UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

LUCIENE SANTOS CARVALHO

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE CATALISADORES DO TIPO Pt-Re-Sn/Al_2O_3 NA REFORMA DO n-OCTANO

SALVADOR
2003

LUCIENE SANTOS CARVALHO

AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DE CATALISADORES DO TIPO Pt-Re-Sn/Al_2O_3 NA REFORMA DE n-OCTANO

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do Grau de Doutora em Química.

Orientadora: Prof. Dra.Maria do Carmo Rangel

co-Orientadora estrangeira: Prof. Dra. Nora Susana Fígoli

SALVADOR
2003

À

José Mário, companheiro e incentivador em todos os momentos.

Meus pais e avós (*in memorian*), pelo aprendizado sobre a vida.

Minha nova razão de viver, que cresce dentro de mim.

AGRADECIMENTOS

À Deus, Pai, criador e guia, sempre presente.

À Dr^{a}. Maria do Carmo Rangel, pela orientação e oportunidades proporcionadas na aquisição de novas experiências enriquecedoras, não só do ponto de vista profissional, mas também pessoal.

À Dr^{a}. Nora Susana Fígoli, co-orientadora estrangeira, e ao Eng^{o}. José Miguel Parera, por toda atenção, apoio e auxílios prestados durante o estágio em Santa Fe, Argentina, inclusive com relação à discussão dos resultados, planejamento de experimentos e elaboração de artigos.

Ao Dr. Carlos Luis Pieck, que me acompanhou e auxiliou na execução dos experimentos e tratamento dos dados no período de estágio no Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE), Santa Fe, Argentina.

Ao Dr. Javier Mario Grau, do INCAPE, pelas análises de espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) de monóxido de carbono adsorvido.

Ao Dr. Patrício Reyes, da Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Chile, pelas análises de microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

À CAPES, pela bolsa concedida, e ao Programa CAPES-SCyt pelo estágio no exterior.

À todos os amigos do INCAPE, em especial à Vanina Mazzieri e Carlos Mazzaro, pela recepção carinhosa e todo o apoio e atenção dedicados a mim, que ajudaram na adaptação ao novo ambiente e superação de dificuldades encontradas no transcorrer do período de estágio.

Aos meus colegas do Grupo GECCAT e a todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.

“Quem me dera, ao menos uma vez,
entender como um só Deus
ao mesmo tempo é três.”

Renato Russo

RESUMO

Catalisadores Pt-Re-Sn/Al_2O_3-Cl foram avaliados na reforma de n-octano para produção de compostos aromáticos, especialmente xilenos, e foram comparados com o catalisador monometálico (Pt/Al_2O_3) e catalisadores bimetálicos (Pt-Re e Pt-Sn/Al_2O_3) correspondentes. As amostras foram preparadas por coimpregnação e impregnações sucessivas da alumina, com as soluções dos precursores metálicos. Os sólidos foram, então, secos (120°C), calcinados (500°C, 4h, ar) e reduzidos (500°C, 4h, H_2). No caso das impregnações sucessivas, os sólidos foram calcinados e reduzidos após cada adição de metal. Os catalisadores contendo rênio foram previamente sulfetados com dissulfeto de carbono. As seguintes amostras foram preparadas (0,3% p/p de cada metal): Pt/Al_2O_3, Re/Al_2O_3 e Sn/Al_2O_3; (Pt+Re)/Al_2O_3, (Pt+Sn)/Al_2O_3, (Re+Sn)/Al_2O_3 e (Pt+Re+Sn)/Al_2O_3, preparados por coimpregnação; Pt-Re/Al_2O_3, Pt-Sn/Al_2O_3, Pt-Re-Sn/Al_2O_3, Pt-Sn-Re/Al_2O_3, Re-Pt-Sn/Al_2O_3, Re-Sn-Pt/Al_2O_3, Sn-Pt-Re/Al_2O_3, Sn-Re-Pt/Al_2O_3, preparados por impregnações sucessivas. As funções ácida e metálica dos catalisadores foram avaliadas através das reações modelo de isomerização de n-pentano e desidrogenação de ciclo-hexano, respectivamente. A tiotolerância dos catalisadores foi avaliada na desidrogenação de ciclo-hexano. As amostras também foram caracterizadas por análise elementar, redução à temperatura programada (TPR), espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) de CO adsorvido, quimissorção de H_2, microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e difração de elétrons (ED). Após os testes de isomerização de n-pentano e reforma de n-octano, as amostras foram analisadas por oxidação à temperatura programada (TPO). Observou-se que a atividade de desidrogenação da platina foi reduzida por rênio e/ou estanho, e este efeito foi mais forte com o estanho. As energias de ativação na desidrogenação de ciclo-hexano foram mais afetadas pelo estanho, que modificou os sítios ativos, produzindo outros de atividade mais baixa. Ambos os metais podem formar ligas com a platina, como mostrado pelos experimentos de TPR e ED. Estes metais tornam a platina mais rica em elétrons, diminuindo sua capacidade de quimissorção. A existência deste efeito eletrônico foi confirmada por FTIR de CO adsorvido. O enriquecimento eletrônico da platina também afetou a tiotolerância, uma vez que a ligação Pt-S tornou-se mais forte. Por isso, os catalisadores bimetálicos apresentaram uma tiotolerância mais baixa do que o catalisador monometálico, e os trimetálicos foram ainda mais susceptíveis ao envenenamento por enxofre, devido à ação conjunta dos dois metais sobre a platina. Nas amostras preparadas por coimpregnação, o envenenamento foi mais severo, por causa do melhor contato entre os metais. A função ácida também foi afetada pela presença de estanho e rênio, principalmente na forma de óxidos. Nos catalisadores trimetálicos, efeitos positivos foram encontrados quando o estanho foi adicionado primeiro, porque o óxido de estanho reduziu a quantidade de sítios ácidos mais fortes da alumina, produzindo uma acidez mais conveniente às reações de isomerização e ciclização. Dessa forma, o catalisador Sn-Pt-Re-S/Al_2O_3 foi o mais promissor em reforma de n-octano, com a mais alta seletividade a xilenos, maior estabilidade e produção de gases mais baixa. O catalisador trimetálico coimpregnado mostrou um desempenho similar e tem a vantagem adicional de não precisar ser previamente sulfetado.

Palavras-chave: reforma de n-octano, Pt-Re-Sn/Al_2O_3, desativação de catalisadores.

ABSTRACT

Pt-Re-Sn/Al_2O_3-Cl catalysts were evaluated in the n-octane reforming to produce aromatics specially xylenes and were compared with the correspondent monometallic (Pt/Al_2O_3) and bimetallic (Pt-Re and Pt-Sn/Al_2O_3) ones. The samples were prepared by coimpregnation and successive impregnations of alumina, with the solutions of the metallic precursors. The solids were then dried (120°C), calcined (500°C, 4h, air) and reduced (500°C, 4h, H_2). In the case of the successive impregnations, the solids were calcined and reduced after each metal addition. The rhenium containing catalysts were previously sulfided with carbon disulfide. The following samples were prepared (0.3% w/w of each metal): Pt/Al_2O_3, Re/Al_2O_3 and Sn/Al_2O_3; (Pt+Re)/Al_2O_3, (Pt+Sn)/Al_2O_3, (Re+Sn)/Al_2O_3 and (Pt+Re+Sn)/Al_2O_3, prepared by coimpregnation; Pt-Re/Al_2O_3, Pt-Sn/Al_2O_3, Pt-Re-Sn/Al_2O_3, Pt-Sn-Re/Al_2O_3, Re-Pt-Sn/Al_2O_3, Re-Sn-Pt/Al_2O_3, Sn-Pt-Re/Al_2O_3, Sn-Re-Pt/Al_2O_3, prepared by successive impregnations. The acid and metal sites of the catalysts were evaluated through the model reactions of n-pentane isomerization and cyclohexane dehydrogenation, respectively. The catalysts thiotolerance was evaluated in the cyclohexane dehydrogenation. The samples were also characterized by elementary analysis, temperature programmed reduction (TPR), Fourier transformer infrared spectroscopy (FTIR) of CO adsorbed, H_2 chemisorption, transmission electron microscopy (TEM) and electron diffraction (ED). After the tests of n-pentane isomerization and n-octane reforming, the samples were analyzed by temperature programmed oxidation (TPO). It was found that the dehydrogenation activity of platinum was reduced by rhenium and/or tin and this effect was stronger with tin. The activation energies in the cyclohexane dehydrogenation were more affected by tin, that modified the active sites, producing other sites with lower activity. Both metals can alloy to platinum, as shown by TPR and ED experiments. These metals turned platinum richer in electrons decreasing its chemisorption capacity. This electronic effect was confirmed by FTIR of adsorbed CO. The electronic enrichment of platinum also affected the thiotolerance since the Pt-S bond became stronger. Therefore, the bimetallic catalysts showed a lower thiotolerance than the monometallic one, and the trimetallics were even more susceptible to poisoning by sulfur, due to the simultaneous action of the two metals on platinum. In the samples prepared by coimpregnation, the poisoning was more severe, because of the best contact among the metals. The acid function was also affected by the presence of tin and rhenium, mainly as oxides. In the trimetallic catalysts, positive effects were found when tin was added first, because tin oxide reduced the amount of stronger acidic sites of alumina, producing a more convenient acidity to the isomerization and cyclization reactions. Therefore, the Sn-Pt-Re-S/Al_2O_3 catalyst was the most promising sample in n-octane reforming, with the highest selectivity to xylenes, the highest stability and the smallest production of gases. The trimetallic coimpregnated catalyst showed a similar performance and has the additional advantage of not having to be previously sulfided.

keywords: n-octane reforming, Pt-Re-Sn/Al_2O_3, catalysts deactivation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 12

2 OBJETIVOS 15

3 REVISÃO DA LITERATURA 16

3.1 FINALIDADE DO PROCESSO DE REFORMA DE NAFTA DE PETRÓLEO 16

3.2 COMPOSIÇÃO DA ALIMENTAÇÃO NA REFORMA DE NAFTA 17

3.3 REAÇÕES ENVOLVIDAS NA REFORMA DE NAFTA 18

3.3.1 Desidrogenação de Naftenos 19
3.3.2 Isomerização de Naftenos 20
3.3.4 Desidrociclização de Parafinas 21
3.3.5 Hidrocraqueamento de Parafinas 21

3.4 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA DE NAFTA E CLASSIFICAÇÃO DAS UNIDADES INDUSTRIAIS 23

3.5 VARIÁVEIS OPERACIONAIS DO PROCESSO DE REFORMA DE NAFTA 27

3.5.1 Temperatura de Operação no Processo de Reforma de Nafta 28
3.5.2 Pressão de Operação no Processo de Reforma de Nafta 28
3.5.3 Razão Molar Hidrogênio-hidrocarboneto (H_2:HC) de Operação no Processo de Reforma de Nafta 29
3.5.4 Velocidade Espacial de Operação no Processo de Reforma de Nafta 29

3.6 CATALISADORES EMPREGADOS NA REFORMA DE NAFTA 30

3.6.1 A Bifuncionalidade dos Catalisadores de Reforma de Nafta 30
3.6.3 Catalisadores Bimetálicos e Multimetálicos Empregados na Reforma de Nafta 31
3.6.4 Cuidados a Serem Tomados com os Catalisadores antes do Início do Processo de Reforma de Nafta 35
3.6.5 Desativação dos Catalisadores de Reforma de Nafta 36
3.6.5.1 Desativação dos Catalisadores por Envenenamento 37
3.6.5.1.1 Envenenamento dos Catalisadores por Enxofre 38
3.6.5.1.2 Envenenamento dos Catalisadores por Nitrogênio 39
3.6.5.1.3 Envenenamento dos Catalisadores por Silício 41
3.6.5.1.4 Envenenamento dos Catalisadores por Metais e Arsênio 41

3.6.5.2 Desativação dos Catalisadores por Sinterização 41
3.6.5.3 Desativação dos Catalisadores por Coqueamento 42
3.6.6 Regeneração dos Catalisadores de Reforma de Nafta..... 43

4 PARTE EXPERIMENTAL 44

4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES 44

4.2 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO CATALÍTICO 45

4.2.1 Análise Química..... 46
4.2.1.1 Determinação do Teor de Cloro 46
4.2.2 Redução à Temperatura Programada (TPR)..... 47
4.2.3 Quimissorção de Hidrogênio..... 48
4.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Difração de Elétrons (ED) 48
4.2.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) de Monóxido de Carbono Adsorvido 49
4.2.6 Avaliação Catalítica das Amostras 49
4.2.6.1 Avaliação da Função Metálica..... 49
4.2.6.1.1 Determinação da Energia de Ativação na Reação de Desidrogenação de Ciclo-hexano 50
4.2.6.1.2 Avaliação da Resistência dos Catalisadores ao Envenenamento por Enxofre 53
4.2.6.2 Avaliação da Função Ácida 54
4.2.6.3 Reforma de n-Octano 55
4.2.7 Oxidação à Temperatura Programada (TPO) 55

5 RESULTADOS..... 59

5.1 ANÁLISE QUÍMICA 59

5.2 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR) 59

5.3 MEDIDAS DE QUIMISSORÇÃO DE HIDROGÊNIO 67

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM) E DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS (ED)..... 68

5.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DE CO ADSORVIDO 71

5.6 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DAS AMOSTRAS 74

5.6.1 Avaliação da Função Metálica..... 74
5.6.1.1 Determinação da Energia de Ativação na Desidrogenação de Ciclo-hexano..... 77
5.6.1.2 Avaliação da Resistência dos Catalisadores ao Envenenamento por Enxofre 80
5.6.2 Avaliação da Função Ácida 88
5.6.3 Avaliação dos Catalisadores na Reforma de n-Octano..... 89

6 DISCUSSÃO 109

7 CONCLUSÕES 118

8 PERSPECTIVAS 120

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 121

1 INTRODUÇÃO

O processo de reforma catalítica de nafta, ainda amplamente empregado pelas indústrias de refino de petróleo, surgiu durante a Segunda Guerra Mundial[1]. O intuito inicial desse processo era fornecer um combustível de alta performance para uso em veículos com motores a explosão e aeronaves. Atualmente, a reforma catalítica é também utilizada na produção de compostos aromáticos, como benzeno, tolueno e xilenos, que são insumos da indústria petroquímica na fabricação de plásticos, náilon, borrachas sintéticas, solventes, garrafas plásticas e fibras de poliéster[2,3]. Um importante subproduto desse processo, o gás hidrogênio, muitas vezes é utilizado na própria refinaria como fluido de reciclo ou em processos de hidrotratamento da carga de nafta[2, 4].

Durante o processo de reforma catalítica de nafta, os hidrocarbonetos na faixa de ponto de ebulição da gasolina (38 a 210°C) sofrem um rearranjo de suas estruturas moleculares, sem que haja uma mudança significativa do número de átomos de carbono[2, 3, 5, 6]. Dessa forma, são originados compostos de cadeia ramificada e compostos aromáticos, que possuem propriedades antidetonantes melhores que as dos alcanos de cadeia normal, principais componentes da carga de nafta. A qualidade da gasolina é, então, melhorada.

A fim de promover as reações que são importantes no processo de reforma catalítica duas funções catalíticas devem atuar simultaneamente: uma função com acidez adequada para catalisar as reações de isomerização e ciclização; e outra, formada por um metal, capaz de hidrogenar e desidrogenar os hidrocarbonetos [2, 3, 7]. Por esse motivo, os catalisadores utilizados no processo de reforma são bifuncionais, constituídos de uma função metálica à base de platina, que é suportada em gama alumina, cuja acidez pode ser melhorada por meio da adição de compostos clorados.

