncionais, empregados na reforma de nafta. Estudos realizados por diversos autores (PARERA e colaboradores 1995; QUERINE e colaboradores, 1989) mostraram que a isomerização de n-pentano é promovida e controlada pela função ácida. Estas observações estão de acordo com os resultados de STERBA e colaboradores (1976) que relataram que, sob as condições industriais, a taxa de isomerização sobre os sítios metálicos é insignificante, em comparação com a velocidade da reação que ocorre de acordo com o mecanismo bifuncional. Além da reação de isomerização ocorre, simultaneamente, a reação de craqueamento, que também é promovida pelos sítios ácidos. Entretanto, a reação de craqueamento requer, preferencialmente,

sítios ácidos mais fortes que a reação de isomerização (MARISCAL e colaboradores, 2007).

Assim como na reação de desidrogenação de cicloexano, os catalisadores monometálicos e bimetálicos de rênio e ouro também foram inativos na isomerização do n-pentano.

A Figura 4.11 mostra a conversão do n-pentano, em função do tempo, sobre o catalisador monometálico de platina (Amostra Pt) e sobre os catalisadores bimetálicos de platina e rênio (Amostra PtRe) e platina e ouro, contendo 0,01%, 0,1% e 0,3% de ouro (Amostras PtAu001, PtAu01 e PtAu03, respectivamente). Pode-se observar que a adição de rênio ou ouro, ao sistema monometálico de platina, conduziu a uma diminuição na conversão do n-pentano. O catalisador com o teor mais baixo de ouro (Amostra PtAu001) apresentou a mais baixa conversão, comparada com as demais amostras bimetálicas contendo platina e ouro. Entretanto, a Amostra PtAu03 foi a que apresentou o mais elevado valor de conversão. Esses resultados estão em concordância com aqueles obtidos por TPD de piridina (Tabela 4.5), que indicaram que essa amostra apresentou a acidez mais elevada, quando comparada com os demais catalisadores bimetálicos de platina e ouro.

Os valores de conversão do n-pentano, após 5 e 240min de reação, e queda na conversão, empregando o catalisador monometálico de platina e os catalisadores bimetálicos de platina e rênio (Amostra PtRe) e platina e ouro, contendo 0,01, 0,1 e 0,3% de ouro (Amostras PtAu001, PtAu01 e PtAu03, respectivamente) são mostrados na Tabela 4.9. Nota-se que o catalisador monometálico de platina foi o que apresentou o mais alto valor de conversão de n-pentano, sendo que a adição de rênio ocasionou a diminuição no valor

desse parâmetro. Este resultado também foi observado em trabalhos anteriores (CARVALHO e colaboradores, 2004b; MAZZIERI e colaboradores, 2005). Após a adição de diferentes teores de ouro, foi observado que a amostra com teor de 0,01% de ouro apresentou a menor conversão, comparada com as demais amostras bimetálicas.

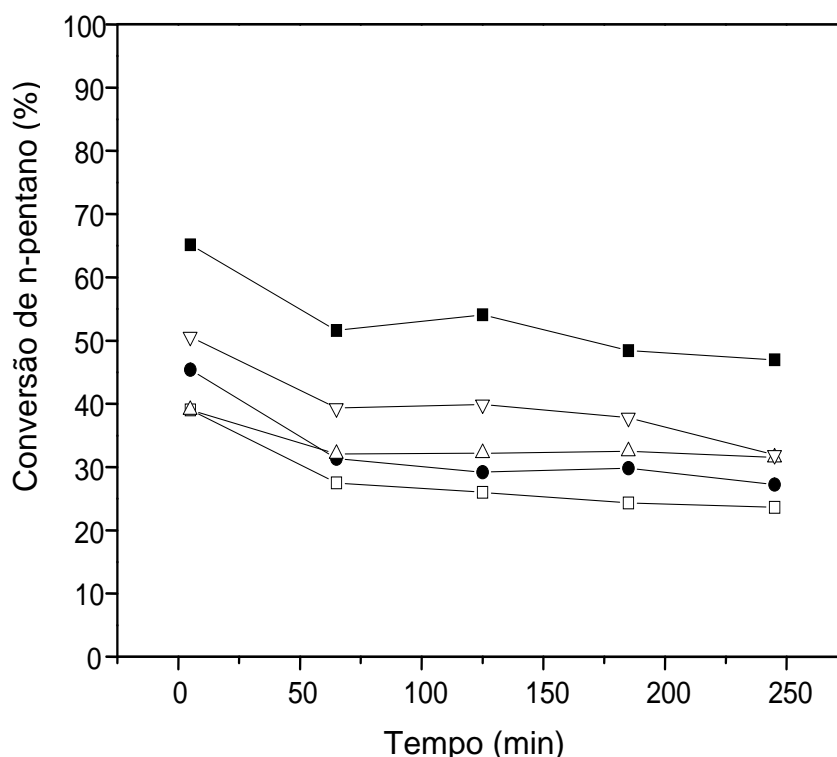


Figura 4.11 Conversão de n-pentano, em função do tempo, sobre o catalisador monometálico de platina, Amostra Pt (■), e sobre os catalisadores bimetálicos de platina e rênio, Amostra PtRe (●), e de platina e ouro, contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro, Amostras PtAu001 (□), PtAu01 (△) e PtAu03 (▽) respectivamente.

Notou-se, também, que com o aumento do teor de ouro, nas amostras bimetálicas, houve um aumento na conversão do n-pentano. Esses resultados estão em concordância com aqueles obtidos por TPD de piridina (Tabela 4.5),

que indicaram que a adição de ouro no sistema monometálico de platina promoveu um aumento na concentração de sítios ácidos mais fracos, em relação ao monometálico de platina, aptos à isomerização. A conversão mais baixa da Amostra PtAu001 está relacionada à menor acidez total deste sólido, dada pela área relativa, comparado aos demais.

Tabela 4.9 Valores de conversão de n-pentano (X) e queda na conversão (ΔX), obtidos na reação de isomerização de n-pentano, sobre os catalisadores baseados em platina, rênio ou ouro, suportados em alumina;

Amostra	Tempo (min)	X (%)	ΔX (%)
Pt	5	65	28
	240	47	
PtRe	5	45	36
	240	29	
PtAu001	5	38	27
	240	24	
PtAu01	5	39	18
	240	32	
PtAu03	5	51	35
	240	33	

Comparando-se os dados da Tabela 4.9, observa-se que a adição de rênio, além de diminuir a atividade, diminuiu a estabilidade do catalisador de platina. Foi verificado, também, que com o aumento do teor de ouro há uma diminuição gradativa na estabilidade dos catalisadores bimetálicos de platina e ouro. A Figura 4.11 mostra que os catalisadores apresentaram maior estabilidade da conversão após 50min de reação, mantendo-a até o final do processo.

A Figura 4.12 mostra a conversão do n-pentano em função do tempo sobre o catalisador bimetálico de platina e rênio, Amostra PtRe, e sobre os catalisadores trimetálicos de platina, rênio e ouro, contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro, Amostras PtReAu001, PtReAu01 e PtReAu03, respectivamente. Pode-se observar que a adição de ouro ao sistema bimetálico apresentou diferentes efeitos. A amostra contendo pequenas quantidades de ouro 0,01 causou diminuição na atividade do catalisador bimetálico de platina e rênio. Por outro lado, com o aumento do teor de ouro foi verificado o aumento da conversão de n-pentano, sendo que a amostra com maior teor de ouro (0,3%) foi a que apresentou maior atividade durante a reação. Este resultado está de acordo com o que foi observado por TPD de piridina. O comportamento da amostra com teor intermediário de ouro (Amostra PtReAu01) foi similar ao do sistema PtRe.

A Tabela 4.10 mostra os valores de conversão do n-pentano e da queda da conversão empregando o catalisador bimetálico de platina e rênio e os catalisadores trimetálicos de platina, rênio e ouro, contendo 0,01, 0,1 e 0,3% (Amostras PtReAu001, PtReAu01 e PtReAu03 respectivamente). Notou-se que a adição de diferentes concentrações de ouro não promoveu alterações significativas na estabilidade do catalisador bimetálico de platina e rênio. Os valores da taxa de desativação observados ao final do processo foram muito próximos em torno de 36% para todas as amostras.

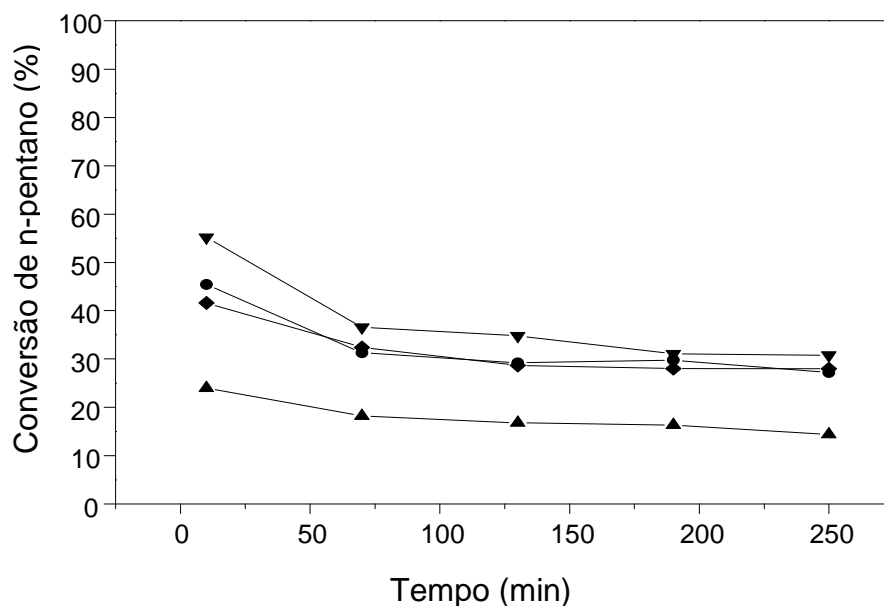


Figura 4.12 Conversão de n-pentano em função do tempo, sobre o catalisador bimetálico de platina e rênio Amostra PtRe (●) e os catalisadores trimetálicos de platina, rênio, contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro Amostras PtReAu001 (▲), PtReAu01 (◆) e PtReAu03 (▼) respectivamente.

Tabela 4.10 Valores de conversão de n-pentano (X) e queda na conversão (ΔX), obtidos na reação de isomerização de n-pentano sobre os catalisadores baseados em platina, rênio ou ouro, suportados em alumina.

Amostra	Tempo (min)	X (%)	ΔX (%)
PtRe	5	45	36
	240	29	
PtReAu001	5	25	36
	240	16	
PtReAu01	5	42	33
	240	30	
PtReAu03	5	55	36
	240	35	

A Figura 4.13 mostra a seletividade a isopentano, em função do tempo, na reação de isomerização de n-pentano sobre o catalisador monometálico de platina e sobre o catalisador bimetálico de platina e rênio. Foi verificado que a adição de rênio ao catalisador de platina promoveu um decréscimo na seletividade a isopentano. Isso pode ser explicado com base no aumento da seletividade a metano, devido à mais alta atividade de hidrogenólise, típica desse sistema.

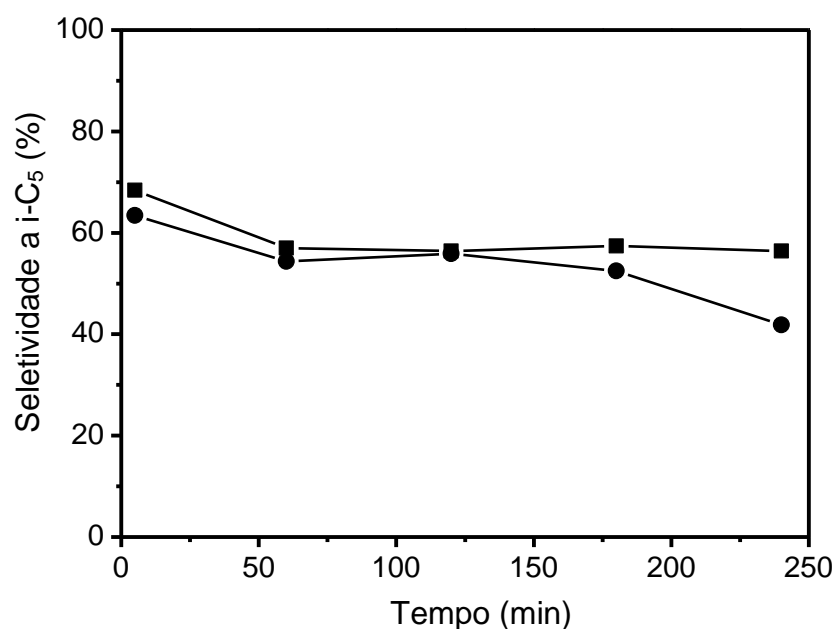


Figura 4.13 Seletividade a isopentano do catalisador monometálico de platina (Pt■) e do catalisador bimetálico de platina e rênio (PtRe●).

A Figura 4.14 mostra a seletividade a isopentano, em função do tempo, sobre o catalisador monometálico de platina, Amostra Pt, e sobre os catalisadores bimetálicos de platina e ouro, contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% desse metal, Amostras PtAu001, PtAu01 e PtAu03, respectivamente. A adição

de 0,01% de ouro ao catalisador monometálico de platina conduziu à diminuição na seletividade a isopentano. Por outro lado, observou-se, que o catalisador bimetalico com o teor mais elevado de ouro (Amostra PtAu03) apresentou seletividade a isopentano mais alta na reação de isomerização do n-pentano, quando comparada com o catalisador de referência de platina.