Ao longo dos ciclos operacionais, em plantas industriais de reforma, o catalisador vai perdendo gradativamente sua atividade. Isso pode ocorrer devido a

alterações físico-químicas ocasionadas por efeitos de temperatura, ou em virtude da presença de contaminantes que atuam como venenos, ou ainda, por deposição de resíduos carbonáceos produzidos em reações paralelas indesejáveis. A fim de aumentar a resistência do catalisador aos processos de desativação mais frequentes, além de melhorar sua seletividade a compostos aromáticos, várias formulações catalíticas foram desenvolvidas ao longo dos anos. A primeira grande inovação ocorreu em 1968, quando foi produzido pela Chevron o sistema bimetálico Pt-Re/Al_2O_3[7]. Esse sistema era capaz de operar sob condições mais favoráveis termodinamicamente ao processo de reforma, que levavam à produção de compostos aromáticos, mas que eram consideradas severas, pois favoreciam a ocorrência de reações indesejáveis como hidrocraqueamento e formação de coque[5,6]. O catalisador bimetálico era mais resistente mais à desativação por coqueamento que seu antecessor de platina pura, podendo operar por ciclos mais longos. Outros sistemas bimetálicos foram sendo descobertos e patenteados desde então, a exemplo de catalisadores contendo irídio, estanho, germânio e tungstênio, todos apresentando maior estabilidade, resistência ao coqueamento e sinterização e melhor seletividade a compostos aromáticos que o catalisador Pt/Al_2O_3.

Os catalisadores do tipo Pt-Re-M/Al_2O_3 vêm sendo utilizados em plantas industriais de reforma de nafta da BRASKEM Petroquímica Brasileira S. A. (Salvador, Bahia) por apresentarem um desempenho ainda melhor na produção de compostos aromáticos que o sistema bimetálico Pt-Re/Al_2O_3, anteriormente empregado. Uma vez que a reserva de mercado obriga os fabricantes a manterem sigilo sobre a composição e as condições de aplicação desse sistema, é necessário gerar conhecimento sobre o mesmo. É de interesse da BRASKEM obter informações sobre a composição, métodos de obtenção, melhores condições de operação e resistência aos principais processos de desativação do catalisador trimetálico que é empregado em suas plantas de reforma catalítica. Assim, torna-se possível definir melhor os parâmetros operacionais que conduzirão a um maior rendimento líquido do produto desejado, com menor prejuízo à estrutura do catalisador. Isso motivou o desenvolvimento de trabalhos em cooperação com o GECCAT, Grupo de Estudos em Cinética e Catálise do Instituto de Química da Universidde Federal da Bahia, com o intuito de investir em estudos que esclareçam as dúvidas com relação ao sistema catalítico empregado. Espera-se que se possa obter subsídios para a

otimização do processo de reforma catalítica de n-octano para a produção de xilenos, principal produto de interesse dessa indústria.

Na literatura, tanto aberta como na forma de patentes, há muito pouca informação sobre a utilização de catalisadores trimetálicos em reforma de nafta. Em um estudo recente[8] comparou-se o efeito do estanho e do germânio nas propriedades catalíticas do sistema Pt-Re/Al_2O_3. Observou-se que esses aditivos contribuem para a redução da atividade de desidrogenação da platina, mas aumentam a atividade de isomerização da função ácida, quando comparados aos bimetálicos platina-estanho e platina-germânio. Os catalisadores trimetálicos Pt-Re-Sn/Al_2O_3 e Pt-Re-Ge/Al_2O_3, preparados por coimpregnação dos precursores metálicos, mostraram-se bastante estáveis e com baixa atividade de hidrogenólise, que é uma reação indesejável ao processo, pois produz grande quantidade de gases. Uma vez que não há publicação envolvendo o estudo da performance desses sistemas em reforma de n-octano, neste trabalho foi avaliado o desempenho de catalisadores trimetálicos Pt-Re-Sn/Al_2O_3 na reforma de n-octano para a produção de compostos aromáticos C_8, especialmente xilenos. Também foi de interesse verificar como esse sistema se comporta frente a processos de desativação comuns, como coqueamento e envenamento por enxofre. O foco da investigação proposta centralizou-se no método de preparação do catalisador trimetálico, em que se optou pela variação da ordem de adição dos precursores de platina, rênio e estanho ao suporte de alumina, e comparação dos métodos de coimpregnação e impregnação sucessiva. A escolha do estanho como terceiro metal está vinculada à experiência adquirida em estudos prévios envolvendo catalisadores bimetálicos Pt-Sn/Al_2O_3[9], e ao fato de que sistemas deste tipo podem ser empregados em processos com regeneração contínua do catalisador, sem a necessidade de pré-sulfetação, tratamento indispensável aos catalisadores à base de rênio.

Os experimentos relativos a esse trabalho foram desenvolvidos, em parte, durante o período de estágio no *Instituto de Catalisis y Petroquímica* (INCAPE), em Santa Fe, Argentina, sob a co-orientação da Prof. Dra. Nora Susana Fígoli. As atividades realizadas visavam atender os objetivos propostos no âmbito do projeto CAPES-SCyT N° 099/99: “Catalisadores Multimetálicos para Reações de Isomerização e Reforma. Estudos de sua Atividade e Desativação”.

2 OBJETIVOS

- Comparar o desempenho de catalisadores trimetálicos do tipo Pt-Re-Sn/Al_2O_3, preparados por diferentes métodos de impregnação, na conversão de n-octano a xilenos.

- Investigar o efeito da ordem de adição dos precursores metálicos sobre as atividades das funções ácida e metálica dos catalisadores Pt-Re-Sn/Al_2O_3, além da estabilidade e seletividade desses sistemas durante a reforma de n-octano.

- Avaliar a resistência à desativação por envenenamento com enxofre dos catalisadores trimetálicos do tipo Pt-Re-Sn/Al_2O_3, comparando-se àquela do catalisador monometálico de platina e bimetálicos correspondentes.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 FINALIDADE DO PROCESSO DE REFORMA DE NAFTA DE PETRÓLEO

O processo de reforma de nafta visa tanto a produção de combustível de alta qualidade, a partir de cargas de nafta pesada, como também a produção de compostos aromáticos, usando-se cortes mais leves de nafta (C_6 – C_8). Os compostos aromáticos são utilizados como matéria-prima pelas indústrias petroquímicas[10].

As isoparafinas e compostos aromáticos contribuem para o aumento do número de octanagem da gasolina e, consequentemente, da sua qualidade antidetonante. Dessa forma, o processo de reforma tem por objetivo transformar n-parafinas e cicloalcanos (principais componentes da gasolina) nesses compostos, através do rearranjo de suas estruturas moleculare[4, 5].

O número de octanagem expressa uma medida da resistência a auto-ignição do motor, e é uma propriedade importante do combustível[6]. Ele é obtido através da comparação das características antidetonantes de um combustível em relação a várias misturas de iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), cujo valor arbitrário foi definido como 100, e n-heptano, com valor de octanagem zero. Se o combustível apresenta um desempenho equivalente ao de uma mistura 90/10 em volume de iso-octano e n-heptano, diz-se que ele possui número de octanagem igual a 90[2].

Dentre os compostos aromáticos produzidos pela reforma, os xilenos são os de mais alto valor comercial. Eles constituem a matéria-prima empregada pela indústria petroquímica na fabricação de plásticos e fibras sintéticas, além de serem usados como solventes. Por isso, existe uma tendência em maximizar sua produção em relação à de benzeno e tolueno[4].

Através do processo de reforma também obtém-se gás hidrogênio de alta pureza, que é comercializado ou empregado em processos de hidrotratamento (hidrodessulfurização e hidrodenitrogenação, por exemplo)[4, 11].

3.2 COMPOSIÇÃO DA ALIMENTAÇÃO NA REFORMA DE NAFTA

A carga admitida numa unidade de reforma pode ser originada diretamente do petróleo cru ou do produto de fracionamento de alguma outra unidade da refinaria[1]. Ela é composta basicamente de hidrocarbonetos, com números de átomos de carbono entre seis e dez, a depender do objetivo do processo. Quando se deseja a produção de compostos aromáticos, são usados cortes leves de nafta (C_6 a C_8); no caso da produção de gasolina de alta octanagem, para o emprego como combustível, são utilizados os cortes mais pesados (C_7 a C_9)[10]. A eliminação dos hidrocarbonetos mais leves (C_1 a C_4) é necessária, pois sua presença dificulta fisicamente o acesso das moléculas de hidrocarboneto susceptíveis à reforma aos sítios ativos do catalisador[1].

Os hidrocarbonetos presentes na carga de nafta são agrupados em: parafinas, naftenos (cicloalcanos,) e compostos aromáticos[1].

As parafinas (alcanos) são moléculas de hidrocarboneto saturadas, que possuem cadeia linear ou ramificada. As moléculas de cadeia linear são chamadas de parafinas normais, e as de cadeia ramificada são denominadas isoparafinas. As devido às suas melhores propriedades antidetonantes. Os naftenos (cicloalcanos, também conhecidos como ciclo-parafinas) são hidrocarbonetos cíclicos, saturados, que podem conter cadeias laterais ligadas ao anel. Eles constituem uma fração substancial do óleo cru, e podem apresentar-se com cinco ou seis átomos de carbono (ciclo-pentanos ou ciclo-hexanos). Os aromáticos são compostos cíclicos e insaturados, em que os átomos de carbono no anel estão ligados por ligações simples e duplas em ressonância. O anel benzênico é a estrutura aromática básica à qual podem estar ligadas cadeias laterais ou outros núcleos aromáticos. As olefinas, quando presentes na carga, devem ser saturadas antes de entrar no processo, pois elas reagem rapidamente com o catalisador de reforma, produzindo coque[1, 12], além de consumir hidrogênio e reduzir o índice de octanagem do produto[12].

Outras substâncias, que podem ser encontradas no petróleo e agem como impurezas que prejudicam o processo de reforma, são os compostos de enxofre, de nitrogênio e de oxigênio. Elas atuam como veneno de catalisador, além de serem corrosivos e causarem problemas ambientais. O enxofre é frequentemente encontrado na forma de ácido sulfúrico, sulfetos ou dissulfetos, sulfatos,

mercaptanas e tiofenos, mas também pode ser detectada a presença de sulfeto de hidrogênio e traços de enxofre elementar[2, 6]. Os compostos de nitrogênio podem ser encontrados com caráter básico (piridinas e quinolinas) e não básico (indol, pirrol, carbazol e derivados), enquanto o oxigênio pode estar nos ácidos carboxílicos, ácidos naftênicos, compostos fenólicos e asfálticos. Também podem estar presentes metais como níquel, vanádio, chumbo e arsênio[2].

3.3 REAÇÕES ENVOLVIDAS NA REFORMA DE NAFTA

Uma grande variedade de reações pode ocorrer durante o processo de reforma catalítica, mas as mais importantes, e que contribuem para o aumento do número de octanas da gasolina, são: desidrogenação de naftenos, isomerização de naftenos, isomerização de parafinas e desidrociclização[1-3, 6, 13]. Também ocorrem reações como hidrocraqueamento e formação de coque que são prejudiciais ao processo. A primeira produz grandes quantidades de gases, diminuindo o rendimento líquido do produto, enquanto a outra leva à formação de coque, que se deposita nos sítios ativos do catalisador, conduzindo-os à desativação.

São requeridos dois tipos de sítios ativos no catalisador para que sejam promovidas todas as reações do processo de reforma catalítica. Por isso, os mecanismos das reações de reforma, assim como os catalisadores empregados, são denominados bifuncionais. Uma das funções catalíticas é composta por um metal, sobre o qual ocorrem as reações de hidrogenação e desidrogenação de hidrocarbonetos. A outra função é composta por sítios ácidos, que são aptos a catalisar as reações de isomerização. Algumas reações em reforma necessitam da atuação conjunta dos dois tipos de sítios ativos[1] a exemplo das reações de aromatização.

Os sítios metálicos do catalisador, que são ativos nas reações de desidrogenação, não necessitam de um arranjo especial de seus átomos. Por isso, a desidrogenação é denominada uma reação não demandante, ou insensível à estrutura. Entretanto, a exemplo do hidrocraqueamento, algumas reações de reforma só podem ocorrer sobre um arranjo particular de átomos de platina, e são ditas demandantes, ou sensíveis à estrutura[14]. Portanto, a estrutura e composição

do catalisador usado têm grande influência sobre os tipos de reação e a extensão com que cada uma delas irá ocorrer durante o processo de reforma. Contudo, é interessante enfatizar que não há nenhuma composição de catalisador capaz de ser seletivo apenas às reações de interesse, e que uma diversidade de reações paralelas constantemente acontecem no decorrer do processo. A tendência da pesquisa em reforma catalítica é, portanto, o desenvolvimento de catalisadores cada vez mais seletivos e estáveis, capazes de converter completamente a nafta em compostos aromáticos e hidrogênio[15].

Alguns exemplos das principais reações que acontecem durante a reforma de nafta são mostrados na Figura 3.1.

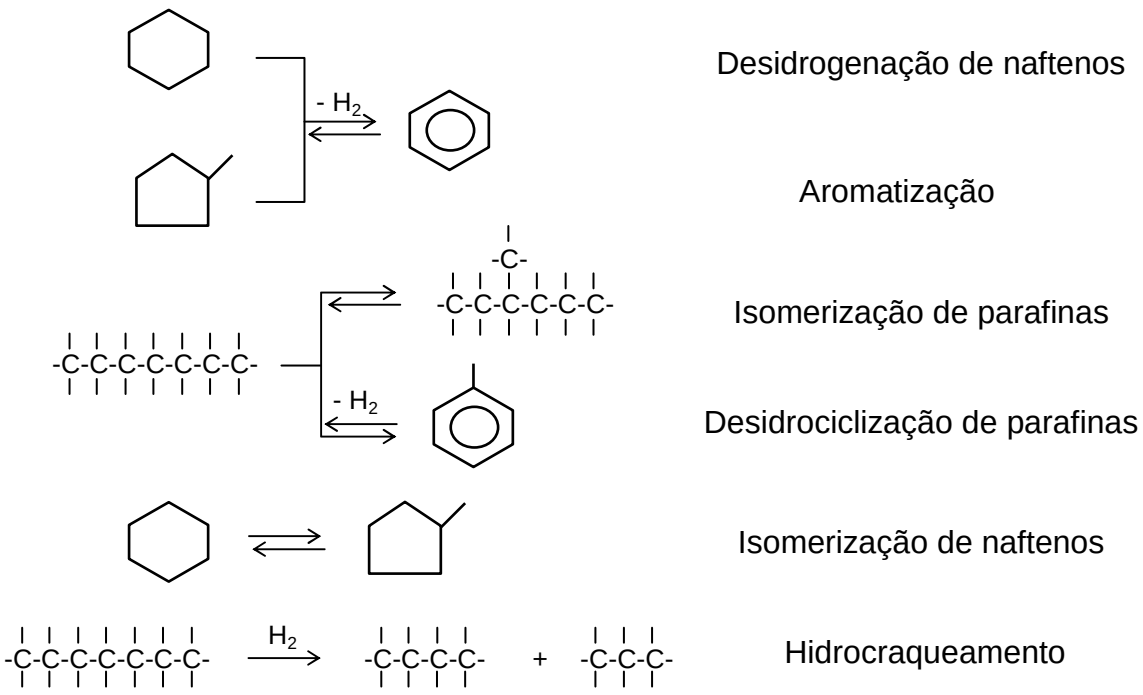


Figura 3.1 Esquema das reações principais no processo de reforma[16].

3.3.1 Desidrogenação de Naftenos

A desidrogenação de naftenos é uma reação relativamente rápida, em que as cicloparafinas são transformadas em compostos aromáticos. Essa reação

ocorre principalmente no primeiro reator, de um conjunto de quatro reatores de uma unidade de reforma, e é muito endotérmica, o que leva a uma redução de temperatura de 70-100°C[17]. O gás hidrogênio é um subproduto dessa reação, que se desenvolve sobre a função metálica do catalisador de reforma. Um aumento da pressão parcial de hidrogênio desloca o equilíbrio da reação para a formação da cicloparafina, sendo desfavorável à reação. Por outro lado, a desidrogenação de nafteno é favorecida termodinamicamente por altas temperaturas[18].

3.3.2 Isomerização de Naftenos

A isomerização de naftenos ocorre por ação de ambas as funções do catalisador de reforma, sendo a velocidade controlada pela função ácida[1]. Através dessa reação rápida, a molécula de cicloparafina é rearranjada, sem haver perda ou adição de átomos de hidrogênio à mesma. Dessa forma, o aumento ou redução da pressão parcial de hidrogênio não ocasiona nenhuma alteração significativa na velocidade de reação. A elevação de temperatura promovida por essa reação exotérmica é tão pequena, que normalmente ela não é detectada em unidades comerciais[1].

3.3.3 Isomerização de Parafinas

Também é uma reação relativamente rápida, com a etapa mais lenta sendo catalisada pela função ácida do catalisador[1]. A reação de isomerização é muito importante em reforma, pois contribui para o aumento do número de octanas do produto ao transformar uma parafina de cadeia linear, com baixo número de octanas, em uma de cadeia ramificada, com elevado número de octanas. Uma vez que o número de átomos de carbono não é alterado nem tampouco a quantidade de hidrogênio, as variações na pressão de hidrogênio não influenciam a velocidade dessa reação. As flutuações de temperatura também têm pouca influência, pois o calor de reação é baixo[18]. No mecanismo da reação de isomerização de parafinas, os sítios catalíticos atuam da seguinte forma: o metálico catalisa a desidrogenação de n-parafinas a olefinas; em seguida, as olefinas formadas são isomerizadas sobre os sítios ácidos fortes e, finalmente, as isoolefinas são hidrogenadas a isoparafinas

novamente sobre a função metálica. As etapas de hidrogenação e desidrogenação ocorrem mais rapidamente, enquanto a isomerização de olefinas é a etapa mais lenta, que controla a velocidade de reação[18]. A reação de isomerização não é possível 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 isomerização esqueletal de parafinas pode ocorrer sem a participação da função ácida, através de um mecanismo monofuncional sobre o metal[18]. Entretanto, sob as condições de reforma, as reações catalisadas apenas pelo metal trazem pouca contribuição para a reação global que ocorre em sistemas catalíticos bifuncionais. A presença da função ácida é essencial para a obtenção de uma boa atividade e seletividade.

3.3.4 Desidrociclização de Parafinas

É uma das reações mais lentas do processo, que dificilmente alcança o equilíbrio termodinâmico em unidades industriais de reforma[18]. Consiste na conversão de hidrocarbonetos parafínicos em compostos aromáticos, e se desenvolve através da atuação concomitante dos dois tipos de sítios catalíticos. É uma reação endotérmica, que normalmente ocorre no último reator da unidade de reforma, e que conduz ao aumento do número de moléculas, tendo gás hidrogênio como subproduto. A velocidade dessa reação é inibida por altas pressões parciais de hidrogênio e favorecida por altas temperaturas. Uma representação esquemática das reações envolvidas na desidrociclização de n-hexano[18], sobre as funções ácida e metálica, é mostrada na Figura 3.2.

3.3.5 Hidrocraqueamento de Parafinas

Através da reação de hidrocraqueamento, as parafinas de cadeia longa são rompidas, em presença de hidrogênio, dando origem a parafinas de peso molecular mais baixo. Esse tipo de reação tem sua velocidade controlada pela função ácida do catalisador[1,18]. Quando a reação de craqueamento é promovida pela função metálica do catalisador, sem a participação da função ácida, ela é denominada hidrogenólise. A forma mais comum de hidrogenólise é quando a ruptura da ligação C-C acontece no final da cadeia, com grande formação de

metano. A hidrogenólise é uma reação sensível à estrutura e os conjuntos de átomos de metal, em uma dada configuração, requeridos para essa reação ("ensembles") são maiores que aqueles necessários para as reações de isomerização e desidrociclização. Cristais metálicos muito dispersos têm pouca atividade de hidrogenólise[18].

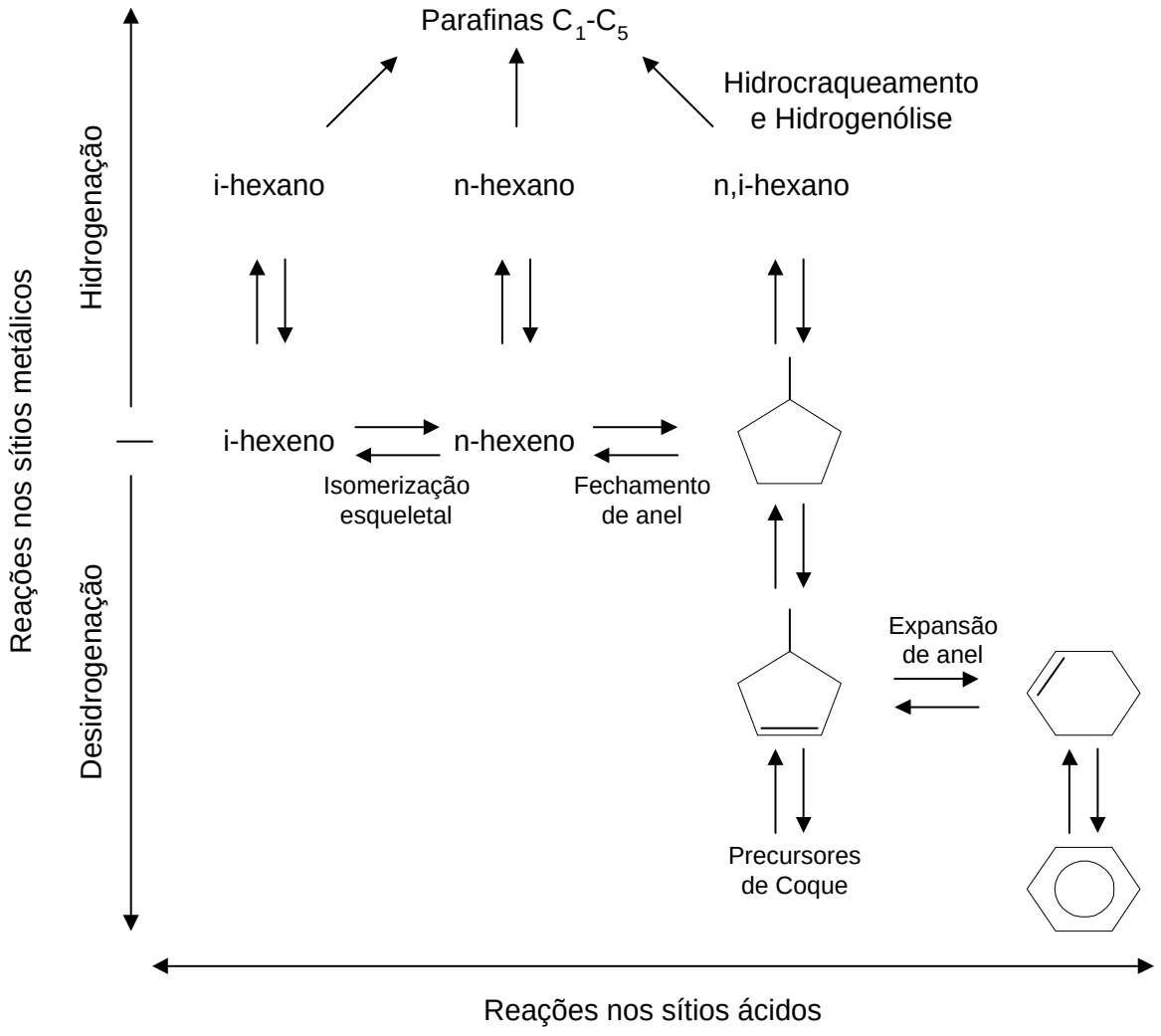


Figura 3.2 Representação esquemática da desidrociclização de n-hexano[19].

De modo geral, o hidrocraqueamento é indesejável no processo de reforma. Essa reação produz quantidades excessivas de hidrocarbonetos leves (C_1 a C_4), de baixo valor comercial, além de coque. Além disso, há consumo de hidrogênio, um subproduto importante que é usado na própria refinaria como gás de

reciclo e em hidroprocessamentos[1]. A reação de hidrocraqueamento é exotérmica e, normalmente, ocorre no último reator, pois é a mais lenta em reforma. É favorecida por altas pressões de hidrogênio e todos os produtos obtidos por craqueamento são saturados, pois as olefinas produzidas são prontamente hidrogenadas por ação do metal[18]. Um nível moderado de hidrocraqueamento é benéfico para ocasionar um aumento na temperatura do último reator, o que favorece a reação de desidrociclização.

3.4 DESCRIÇÃO DO PROCESSO DE REFORMA DE NAFTA E CLASSIFICAÇÃO DAS UNIDADES INDUSTRIAIS

Antes de ser alimentada no processo de reforma catalítica propriamente dito, a carga de nafta passa por etapas de hidrotratamento, a fim de eliminar impurezas que possam danificar o catalisador e prejudicar a operação. Nestas etapas, venenos irreversíveis como arsênio, chumbo e cobre, e reversíveis (compostos de enxofre, oxigênio e nitrogênio) são removidos, ou pelo menos reduzidos a níveis não prejudiciais ao catalisador[1]. Isso é feito por meio do tratamento de vapores de nafta com gás hidrogênio, em presença de um catalisador que pode ser à base de cobalto-molibdênio ou níquel-molibdênio sobre alumina[4]. Após o hidrotratamento, a carga é misturada com o hidrogênio de reciclo, aquecida e admitida ao primeiro reator.

Uma unidade de reforma é composta de três ou quatro reatores adiabáticos de leitos fixos, dispostos em série e intercalados por pré e re-aquecedores, responsáveis pelo restabelecimento das condições de temperatura antes da readmissão da carga[6]. Uma vez que o processo de reforma, como um todo, é endotérmico, essa distribuição da massa de catalisador entre os reatores é fundamental para minimizar o decréscimo de temperatura sofrido pela corrente gasosa e pelo leito catalítico[15, 17]. No primeiro reator, a principal reação que ocorre é a desidrogenação de cicloalcanos a compostos aromáticos, que é endotérmica e rápida, conduzindo a uma queda de temperatura de 70 a 100°C[17]. O tempo de residência do reagente nesse reator, assim como seu tamanho e a massa de catalisador usada são menores, quando comparados aos demais reatores[13]. No

segundo reator, a velocidade de reação é menor que no primeiro; nele ocorrem as reações de desidroisomerização de naftenos. A redução de temperatura, nesse caso, é de 22 a 32°C[6]. Após a saída de cada reator, o efluente é re-aquecido até chegar ao último, onde ocorrem as reações mais lentas do processo de reforma: desidrociclização e craqueamento. Em virtude da reação de hidrocraqueamento, que é exotérmica, há uma pequena elevação da temperatura do reator, que é benéfica ao aumento da velocidade da reação de desidrociclização, termodinamicamente favorecida por altas temperaturas. 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 gás hidrogênio. Parte do hidrogênio produzido é reciclado e readmitido ao processo junto com a carga de nafta, e a outra parte é consumida em processos de hidrotratamento em outras unidades da refinaria[6, 17].

As plantas comerciais usadas em processos de reforma catalítica são, geralmente, pertencentes a uma das seguintes categorias: semi-regenerativa, cíclica ou de regeneração contínua (leito móvel). Tal classificação é um reflexo da maneira e da frequência com que se conduz a regeneração do catalisador de reforma[15].

Uma unidade semi-regenerativa caracteriza-se pela operação contínua por longos períodos, com paradas ocasionais para regeneração do catalisador, que perde sua atividade devido à deposição de coque em sua superfície. O período de tempo compreendido entre uma regeneração e outra é chamado de *ciclo* e pode variar de três meses a três anos. Um diagrama de uma unidade semi-regenerativa é mostrado na Figura 3.3. A carga de nafta pré-tratada é misturada ao gás de reciclo e entra na unidade através de um trocador de calor, em que o efluente troca calor com a carga. Após o trocador, a carga de nafta é enviada a um aquecedor, onde sua temperatura é elevada a 480-525°C. A partir daí, a carga passa pelos três ou quatro reatores em série, que compõem a unidade. Uma vez que as reações de reforma, que causam alteração na temperatura do reator são endotérmicas, existem fornos localizados na saída e entrada de cada reator, a fim de restabelecer a temperatura da corrente ao valor desejado. O efluente do último reator passa por um trocador de calor e depois por um separador, onde o produto líquido, separado do gás hidrogênio, é retirado pela parte inferior do tambor e enviado a um estabilizador para

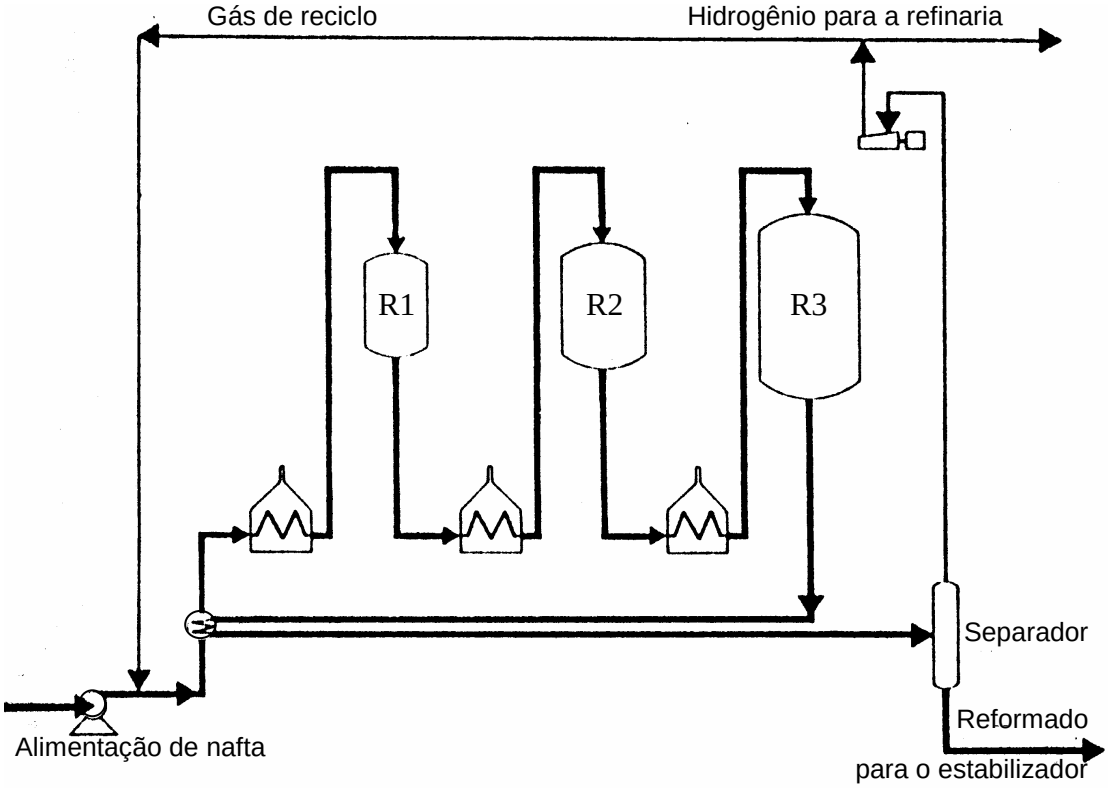


Figura 3.3 Esquema de uma unidade semi-regenerativa de reforma[1], em que R1, R2 e R3 representam os reatores.

a remoção dos compostos leves[1].

O sistema cíclico difere de uma unidade semi-regenerativa pelo fato de possuir um reator extra, chamado de reator de giro (*swing)*. Isso permite a substituição de qualquer um dos reatores da unidade, para regeneração do catalisador, enquanto os demais seguem operando normalmente[1,15]. A vantagem da unidade cíclica, comparada a uma semi-regenerativa, é a possibilidade da mesma poder permanecer em operação por ciclos mais longos, sem a necessidade de parada da unidade inteira. Além disso, um sistema cíclico pode operar em condições de operação mais severas que um semi-regenerativo, ou seja, em pressões mais baixas para a obtenção de um reformado mais rico em produtos de alta octanagem e hidrogênio[15]. Para permitir a operação em condições mais severas, que levam à maior produção de coque, é necessária a regeneração mais freqüente dos reatores individuais de uma unidade cíclica. Isso é vantajoso do ponto de vista de que, assim,

o declínio na qualidade do produto reformado e na produção de hidrogênio é menor. Os últimos reatores numa unidade cíclica são mais freqüentemente regenerados que os primeiros[6]. A grande desvantagem deste tipo de planta é que seus reatores alternam sempre entre uma atmosfera redutora e outra oxidante, o que exige um projeto complexo da unidade, com rigorosas precauções de segurança. Além disso, os reatores devem ser do mesmo tamanho, a fim de que seja possível a troca entre eles[15]. Um diagrama de uma unidade cíclica de reforma é apresentado na Figura 3. 4.