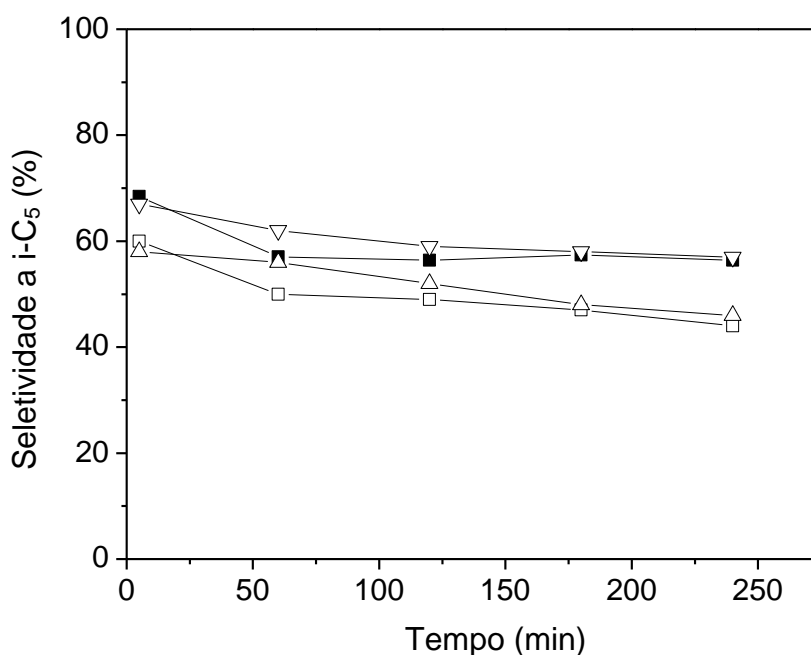


Figura 4.14 Seletividade a $i\text{-C}_5$ do catalisador monometálico de platina Amostra Pt (■) e do catalisadores bimetalicos contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro Amostras PtAu001 (□), PtAu01 (△) e PtAu03 (▽) respectivamente.

A Figura 4.15 mostra a seletividade a isopentano, em função do tempo, sobre o catalisador bimetalico de platina e rênio, Amostra PtRe, e sobre os catalisadores trimetalicos de platina, rênio e ouro, contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro, Amostras PtReAu001, PtReAu01 e PtReAu03, respectivamente. A adição de 0,01% de ouro ao sistema bimetalico platina-rênio conduziu à diminuição na seletividade a isopentano. Por outro lado, observou-se, que o

catalisador trimetálico com o teor mais elevado de ouro (Amostra PtReAu03) apresentou seletividade a isopentano mais alta na reação de isomerização do n-pentano, ao final da reação. Esses resultados estão em concordância com os dados de TPD de piridina (Tabela 4.5), que mostram a diminuição da quantidade de sítios ácidos da Amostra PtRe, devido à adição de pequenas quantidades de ouro, e o aumento desse parâmetro com o teor de ouro no sólido.

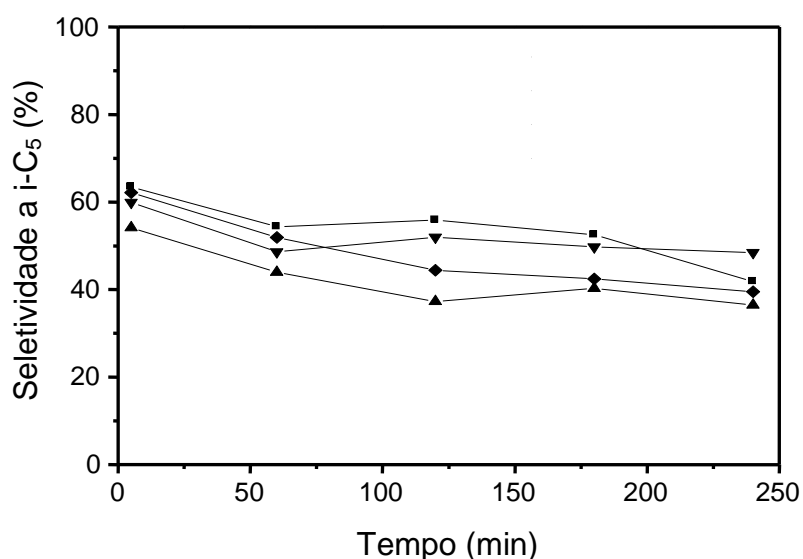


Figura 4.15 Seletividade a isopentano do catalisador bimetálico de platina e rênio (PtRe●) e dos catalisadores trimetálicos de platina, rênio, contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro, Amostras PtReAu001 (▲), PtReAu01 (◆) e PtReAu03 (▼), respectivamente.

A Tabela 4.11 mostra os dados de seletividade a isopentano (S_{iC_5}) principal produto da reação de isomerização, que ocorre sobre a função ácida, da seletividade a metano (S_{C_1}), produto de hidrogenólise, que representa a atividade da função metálica, da seletividade a propano (S_{C_3}), produto da reação de craqueamento, catalisada pela função ácida, e a relação

metano/propano (C_1/C_3), que indica o balanço entre as duas funções do catalisador.

Tabela 4.11 Valores de seletividade a isopentano (S_{iC_5}), seletividade a metano (S_{C_1}), seletividade a propano (S_{C_3}) e da relação metano/propano (C_1/C_3), obtidos na reação de isomerização de n-pentano sobre os catalisadores baseados em platina, rênio ou ouro, suportados em alumina;

Amostra	Tempo (min)	S_{iC_5}(%)	S_{C_1}(%)	S_{C_3}(%)	C_1/C_3
Pt	5	64	2,4	4,5	0,53
	240	56	0,76	2,8	0,27
PtRe	5	63	4,3	3,9	1,10
	240	42	1,2	2,6	0,46
PtAu001	5	60	2,3	3,7	0,61
	240	44	0,63	1,6	0,39
PtAu01	5	58	2,1	3,3	0,62
	240	46	0,42	1,9	0,22
PtAu03	5	67	2,0	3,9	0,51
	240	57	0,25	1,2	0,21
PtReAu001	5	54	4,4	4,0	1,10
	240	36	1,6	2,9	0,55
PtReAu01	5	62	3,0	3,5	0,84
	240	39	1,2	2,1	0,56
PtReAu03	5	60	2,1	4,2	0,50
	240	48	0,90	3,1	0,29

É conhecido (MARISCAL e colaboradores, 2007) que a reação de isomerização ocorre preferencialmente sobre sítios ácidos de força moderada. Desse modo, em concordância com os resultados de TPD, as amostras que mostraram mais alta seletividade a isopentano foram aquelas com maior concentração desse tipo de sítio, ou seja, aquelas com maior teor de ouro, como pode ser visto pela Tabela 4.11.

A partir dos dados da Tabela 4.11, observa-se também que a adição de rênio promoveu um aumento na produção de metano, comportamento

esperado, uma vez que o sistema platina-rênio apresenta maior atividade de hidrogenólise do que platina ou rênio individualmente (AUGUSTINE e colaboradores, 1989). Foi verificado ainda que a adição de ouro, em geral, não alterou significativamente a seletividade a metano dos catalisadores, quando comparados ao catalisador monometálico de platina. Uma exceção foi a Amostra PtReAu001, que apresentou atividade de hidrogenólise semelhante àquela do catalisador bimetálico PtRe. Isto pode ser explicado com base nos perfis de TPR, que foram semelhantes para ambos os catalisadores, apresentando zonas de redução nas mesmas temperaturas. Os resultados mostraram que a atividade de hidrogenólise, promovida pela função metálica, diminuiu com o aumento do teor de ouro no catalisador bimetálico de platina e rênio. Este comportamento está de acordo com os resultados de desidrogenação de cicloexano (Figura 4.10), em que a Amostra PtReAu03 foi a que apresentou o mais baixo valor de conversão, entre os catalisadores trimetálicos.

Notou-se ainda, com base nas informações da Tabela 4.11, que o aumento do teor de ouro eleva a seletividade a propano, de modo que foram observados valores mais baixos para a relação C_1/C_3 . A amostra com maior teor de ouro (Amostra PtReAu03) obteve a menor relação C_1/C_3 . De fato, no caso desta amostra, foi observada uma maior quantidade de sítios ácidos fortes por TPD de piridina, como mostra a Tabela 4.7. Esses sítios são capazes de catalisar reações de craqueamento, dando origem a propano como subproduto de reação e, conseqüentemente, a razão C_1/C_3 é diminuída. Um melhor balanço das funções catalíticas foi observado com as amostras trimetálicas, com mais baixos teores de ouro.

4.2 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DAS AMOSTRAS

As principais reações que ocorrem no processo de reforma de nafta e que requerem catalisadores bifuncionais são as seguintes: desidrogenação de olefinas, isomerização, desidrogenação a compostos aromáticos ou naftenos e craqueamento ou hidrogenólise de parafinas (LE PAGE, 1987).

A reação de reforma de n-heptano é uma reação modelo no processo de reforma de nafta, produzindo tolueno, isômeros com sete átomos de carbono e parafinas. Ela pode ser utilizada para caracterizar tanto a função ácida como a função metálica do catalisador bifuncional permitindo, dessa forma, verificar se existe um balanço adequado entre tais funções. Considerando o n-heptano como um componente típico do processo de reforma de nafta, a Figura 4.16 mostra um esquema das reações que podem ocorrer sobre catalisadores bifuncionais.

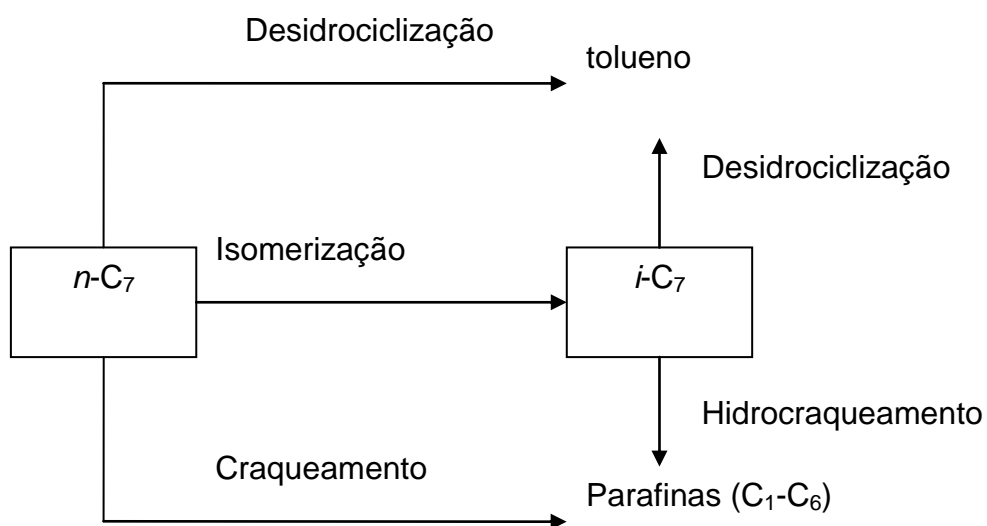


Figura 4.16 Esquema das reações que podem ocorrer sobre catalisadores bifuncionais de reforma de nafta.

A Figura 4.17 mostra a conversão do n-heptano, em função do tempo, sobre o catalisador monometálico de platina, Amostra Pt, o catalisador bimetalico de platina e rênio, Amostra PtRe, e sobre os catalisadores bimetalicos de platina e ouro, contendo 0,01%, 0,1% e 0,3% de ouro, Amostras PtAu001, PtAu01 e PtAu03, respectivamente. Pode-se observar que a amostra monometálica de platina apresentou conversão mais elevada, quando comparada com as amostras bimetalicas. A adição de diferentes teores de ouro ao sistema monometálico de platina promoveu um decréscimo gradativo na atividade do catalisador de platina. Foi observado que a mais baixa conversão ocorreu sobre a amostra com maior teor de ouro.

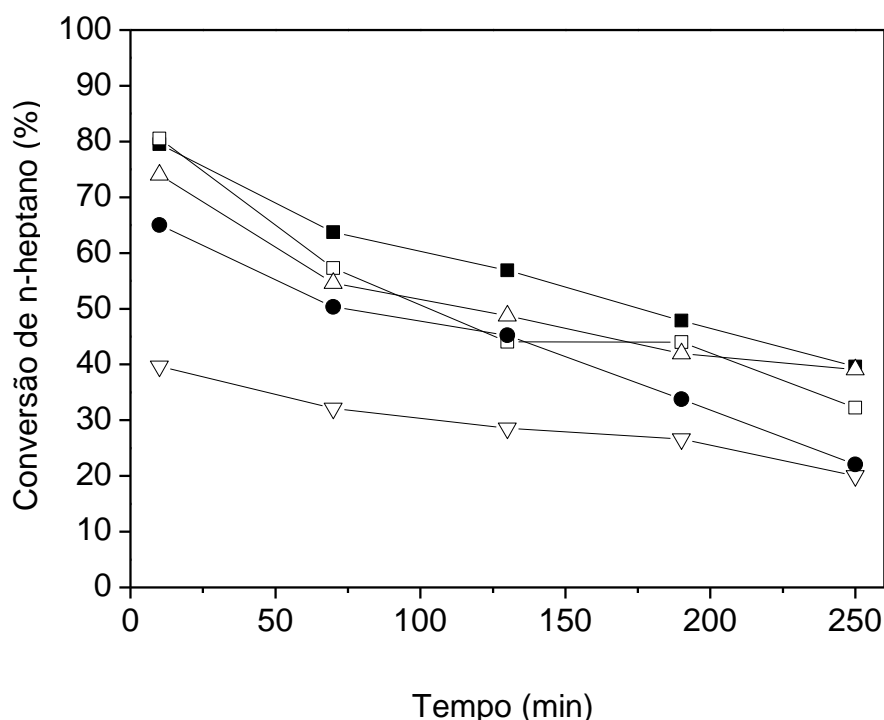


Figura 4.17 Conversão de n-heptano, em função do tempo, sobre o catalisador monometálico de platina, Amostra Pt (■), bimetalico de platina e rênio, Amostra PtRe (●) e de platina contendo 0,01%, 0,1% e 0,3% de ouro, Amostras PtAu001 (□), PtAu01 (△) e PtAu03 (▽), respectivamente.

Os valores de conversão e do grau de desativação (queda na conversão) obtidos na reforma de n-heptano, sobre o catalisador monometálico de platina e os catalisadores bimetálicos de platina e ouro são mostradas na Tabela 4.12. Observa-se que o catalisador monometálico de platina conduziu a um alto valor de conversão inicial apresentando, no entanto, desativação em torno de 50%. Nota-se que a conversão diminuiu com o aumento do teor de ouro, atingindo valores de conversão final em torno de 20%, sobre a Amostra PtAu03. Entretanto, esta amostra mostrou grau de desativação, comparada com as demais amostras bimetálicas. Foi observado, também, que a Amostra PtAu001 apresentou valor de conversão inicial muito próximo àquele da Amostra Pt. Entretanto a Amostra PtAu001 apresentou taxa de desativação em torno de 60%, o maior valor quando comparado com as demais amostras bimetálicas.

Tabela 4.12 Valores de conversão de n-heptano (X) e queda na conversão ao longo da reação (ΔX), obtidos na reação de reforma de n-heptano, sobre os catalisadores baseados em platina ou ouro, suportados em alumina.

Amostra	Tempo (min)	X (%)	ΔX (%)
Pt	5	80	50
	240	40	
PtAu001	5	80	60
	240	32	
PtAu01	5	74	47
	240	39	
PtAu03	5	40	50
	240	20	

A Figura 4.18 mostra a conversão do n-heptano, em função do tempo, sobre o catalisador bimetálico de platina e rênio, Amostra PtRe, e sobre os catalisadores trimetálicos de platina, rênio e ouro, contendo 0,01%, 0,1% e 0,3% de ouro, Amostras PtReAu001, PtReAu01 e PtReAu03, respectivamente. Com a adição de rênio foi observado um decréscimo na atividade da amostra monometálica de platina, como visto pelo gráfico da Figura 4.17. A adição de ouro a esse sistema levou à obtenção de sólidos com distintos comportamentos frente à reação de reforma de n-heptano. A incorporação de baixos teores de ouro melhoraram a atividade do bimetálico platina-rênio, sendo que o mais alto valor de conversão foi obtido com a Amostra PtReAu001. O catalisador com teor de ouro intermediário (Amostra PtReAu01) apresentou desempenho semelhante ao da Amostra PtRe. Por outro lado, a conversão do n-heptano diminuiu com o aumento do teor de ouro no catalisador, de modo que a Amostra PtReAu03 apresentou o valor mais baixo, comparada às demais amostras trimetálicas. A diminuição da conversão com o aumento do teor de ouro pode ser atribuída a um provável grau de cobertura dos sítios ativos de platina por espécies de ouro. Foi verificado, também, que em geral as amostras apresentaram tendências de desativação semelhantes, mostradas pela inclinação das curvas. Apenas a Amostra PtReAu03 apresentou uma menor inclinação da curva, indicando que a velocidade de desativação foi menor nesse caso.

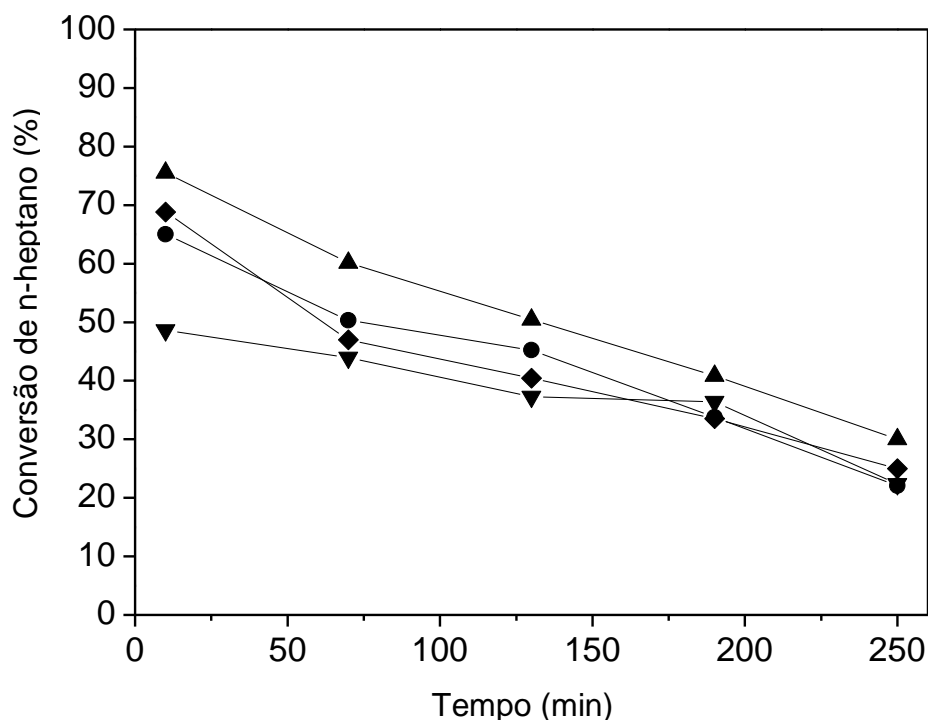


Figura 4.18 Conversão de n-heptano em função do tempo, sobre o catalisador bimetalico de platina e rênio, Amostra PtRe (●), e os catalisadores trimetalicos de platina, rênio e ouro, contendo 0,01%, 0,1% e 0,3% de ouro, Amostras PtReAu001 (▲), PtReAu01 (◆) e PtReAu03 (▼), respectivamente.

De fato, com base na Tabela 4.13, que mostra os dados de conversão e grau de desativação obtidos na reforma de n-heptano, sobre o catalisador bimetalico de platina e rênio e catalisadores trimetalicos de platina, rênio e ouro, o valor de queda na conversão da Amostra PtReAu03, 55%, foi menor que os valores obtidos com as demais amostras. Então, apesar de apresentar a mais baixa atividade (49% de conversão), o catalisador com mais alto teor de ouro mostrou-se o mais estável na reação. O catalisador com menor concentração de ouro (PtReAu001) foi o mais ativo, com 76% de conversão,

enquanto aquele com quantidade intermediária (PtReAu01) mostrou valores de conversão próximos aos do catalisador de platina e rênio (PtRe).

Tabela 4.13 Valores de conversão de n-heptano (X) e queda na conversão ao longo da reação (ΔX), obtidos na reação de reforma de n-heptano sobre os catalisadores baseados em platina-rênio e platina-rênio-ouro, suportados em alumina.

Amostra	Tempo (min)	X (%)	ΔX (%)
PtRe	5	65	64
	240	22	
PtReAu001	5	76	60
	240	30	
PtReAu01	5	69	65
	240	24	
PtReAu03	5	49	55
	240	22	

A Figura 4.19 mostra a seletividade, em função do tempo, a i-C₇ (iso-heptano), produto de isomerização, sobre os catalisadores obtidos na reforma do n-heptano. Nota-se que a adição de rênio, ao catalisador de platina, conduziu a uma diminuição na seletividade a iso-heptano. Não foram observadas mudanças significativas nas curvas quando o teor de ouro foi variado nas amostras bimetálicas. Em todos os casos, houve um pequeno aumento na seletividade a iso-heptano durante a reação, ao contrário do que se observou em relação à seletividade a iso-heptano.

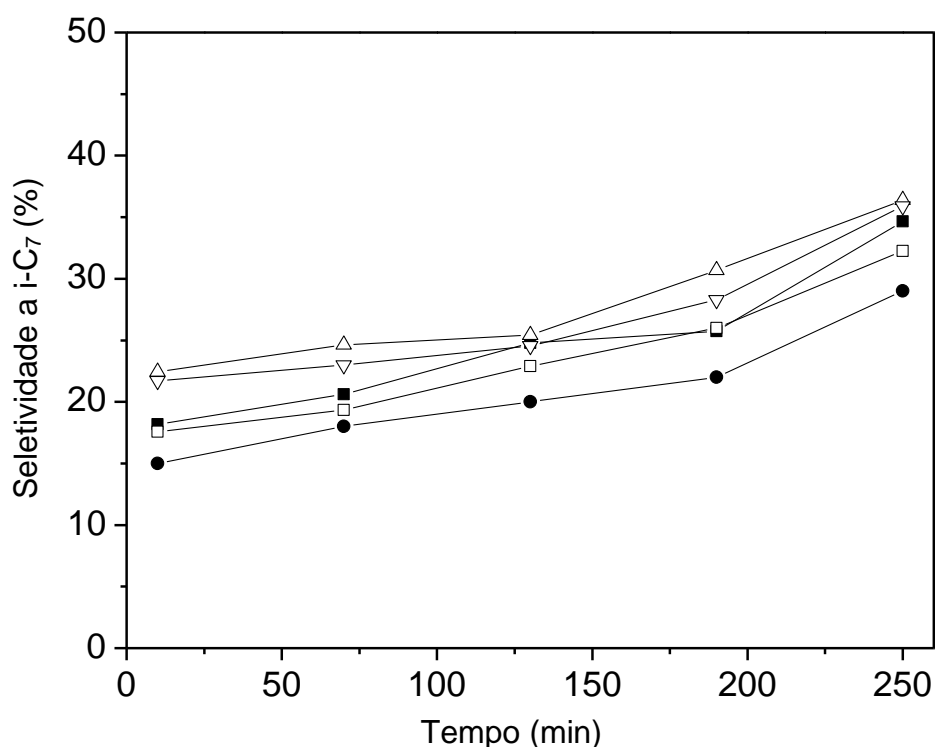


Figura 4.19 Seletividade a $i\text{-C}_7$ em função do tempo na reforma do n -heptano do catalisador monometálico de platina Amostra Pt (■), do catalisador bimetálico de platina e rênio Amostra PtRe (●), e do catalisadores bimetálicos contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro Amostras PtAu001 (□), PtAu01 (△) e PtAu03 (▽) respectivamente.

A Figura 4.20 mostra a seletividade a $i\text{-C}_7$ (iso-heptano), em função do tempo, na reforma do n -heptano sobre os catalisadores bimetálicos de platina e rênio e catalisadores trimetálicos. Nota-se que a adição de 0,3% de ouro, ao sistema bimetálico de platina e rênio (Amostra PtReAu03), conduziu à obtenção de um catalisador mais seletivo a iso-heptano. Estes resultados estão em concordância com aqueles obtidos por isomerização de n -pentano, em que essa amostra mostrou a mais alta atividade e seletividade, comparada às demais trimetálicas. Por outro lado, não se observou uma relação direta entre a

seletividade e o teor de ouro no sistema trimetálico, sendo que a Amostra PtReAu01 foi a que apresentou a mais baixa seletividade a iso-heptano.

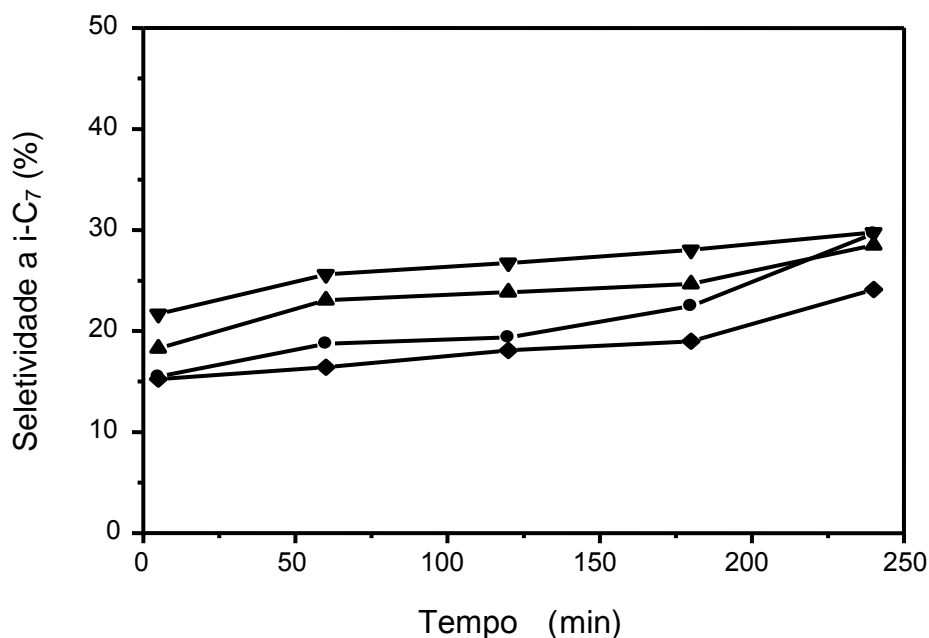


Figura 4.20 Seletividade a i-C₇ (iso-heptano), em função do tempo, na reforma do n-heptano sobre o catalisador bimetálico de platina e rênio, Amostra PtRe (●), e catalisadores trimetálicos de platina, rênio e ouro, contendo 0,01%, 0,1% e 0,3% de ouro, Amostras PtReAu001 (▲), PtReAu01 (◆) e PtReAu03 (▼), respectivamente.

A Figura 4.21 mostra a variação da seletividade a tolueno (produto de desidrociclicização), em função do tempo, sobre o catalisador monometálico de platina e bimetálico de platina e rênio, na reforma do n-heptano. Nota-se que a adição de rênio, ao catalisador de platina, conduziu a uma diminuição na seletividade a tolueno. Essa tendência foi observada também quando houve a adição de ouro ao catalisador monometálico de platina. É conhecido (MAZZIERI e colaboradores (2005) que sólidos que apresentam elevada acidez são seletivos a compostos aromáticos. A mais alta seletividade a compostos

aromáticos observada para a Amostra Pt pode estar relacionada à mais alta concentração de sítios ácidos de acidez moderada apresentada por essa amostra, em relação às bimetálicas de platina e ouro, como visto por TPD de piridina.