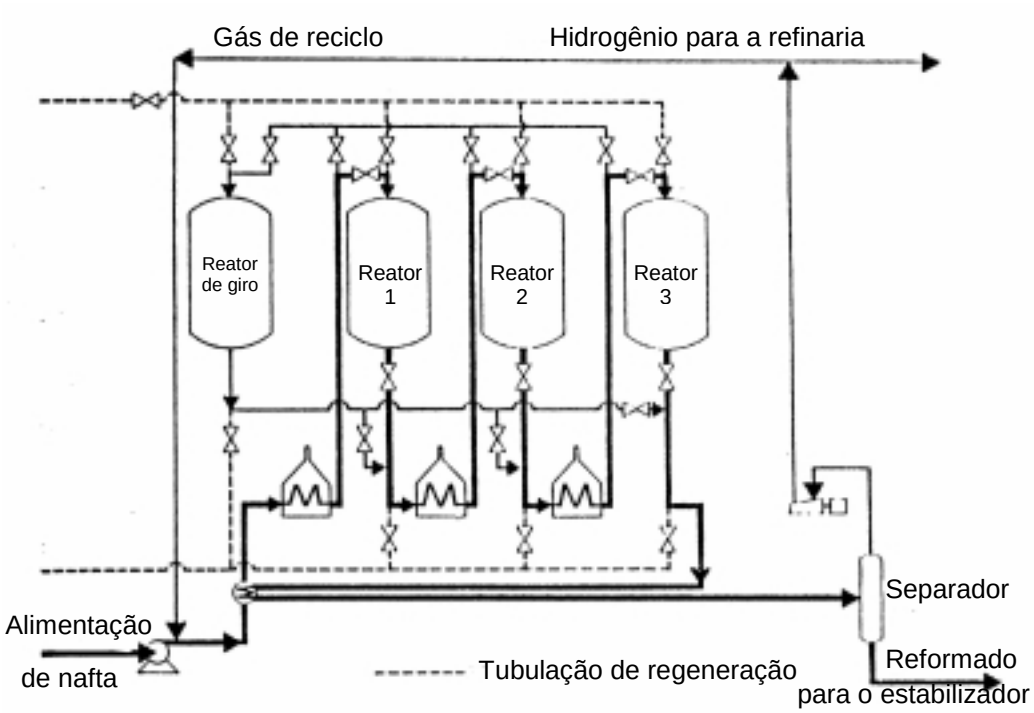


Figura 3.4 Esquema de uma unidade cíclica de reforma[1].

Uma unidade de leito móvel, ou de regeneração contínua, apresenta um arranjo em que os reatores encontram-se empilhados uns sobre os outros (Figura 3.5). O fluxo da carga de nafta é semelhante àquele dos outros tipos de plantas de reforma, em que a carga de nafta é aquecida por trocadores e interaquecedores e sai passando por um separador e um estabilizador. O catalisador se move lentamente do primeiro reator (topo) ao reator da base. O catalisador coqueado é removido do último reator, enviado à seção de regeneração, regenerado e retornado ao topo do primeiro reator para que seja mantida uma quantidade total de

catalisador constante[1, 4, 15]. Devido à existência de características operacionais que previnem o crescimento excessivo de coque sobre o catalisador, uma unidade de regeneração contínua possui a vantagem de poder operar em condições mais severas (baixas pressões e altas temperaturas)[1, 6], mantendo o teor de coque em um nível aceitável. Além disso, esse sistema permite que o catalisador mantenha uma atividade mais alta e possibilite a obtenção de um reformado mais uniforme, com conteúdo mais alto de compostos aromáticos e produção de hidrogênio com alta pureza[15].

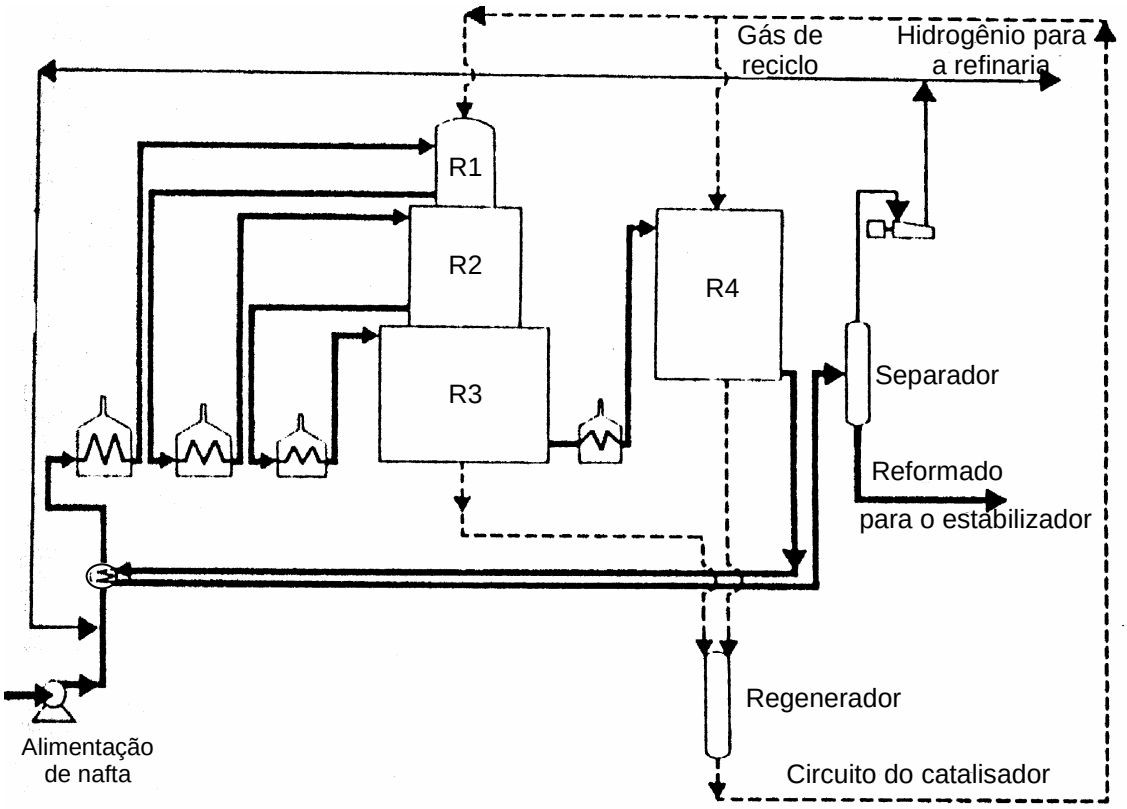


Figura 3.5 Esquema de uma unidade de leito móvel ou de regeneração contínua[1], em que R1, R2, R3 e R4 representam os reatores.

3.5 VARIÁVEIS OPERACIONAIS DO PROCESSO DE REFORMA DE NAFTA

As reações de reforma que contribuem com o aumento do número de octanas e que produzem compostos aromáticos (desidrogenação e

desidrociclização) têm seu equilíbrio favorecido por altas temperaturas e baixas pressões. Portanto, parece que essas são as condições mais adequadas e desejáveis no processo. Entretanto, tais condições também favorecem reações que são indesejáveis, como o hidrocraqueamento e a formação de coque. Assim, as condições de operação no processo de reforma devem ser cuidadosamente estabelecidas a fim de promover as reações desejáveis e inibir as indesejáveis.

Existem diversas variáveis que devem ser medidas e controladas para que haja um bom desempenho do processo de reforma. Dentre elas, devem ser consideradas: temperatura, pressão, razão molar hidrogênio-hidrocarboneto e velocidade espacial.

3.5.1 Temperatura de Operação no Processo de Reforma de Nafta

A escolha da temperatura de operação deve considerar o balanceamento do efeito do aumento da atividade catalítica com a desvantagem de redução na seletividade aos produtos desejados e aumento da velocidade de desativação do catalisador[12, 20]. Os valores mais comumente empregados estão na faixa de 460-525°C[12], sendo que processos de reforma a baixa pressão operam com temperaturas ligeiramente mais altas (480-535°C), a fim de elevar a conversão de parafinas a compostos aromáticos[20]. Quando os catalisadores perdem atividade durante a operação, aumenta-se gradativamente a temperatura do reator, a fim de manter constante a octanagem do produto[12].

3.5.2 Pressão de Operação no Processo de Reforma de Nafta

A pressão selecionada para a operação tem grande reflexo na produção e no tamanho do ciclo operacional. Se a pressão empregada for muito alta, na faixa de 30-40 atm, a alta pressão parcial de hidrogênio leva ao aumento da velocidade da reação de hidrocraqueamento. Isto torna o ciclo de operação mais longo, pois a formação de coque é diminuída. Em contrapartida, há uma queda na conversão a compostos aromáticos, um aumento na seletividade a produtos gasosos, e baixo rendimento de hidrogênio. Por outro lado, quando se opera a pressões mais baixas (8,5-20,5 atm) obtém-se um maior rendimento líquido, maior produção de hidrogênio

e diminui-se a velocidade de hidrocraqueamento; a desvantagem é a rápida desativação do catalisador em decorrência da formação de coque[1]. A escolha da pressão adequada deve representar, portanto, um equilíbrio entre o máximo de rendimento que pode ser obtido e o mínimo de danos causados ao catalisador[5].

3.5.3 Razão Molar Hidrogênio-hidrocarboneto (H_2:HC) de Operação no Processo de Reforma de Nafta

A razão molar H_2:HC é uma medida da velocidade de fluxo de hidrogênio. Em todas as unidades de reforma, circula-se gás hidrogênio a fim de prevenir o coqueamento rápido do catalisador. O hidrogênio, por ação do metal, reage com os compostos insaturados que são os precursores de coque, saturando-os. Isto impede que eles se condensem e formem polímeros e compostos aromáticos policíclicos, que se depositam sobre o catalisador. Se essa razão for muito baixa, a pressão parcial de hidrogênio na unidade diminui e, com isso, há um melhoramento na atividade de hidrogenação e aromatização e redução na velocidade de hidrocraqueamento. Além disso, o tempo de vida do catalisador diminui por causa do aumento na deposição de coque. Por outro lado, em razões muito altas, o coqueamento é inibido, mas ao mesmo tempo a formação de gases aumenta por causa da elevada atividade de hidrocraqueamento e o rendimento a compostos aromáticos também cai. Assim, a razão entre o número de mols de hidrogênio e a carga de hidrocarboneto alimentado deve ter um valor ótimo que reflita um compromisso entre o hidrocraqueamento máximo permitido e o nível de desativação máximo do catalisador admitido. Em operações comerciais, é conveniente usar relações H_2:HC que variem entre 5 e 8[5].

3.5.4 Velocidade Espacial de Operação no Processo de Reforma de Nafta

A velocidade espacial é definida como a razão entre a quantidade de nafta (ou de hidrocarboneto) a ser processada e a massa de catalisador, por unidade de tempo. Pode ser expressa em termos de velocidade espacial horária líquida (LHSV) ou velocidade espacial horária mássica (WHSV). No caso da reforma

de nafta, os valores comuns de LHSV situam-se na faixa de 1,0 a 3,0 h^{-1} [1]. As unidades de reforma comerciais costumam operar com velocidades espaciais de 1,0-2,0h^{-1} [5, 12]. Em uma dada unidade com capacidade específica, o valor da velocidade espacial determina o volume de catalisador requerido. Quando os valores de LHSV são menores que 1,0h^{-1}, o hidrocraqueamento é favorecido, o que reduz o rendimento do produto líquido reformado[1,12]. Em velocidades espaciais muito altas, o hidrocraqueamento é retardado, mas a vida útil do catalisador é limitada pela maior formação de coque. A definição do valor de LHSV adequado deve ser, portanto, baseada numa otimização entre a quantidade de hidrocraqueamento aceitável e a produção de compostos aromáticos por desidrociclização desejada. As reações de hidrogenação, aromatização e isomerização não são afetadas por alterações na velocidade espacial.

3.6 CATALISADORES EMPREGADOS NA REFORMA DE NAFTA

3.6.1 A Bifuncionalidade dos Catalisadores de Reforma de Nafta

Os primeiros catalisadores empregados em processos de reforma catalítica eram compostos de óxido de molibdênio dispersos em alumina. Com a evolução do processo, outros sistemas catalíticos foram sendo propostos, mas o avanço mais importante ocorreu em 1949, com a implementação do uso de catalisadores de platina[3]. Este novo catalisador, desenvolvido pela *Universal Oil Products Company*, consistia de pequenas partículas de platina dispersas em alumina, e era muito mais ativo e estável que os catalisadores de molibdênio/alumina, que desativavam rapidamente devido à deposição de coque[7].

A fim de que todas as reações importantes para o processo de reforma ocorram satisfatoriamente, é necessária a presença de dois tipos de sítios catalíticos: um capaz de atuar em reações de hidrogenação e desidrogenação e outro que possua caráter ácido suficiente para catalisar reações de isomerização. Isso porque as etapas de algumas reações em reforma exigem que, inicialmente, as parafinas sejam convertidas em olefinas para que, depois de serem isomerizadas, se transformem em isoparafinas após a hidrogenação. Portanto, os catalisadores usados em processos de reforma de nafta são tipicamente *bifuncionais*.

As reações de hidrogenação e desidrogenação são promovidas pela platina, enquanto as reações de isomerização ocorrem via o suporte de alumina, que pode ter suas características ácidas melhoradas através da adição de compostos clorados, como ácido clorídrico e tetracloreto de carbono, por exemplo. Em catalisadores de reforma comerciais o teor de platina está na faixa de 0,3 a 0,7% em peso[13], enquanto a concentração ótima de cloro varia de 0,9 a 1,1% em peso[21].

3.6.2 Suportes Empregados em Catalisadores de Reforma de Nafta

A alumina, usada como suporte em catalisadores de reforma, pode apresentar-se em duas formas cristalinas: *eta* ou *gama*[1, 5, 6]. A forma *eta* possui uma acidez mais forte que a forma gama, entretanto, é menos estável termicamente, perdendo muito de sua área superficial específica no decorrer do processo e das regenerações. Por outro lado, a γ-alumina é bem mais estável termicamente, podendo sofrer várias regenerações, sem que haja perda significativa de sua área superficial específica ao ponto de exigir sua reposição[1]. Além disso, pode-se compensar a baixa acidez da γ-alumina pela adição de flúor ou, mais comumente, cloro ao catalisador[1, 12].

O teor de cloro é muito importante no controle da função ácida do catalisador de reforma[21]. Uma quantidade de cloro excessiva produz uma acidez muito elevada que, como consequência, leva a uma grande produção de compostos leves, oriundos de hidrocraqueamento, além de causar outros prejuízos econômicos, relacionados ao alto consumo de hidrogênio e à desativação rápida do catalisador por deposição de coque. Ao contrário, um nível de cloro muito baixo prejudica as reações de isomerização e ciclização, catalisadas pela função ácida, acarretando a diminuição na produção de compostos aromáticos e levando a um produto com índice de octanagem mais baixo[12].

3.6.3 Catalisadores Bimetálicos e Multimetálicos Empregados na Reforma de Nafta

Vários metais vêm sendo adicionados como promotores aos catalisadores de reforma de nafta. Em meados dos anos 60, catalisadores à base de platina-

rênio[7, 22] começaram a ser empregados industrialmente. Outros sistemas bimetálicos também foram desenvolvidos e patenteados desde então, a exemplo dos catalisadores platina-estanho[23], platina-germânio[24], platina-irídio[25] e platina-tungstênio[26,27]. A principal vantagem dos sistemas bimetálicos é sua maior resistência à desativação por coque, comparada à do monometálico de platina. Isso permite o uso de condições mais severas de operação (alta temperatura e baixa pressão), que conduzem a uma melhor seletividade e à obtenção de um produto com maior número de octanas, com ciclos operacionais mais longos[28, 29].