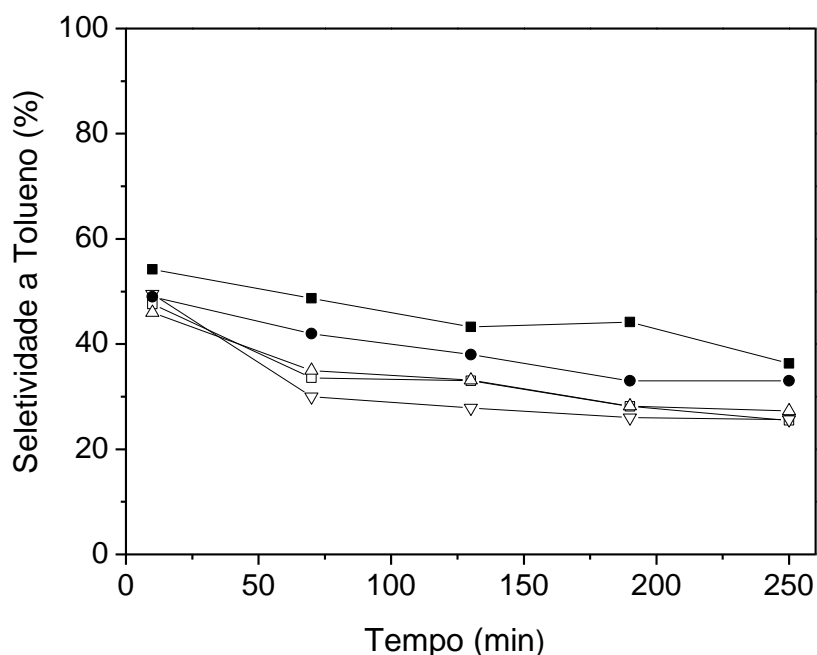


Figura 4.21 Seletividade a tolueno em função do tempo na reforma do n-heptano do catalisador monometálico de platina Amostra Pt (■), do catalisador bimetálico de platina e rênio Amostra PtRe (●), e dos catalisadores bimetálicos contendo 0,01%; 0,1% e 0,3% de ouro Amostras PtAu001 (□), PtAu01 (△) e PtAu03 (▽) respectivamente.

Não foram observadas mudanças significativas nas curvas quando o teor de ouro foi variado nas amostras bimetálicas. Em todos os casos, houve uma diminuição na seletividade a tolueno durante a reação, ao contrário do que se observou em relação à seletividade a iso-heptano.

A variação da seletividade a tolueno, em função do tempo, na reforma do n-heptano sobre os catalisadores bimetálicos de platina e rênio e dos catalisadores trimetálicos é mostrada na Figura 4.22. Nota-se que a adição de 0,3% de ouro (Amostra PtReAu03), conduz ao aumento da seletividade à tolueno, quando comparado com o catalisador de platina e rênio (Amostra PtRe). Por outro lado, as amostras com teores mais baixos de ouro são menos seletivas a tolueno que a Amostra PtRe. Esses dados estão em conformidade com os resultados obtidos por TPD de piridina (Tabela 4.7), que mostram que a quantidade total de sítios ácidos é maior na Amostra PtReAu03, que inclusive apresenta sítios ácidos fortes, não detectados nas demais.

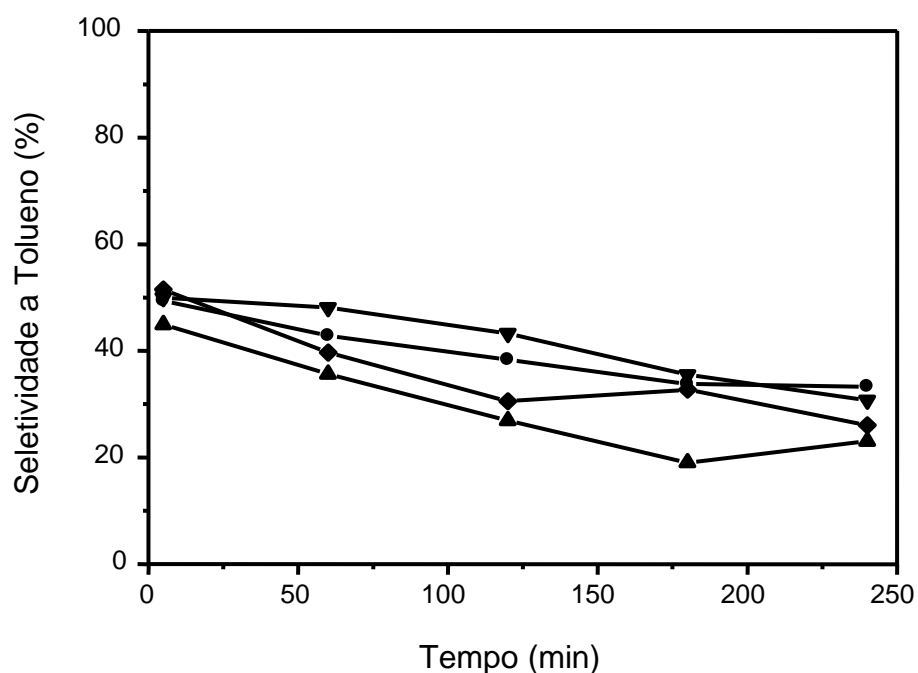


Figura 4.22 Seletividade a tolueno, em função do tempo, na reforma do n-heptano sobre o catalisador bimetálico de platina e rênio, Amostra PtRe (●), e catalisadores trimetálicos de platina, rênio e ouro, contendo 0,01%, 0,1% e 0,3% de ouro, Amostras PtReAu001 (▲), PtReAu01 (◆) e PtReAu03 (▼), respectivamente.

As Figuras 4.23 e 4.24 mostram as seletividades a C_1 (metano), em função do tempo, na reforma do n-heptano com os catalisadores monometálico de platina e bimetálicos. Nota-se que a adição de rênio aumentou a capacidade de hidrogenólise da platina. No entanto, a adição de ouro promoveu uma diminuição da seletividade a C_1 . Isto pode ser atribuído a um efeito diluente do ouro sobre as partículas de platina, diminuindo o tamanho dos agrupamentos de átomos que são centros ativos para a hidrogenólise. Esta tendência também foi observada com os catalisadores trimetálicos, como mostra a Figura 4.25. Esse efeito aumentou com a concentração de ouro, nos sistemas bimetálicos.

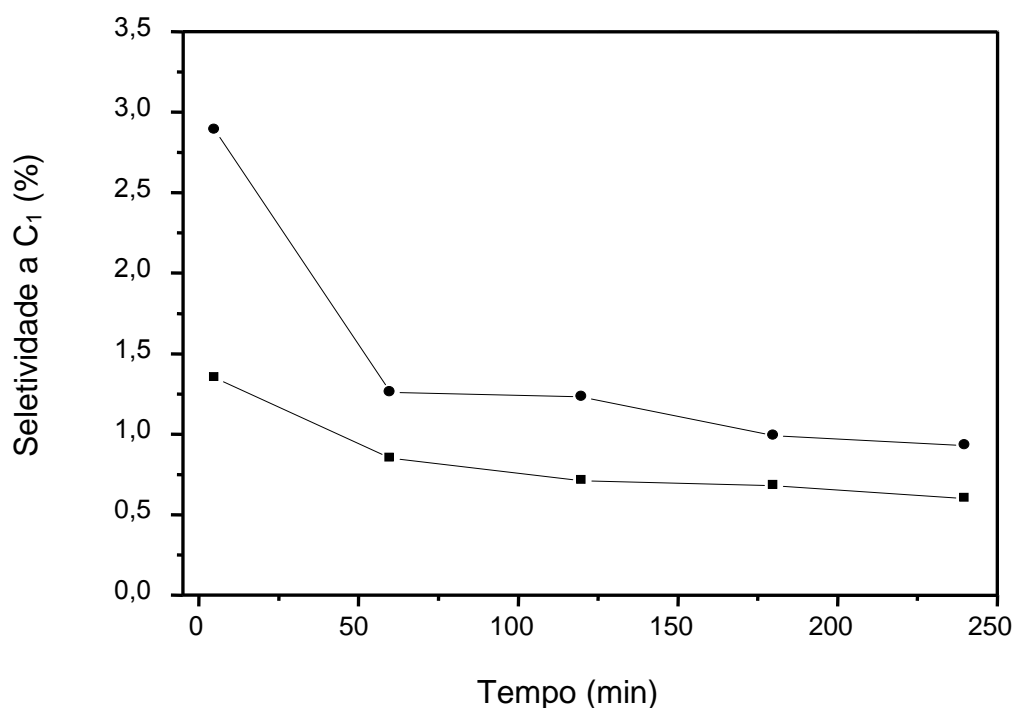


Figura 4.23 Seletividade a C_1 , e função do tempo, do catalisador monometálico de platina Amostra Pt (■) e do catalisador bimetálico de platina e rênio Amostra PtRe (●), na reforma do n-heptano.

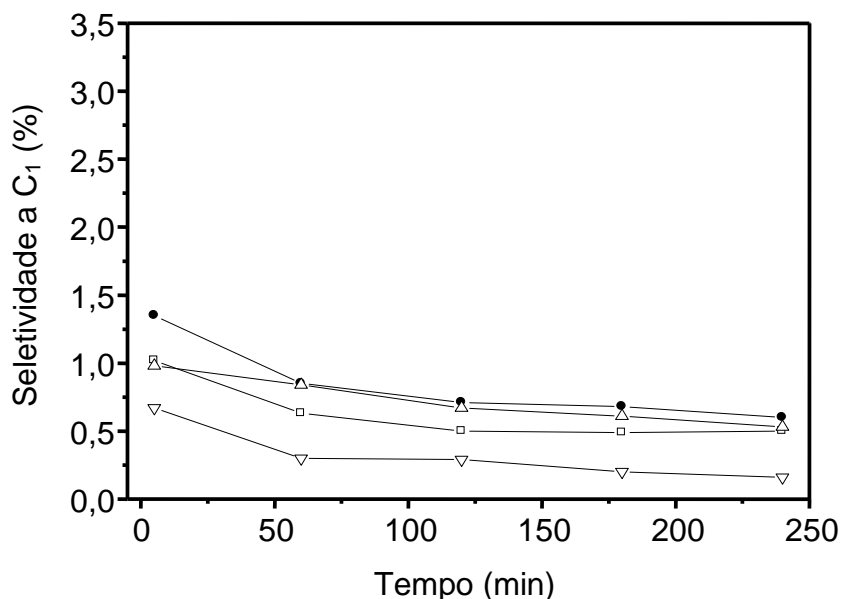


Figura 4.24 Seletividade a C₁, em função do tempo, do catalisador monometálico de platina Amostra Pt (●) e dos catalisadores bimetálicos contendo 0,01%, 0,1% e 0,3% de ouro Amostras PtAu001 (□), PtAu01 (△) e PtAu03 (▽) respectivamente.

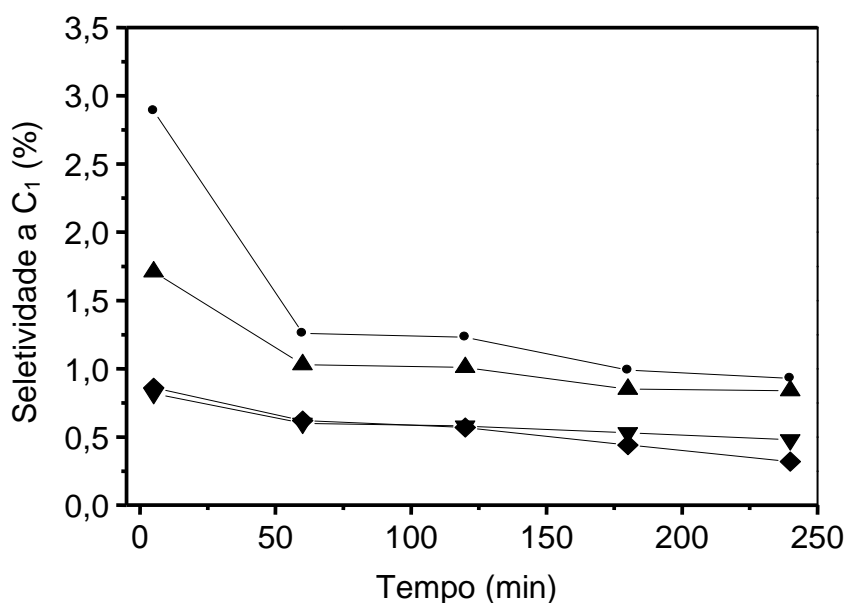


Figura 4.25 Seletividade a C₁, em função do tempo, do catalisador bimetálico de platina e rênio, Amostra PtRe (●), e dos catalisadores trimetálicos de platina, rênio e ouro, contendo 0,01%, 0,1% e 0,3% de ouro, Amostras PtReAu001 (▲), PtReAu01 (◆) e PtReAu03 (▼), respectivamente, na reforma do n-heptano.

A adição de ouro, em diferentes concentrações, ao sistema monometálico de platina e bimetálico de platina e rênio, conduz a diferentes mudanças na seletividade dos catalisadores, como pode ser observado a partir dos dados da Tabela 4.12. Nesta tabela encontram-se os valores de seletividade a iso-heptano (S_{i-C7}), a tolueno (S_{tolueno}) e a hidrocarbonetos gasosos, de C_1 a C_4 ($S_{C1+C2+C3+C4}$), obtidos na reação de reforma de n-heptano sobre todos os catalisadores estudados.