Mesmo nos dias atuais, persiste a discussão sobre qual seria a função do segundo metal em melhorar as propriedades catalíticas da platina. Muitas das explicações propostas baseiam-se em aspectos estruturais do catalisador. Por exemplo, acredita-se que os componentes metálicos formam ligas entre si[30], que teriam propriedades catalíticas melhores que as da platina pura. Também se cogita que o aumento da atividade e seletividade de sistemas bimetálicos é produto da alta dispersão da platina, que é conseguida através do efeito diluente do segundo componente[31]. Esta controvérsia se deve, principalmente, aos diferentes estados de oxidação do segundo metal encontrados nos diversos catalisadores. É conhecido, a partir da vasta literatura disponível sobre catalisadores de reforma bimetálicos, que o estado do segundo metal adicionado depende de diversos fatores como, por exemplo, precursores metálicos utilizados, concentração dos metais, temperaturas de calcinação e redução, e do suporte empregado[32]. Esses fatores determinam se metais como rênio[33, 34], estanho[31, 35-37] e germânio [38, 39] encontram-se: (a) na forma reduzida e formando liga com a platina; (b) na forma oxidada e estabilizada pelo suporte; (c) numa combinação de ambas as formas anteriores. No caso de sistemas bimetálicos platina-irídio já está estabelecido que o irídio encontra-se totalmente reduzido, na forma de irídio metálico[40-42], uma vez que o irídio reduz-se mais facilmente que a platina. Tanto os catalisadores contendo irídio, como aqueles contendo rênio, devem ser passivados por meio de tratamento com enxofre antes do uso, a fim de reduzir sua alta atividade hidrogenolítica. O estanho e o germânio são metais inativos e, por isso, não é requerido este tratamento quando do uso de sistemas bimetálicos de platina com esses elementos, suportados em alumina[39].

As principais teorias que tentam explicar a superioridade dos catalisadores bimetálicos baseiam-se na existência de efeitos eletrônicos e/ou

geométricos do segundo metal sobre a platina. No primeiro caso, uma modificação eletrônica dos átomos de platina, provocada por interações com óxidos do promotor[31] ou por formação de ligas com o mesmo[30], ocasionaria um enfraquecimento da ligação Pt-C, quando da adsorção dos reagentes. Como consequência, a atividade e seletividade do catalisador seriam alteradas. Com base neste aspecto, também se supõe que o catalisador se tornaria menos susceptível à desativação por deposição de coque sobre a superfície metálica[29, 35, 43].

A importância dos efeitos geométricos se deve às diferentes sensibilidades à estrutura apresentadas por algumas reações que ocorrem no processo de reforma. Reações como hidrogenólise e formação de coque, que são indesejáveis, ocorrem apenas se houverem *ensembles* relativamente grandes de átomos metálicos adjacentes. Por outro lado, as reações de desidrogenação, isomerização e aromatização podem ocorrer sobre átomos metálicos isolados[43, 44]. Portanto, a diluição da superfície de platina em pequenos *ensembles* por aditivos inertes como estanho ou germânio envenena seletivamente os sítios para as reações de hidrogenólise e melhora a resistência do catalisador à deposição de coque. No caso de catalisadores à base de platina e rênio sulfetados, o diluente inerte passa a ser a partícula rênio-enxofre[16], que atua modificando o catalisador de maneira similar ao estanho[45]. Isto ocorre porque o enxofre se liga preferencialmente ao átomo de rênio, já que a força de ligação Re-S é maior que a de Pt-S[32]. Contudo, a adição de rênio à platina torna-se benéfica apenas se o catalisador é tratado com enxofre[29, 45].

Diversos estudos também mostraram que a presença de átomos metálicos, de rênio ou irídio, na superfície melhora as propriedades dos catalisadores de reforma. Esses metais fornecem sítios que são ativos na hidrogenação e hidrogenólise dos depósitos ou precursores de coque reduzindo, assim, a desativação[28].

A presença de óxidos promotores também pode influenciar as propriedades dos catalisadores de reforma atuando não necessariamente sobre a platina. É o que ocorre, por exemplo, com espécies de Sn (II), que são capazes de envenenar os sítios altamente ácidos da alumina e reduzir, dessa forma, a atividade de hidrocraqueamento do catalisador[31]. Por outro lado, a atividade de hidrocraqueamento pode ser aumentada pela presença de óxido de germânio, ácido,

quando são utilizados sistemas à base de platina e germânio[46].

A adição de dois ou mais metais à platina, constituindo os chamados catalisadores multimetálicos, foi o próximo alvo na investigação por sistemas catalíticos mais seletivos a compostos aromáticos e que conduzissem a um produto reformado cada vez mais rico em octanas. Esses catalisadores mostraram-se ainda mais ativos, seletivos e estáveis que os sistemas bimetálicos. No entanto, existem poucas publicações envolvendo o uso de catalisadores multimetálicos em reforma, e a maioria delas são patentes. Os catalisadores do tipo Pt-Ir-Ag, Pt-Ir-Ni e Pt-Ir-Pd[47] suportados em alumina são referidos como sendo mais ativos, mais seletivos e mais tolerantes ao enxofre que os bimetálicos Pt-Ir/Al_2O_3; os do tipo Pt-Pd-Cr[48] produzem maior rendimento de compostos aromáticos e Pt-In-Sn[49] também é muito ativo e seletivo a produtos de alta octanagem. A adição de pequenas quantidades de germânio ao catalisador contendo platina e irídio aumenta a resistência à desativação desse sistema[32]. Também foi observado que a produção de hidrocarbonetos isômeros aumenta quando catalisadores Pt-Sn/γ-Al_2O_3, modificados por Sn, Te e Bi, são usados em reforma de n-octano sob condições industriais[50]. Outro catalisador do mesmo tipo, quando modificado por Au, Ir e Pd, é mais seletivo a hidrocarbonetos aromáticos[51]. Um catalisador de Pt-Re-Co-In/Al_2O_3-Cl mostrou-se excepcionalmente ativo, seletivo e resistente à desativação[52]. Outros sistemas catalíticos bastantes promissores para a produção de compostos aromáticos e gasolina de alta octanagem, com alta seletividade aos produtos de interesse, são: Pt-Sn-(Rh, Ru, Co, Ni, Ir)[53], Pt-Sn-In-lantanídio[54] e Pt-In-Sn/Al_2O_3-Cl[55]. As patentes trazem informações sobre os elementos utilizados na composição dos catalisadores, vantagens tecnológicas do emprego dos mesmos, mas não detalha sobre o método de preparação, e nem apresenta dados de caracterização que são importantes para compreender a forma de atuação e condições de emprego dos catalisadores multimetálicos. Como existem poucas informações na literatura a respeito destas questões, ainda á difícil prever como os promotores metálicos atuam sobre os sítios metálicos e ácidos do catalisador de reforma, modificando sua atividade, seletividade e resistência aos principais processos de desativação.

3.6.4 Cuidados a Serem Tomados com os Catalisadores antes do Início do Processo de Reforma de Nafta

Antes de ser iniciado o processo de reforma, com admissão da carga de nafta, deve-se tomar alguns cuidados no decorrer do carregamento do catalisador de reforma. Também são necessários alguns tratamentos para otimizar seu desempenho durante a operação.

Quando novo, o catalisador de reforma absorve rapidamente umidade, que pode ser oriunda da chuva, de partículas de água do ar absorvidas durante o carregamento ou proveniente da água retida nas partes mais internas da unidade. A presença de água pode comprometer o balanço entre a função ácida e metálica do catalisador de reforma, já que parte do cloro é removida nessas condições[1]. Portanto, é necessário cuidar para que o catalisador seja carregado sob condições tão secas quanto possíveis[1].

Os catalisadores de reforma podem ser fornecidos com os metais tanto na forma de óxido como na forma já reduzida e pré-sulfetada. A sulfetação é um procedimento estritamente necessário para prevenir a alta atividade hidrogenolítica, principalmente em sistemas bimetálicos contendo rênio e irídio[56]. No caso de conter os metais na forma de óxido, o catalisador deve ser reduzido e, especialmente para sistemas bimetálicos contendo irídio ou rênio, pré-sulfetado antes que a carga de nafta seja introduzida na unidade de reforma[1].

Logo após sua redução, o catalisador encontra-se num estado altamente reativo. Nesse estágio, se a carga de nafta for introduzida no reator ocorrerá uma grande produção de gás, com baixa produção de líquido, devido à grande atividade de hidrogenólise, catalisada pela função metálica. Esta reação é altamente exotérmica, levando a um aumento de temperatura do reator que pode se tornar incontrolável e perigosa, levando a danos ao catalisador e às instalações[1, 57]. Com a sulfetação prévia do catalisador, é possível controlar esse fenômeno. Como a hidrogenólise e a formação de coque são reações demandantes, a atividade para essas reações diminui quando os átomos de enxofre bloqueiam alguns dos sítios metálicos, reduzindo o número de *ensembles* grandes, que são os centros ativos[58]. Os e*nsembles* pequenos de platina não são capazes de formar depósitos carbonáceos, pois não há espaço para que uma estrutura polimérica cresça[29].

A sulfetação ou passivação do catalisador é, geralmente, conduzida com

a adição de 0,06% em peso de enxofre a cada um dos quatro reatores da unidade de reforma, utilizando-se sulfeto de hidrogênio ou sulfeto de dimetila. Este último é, às vezes, preferido devido à facilidade de manuseio[1]. Para verificar se a sulfetação foi efetiva, checa-se a presença de sulfeto de hidrogênio no gás de reciclo, após a injeção completa do agente sulfetante[1].

Uma vez que o catalisador tenha sido reduzido e pré-sulfetado, está pronto para receber a carga de nafta, que é introduzida quando a temperatura do leito atinge a faixa de 370-450°C. Após a estabilização nesse limite, a temperatura é elevada lentamente até o nível requerido para fornecer o produto com a octanagem e quantidade de compostos aromáticos desejadas[1].

3.6.5 Desativação dos Catalisadores de Reforma de Nafta

Ao longo do tempo de operação industrial, o catalisador de reforma sofre uma série de mudanças físico-químicas provocadas pelas condições de trabalho. Tais mudanças levam ao declínio progressivo do desempenho do catalisador, ao ponto em que a produção de compostos aromáticos torna-se mais baixa. O aumento de temperatura, recurso usado a fim de manter a atividade constante num processo industrial, também conduz a um aumento na velocidade das reações indesejáveis. Entretanto, ele gera uma queda no rendimento líquido do produto e também na pureza do hidrogênio obtido[10]. Além disso, há um limite máximo ao qual a temperatura pode ser elevada, sem que haja um comprometimento da estrutura do catalisador. Outro procedimento comum para recuperar a atividade do catalisador é adicionar íons cloreto que, em parte, é eliminado durante a operação, devido à presença de umidade. Isso é feito usando-se ácido clorídrico, tetracloreto de carbono ou outros compostos orgânicos clorados[12]. Entretanto, a adição de cloreto também ocasiona um acréscimo na produção de gases, já que eleva a acidez do suporte tornando mais favoráveis as reações de hidrocraqueamento. Quando a atividade do catalisador não pode ser mais recuperada, mediante aumento de temperatura e/ou adição de íons cloreto, o fim do ciclo é determinado e o catalisador deve ser regenerado[10].

As causas mais comuns de desativação de catalisadores de reforma são: envenenamento, sinterização e coqueamento.

3.6.5.1 Desativação dos Catalisadores por Envenenamento

O envenenamento é caracterizado pela perda de atividade, temporária ou definitiva, do catalisador devido à quimissorção forte de reagentes, produtos e impurezas pelos seus sítios ativos[59]. Tais impurezas são geralmente oriundas da contaminação da carga ou de falhas no pré-tratamento da mesma[1].

Um veneno pode ser definido como uma substância que é adsorvida pelos sítios catalíticos ativos, resultando tanto na desativação do sítio como numa competição com os reagentes em uma dada reação[60]. A ação do veneno pode ser simplesmente bloquear o sítio ativo (efeito geométrico), como também alterar a capacidade de adsorção de outras espécies através de um efeito eletrônico[61]. Além disso, os venenos podem modificar a natureza química dos sítios ativos ou promover a formação de novos compostos, de forma que o desempenho do catalisador seja definitivamente alterado[61].

Os venenos também podem ser classificados em reversível ou irreversível. No primeiro caso, o veneno não é fortemente adsorvido de forma que a regeneração do catalisador pode ser feita pela simples remoção do veneno da carga[61]. Uma vez que a atividade do catalisador é recuperada ao seu estágio original após sua remoção, o veneno reversível não é considerado um veneno verdadeiro, já que compete apenas temporariamente pelos sítios ativos. Ele é mais bem designado como um inibidor à reação ao invés de ser propriamente um veneno[61]. Ao contrário, um veneno irreversível não pode ser dessorvido da superfície do catalisador, ou melhor, sua ligação com o sítio ativo é tão forte que sua velocidade de dessorção é negligenciável, nas condições de reação. A desativação por envenenamento irreversível independe da concentração de veneno, embora a velocidade de desativação seja dependente da mesma. Mesmo após a remoção do veneno irreversível da carga, a atividade do catalisador não é mais recuperada[61].

Um veneno que é irreversível a uma dada temperatura pode tornar-se reversível à temperatura mais alta. A ação do veneno irreversível é ocupar permanentemente os centros ativos do catalisador, o que leva à redução do número de sítios aptos a reagir. Como consequência, ocorre a diminuição da atividade do catalisador e a necessidade de sua substituição em um período de operação muito curto. A regeneração do catalisador, nesse caso, é normalmente inviável ou economicamente desfavorável[62, 63].

Dentre os venenos que possuem efeito permanente (venenos irreversíveis), sobre os catalisadores de reforma, se incluem o chumbo, o arsênio, o mercúrio, o cobre e o sódio[63, 64]. Por outro lado, os compostos de enxofre, os compostos de nitrogênio e os compostos de oxigênio figuram como venenos de efeito temporário (venenos reversíveis). Recentemente, observou-se que também compostos de silício podem atuar como venenos do catalisador de reforma[65].

3.6.5.1.1 Envenenamento dos Catalisadores por Enxofre

O enxofre é um veneno que afeta a função metálica do catalisador de reforma causando, portanto, a redução de sua atividade de hidrogenação e desidrogenação. A ação do enxofre engloba tanto a diminuição do número de sítios ativos, para essa reação, como a modificação da natureza desses sítios[66]. Apesar de apenas a função metálica ser afetada durante as reações, a adsorção de enxofre nos catalisadores de reforma também pode ocorrer sobre o suporte[67].

O enxofre pode estar presente na carga de nafta na forma de sulfeto de hidrogênio, que reage com a platina presente no catalisador, originando sulfetos metálicos. Tais compostos podem, posteriormente, serem convertidos a sulfatos, que se acumulam no leito catalítico, causando danos permanentes[64].

Nas condições de operação do processo de reforma, a ação de envenenamento dos diferentes compostos de enxofre presentes na carga de nafta é a mesma que a do sulfeto de hidrogênio. Isso ocorre porque, nas temperaturas de reação empregadas, esses compostos facilmente sofrem hidrogenólise ou se reduzem, produzindo sulfeto de hidrogênio. Sendo assim, considera-se em muitos estudos apenas o envenenamento ocasionado por este composto[10]. Dessa forma, o equilíbrio de adsorção-dessorção de enxofre pode ser representado pela Equação (3.1), em que S (a) representa o átomo de enxofre adsorvido pelo metal (ou suporte). Os processos de adsorção e dessorção de enxofre dependem da natureza do metal e da energia de ligação metal-enxofre[68].

$$H_2S\,(g) \rightleftharpoons H_2\,(g) + S\,(a) \qquad (3.1)$$

Em catalisadores do tipo Pt/Al_2O_3, parte do enxofre adsorvido sobre a

platina é resistente ao tratamento com hidrogênio a 500°C, usado para remover este veneno. A outra parte do enxofre adsorvido é capaz de ser eliminado através desse tratamento, e está localizada tanto sobre o metal como sobre a alumina[10]. A diferença entre os dois tipos de enxofre adsorvido[10] pode ser representada pela Equação (3.2), em que $S_{(i)}$ e $S_{(r)}$ representam o enxofre adsorvido de forma irreversível e reversível, respectivamente.

$$Pt \xrightarrow{H_2S} PtS_{(i)} \underset{}{\overset{H_2S}{\rightleftharpoons}} PtS_{(i)}S_{(r)} \qquad (3.2)$$

Em operações comerciais, a concentração máxima de enxofre admitida na carga é de aproximadamente 20ppm, quando se usa um catalisador monometálico de platina, e deve estar abaixo de 1 ppm[63], quando se empregam catalisadores bimetálicos. No caso de sistemas bimetálicos do tipo Pt-Re/Al_2O_3 este limite não deve ultrapassar 0,5ppm[5], pois esses catalisadores são ainda mais sensíveis ao envenenamento por enxofre. A interação do rênio com o enxofre, para formar sulfeto de rênio (Re-S), é ainda mais forte que a interação Pt-S[32].