Tabela 4.14 Valores de seletividade a iso-heptano (S_{i-C7}), a tolueno (S_{tolueno}) e a produtos de hidrogenólise e hidrocraqueamento ($S_{C1+C2+C3+C4}$), obtidos na reação de reforma de n-heptano sobre os catalisadores baseados em platina, rênio ou ouro, suportados em alumina.

Amostra	Tempo (min)	S_{i-C7} (%)	S_{tolueno} (%)	$S_{C1+C2+C3+C4}$ (%)
Pt	5	19	54	10
	240	35	36	7,5
PtRe	5	15	49	16
	240	30	33	9,3
PtAu001	5	18	48	8,1
	240	32	25	5,1
PtAu01	5	23	46	9,0
	240	37	27	6,6
PtAu03	5	22	49	9,4
	240	36	26	3,8
PtReAu001	5	18	45	13
	240	28	23	8,8
PtReAu01	5	15	51	10
	240	24	26	5,7
PtReAu03	5	22	50	8,9
	240	30	31	6,0

Foi observado que os catalisadores mais seletivos a iso-heptano foram as Amostras PtAu01 e PtAu03, que apresentaram valores de seletividade final de 36%. Por outro lado, a Amostra PtAu001 apresentou valores de seletividade a iso-heptano próximos aos da Amostra Pt. Pode-se observar também que, de forma geral, a seletividade a iso-heptano aumentou no decorrer da reação, e foi mais alta quanto maior a concentração de ouro no sólido.

Notou-se que a adição de ouro diminuiu a seletividade a tolueno, em relação à amostra bimetálica PtRe. Entretanto, com o aumento da concentração de ouro, nas amostras trimetálicas, houve um aumento na seletividade a tolueno, sendo que a Amostra PtReAu03 foi o catalisador mais seletivo a tolueno. Observou-se, também, que todas as amostras apresentaram uma tendência de diminuição da seletividade a tolueno no decorrer da reação.

Como comentado anteriormente, a partir da Figura 4.25, a Amostra PtRe apresentou a mais alta seletividade a produtos de hidrocraqueamento e hidrogenólise, em detrimento da seletividade a compostos aromáticos e iso-heptano, conforme mostram os dados da Tabela 4.14. Esses resultados estão em concordância com os estudos feitos por MAZZIERI e colaboradores (2005), que verificaram que a adição de 0,3% de rênio, ao catalisador de platina em alumina, conduziu à seletividade a gases produtos de hidrocraqueamento inicial de 11%, comparada a 6% de seletividade com a amostra de platina. Por outro lado, a seletividade aos produtos de hidrogenólise e hidrocraqueamento diminuiu com a adição de 0,3% de ouro ao sistema de platina e rênio. Como a hidrogenólise é uma reação sensível à estrutura, que necessita de um arranjo específico de átomos de platina, a adição de um segundo ou terceiro metal pode ocasionar a destruição da configuração geométrica contígua da platina

inibindo, dessa forma, a reação (BOUDART e colaboradores, 1966). Assim, através do efeito geométrico, as espécies de ouro podem diluir a superfície da platina, de modo que a atividade na reação de hidrogenólise seja diminuída. Em muitos trabalhos (DAUTZEMBERG e colaboradores, 1980; CARTRIGHT e colaboradores, 1994) foi observado que cristais metálicos muito dispersos apresentam pouca atividade de hidrogenólise.

De modo geral, foi observado que, dentre os catalisadores baseados em ouro, aqueles contendo a maior concentração de ouro apresentaram o melhor desempenho em reforma de n-heptano, com mais alta produção de compostos isômeros e aromáticos, e menor seletividade a compostos gasosos.

4.3 Oxidação à Temperatura Programada dos Catalisadores Usados na Isomerização de n-Pentano e na Reforma do n-Heptano

A principal causa de desativação dos catalisadores de reforma é a formação de coque sobre os sítios ativos do catalisador (GATES e colaboradores, 1979). O coque se deposita simultaneamente sobre a função metálica e sobre a função ácida (BARBIER e colaboradores, 1980; PARERA e colaboradores, 1983) e sua quantidade e natureza dependem das características do catalisador (BELTRAMINI e colaboradores, 1985), da composição da alimentação (BARBIER e colaboradores, 1987) e das condições de operação (FÍGOLI e colaboradores, 1983).

A técnica de oxidação à temperatura programada (TPO) permite realizar uma análise quantitativa e qualitativa do coque formado sobre os catalisadores. No caso dos catalisadores de reforma de nafta, é possível diferenciar o coque

formado sobre os sítios metálicos daqueles formados sobre os sítios ácidos (CARUSSO e colaboradores, 1989; PIECK e colaboradores, 1991). Em uma curva de TPO típica dos catalisadores de reforma, são observados dois picos: o primeiro, em baixas temperaturas, está relacionado à queima do coque formado sobre a função metálica, enquanto o segundo pico, em temperaturas mais altas, pode ser atribuído à formação de coque nos sítios ácidos (CARUSSO e colaboradores, 1989; PIECK e colaboradores, 1991).

A Figura 4.26 mostra os perfis de oxidação do catalisador monometálico de platina e dos catalisadores bimetálicos de platina e rênio ou ouro, usados na reação de n-pentano. Verificou-se que todas as curvas apresentaram duas zonas de queima. A primeira corresponde à oxidação do coque formado sobre a função metálica, que queima em temperaturas em torno de 250 a 300°C (PARERA e colaboradores, 1983). A segunda queima ocorre numa faixa de temperatura de 300 a 400 °C e é atribuída à oxidação do coque formado sobre o suporte (CARVALHO e colaboradores, 2004b).

No perfil de oxidação obtido com a Amostra PtRe, observa-se que a maior parte do coque queimou em torno de 350°C, estando localizado principalmente sobre a função ácida do catalisador. O mesmo ocorreu com os demais catalisadores, que apresentam picos com máximo em temperaturas acima de 350°C. Comparando-se o perfil do catalisador monometálico com aqueles dos catalisadores bimetálicos de platina e ouro, foram verificados eventos também referentes à queima de coque em baixa temperatura, aproximadamente a 250°C, relacionado ao coque depositado sobre a função metálica.

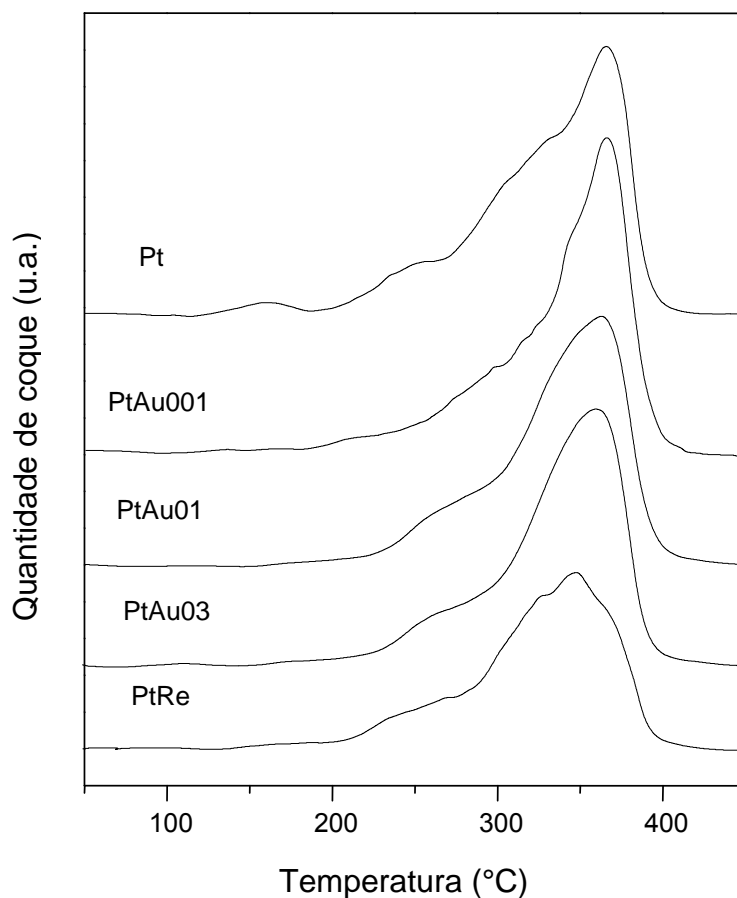


Figura 4.26 Perfis de oxidação à temperatura programada do catalisador monometálico de platina (Pt) e dos catalisadores bimetálicos de platina e rênio (PtRe) ou ouro (PtAu001, PtAu01 e PtAu03), usados na reação de n-pentano. Os números indicam os teores de ouro nos sólidos.

A Figura 4.27 mostra os perfis de oxidação à temperatura programada do catalisador monometálico de platina, do catalisador bimetálico de platina e rênio e dos catalisadores trimetálicos. Verifica-se que a adição de diferentes teores de ouro, ao catalisador de platina e rênio, não alterou de maneira significativa o perfil de oxidação, os eventos ocorreram em temperaturas distintas. Na amostra contendo o mais alto teor de ouro (Amostra PtReAu03) houve o deslocamento dos picos para temperaturas mais elevadas, indicando

que a queima de coque, localizado, principalmente sobre os suporte do catalisador, foi mais difícil. Entretanto, a área sob o perfil de oxidação dessa amostra foi menor que aquela sob as curvas das demais trimetálicas, indicando que menos coque foi depositado nesse caso, como pode ser confirmado através dos dados da Tabela 4.15. Estas observações estão de acordo com as informações apresentadas na Tabela 4.7, em que foi observado um menor grau de desativação da Amostra PtReAu03, quando comparada com as demais amostras trimetálicas.

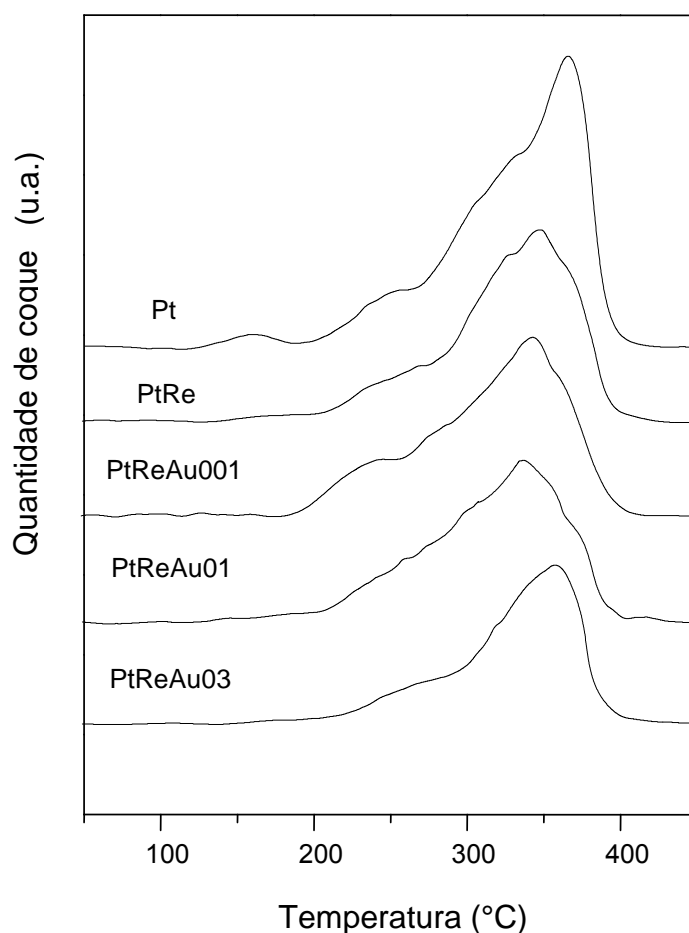


Figura 4.27 Perfis de oxidação à temperatura programada do catalisador monometálico de platina (Pt), do catalisador bimetálico de platina e rênio (PtRe) e dos catalisadores trimetálicos (PtReAu), usados na reação de n-pentano. Os números representam os teores de ouro nos sólidos.

Na Tabela 4.15 são mostrados os dados referentes à quantidade total de coque depositado nos catalisadores avaliados na reação de isomerização do n-pentano. Foi observado que a adição de rênio ao catalisador monometálico de platina ocasionou uma diminuição na quantidade total de coque formado. A adição de pequenas quantidades de ouro ao sistema monometálico de platina praticamente não alterou a quantidade de coque depositada no catalisador. O efeito do ouro no decréscimo da formação de coque só foi significativo com a amostra contendo 0,3% de ouro (PtAu03), que apresentou 0,76% de coque. Este comportamento também foi notado com os sistemas trimetálicos, quando comparados à Amostra PtRe. Foi observado que a adição de ouro em teores mais elevados inibe a formação de coque, sendo o valor mais baixo apresentado pela Amostra PtReAu03, que foi de 0,46% de coque.

Tabela 4.15 Quantidade total de coque (%C) depositada no catalisador monometálico de platina (Pt), no catalisador bimetalico de platina e rênio (PtRe) e nos catalisadores trimetálicos (PtReAu), durante a reação de n-pentano. Os números representam os teores de ouro nos sólidos;

Amostra	(%) C
Pt	0,86
PtRe	0,62
PtAu001	0,83
PtAu01	0,81
PtAu03	0,76
PtReAu001	0,62
PtReAu01	0,58
PtReAu03	0,46

A Figura 4.28 mostra os perfis de oxidação do catalisador monometálico de platina e dos catalisadores bimetálicos de platina e rênio ou ouro, usados na reação de reforma de n-heptano. Assim como no caso dos catalisadores usados na isomerização de n-pentano, foram observadas duas zonas de queima. Entretanto, notou-se que houve um deslocamento dos perfis a temperaturas mais altas, quando comparados àqueles apresentados nas Figuras 4.27 e 4.28. Através da Figura 4.28 foi observado que a adição de rênio ao sistema monometálico de platina promoveu a queima da grande parte do coque em torno de 400°C, estando localizado principalmente sobre a função ácida do catalisador. Como o n-pentano possui uma menor quantidade de átomos de carbono por molécula, quando comparado ao n-heptano, a quantidade de coque depositado no catalisador, quando se utiliza este último, é maior. Além disso, quando se utiliza o n-heptano os depósitos de coque são mais condensados e, por esse motivo, queimam em temperaturas mais altas (PARERA, 1991).