Pode-se suspeitar da ocorrência de envenenamento por enxofre numa unidade industrial de reforma através de indícios como: queda na produção de compostos aromáticos e gás hidrogênio; perda de atividade, tornando necessária a elevação rápida de temperatura do reator para manter a octanagem do produto e presença de H_2S no gás de reciclo[1]. A atividade perdida por causa do envenenamento pode ser recuperada eliminado-se a fonte de contaminação e seguindo-se com o processamento da carga[4, 69]. A remoção do enxofre adsorvido no catalisador é feita por meio de purga com gás hidrogênio, em temperatura elevada (510°C-525°C), por um período de tempo máximo de 24 horas[1].

3.6.5.1.2 Envenenamento dos Catalisadores por Nitrogênio

O envenenamento dos catalisadores por nitrogênio, assim como o envenenamento por enxofre, também ocorre devido às falhas no pré-tratamento da carga, mas é menos comum porque, em geral, a carga de nafta possui baixo conteúdo de compostos de nitrogênio[1].

A presença de nitrogênio prejudica a função ácida do catalisador de reforma devido à formação de amônia, nas condições de reação, oriunda da denitrogenação dos compostos de nitrogênio. A amônia é capaz de neutralizar os sítios ácidos do suporte ou, em presença de água, favorecer o arraste de cloreto do catalisador, através da formação de cloreto de amônio[10], de acordo com a reação apresentada na Figura 3.6.

O cloreto eliminado normalmente é reposto, em operações comerciais, através da adição de compostos clorados, recuperando-se, dessa forma, a atividade perdida e o balanço desejado entre as funções catalíticas. Por outro lado, o cloreto de amônio formado pode conduzir à queda de pressão no reator e à produção de fuligem, problemas que podem ser contornados lavando-se as partes frias da planta com água, a fim de eliminar os depósitos de cloreto de amônio[10].

A ocorrência de envenenamento por nitrogênio pode ser detectada quando há queda na seletividade a produtos isômeros e aumento na dificuldade em manter o nível de octanagem do produto, sem que se perceba uma queda significativa da temperatura da unidade[1].

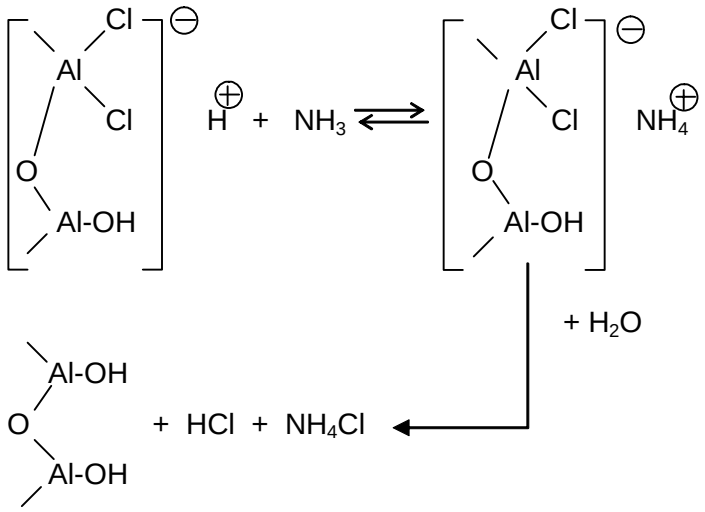


Figura 3.6 Esquema de reações mostrando o efeito da amônia sobre os sítios ácidos do catalisador de reforma[10].

3.6.5.1.3 Envenenamento dos Catalisadores por Silício

A partir dos anos 90 o estudo do efeito do silício, como veneno de catalisadores de reforma, vem ganhando importância. Isso porque o uso de uma nova tecnologia de extração de petróleo de águas profundas, que emprega injeções de silicone, tem ocasionado a contaminação da carga de nafta por compostos de silício. O silício atua nos catalisadores de reforma modificando ambas as funções catalíticas[65]. A atividade de desidrogenação é bastante reduzida na presença de grandes quantidades de silício, que muda as propriedades de quimissorção da platina. O catalisador contaminado, mesmo com pequenas quantidades de silício, apresenta baixa conversão e seletividade na reação de isomerização de n-hexano, que é catalisada pelos centros ácidos[65].

3.6.5.1.4 Envenenamento dos Catalisadores por Metais e Arsênio

Os metais como chumbo, mercúrio, cobre e também o arsênio (semi-metal), envenenam permanentemente a função metálica do catalisador de reforma, porque apresentam uma afinidade muito grande com a platina. Dessa forma, o efeito de envenenamento irreversível se produz devido à formação de compostos químicos estáveis entre a platina e os mesmos[63]. O sódio, que pode apresentar-se como contaminante da carga na forma de carbonato ou hidróxido, prejudica a função ácida do catalisador de reforma, já que reage com os grupos hidroxila da superfície da alumina, gerando aluminatos de sódio estáveis[70]. Portanto, também deve ser eliminado.

3.6.5.2 Desativação dos Catalisadores por Sinterização

A sinterização é um processo de natureza física, termicamente ativada, que se caracteriza pela perda de área superficial ativa do catalisador, devido ao crescimento dos cristais tanto do suporte como da fase ativa[61, 71].

Dois fenômenos de desativação por sinterização podem ser observados nos catalisadores de reforma: a sinterização da fase metálica e a sinterização do suporte. No primeiro caso, o crescimento e posterior aglomeração das partículas que se encontram altamente dispersas, por elevação da temperatura, prejudica as

reações de hidrogenação e desidrogenação, catalisadas pela função metálica. Entretanto, o processo de sinterização da fase metálica é reversível, e a atividade pode ser recuperada após submissão do catalisador a um processo de redispersão. Este processo é o inverso da sinterização, em que ocorre novamente o decréscimo no tamanho das partículas metálicas (regeneração das partículas)[63]. No suporte, a perda de atividade dos sítios ácidos é ocasionada pela redução na área superficial específica, devida à mudança na estrutura dos poros. O processo de sinterização da alumina é irreversível[63].

3.6.5.3 Desativação dos Catalisadores por Coqueamento

As reações envolvidas no processo de reforma de nafta são favorecidas termodinamicamente por altas temperaturas e baixas pressões. Tais condições também favorecem a formação de coque, que é uma das grandes causas de desativação dos catalisadores, gerando um problema tecnológico de importância considerável no refino de petróleo e indústria petroquímica[72].

Os resíduos carbonáceos ou coque são gerados através de reações secundárias de polimerização e condensação de moléculas orgânicas presentes na carga, ou formadas durante a reação. Eles se depositam na superfície e nos poros do catalisador, cobrindo os sítios ativos e tornando-os inacessíveis[71]. Isto causa redução na atividade e seletividade aos compostos desejados e, consequentemente, redução no número de octanas. Os depósitos de coque podem chegar a 15-20% em peso do catalisador[61] e incluem carbono elementar, compostos aromáticos policíclicos e polímeros de alto peso molecular[73]. Os mecanismos de deposição de carbono e formação de coque sobre catalisadores metálicos são discutidos em várias revisões de literatura[74, 75].

Em catalisadores de reforma o coque é depositado sobre os sítios ácido e metálico, reduzindo as suas atividades catalíticas[10]. Para reduzir a produção de coque e prolongar o tempo de vida útil do catalisador, muitas unidades de reforma operam a altas pressões de hidrogênio. Além de ocasionar prejuízos ao catalisador, o acúmulo de coque aumenta a queda de pressão nos reatores levando, por fim, à parada da planta para regenerar o catalisador. Nessa etapa, o processo de coqueamento é revertido por meio da gaseificação do carbono com oxigênio[62, 76].

3.6.6 Regeneração dos Catalisadores de Reforma de Nafta

O processo de regeneração tem por objetivo restaurar ao máximo a atividade inicial do catalisador de reforma, através da remoção cuidadosa dos depósitos de coque acumulados sobre o mesmo. Ele consiste de etapas que incluem[77]: (1) eliminação do coque por meio de sua queima controlada, a baixa temperatura, com oxigênio diluído (0,3-0,5%)[10] obtido do ar, em pressão atmosférica, ou em alta pressão com oxigênio puro em atmosfera de nitrogênio; (2) rejuvenescimento do catalisador. Nesta segunda etapa, a função ácida e a dispersão metálica são restauradas por injeção controlada de compostos clorados. A função metálica é reativada por redução com hidrogênio e seus sítios catalíticos superativos são passivados com uma corrente de sulfeto de hidrogênio, ou outro composto sulfurado, e gás hidrogênio[77]. Durante a etapa de queima, a temperatura do reator deve ser cuidadosamente controlada para que sejam evitados aumentos excessivos que ocasionem danos ao catalisador (sinterização do suporte e do metal). O carbono é removido numa série de etapas em que tanto a temperatura, quanto a concentração de oxigênio no gás de regeneração, são elevados até que não mais existam evidências de queima de coque[77].

A regeneração do catalisador de reforma pode ser conduzida pelo fabricante ou continuamente, enquanto o reator permanece em operação. No primeiro caso, ele é removido da planta após a desativação, regenerado e depois recarregado nos reatores. Na segunda opção, ele é transportado a uma unidade de regeneração onde o coque é queimado e o nível de cloro no catalisador é reajustado e, finalmente, retorna ao processo pelo topo do sistema de reatores[78].

A regeneração de catalisadores de reforma é um processo muito complexo, que exige o conhecimento da estrutura do catalisador e do coque para que se possa definir o melhor desenho de planta e as condições de processo mais adequadas[77].

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES

Empregou-se nas preparações uma gama-alumina CK 300, de procedência da Ketjen, com volume de poros 0,49cm^3/g, área superficial específica de 180m^2/g, e contendo como principais impurezas sódio (5ppm), ferro (150ppm) e enxofre (50ppm). Antes das preparações, a alumina foi triturada e peneirada a 40-80mesh, pois é conhecido que nessa faixa de granulometria não existem limitações difusionais, nas condições usadas neste trabalho[79]. Depois, a alumina foi calcinada sob fluxo de ar sintético a 650°C por 3 horas.

As amostras monometálicas foram preparadas por impregnação da alumina calcinada com soluções dos precursores metálicos. À massa pesada de alumina (5g), adicionou-se solução 0,2mol/l de HCl (1,5mL/g) e solução de sal metálico, de modo a obter uma concentração final de 0,3% em peso do metal. Após deixar em repouso por 1 hora, evaporou-se lentamente o solvente, sob agitação ocasional, a 70°C. Em seguida, secou-se o sólido em estufa a 120°C durante a noite, calcinou-se em ar (60mL/min) a 500°C por 4h e reduziu-se com gás hidrogênio (60ml/min) a 500°C por 4 horas. Utilizou-se como precursores metálicos soluções de $H_2PtCl_6.6H_2O$ (3,345mg de Pt/mL), NH_4ReO_4 (20,18mg de Re/mL) e $SnCl_2.2H_2O$. Esta última solução preparava-se no momento de uso, uma vez que era instável. Assim, a massa de $SnCl_2.2H_2O$ era adicionada a 3mL de água deionizada, aquecia-se a mistura a 70°C por 30min, sob agitação, e após dissolução completa do sal, adicionava-se 3mL de HCl concentrado (37%) e avolumava-se a 10 mL.

Os catalisadores bimetálicos, contendo 0,3% em peso de cada metal, foram preparados por coimpregnação, usando-se o mesmo procedimento descrito acima, obtendo-se as amostras (Pt+Re)/Al_2O_3 e (Pt+Sn)/Al_2O_3; e por impregnações sucessivas dos metais, efetuando-se a calcinação e redução da amostra após cada

adição de metal. Foram obtidas as amostras denominadas Pt-Re/Al_2O_3 e Pt-Sn/Al_2O_3 por impregnações sucessivas. Também foi preparada uma amostra de (0,3%Re + 0,3%Sn)/Al_2O_3 por coimpregnação das soluções de precursores e outra de 0,3%Sn-0,3%Pt/Al_2O_3, por impregnações sucessivas, para fins de caracterização.

A preparação dos sistemas trimetálicos foi efetuada empregando-se ambas as técnicas de impregnação, e de acordo com o mesmo procedimento adotado para o preparo dos catalisadores monometálicos e bimetálicos. Foram obtidas as seguintes amostras:

(i) Uma amostra por coimpregnação dos três precursores metálicos no suporte de alumina, o catalisador (Pt+Re+Sn)/Al_2O_3;

(ii) Seis amostras que englobam todas as possibilidades de impregnações sucessivas das soluções dos precursores metálicos: Pt-Re-Sn/Al_2O_3, Pt-Sn-Re/Al_2O_3, Re-Pt-Sn/Al_2O_3, Re-Sn-Pt/Al_2O_3, Sn-Pt-Re/Al_2O_3, Sn-Re-Pt/Al_2O_3. Nesse caso, a ordem em que aparecem os metais corresponde à ordem de sua adição.

Nas preparações envolvendo impregnações sucessivas, as amostras foram calcinadas e reduzidas antes da adição da próxima solução precursora.

Após a preparação, os catalisadores contendo rênio tiveram metade de sua massa passivada por enxofre. A sulfetação das amostras foi feita passando-se através das mesmas uma mistura de dissulfeto de carbono (CS_2) e gás hidrogênio (H_2) a 500°C por 30 minutos. Após esse tempo, e mantendo-se a temperatura, retirou-se a alimentação de CS_2 e eliminou-se o excesso de enxofre (o enxofre reversível) por meio de passagem de H_2 puro durante 8 horas. As vazões de CS_2 e H_2 utilizadas no processo foram, respectivamente, 0,042cm^3/min e 16 cm^3/min.

4.2 CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO CATALÍTICO

Os catalisadores obtidos foram caracterizados utilizando-se as seguintes técnicas: análise química (titulometria), redução à temperatura programada (TPR), quimissorção de hidrogênio, espectroscopia de infravermelho com transformadas de

Fourier (FTIR), espectroscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de elétrons (ED) e oxidação à temperatura programada (TPO). O desempenho das funções catalíticas foi avaliado nas reações de desidrogenação de ciclo-hexano e isomerização de n-pentano, que são reações modelo típicas para avaliação da função metálica[80] e função ácida[81], respectivamente. Determinou-se a energia de ativação da reação de desidrogenação de ciclo-hexano. Também foi avaliada a resistência dos catalisadores quanto ao envenenamento por enxofre. A atividade e seletividade dos catalisadores foram determinadas através da reação de reforma de n-octano.

4.2.1 Análise Química

4.2.1.1 Determinação do Teor de Cloro

O teor de cloro nas amostras foi determinado por titulometria, utilizando-se o método de Volhard-Charpentier. De acordo com a técnica, o cloro liberado, na forma de ácido clorídrico (HCl), através da digestão da amostra (65mg, previamente seca a 120°C por 1 hora) com ácido sulfúrico (H_2SO_4, 1:1), foi absorvido em uma solução de hidróxido de sódio (NaOH, 1mol/L); o cloro, levado ao estado de cloreto, foi então medido volumetricamente por titulação de retorno. Adicionou-se, à solução contendo cloreto (na forma de NaCl), um excesso de nitrato de prata (exatamente 1mL de solução padrão 0,065N de $AgNO_3$), produzindo assim o precipitado de cloreto de prata (AgCl). Para manter o pH do meio ácido, adicionou-se uma solução 1:1 de ácido nítrico; nitrobenzeno também foi acrescentado a fim de evitar a redissolução do precipitado formado. Foi efetuada a titulação do excesso de nitrato de prata com solução padrão de tiocianeto de potássio (KSCN, 0,057N), usando-se alumbre férrico ($NH_4Fe(SO_4)_2$, 14% em HNO_3 25%) como indicador, e trabalhando-se ao abrigo da luz. O volume total de solução padrão de tiocianeto de potássio necessário para reagir com 1mL de solução padrão de nitrato de prata foi determinado através de titulação em branco. Dessa forma, calculou-se o teor de cloro nas amostras através da Equação 4.1:

$$\%cloro = \frac{(V_b - V_m)\ [KSCN]\ EqCl}{W} \times 100 \qquad (4.1)$$

em que:

V_b = volume de solução padrão de tiocianeto de potássio gasto no branco (mL)

V_m = volume de solução padrão de tiocianeto de potássio usado para titular a amostra (mL)

$[KSCN]$ = concentração da solução padrão (0,057meq/mL)

$Eq\ Cl$ = equivalente grama do cloro (35,5mg/meq)

W = massa de amostra seca (mg)

As determinações foram feitas com duplicatas das amostras, por técnicos do Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica, Santa Fe, Argentina.

4.2.2 Redução à Temperatura Programada (TPR)

A redução à temperatura programada é uma técnica que permite avaliar o grau de redução dos metais, em catalisadores metálicos suportados, bem como a interação entre o metais e a possível formação de ligas entre eles. Ela consiste na medida do consumo de hidrogênio durante a redução dos óxidos metálicos, sob aquecimento em velocidade constante. A temperatura em que ocorre a redução e o número de picos de redução dependem do estado de oxidação dos metais, da interação dos óxidos metálicos entre si e com o suporte e da possível ação catalítica da platina ou de outros elementos presentes ou gerados durante a redução.

Foram obtidos os perfis de redução de todas as amostras preparadas (10 trimetálicos, 5 bimetálicos e 3 monometálicos), a fim de estudar a capacidade de redução dos metais, e que tipo de interação poderia existir entre eles, inclusive se poderiam estar formando ligas.

As amostras foram submetidas a um pré-tratamento, antes dos experimentos de TPR, com ar sintético a 450°C, por 1h. Usou-se uma massa de 300mg de amostra nos experimentos, que foram conduzidos em um equipamento Ohkura TP 2002S. Como gás redutor, utilizou-se um mistura 5%H_2/Ar, e as amostras foram aquecidas numa taxa de 10°C/min, de 30 a 700°C, sob fluxo desse gás.

As análises de TPR foram realizados na Facultad de Ingeniería Química da Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.

4.2.3 Quimissorção de Hidrogênio

As análises de quimissorção de hidrogênio foram efetuadas em um equipamento Micromeritics Accusorb 2100, pelo método da dupla isoterma de hidrogênio. Antes dos experimentos, as amostras foram tratadas com gás hidrogênio a 500°C por 2h, e depois fez-se vácuo (a 10-5Torr), por 2h, à mesma temperatura. Resfriou-se o sistema à temperatura ambiente e determinou-se, então, as isotermas correspondentes à adsorção de hidrogênio total e de hidrogênio reversível (adsorvido pelo suporte). A quantidade de hidrogênio qiumissorvida foi obtida subtraindo-se as duas isotermas, e a dispersão metálica foi calculada assumindo-se que ocorreu adsorção dissociativa de hidrogênio sobre a platina.

Os experimentos de quimisorção de hidrogênio foram efetuados na Facultad de Ingeniería Química da Universidad Nacional del Litoral, Santa Fe, Argentina.

4.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Difração de Elétrons (ED)

As micrografias eletrônicas de transmissão e os padrões de difração de elétrons foram obtidos com algumas das amostras não sulfetadas. Foram elas: Pt/Al_2O_3, $Pt\text{-}Re/Al_2O_3$, $Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$, $Re\text{-}Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$, $Pt\text{-}Re\text{-}Sn/Al_2O_3$, $Sn\text{-}Pt\text{-}Re/Al_2O_3$. As micrografias foram obtidas com um microscópio eletrônico de transmissão da marca JEOL, modelo JEM-1200 EX II.

Os catalisadores foram pulverizados e dispersos em etanol. Uma gota de cada dispersão foi colocada em uma grade de cobre revestida com carbono. Foram obtidas micrografias tanto em campo claro como em campo escuro. No caso dos estudos de difração de elétrons (ED), empregou-se uma voltagem de aceleração de 120kV e uma distância de foco de 60 cm. O ouro (Merck, 99%) foi usado como padrão na calibração.

Os experimentos de microscopia eletrônica e difração de elétrons foram realizados na Facultad de Ciências Químicas, Universidad de Concepción, Chile.

4.2.5 Espectroscopia no Infravermelho com Transformadas de Fourier (FTIR) de Monóxido de Carbono Adsorvido

Foram obtidos espectros de FTIR das mesmas amostras analisadas por TEM, à temperatura ambiente e numa faixa de 4800-400cm^{-1}. Nas análises utilizou-se um espectrômetro NICOLET 5ZDX, com resolução de 4cm^{-1}.

As pastilhas dos catalisadores foram inicialmente submetidas a um tratamento com gás hidrogênio, a 500°C por 30min. Depois, fez-se vácuo (10^{-6}Torr) a 500°C por 30min e obteve-se o primeiro espectro (I). Um segundo espectro (II) foi obtido após manter as amostras em contato com monóxido de carbono (30Torr) por 5min. Após isso, fez-se novamente vácuo (10^{-6}Torr), agora à temperatura ambiente, por 30min, e o terceiro espectro de FTIR (III) foi registrado. Por fim, as amostras foram novamente submetidas ao vácuo, em 100°C por 30min, obtendo-se o último espectro (IV). A absorbância de monóxido de carbono quimissorvido em diferentes condições foi determinada por subtração do espectro correspondente: sem evacuação (II – I), no qual se fez vácuo à temperatura ambiente (III – I) e quando o vácuo foi feito à 100°C (IV – I).

Os experimentos de infravermelho com transformadas de Fourier de monóxido de carbono quimissorvido foram realizados no Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, Universidad de Madrid, Espanha.

4.2.6 Avaliação Catalítica das Amostras

4.2.6.1 Avaliação da Função Metálica

A reação de desidrogenação de ciclo-hexano (CH) a benzeno foi empregada para avaliar o desempenho da função metálica dos catalisadores, pois é uma reação insensível à estrutura[14], e cuja atividade do catalisador é proporcional ao número de sítios metálicos ativos que ele possui. As amostras (100mg) foram reduzidas, *in situ*, sob fluxo de gás hidrogênio, a 500°C, por 2h, antes da reação, que foi conduzida à 400°C e pressão atmosférica. As vazões de hidrogênio e ciclo-hexano foram ajustadas a 36cm^{3}/min e 0,727cm^{3}/min, respectivamente, e utilizou-se um WHSV = 10h^{-1} e relação molar H_2/CH = 30. O reagente foi injetado no reator por meio de bomba de seringa. Um cromatógrafo Varian 3400 CX, equipado com coluna

empacotada tipo FFAP sobre cromosorb (dimensões 1,8” x 2m), mantida a 64°C, e detector de ionização de chama (a 220°C) foi usado na análise do efluente do reator. O processamento dos dados foi feito através de um sistema de aquisição acoplado ao cromatógrafo e a um computador. Cada corrida teve duração de 1h.

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

4.2.6.1.1 Determinação da Energia de Ativação na Reação de Desidrogenação de Ciclo-hexano

Foram determinadas as energias de ativação dos catalisadores na reação de desidrogenação de ciclo-hexano. Através dessa informação é possível identificar como a presença do segundo metal influencia a atividade catalítica da platina (se os sítios ativos continuam sendo átomos de platina livres ou são modificados eletronicamente com a adição do segundo metal). Dados sobre a energia de ativação também podem fornecer esclarecimentos em relação à resistência dos catalisadores quanto ao envenenamento por enxofre.

A energia de ativação foi determinada conduzindo-se a reação de desidrogenação de ciclo-hexano em diferentes temperaturas, e aplicando-se uma relação entre o balanço de massa e a equação de Arrehnius[82]. Essa relação foi obtida como descrito a seguir.

A reação de desidrogenação de ciclo-hexano: $C_6H_{12} \rightleftarrows C_6H_6 + 3\ H_2$ é conduzida na presença de gás hidrogênio. Desse modo, o fluxo de ciclo-hexano na saída é dado por

$$F_{CH} = F_{CH}^{0}(1 - X_{CH}) \tag{4.2}$$

e o de hidrogênio e benzeno é:

$$F_{H_2} = F_{H_2}^{0} + 3X_{CH}F_{CH}^{0} \tag{4.3}$$

$$F_{BZ} = X_{CH}F_{CH}^{0} \tag{4.4}$$

Tem-se, então, como fluxo total de saída:

$$F_T = (1 + 3X_{CH})F_{CH}^{0} + F_{H_2}^{0} \tag{4.5}$$

em que: F = vazão molar

F^o = vazão molar inicial

X_{CH} = fração convertida de ciclo-hexano

CH = ciclo-hexano

H_2 = hidrogênio

BZ = benzeno

Uma vez que a razão molar H_2/CH usada foi igual a 30:

$$\frac{F_{H_2}^0}{F_{CH}^0} = 30 \tag{4.6}$$

Como $F_{H_2}^0 \quad F_{CH}^0$, então $F_T \cong F_{H_2}^0$.

A pressão parcial de ciclo-hexano é determinada pela expressão:

$$P_{CH} = P_T y_{CH} \tag{4.7}$$

em que: P_{CH} = pressão parcial de ciclo-hexano.

y_{CH} = fração molar de ciclo-hexano.

Sabendo que $y_{CH} = \frac{F_{CH}}{F_T}$, tem-se:

$$P_{CH} = P_T \frac{F_{CH}^0 (1 - X_{CH})}{F_{H_2}^0} \tag{4.8}$$

Admitindo-se que a reação é de 1ª ordem (velocidade depende apenas da pressão parcial de ciclo-hexano), a expressão da lei de velocidade é a seguinte:

$$r_{CH} = kP_{CH} \tag{4.9}$$

em que: r = velocidade de reação

k = velocidade específica

Substituindo (4.8) em (4.9):

$$r_{CH} = kP_T \frac{F_{CH}^0 (1 - X_{CH})}{F_{H_2}^0} \tag{4.10}$$

Em um reator integral, a velocidade de reação se relaciona com a massa

de catalisador e a vazão molar de ciclo-hexano através da expressão:

$$\frac{W}{F_{CH}^{0}} = \int_{0}^{X_{CH}} \frac{dX}{r_{CH}} \tag{4.11}$$

em que: W = massa de catalisador

Substituindo (4.10) em (4.11) e resolvendo a integral:

$$k = -\frac{F_{H_2}^{0}}{WP_T} \ln(1 - X_{CH}) \tag{4.12}$$

De acordo com a equação de Arrhenius:

$$k = Ae^{-E/RT} \tag{4.13}$$

em que: A = fator de frequência

E = energia de ativação

R = constante universal dos gases

T = temperatura

Comparando-se as equações (4.12) e (4.13):

$$Ae^{-E/RT} = -\frac{F_{H_2}^{0}}{WP_T} \ln(1 - X_{CH}) \tag{4.14}$$

Então:

$$\ln A - \ln \frac{F_{H_2}^{0}}{WP_T} - \ln\left[-\ln(1 - X_{CH})\right] = \frac{E}{RT} \tag{4.15}$$

Fazendo $\ln A - \ln \frac{F_{H_2}^{0}}{WP_T} = cte$:

$$\ln[-\ln(1 - X_{CH})] = -\frac{E}{RT} + cte \tag{4.16}$$

Linearizando-se a Equação (4.16) com a equação de uma reta, traçou-se a curva de ln(-ln(1-X_{CH})) em função de 1/T, em que X_{CH} é a fração convertida de

ciclo-hexano e T é a temperatura (K). O valor da energia de ativação (Ea, $kcal.mol^{-1}$) foi determinado multiplicando-se o coeficiente angular da reta obtida pelo valor da constante universal dos gases (R), em $kcal.mol^{-1}K^{-1}$.

As condições de reação empregadas foram as mesmas descritas anteriormente no item 4.2.6.1. Foram medidas as conversões obtidas a 300, 325, 350, 375 e 400°C.

4.2.6.1.2 Avaliação da Resistência dos Catalisadores ao Envenenamento por Enxofre

Ao passar uma alimentação contendo enxofre por um catalisador de reforma à base de platina, ocorre adsorção de átomos de enxofre sobre a função metálica. A quantidade de enxofre adsorvido depende da temperatura de operação. Parte desse enxofre pode ser eliminado através de tratamento com gás hidrogênio (enxofre reversível), e parte permanece bloqueando a superfície do catalisador, desativando-o (enxofre irreversível). O enxofre da alimentação vai se acumulando sobre a função metálica do catalisador produzindo uma queda mais ou menos linear da atividade com o tempo. A extensão dessa queda, dada pelo coeficiente angular da curva obtida, fornece uma idéia da ação envenenadora do enxofre sobre o catalisador. Se mais enxofre vai sendo adicionado, em determinado momento se atinge um limite em que a superfície do metal não adsorve mais átomos de enxofre, mantendo-se uma atividade residual constante denominada tiotolerância do catalisador. Quando se interrompe a passagem do contaminante e se passa gás hidrogênio, parte do enxofre é dessorvido (enxofre reversível), permanecendo apenas como contaminante o enxofre adsorvido irreversívelmente.

A resistência da função metálica, em relação ao envenenamento por enxofre, foi medida utilizando-se como reação modelo a desidrogenação de ciclo-hexano (CH), que é uma reação insensível à estrutura[14] e que ocorre sobre os sítios metálicos.

Misturas de dissulfeto de carbono (CS_2) em ciclo-hexano, contendo 1ppm, 3ppm, 5ppm e 7ppm de enxofre, foram usadas para envenenar os catalisadores. A atividade do metal para desidrogenar o ciclohexano foi medida através de injeções cromatográficas do efluente do reator, em intervalos regulares de 3 minutos. As

condições de reação foram as mesmas descritas anteriormente no item 4.2.6.1. O experimento com a concentração de 1ppm de enxofre durou 60 minutos enquanto que, nos demais casos, a corrida foi interrompida após ter sido alcançada conversão estável.

Também foi determinada a conversão de recuperação dos catalisadores, após eliminar o enxofre reversível, mediante a passagem de gás hidrogênio puro a 400°C por 4 horas. Ciclo-hexano puro foi usado para medir a atividade recuperada.

4.2.6.2 Avaliação da Função Ácida

O desempenho da função ácida foi avaliado na reação de isomerização de n-pentano (n-C_5). Uma massa de 150 mg de catalisador foi usada nos testes, conduzidos em um reator de quartzo, operando à pressão atmosférica e temperatura de 500°C, com WHSV = 4,5h^{-1} e relação molar H_2/n-pentano = 6. As amostras foram reduzidas, *in situ*, por 1 hora, a 500°C, sob fluxo de H_2 (23cm^3/min). O reagente n-pentano foi injetado no reator através de uma seringa, numa vazão ajustada a 1,187cm^3.min^{-1}. O mesmo cromatógrafo e sistema de aquisição de dados empregados nas reações anteriores foram usados nesses experimentos. A coluna cromatógrafo utilizada, nesse caso, foi uma empacotada de dimetilsulfolano (20%) sobre cromosorb P, com dimensões de 1,8” x 3m, mantida a 40°C. Cada corrida durou 4 horas.