Comparando-se o perfil do catalisador monometálico com aqueles dos catalisadores bimetálicos de platina e ouro foram identificados eventos referentes à queima de coque em baixa temperatura, na faixa de 250-350°C, relacionados ao coque depositado sobre a função metálica. Os perfis da Figura 4.28 mostram que, aparentemente, a mesma quantidade de coque foi depositada nos bimetálicos PtAu, independente do teor de ouro no catalisador. Entretanto, os valores de queda de conversão dos catalisadores empregados na reação de reforma de n-heptano, mostrados na Tabela 4.9, indicam que a amostra bimetálica com maior teor de ouro (Amostra PtAu03) apresentou o

maior grau de desativação, em torno de 35%. Este fato pode ser explicado com base nos perfis de oxidação, em que se nota que a quantidade de coque depositada sobre a função metálica foi maior na amostra contendo mais ouro. Este tipo de coque é mais fácil de ser gaseificado, por ação catalítica da platina (PARERA, 1991) e, como consequência, menos coque é depositado e a atividade do catalisador é restabelecida mais rapidamente durante o processo.

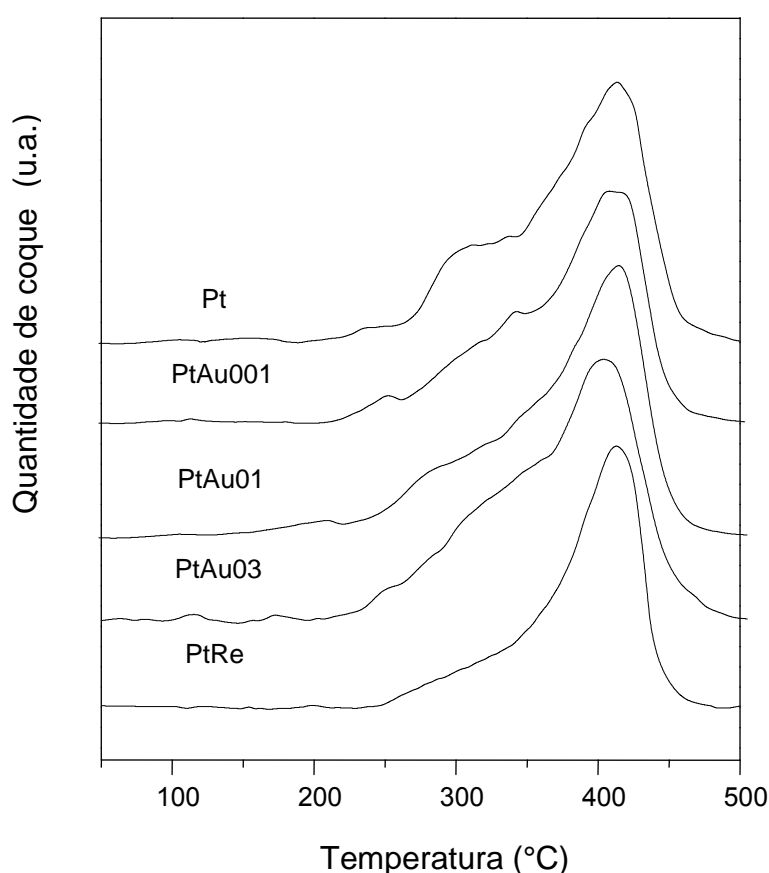


Figura 4.28 Perfis de oxidação à temperatura programada do catalisador monometálico de platina e dos catalisadores bimetálicos de platina e rênio ou ouro, empregados na reação de reforma de n-heptano. Os números representam os teores de ouro nos sólidos.

A Figura 4.29 mostra os perfis de oxidação do catalisador bimetálico de platina e rênio e dos catalisadores trimetálicos de platina, rênio e ouro, usados

na reforma de n-heptano. Em todos os casos, mais coque foi depositado sobre o suporte, queimando a temperaturas mais altas. Comparando-se os perfis de oxidação, nota-se que a adição de diferentes teores de ouro, ao catalisador de platina e rênio, não alterou de maneira significativa o perfil de oxidação, no caso das amostras com 0,01 e 0,3% de ouro. Entretanto, a amostra contendo teor intermediário de ouro, apresentou um perfil de oxidação distinto das demais. A área sob a curva, correspondente à queima de coque sobre a função metálica (entre 250 e 370°C), foi maior para a Amostra PtReAu01 do que para as outras trimetálicas.

Na Tabela 4.16 são mostrados os dados referentes à quantidade total de coque depositado nos catalisadores durante a reação de reforma do n-heptano. Foi observado que a adição do segundo metal ao catalisador monometálico de platina conduziu à diminuição na quantidade total de coque depositado formado. Esse efeito foi mais pronunciado no catalisador de platina e rênio (Amostra PtRe), devido à capacidade do rênio metálico e de ligas platina-rênio em promover a hidrogenólise dos precursores de coque (LAIYUAN e colaboradores, 1993). O mesmo comportamento foi observado em relação ao coque produzido na reação de isomerização de n-pentano.

A adição de ouro ao sistema monometálico de platina conduziu a um decréscimo do teor de coque, de modo que as amostras apresentaram valores próximos desse parâmetro, independente da concentração do metal. Por outro lado, no caso dos sistemas trimetálicos, a presença de rênio contribuiu para a redução da quantidade de coque depositada, Essa tendência é mais pronunciada nos sistemas trimetálicos do que na Amostra PtRe. Foi observado

que a adição de ouro em teores mais elevados, nos catalisadores trimetálicos, inibiu a formação de coque. O catalisador PtReAu03 foi o que apresentou a menor quantidade de coque, em torno de 1,09%. Estas observações estão de acordo com os dados apresentados na Tabela 4.10, em que foi observado que o grau de desativação da Amostra PtReAu03 foi o mais baixo. O mesmo comportamento foi detectado na reação de isomerização de n-pentano.

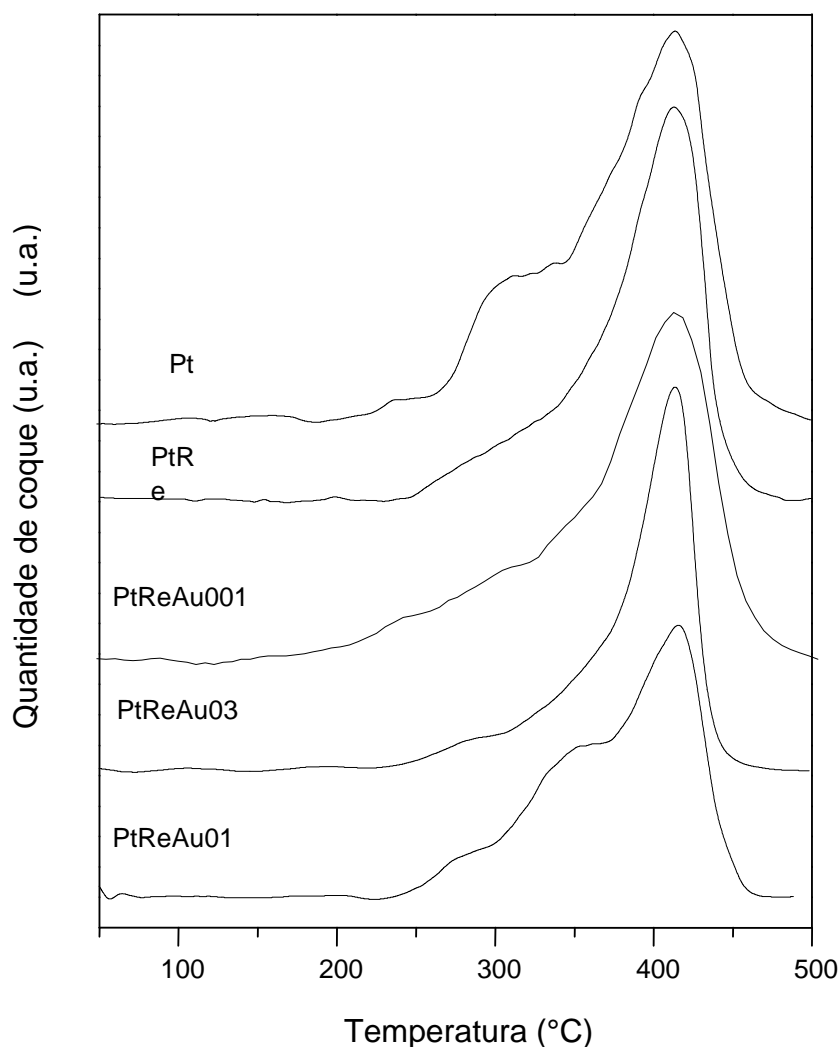


Figura 4.29 Perfis de oxidação à temperatura programada do catalisador bimetálico de platina e rênio e dos catalisadores trimetálicos de platina, rênio e ouro, usados na reação de reforma de n-heptano.

Tabela 4.16 Quantidade total de coque (C) depositada nos catalisadores empregados na reação de reforma de n-heptano. Os números representam os teores de ouro nos sólidos.

Amostra	C (%)
Pt	1,83
PtRe	1,38
PtAu001	1,59
PtAu01	1,55
PtAu03	1,54
PtReAu001	1,26
PtReAu01	1,17
PtReAu03	1,09

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que:

5.1 O emprego do método de co-impregnação é adequado para a preparação de catalisadores baseados em platina, rênio e ouro, suportados em alumina clorada, ativos, seletivos e mais estáveis na reforma de n-heptano que o monometálico de platina. O desempenho e as propriedades dos sólidos obtidos mostraram-se dependentes da concentração de ouro no catalisador.

5.2 A estrutura e a estabilidade da gama alumina não foram modificadas com a adição dos metais, o que foi atribuído aos baixos teores utilizados nas preparações.

5.3 A presença do ouro ocasionou mudanças na interação dos óxidos de platina e rênio entre si e destes com o suporte. A redução da platina foi facilitada, nos sistemas bimetálicos de platina e ouro, e este efeito foi maior quanto mais baixa a concentração de ouro. Por outro lado, o comportamento foi inverso com os sistemas baseados em rênio e ouro, em que a redução do rênio tornou-se mais difícil com a diminuição do teor de ouro no catalisador. Com os catalisadores trimetálicos, a interação dos metais entre si e com o suporte foi mais forte no sólido contendo mais alto teor de ouro, de modo que a redução dos metais ocorreu em temperaturas mais elevadas.

5.4 A adição de rênio ou ouro, ao catalisador monometálico de platina, conduziu ao decréscimo da atividade catalítica dos sítios metálicos, na reação de desidrogenação do cicloexano. Na amostra baseadas em ouro, este efeito aumentou com o teor de ouro no catalisador. Este comportamento é devido à provável formação de ligas com a platina ou pelo efeito de cobertura dos sítios ativos pelo ouro.

5.5 A natureza e a quantidade de sítios ácidos são alteradas com a incorporação de ouro aos catalisadores de platina e platina e rênio. A adição de diferentes teores de ouro conduz à formação de sólidos com diferentes propriedades ácidas, mas não há uma relação simples entre o teor de ouro, a quantidade e a distribuição dos sítios ácidos formados. Nos sistemas bimetalicos de platina e ouro, a adição de 0,01% ou 0,3% de ouro conduziu à formação de apenas sítios ácidos fracos, enquanto a adição de 0,3% de ouro levou ao aumento na quantidade total de sítios ácidos e à produção de sítios de acidez moderada e forte. Nos sistemas baseados em rênio e ouro, a quantidade e a força dos sítios ácidos aumentou com o teor de ouro no sólido, e o mesmo ocorreu com os catalisadores trimetalicos.

5.6 O desempenho da função ácida, avaliado na reação de isomerização de n-pentano, também foi afetado pela presença e concentração de ouro nos catalisadores de platina e de platina e rênio. A atividade do catalisador de platina, dada pela conversão de n-pentano, foi diminuída com a adição de ouro,

e este efeito aumentou com a redução do teor de ouro no catalisador. Por outro lado, a seletividade a isopentano foi, em geral, pouco modificada com a adição de ouro, ao catalisador monometálico de platina e bimetálicos de platina e rênio. A estabilidade dos catalisadores, avaliada pela queda na conversão, diminuiu com o aumento do teor de ouro nos sistemas bimetálicos de platina e ouro; o inverso foi observado com os sistemas trimetálicos.

5.7 A conversão de n-heptano diminuiu com a adição de ouro ao sistema de platina suportada em alumina, sendo que esse efeito aumentou com a concentração de ouro no catalisador. Este fato foi atribuído à cobertura dos sítios ativos de platina por espécies de ouro. Por outro lado, os sólidos contendo mais ouro apresentaram menor grau de desativação ao longo da reação. Quanto aos valores de seletividade a compostos isômeros e aromáticos, estes foram pouco influenciados pela presença de ouro, quando se compara os sistemas bimetálicos e trimetálicos. Mas, com a presença de ouro no catalisador de platina e no bimetálico de platina e rênio, houve diminuição da atividade de hidrogenólise e hidrocraqueamento, que levam à formação de gases.

5.8 A resistência ao coqueamento do catalisador monometálico de platina foi, em geral, melhorada com a adição de ouro. Nos sistemas trimetálicos esse efeito foi ainda maior, devido às ações conjuntas do rênio e do ouro, em promover a hidrogenólise dos precursores de coque. De forma geral, os

catalisadores contendo o mais alto teor de ouro apresentaram os mais baixos teores de coque.

5.9 De modo geral, dentre os catalisadores baseados em ouro aqueles contendo a maior concentração de ouro apresentaram o melhor desempenho em reforma de n-heptano, com mais alta seletividade a compostos isômeros e aromáticos, e menor produção de compostos gasosos. Tais sistemas são, portanto, promissores para a produção de gasolina, com elevado índice de octanas, e de compostos aromáticos, a partir da reforma de nafta.

6. Sugestões para trabalhos futuros

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se propor as seguintes ações futuras.

1. Realizar uma investigação mais detalhada com objetivo de esclarecer as possíveis interações que ocorrem entre os diferentes metais e o suporte.
2. Elucidar os possíveis estados de oxidação dos metais e como isso afeta a atividade, a seletividade e a estabilidade dos catalisadores estudados.
3. Realizar novas formulações a partir de diferentes métodos de síntese com a amostra mais promissora. Com por exemplo, a influência da ordem de adição dos precursores dos metais e como isso afeta as propriedades desse sistema.
4. Estudos de desativação por coque e por enxofre nas amostras trimetálicas.
5. Estudos de regeneração dos catalisadores desativados por formação de coque, enxofre ou sinterização.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUL-GHEIT A. K., AWADALLAH A. E., N. ABOUL-GHEIT A.K., SOLYMAN EL-S. A., ABDEL-AATY M. A., Effect of hydrochlorination and hydrofluorination of Pt/H-ZSM-5 and Pt-Ir/H-ZSM-5 catalysts for n-hexane hydroconversion, **Applied Catalysis A: General** 334 (2008) 304–310.

ANABTAWI, J.A.; REDWAN, D.S.; AL-JARALLAH, A.M.; AITANI, A.M., Advances in the Chemistry of Catalytic Reforming of naphtha. **Fuel Science and Technology International** 9 (1), (1991) 1-23.

ARAUJO S., ANDRADE, C. C., LIMA W. S. GRAU, J. M. RODRIGUES, M.G. F. Desempenho de catalisadores Pt/USY na reforma de n-octano, **17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, (2006), Foz do Iguaçu, PR, Brasil 5461-5470.

AUGUSTINE S.M., G.A. ALAMEDDIN AND W.M.H. SACHTLER, The effect of Re, S, and Cl on the deactivation of Pt- γ -Al₂O₃ reforming catalysts **Journal of Catalysis**, 115, 1, (1989), 217-232.

BAGHALHA M., MOHAMMADI M., GHORBANPOUR A., Coke deposition mechanism on the pores of a commercial Pt-Re/ γ -Al₂O₃ naphtha reforming catalyst, **Fuel Processing Technology** 91 (2010) 714–722.

BARBIER J., MARECOT P., PIECK C.L., Effects of the Metal-Metal Interactions on the Stability of Pt-Re/Al₂O₃-Cl Reforming Catalysts, **Catalyst Deactivation**, (1997) 327-335.

BARTHOLOMEW C. H., Mechanisms of catalyst deactivation, **Applied Catalysis A: General** 212 (2001) 17–60.

BELTRAMINI J.N., CABROL R.A., CHURIN E.J, FIGOLI N.S., MARTINELLI E.E., PARERA J.M. Catalyst deactivation by naphthas doped with hydrocarbons, **Applied Catalysis**, 17, 1, 15 (1985), 65-74.

BELTRAMINI J.N., WESSEL T. J., DATTA R., Deactivation of the metal and acid functions of Pt/Al₂O₃ reforming catalyst by coke formation, **Catalyst Deactivation**, (1991), 119-127.

BENITEZ V., BOUTZELOIT M., MAZZIERI V. A., ESPECEL C., EPRON F., VERA C. R., MARÉCOT P., PIECK C. L., Preparation of trimetallic Pt-Re-Ge/Al₂O₃ and Pt-Ir-Ge/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts by surface redox reaction, **Applied Catalysis A**, 319. (2007), 210-217.

BETIZEAU C., LECLERCQ G., MAUREL R., BOLIVAR C., CHARCOSSET H., FRETY R., TOURNAYAN L., Platinum-rhenium-alumina catalysts: III. Catalytic properties **Journal of Catalysis**, 45, 2, (1976), 179-188.

BILOEN P., DUATZENBERG F.M., SACHTLER W.M.H., **Catalytic dehydrogenation of propane to propene over platinum and platinum-gold alloys**, *Journal of Catalysis*, 50, 11, 1977, 77-86.

BISHARA, K.M. MURAD, A. STANISLAUS, M. ISMIAL, S.S. HUSSIAN "Factors controlling the sintering of an industrial bimetallic reforming catalyst during regeneration". **Applied Catalysis**, 7. (1983), 351-359.

BISWAS J., BICKLE GM., GRAY P.G., DO D.D., BARBIER J., The Role of Crystallite Structure on Mechanisms of Coke and Sulphur Poisoning in Catalytic Reforming **Studies in Surface Science and Catalysis**, 34, (1987), 553-565.

BORGNA , A., GARETTO, T.F., APESTEGUIA, C.R., Simultaneous deactivation by coke and sulfur of bimetallic Pt–Re(Ge, Sn)/Al₂O₃ catalysts for *n*-hexane reforming **Applied Catalysis A: General** 197 (2000) 11–21.

BOUDART M., A. ALDAG, J.E. BENSON, V.A. DOUGHARTY, C.G.HARKINGS, **On the specific activity of platinum catalysts** *Journal of Catalysis*, 6, 1, (1966), 92-99.

BOUDART M., in: Proceedings of the 6th International Congress of Catalysis, The Chemical Society, London, (1976), p. 1. 92.

BOUDART, M., Heterogeneous catalysis by metals **Journal of Molecular Catalysis**, 30, (1985), 27-38.

BOUTZELOIT, M. BENITEZ, V. M. MAZZIERI, V. A. ESPECEL, C. EPRON, F. VERA, C. R. PIECK, C. L MARÉCOT, P., Effect of the method of addition of Ge on the catalytic properties of Pt–Re/Al₂O₃ and Pt–Ir/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts **Catalysis Communications** 7 (2006) 627–632.

BURCH R., GARLA L.C., Platinum-tin reforming catalysts: II. Activity and selectivity in hydrocarbon reactions **Journal of Catalysis**, 71, 2, (1981a), 360-372.

BURCH R., MITCHELL A. J., The role of tin and rhenium in bimetallic reforming catalysis, *Applied Catalysis*, 45, 2, (1976), 179-188.

BURCH R.J., Platinum-tin reforming catalysts: I. The oxidation state of tin and the interaction between platinum and tin, **Journal of Catalysis**, 71, 2, (1981b), 348-359.

CÁRDENAS-LIZANA, F., GÓMEZ-QUERO, S., KEANE, M. A., "Ultra-selective gas phase catalytic hydrogenation of aromatic nitro compounds over Au/Al₂O₃" **Catalysis Communications**, 9 (2008), 475-481.

CARNEVILLIER, C., EPRON, F., MARECOT, P., Controlled preparation and characterization of plurimetallic Pt–Sn and Pt–Ir– n/Al₂O₃ reforming catalysts **Applied Catalysis A: General** 275 (2004) 25–33.

CARTER J.L., MCVINKER G.B., WEISSMAN W., KMAK M.S., SINFELT J.H. Bimetallic. catalysts; application in catalytic reforming **Applied Catalysis**, 3, 4,(1982),327-346.

CARUSSO, F.; JABLONSKI, E. C.; GRAU, J. M; PARERA, J. M. **Applied Catalysis**, 51 (1989), 185-192.

CARVALHO L. S., REYES P., PECCHI G., FIGOLI N., PIECK C. L., RANGEL M. C., Effect Of The Solvent Used During Preparation On The Properties of Pt/Al₂O₃ And Pt-Sn/Al₂O₃ Catalysts **Ind. Eng. Chem. Res.** (2001), 40, 5557-5563.

CARVALHO L.S.; PIECK C.L.; RANGEL M.C.; FÍGOLI N.S., PARERA J.M.; Sulfur Poisoning of Bi- and Trimetallic γ -Al₂O₃-Supported Pt, Re, and Sn, **Catalysts Ind. Eng. Chem. Res.**, 43, (2004c), 1222–1226.

CARVALHO L.S.; PIECK C.L.; RANGEL M.C.; FÍGOLI N.S.; GRAU J.M.; REYES, C P.; PARERA J.M. Trimetallic naphtha reforming catalysts. I. Properties of the metal function and influence of the order of addition of the metal precursors on Pt–Re–Sn/Al₂O₃–Cl, **Applied Catalysis A: General** 269 (2004a) 91–103.

CARVALHO L.S.; PIECK C.L.; RANGEL M.C.; FÍGOLI N.S.; Vera C.R, PARERA J.M.; Trimetallic naphtha reforming catalysts II. Properties of the acid function and influence of the order of addition of the metallic precursors on Pt-Re-Sn-/Al₂O₃-Cl, **Applied Catalysis A: General** 269 (2004b) 105–116.

CHANG, C-K., CHEN, Y-J, YEH, C-T, Characterizations of alumina-supported gold with temperature-programmed reduction **Applied Catalysis A: General** 174 (1998) 13-23.

CIAPETTA, F. G., WALLACE, D. N. Catalysis Naphatha Reforming, **Catalysis Reviews** 5 (1971), 67-158.

CIOLA, R. **Fundamentos de Catálise**. São Paulo: Editora da USP, 1981
COQ B., FIGUERAS F., Conversion of methylcyclopentane on platinum-tin reforming catalysts, **Journal of Catalysis**, 85, 1, 1984, 197-205.

CORTRIGHT R.D., DUMESIC J.A., Microcalorimetric, Spectroscopic, and Kinetic Studies of Silica Supported Pt and Pt/Sn Catalysts for Isobutane Dehydrogenation **Journal of Catalysis**, 148, 2, (1994) 771-778.

D'IPPOLITO S. A., VERA C. R., EPRON F., ESPECEL C., MARECOT P., PIECK C. L., Naphtha reforming Pt-Re-Ge/g-Al₂O₃ catalysts prepared by

catalytic reduction Influence of the pH of the Ge addition step, **Catalysis Today** 133–135 (2008) 13–19.

DAUTZENBERG F.M., HELLE J.N., BILOEN P., SACHTLER W.M.H., Conversion of n-hexane over monofunctional supported and unsupported PtSn catalysts, **Journal of Catalysis**, 63, 1, (1980), 119-128.

EDGAR M. D., Catalytic reforming of naphtha in petroleum refineries. In **Applied Industrial Catalysis**; Ed.; Academic Press: New York, (1983), Vol. 1, 123.

EMMETT, PAUL H. SABATIER, PAUL Catalysis then and now: A survey of the advances in catalysis. **Frankein Publishing Company; in New York, (1965), 143-153.**

Espinosa G., Del Angel, G., Barbier, J., Marecot P., Schitter I., Deactivation of Pt-Au/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Surface Redox Reaction: Effects of Sulfur and Coke Deposition, **Catalyst Deactivation**, C.H. Bartholomew and G.A. Fuentes, ed. (1997), 421-426.

FIGOLI N.S., BELTRAMINI J.N., QUERINI C.A., PARERA J.M.; **Accelerated deactivation tests in naphtha reforming**, *Applied Catalysis*, 26, (1986) 39-45.

FIGOLI, N.S., BELTRAMINI, J.N., MARINELLI, E.E, SAD, M.R., PARERA J.M., Operational conditions and coke formation on Pt-Al₂O₃ reforming catalyst **Applied Catalysis**, 5, 1, 14 (1983), 19-32.

FRAISSARD J., GERDA V., PATRYLAK K. I., VOLOSHYNA Y..G., Isomerization of hexane on PtAu nanoparticles supported on zeolites, **Catalysis Today** 122 (2007) 338–340.

FÜRCHT Á.; TUNGLER A; SZABÓ S.; SÁRKÁNY A. n-Octane reforming over modified catalysts I. The role of Sn, Te and Bi under industrial conditions **Applied Catalysis A: General** 226 (2002a) 155–161.

FÜRCHT Á.; TUNGLER A; SZABÓ S.; SCHAY Z. ;VIDL.; GRESITS I. n-Octane reforming over modified catalysts II. The role of Au, Ir and Pd, **Applied Catalysis A: General** 231 (2002b) 151–157.

GATES, B.; KATZER, J.R.: SHUIT, G. C. A. **Chemistry of Catalytic Process**. New York: Mc Graw Hill, (1979), 464.

GRAU J.M., PARERA J.M., Deactivation of Pt-Re/Al₂O₃ catalysts with different metallic charge, **Applied Catalysis**, 70, 1, (1991), 9-18.

GUISNET M., P. MAGNOUX, Organic chemistry of coke formation, **Applied Catalysis A: General** 212 (2001) 83–96.

HANSEL, V., U. S. Patent 2, 479, 109 and 2, 479, 110, (1949).

JAHEL A., AVENIER P., LACOMBE S., OLIVIER-FOURCADE J., JEAN-CLAUDE JUMAS, Effect of indium in trimetallic Pt/Al₂O₃SnIn–Cl naphtha-reforming catalysts, **Journal of Catalysis**, 272 (2010) 275–286.

KAPOOR, V.K., RAI, J.R., KUCHHAL, Y .K., AGANVAL R.K., MEHROTRA R.P, MURTHY K.R., Regeneration of Heavily Poisoned Reformer Catalyst – a Case Study **Studies in Surface Science and Catalysis**,. 88 (1994) 359-368.

KISH, S. S., RASHIDI, A., AGHABOZORG, H. R., MORADI, L., Increasing the octane number of gasoline using functionalized carbon nanotubes **Applied Surface Science** 256 (2010) 3472–3477.

KLUKSDAHL, H. E., U.S., Patent 3,415, 737, (1968).

KNOZINGER, H., Acidic and Basic Properties of aluminas in relation to their properties as catalysts and supports, **Studies in Surface Science and Catalysis**, 20 (1985), 111-125.

LAIYUAN C., YUEQIN N., JINGLING Z., LIWU L., XIHUI L., SEN C. Role of sulfur in a skewed reforming catalyst with a low platinum content and a high rhenium-to-platinum ratio, **Applied Catalysis A: General**, 97, 2, (1993), 133-143.

LE PAGE J.F., Applied heterogeneous catalysis: design, manufacture, use of solid catalysts, **Institut français du petrole publications**, 1987, Editions Technip, Paris.

LEVINBUK M., KOZYUKOV E., LEBEDEV A., KHAVKIN V., KAPUSTIN V., Perspective Catalysts For Modernizing FCC And Catalytic Reforming Processes to Improve Operation And Products Environmental Quality, **18th World Petroleum Congress**, , Johannesburg, South Africa, (2005).

LITTLE D.M., Catalytic Reforming, Pennwell Books, (1985), 235.

MACLEOD N., FRYER J. R., STIRLING D., WEBB G. “Deactivation of bi- and multimetallic reforming catalysts: influence of alloy formation on catalyst activity” **Catalysis Today**, 46, (1998), 37-54.

MARISCAL R., FIERRO J. L.G., YORI J. C., PARERA J. M., GRAU J. M., Evolution of the properties of PtGe/Al₂O₃ reforming catalysts with Ge content **Applied Catalysis A: General** 327 (2007) 123–131.

MAZZIERI V. A., GRAU J. M., VERA C. R., YORI J. C., PARERA J. M., PIECK C.L., Role of Sn in Pt–Re–Sn/Al₂O₃–Cl catalysts for naphtha reforming **Catalysis Today** 107 (2005a) 643–650.

MAZZIERI V. A., GRAU J. M., YORI J. C., VERA C. R., PIECK C. L., Influence of additives on the Pt metal activity of naphtha reforming catalysts, **Applied Catalysis A: General** 354 (2009a) 161–168.

MAZZIERI V.A., GRAU J.M., VERA C.R., YORI J.C., PARERA J.M., PIECK C.L., Pt-Re-Sn/Al₂O₃ trimetallic catalysts for naphtha reforming processes without presulfiding step, **Applied Catalysis A: General**, 296, (2005b) 216–221.

MAZZIERI V.A., PIECK C.L., VERA C.R., YORI, J.C., GRAU J.M., Effect of Ge content on the metal and acid properties of Pt-Re-Ge/Al₂O₃-Cl catalysts for naphtha reforming, **Applied Catalysis A: General** 353 (2009b) 93–100.

MOULIJN J.A.; VAN DIEPEN A.E.; KAPTEIJN F. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? **Applied Catalysis A: General** 212 (2001) 3–16.

MURTHY, K. R.; SHARMA, N.; GEORGE, N. In: ANTOS, G.J.; AITANI, A. M.: PARERA, J. M. (Ed.) **Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology**, New York: Marcel Dekker, Inc., 1995. Cap. 7.

PARERA J.M., BELTRAMINI J.N. , Stability of bimetallic reforming catalysts, **Journal of Catalysis**, 112, 2, (1988), 357-365.

PARERA J.M., Deactivation and Regeneration of Pt-Re/Al₂O₃ catalysts, **Catalyst Deactivation**, (1991) 103-110.

PARERA, J.; FIGOLI, N. S., In: ANTOS, G.J.; AITANI, A. M.: PARERA, J. M. (Ed.) **Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology**, New York: Marcel Dekker, Inc., 1995. Cap. 1.

PARERA, J.M. FIGOLI, N.S. TRAFFANO, E.M. BELTRAMINI, J.N. MARTINELLI E.E. The Influence of Coke Deposition on the Functions of a Pt/Al₂O₃-Cl Bifunctional Catalyst, **Applied Catalysis**, 5, (1993),33-41.

PIECK C. L., VERA C. R., PARERA J. M., GIMENEZ G. N., SERRA L. R., CARVALHO L. S., RANGEL M. C., Metal dispersion and catalytic activity of trimetallic Pt-Re-Sn/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts, **Catalysis Today** 107–108 (2005) 637–642.

PIECK C.L., JABLONSKA L. I, PARERA J.M. Regeneration of coked Pt/Al₂O₃ catalyst by burning with oxygen and ozone, **Studies in Surface Science and Catalysis**, 88, (1994), 289-295.

PIECK C.L., MARECOT P., QUERIN, I ,C.A. PARERA J.M. BARBIER J. Influence of Pt-Re interaction on activity and selectivity of reforming catalysts, **Applied Catalysis A: General** 133 (1995) 281-292.

PONEC V., Modification of Pt surfaces: The mechanism of the improvement of reforming catalysts **Catalysis Today**, 10, 3, (1991), 251-258.

PRESTVIK R., MOLJORD K., GRANDE K., HOLMEN A., The Influence of Pretreatment on the Metal Function of a Commercial Pt–Re/Al₂O₃ Catalyst, **Journal of Catalysis**, 174 (1998) 119–129.

QUERINI, C.A., FÍGOLI, N.S., PARERA, J.M., Hydrocarbons reforming on PtReS/Al₂O₃-Cl coked in a commercial reactor, **Applied Catalysis**, 52, (1989), 249-262.

RAMAGE M. P., GRAZIANI K. R., SCHIPPER P. H., KRAMBECK F. J., CHOI B. C., Kinptr (Mobil's Kinetic Reforming Model): A Review Of Mobil's Industrial Process Modeling Philosophy, **Advances in Chemical Engineering**, 13, (1987) 193-266.

RANGEL M.C., BARBOSA M.N.M., PIECK C.L., FÍGOLI N.S., Influence of chloride during coke burning of a naphtha reforming catalyst coked in a commercial cycle, **Studies in Surface Science and Catalysis**. 111. (1997), 415-420.

RANGEL, M.C., CARVALHO, L.S., REYES, P., PARERA, J.M., FIGOLI, N.S., n-octane reforming over alumina-supported Pt, Pt–Sn and Pt–W catalysts, **Catalysis Letters** 64 (2000) 171–178.

REDWAN, D. S., Types of carbonaceous deposits on naphtha reforming catalysts. **The fourth Saudi Engineering Conference**, (1995), 215-223.

REK P.J.M., DEN HARTOG A.J., PONEC V. Effect of chlorine and sulphur on the selectivity of supported platinum–rhenium catalysts in reactions of n-hexane **Applied Catalysis**, 46,(1989), 213-225.

REN X.-H.,BERTMER M., STAPF S., DEMCO D.E., BLÜMICH B., KERN C., JESS A., Deactivation and regeneration of a naphtha reforming catalyst, **Applied Catalysis A: General** 228 (2002) 39–52.

REYES P., PECCHI G., MORALES M., FIERRO J.L.G., The nature of the support and the metal precursor on the resistance to sulphur poisoning of Pt supported catalysts, **Applied Catalysis A: General** 163 (1997), 145-152.

RIBEIRO F.H., BONIVARDI A.L., KIM C., SOMORJAI G.A., Transformation of Platinum into a Stable, High-Temperature, Dehydrogenation-Hydrogenation Catalyst by Ensemble Size Reduction with Rhenium and Sulfur **Journal of Catalysis**, 150, 1, (1994) 186-198.

RØNNING M., GJERVAN T., PRESTVIK R., NICHOLSON D. G., HOLMEN A., Influence of Pretreatment Temperature on the Bimetallic Interactions in Pt–Re/Al₂O₃ Reforming Catalysts Studied by X-Ray Absorption Spectroscopy, **Journal of Catalysis** 204, (2001), 292–304.

SANTOS M.C. S., GRAU J.M., PIECK C.L., PARERA J.M., FIERRO J.L.G., FIGOLI N.S., RANGEL M.C. The effect of the addition of Re and Ge on the properties of Pt/Al₂O₃, **Catalysis Letters**, 103, (2005), 229-238.

SATERFIELD, C. N., **Heterogeneous Catalysis in Practice**, McGraw-Hill, Boston, (1980), 247-277.

SCHLATTER, J.C.,BOUDART, M., Selective hydrogenolysis of methylcyclopropane over bifunctional catalysts **Journal of Catalysis**, 25, (1972), 93-98.

SHUM V. K., BUTT J. B., SACHTLER W. M.H., The effects of rhenium and sulfur on the activity maintenance and selectivity of platinum/alumina hydrocarbon conversion catalysts, **Journal of Catalysis**, 96, 2,(1985),371-380.

SRIVASTAVA L., Energy and CO₂ emissions in India: increasing trends and alarming portents, **Energy Policy**,. 25,. 11, (1997) 941-949.

STERBA, M. J.; HAENSEL, V. Industrial Engineering Chemistry Process Desing and Development, 15, (1976), 2.

SUBRAMANIAN S., SCHWARZ J.A. "Effect of support microporosity and preparation conditions on the reducibility of Pt/Al₂O₃ catalysts". **Applied Catalysis**, 61(1990), 15-19.

THOMAS, C.L. Catalytis Processes and Proven Catalysts. Academic Press, New York, (1970) 54-63.

VAN BROEKHOVEN E.H., PONEC, V., Mechanism of skeletal reactions of hydrocarbon on metals, **Progress in Surface Science**, 19,4,(1985a), 351-399.

VAN BROEKHOVEN E.H., SCHOONHOVEN J.W.F.M., PONEC V. The influence of the metal particle size on the formation of multiple metal-carbon bonds **Surface Science**, 156, 2, 3 (1985b), 899-910.

WAGSTAFF N., PRINS R. On the temperature-programmed reduction of Pt-Ir/γ-Al₂O₃ catalysts, **Journal of Catalysis**, 59, 3, (1979),446-447.

XIAO J., PUDDEPHATT R. J., Pt-Re Clusters and Bimetallic Catalysts, **Coordination Chemistry Reviews** 143 (1995) 457-500.

ANEXO 1

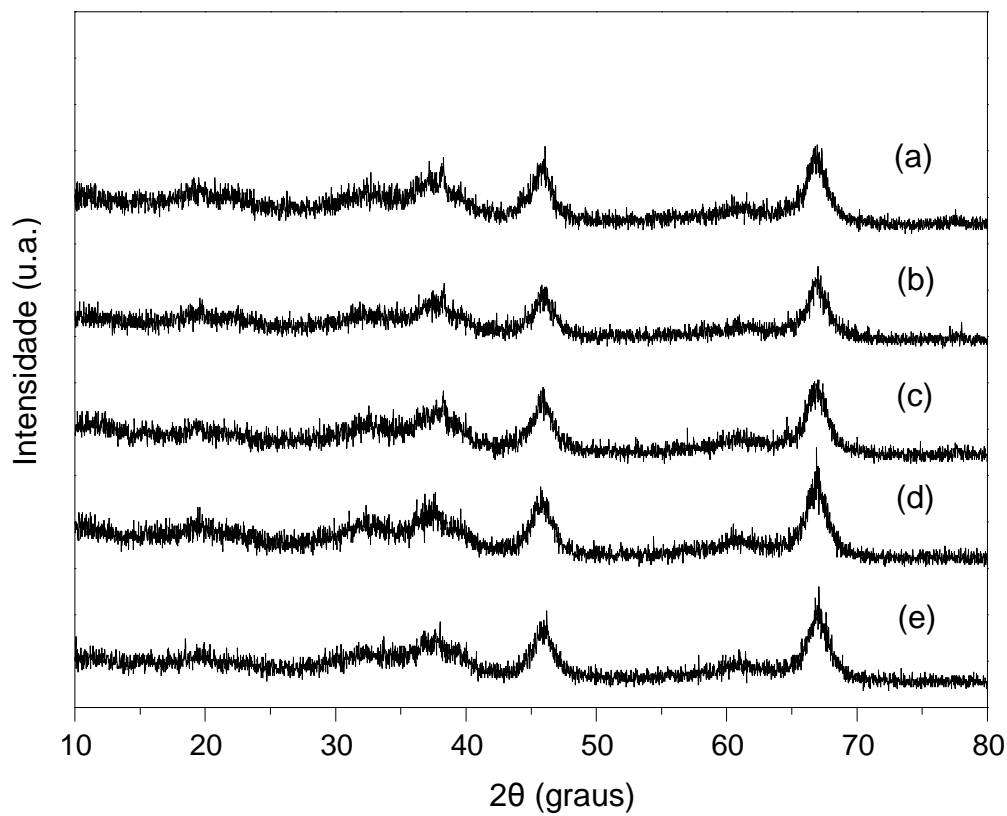


Figura 7.1 Difratoograma de raios X das Amostras Pt (a); Re (b); PtRe (c); PtAu03 (d) e ReAu03 (e).

Sistema de Bibliotecas – IQ/UFBA

Ferreira, Márcio Luís Oliveira

Avaliação de catalisadores do tipo Pt-Re-Au/Al₂O₃ na reforma de n-heptano. / Márcio Luís Oliveira
Ferreira. - 2011.

127 f. : il.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Rangel Valera.

Co-Orientador: Prof^o. Dr^o. Carlos Luis Pieck

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2011.

1. Catalise. 2. Catalisadores. 3. Catalisadores de platina. 4. Catalisador-Ouro. 5 Catalisador-Rênio. 5. Nafta. I. Varela, Maria do Carmo Rangel Santos. II. Pieck, Carlos Luis. III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. IV. Título.

CDD – 541.395

CDU – 544.47