A conversão foi definida como a percentagem do número de mols de n-pentano que reagiram pelo número total de mols de n-pentano iniciais, e calculada usando-se a expressão:

$$X(\%) = \frac{n_i(n-C_5) - n_r(n-C_5)}{n_i(n-C_5)} \times 100 \qquad (4.17)$$

em que: X = conversão de n-pentano

n_i (n-C_5) = número de mols de n-pentano que entram no reator

n_f (n-C_5) = número de mols de n-pentano que saem do reator

A seletividade a cada um dos l produtos foi determinada através da expressão:

$$S_i(\%) = \frac{\text{rendimento do produto}}{X} = \frac{A_i f_i C_i}{M_i \sum_{j=1}^{l} \frac{A_j f_j C_j}{M_j}} \times 100 \qquad (4.18)$$

em que : S_i = seletividade a i

A_i = área do pico cromatográfico correspondente ao produto i

f_i = fator de resposta de i

C_i = número ded átomos de carbono de i

M_i = massa molar de i

4.2.6.3 Reforma de n-Octano

A avaliação na reação de desidrociclização de n-octano (n-C_8) foi efetuada usando-se um reator de aço, de fluxo contínuo, operando em modo integral, à pressão atmosférica e 500°C. Uma massa de 180mg de catalisador foi empregada nos experimentos, que duraram 6 horas. As amostras foram reduzidas *in situ*, à temperatura de reação, sob fluxo de H_2 (10,7 cm^3/min) por 2h. O n-octano foi conduzido ao meio reacional através da passagem de gás hidrogênio por um saturador, contendo o reagente mantido a 56,6^{o}C (relação molar H_2/n-octano = 10). A velocidade espacial (WHSV) empregada nos experimentos foi de 1,5h^{-1}. O efluente do reator foi analisado por um cromatógrafo Varian 3600 CX, equipado com coluna capilar PETRO 50 e detector de ionização de chama (FID). O processamento dos dados foi efetuado em um microcomputador acoplado ao sistema. A identificação dos compostos foi efetuada através de comparação dos cromatogramas obtidos com um cromatograma de referência fornecido pela BRASKEM Petroquímica Brasileira S. A.

A conversão e seletividade aos produtos foram calculadas usando-se expressões similares àquelas empregadas quando o reagente foi o n-pentano.

4.2.7 Oxidação à Temperatura Programada (TPO)

Foram realizados experimentos de oxidação à temperatura programada das amostras coqueadas na reação de desidrociclização de n-octano e isomerização de n-pentano.

Para executar os experimentos, foi montado e otimizado um equipamento de TPO durante o período de estágio no Instituto de Investigaciones em Catálisis y Petroquímica, em Santa Fe, Argentina. O equipamento é constituído basicamente de um reator e forno para amostra e um metanador, contendo Ni/kieselguhr como catalisador. O princípio de operação era a transformação do dióxido de carbono (CO_2), liberado na queima do coque, em metano (CH_4), mediante a passagem, juntamente com gás hidrogênio, por um metanador. O sinal, devido ao metano gerado, era então detectado por um detector tipo FID, e processado em computador. A medição e o controle da temperatura eram efetuados por um controlador acoplado a um termopar, inserido no reator à altura da amostra. Uma mistura 2,5% de O_2/N_2 (vazão de 40cm^3/min) foi usada na oxidação do coque, e o metanador foi mantido a uma temperatura na faixa de 380-390°C, com fluxo de gás hidrogênio (H_2) de 20m^3/min. O fluxo de H_2 no FID foi ajustado para 10cm^3/min. Um desenho esquemático do equipamento é mostrado na Figura 4.1 .

O catalisador coqueado foi previamente seco em estufa, a 110°C por 30min, e então carregou-se o reator com uma massa de cerca de 60mg. O aquecimento da amostra, sob fluxo da mistura oxidante, foi realizado numa faixa de 40 a 600°C, com velocidade de aquecimento de 10°C/min.

Antes de efetuar as análises das amostras, foram conduzidos testes preliminares com uma amostra conhecida, a fim de verificar a reprodutibilidade dos resultados. Os perfis de TPO dessa amostra, obtidos com uma massa de 30mg, são mostrados na Figura 4.2.

Observou-se que os perfis de TPO obtidos foram semelhantes, e as temperaturas de redução registradas para os máximos dos picos foram 547,9^{o}C e 549,7^{o}C, em experimentos com 30,0 e 30,4mg de amostra, respectivamente. A diferença nas áreas dos picos foi de 1%, que é equivalente à diferença entre as massas pesadas.

Uma amostra com conteúdo de carbono conhecido (5,05%) foi usada para efetuar a calibração do equipamento. Determinou-se as áreas obtidas através de quatro medidas, quando se usava uma massa de 30 mg para fazer os experimentos de TPO. A média aritmética dessas áreas em conjunto com a média aritmética das massas exatas pesadas permitiram o cálculo da percentagem de carbono nas amostras através da Equação 4.19:

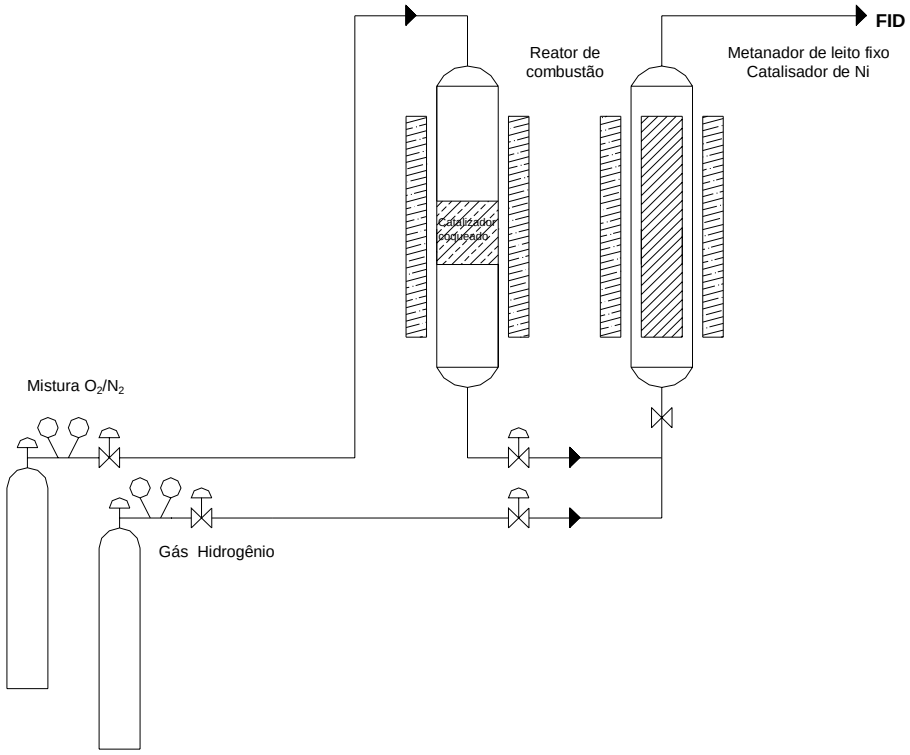


Figura 4.1 Desenho esquemático do equipamento de TPO usado nos experimentos.

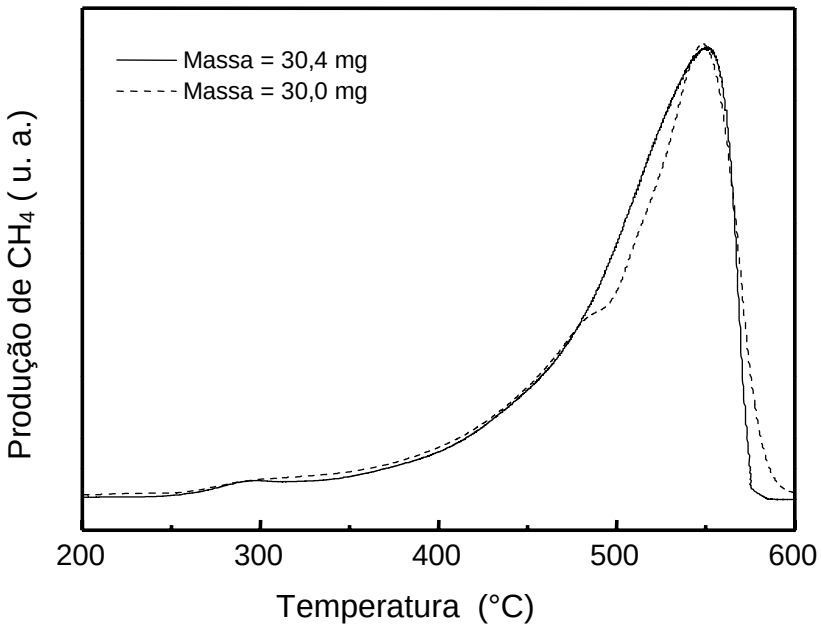


Figura 4.2. Comparação dos perfis de TPO obtidos com massas iguais de uma mesma amostra (teste de reprodutibilidade).

$$\%carbono = \frac{\overline{W}_{ref} \times 5,05 \times A_{am}}{W_{am} \times \overline{A}_{ref}} \tag{4.19}$$

em que:

$\overline{W}$ = média das massas secas da amostra de referência

5,05 = percentagem de carbono na amostra de referência

A_{am} = área sob o pico da amostra analisada

W_{am} = massa seca da amostra analisada

$\overline{A}_{ref}$ = média das áreas obtidas com a referência

5 RESULTADOS

5.1 ANÁLISE QUÍMICA

Os resultados de análise química dos teores de cloro nos catalisadores são mostrados na Tabela 5.1. Observa-se que os valores foram bem próximos aos esperados (1% em peso de cloro), indicando que a quantidade de cloro nas amostras ficou bem próxima ao valor do catalisador comercial.

Tabela 5.1 Teor de cloro nos catalisadores obtidos.

Catalisador	% Cl
Pt/Al_2O_3	1,05
$(Pt+Re)/Al_2O_3$	0,84
$(Pt+Sn)/Al_2O_3$	0,93
$Pt-Re/Al_2O_3$	0,83
$Pt-Sn/Al_2O_3$	0,90
$(Pt+Re+Sn)/Al_2O_3$	0,88
$Pt-Re-Sn/Al_2O_3$	0,99
$Pt-Sn-Re/Al_2O_3$	1,05
$Re-Pt-Sn/Al_2O_3$	0,94
$Re-Sn-Pt/Al_2O_3$	0,85
$Sn-Pt-Re/Al_2O_3$	0,93
$Sn-Re-Pt/Al_2O_3$	0,92

5.2 REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Os perfis de TPR dos catalisadores monometálicos e bimetálico Re-Sn, preparado por coimpregnação, são comparados na Figura 5.1. No caso do

catalisador Pt/Al_2O_3, observa-se um pico, em 250°C, devido à redução das espécies oxicloradas de platina, tipo $Pt(OH)_xCl_y$ e $PtCl_xO_y$[83], em interação com o suporte.

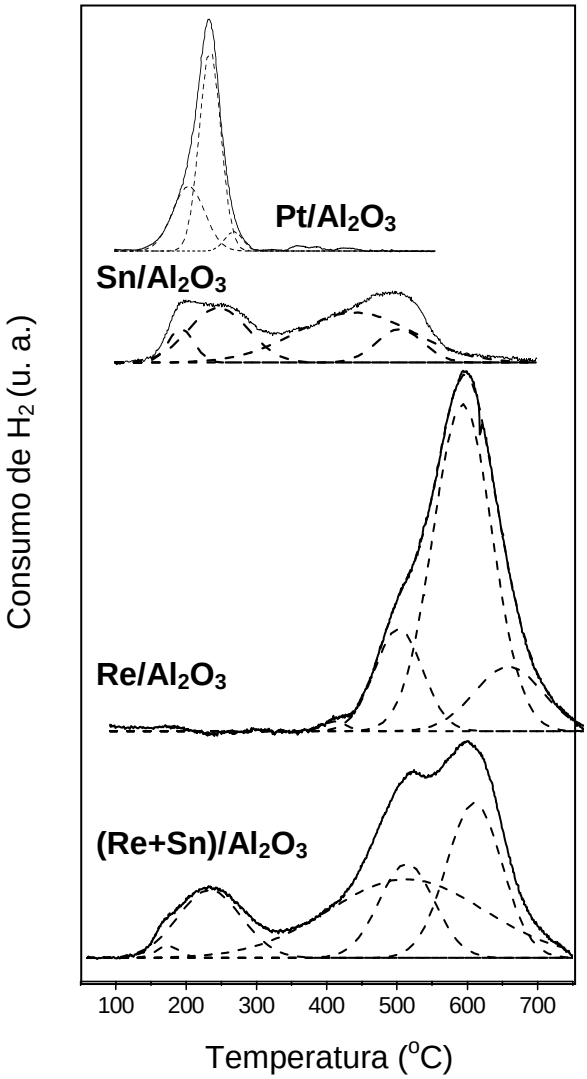


Figura 5.1 Curvas de TPR dos catalisadores monometálicos e bimetálico $(Re+Sn)/Al_2O_3$.

Quando se faz a deconvolução (linhas tracejadas), pode-se notar três picos: um a cerca ~225°C que corresponde à redução das partículas de platina de maior tamanho e que estão em menor interação com o suporte; o segundo a ~257°C, relacionado à redução da maior parte do óxido de platina, constituindo cristais de menor tamanho em média interação com o suporte; e o terceiro pico, em

~293°C, devido à redução de espécies de platina em forte interação com o suporte de alumina. O consumo total de hidrogênio observado (avaliado pela área sob os picos e mostrado na Tabela 5.2) corresponde à redução completa da platina do estado de oxidação (IV) ao estado de oxidação zero. Os cristais de platina metálica formados à baixa temperatura são capazes de catalisar a redução dos outros óxidos.

Tabela 5.2 Consumos de hidrogênio total e correspondentes às zonas de redução obtidas após deconvolução dos diagramas de TPR.

Catalisador	Consumo de H_2 (μmol)			
	Total	zona 1	zona 2	zona 3
Pt/Al_2O_3	9,04	-	-	-
Re/Al_2O_3	37,00	-	-	-
Sn/Al_2O_3	12,31	-	-	-
$(Re+Sn)/Al_2O_3$	39,16	-	-	-
$Pt\text{-}Re/Al_2O_3$	32,08	-	-	-
$(Pt+Re)/Al_2O_3$	43,67	-	-	-
$Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$	19,32	-	-	-
$(Pt+Sn)/Al_2O_3$	26,46	-	-	-
$Pt\text{-}Re\text{-}Sn/Al_2O_3$	39,80	8,56	17,74	13,50
$Pt\text{-}Sn\text{-}Re/Al_2O_3$	32,23	9,67	12,19	10,37
$Re\text{-}Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$	30,68	10,07	12,15	8,46
$Re\text{-}Sn\text{-}Pt/Al_2O_3$	30,60	10,81	10,33	9,46
$Sn\text{-}Pt\text{-}Re/Al_2O_3$	32,80	10,19	11,71	10,90
$Sn\text{-}Re\text{-}Pt/Al_2O_3$	30,47	10,05	13,26	7,16
$(Pt+Re+Sn)/Al_2O_3$	58,97	9,28	19,95	29,74

Ao valores de consumo de hidrogênio, apresentados na Tabela 5.2, foram calculados considerando-se as seguintes reações de redução:

$$PtO_2 + 2\,H_2 \rightleftharpoons Pt + 2\,H_2O$$

$$SnO_2 + 2\,H_2 \rightleftharpoons Sn + 2\,H_2O$$

$$Re_2O_7 + 7\,H_2 \rightleftharpoons 2\,Re + 7\,H_2O$$

O perfil de TPR do catalisador Re/Al_2O_3 apresenta um pico largo a cerca de 580°C e mais dois ombros a temperaturas mais baixas, provavelmente relacionados à redução de espécies de rênio em distintos estados de oxidação. O consumo de hidrogênio indica que houve redução de 97% do rênio ao estado de valência zero.

O catalisador monometálico de estanho se reduziu em uma faixa de temperatura que variou de 150 a 600°C, com máximos em cerca de 200, 250 e 480°C. De acordo com a literatura[84], o estanho dificilmente se reduz ao estado de valência zero; em geral, ele passa de Sn^{IV} a Sn^{II}, e encontra-se em interação forte com a alumina, sendo capaz de formar aluminatos de estanho. O volume de hidrogênio consumido na redução informa que 80% do estanho se reduziu.

O catalisador bimetálico Re-Sn, preparado por coimpregnação dos metais, mostrou um perfil de TPR com três picos. O primeiro (240°C), relacionado à redução do estanho, o segundo (520°C) à redução concomitante de óxidos de estanho e rênio e o terceiro (600°C) à redução de óxido de rênio segregado. Nesse caso, uma menor quantidade de rênio se reduziu, comparado ao monometálico. Além disso, a quantidade de hidrogênio consumida na redução do sistema (Re+Sn)/Al_2O_3 foi menor que a soma dos consumos observados na redução dos monometálicos de rênio e estanho, o que pode ser atribuído a um menor grau de redução dos óxidos metálicos quando se encontram em interação. As temperaturas dos picos de redução do sistema bimetálico também foram mais altas que aquelas dos catalisadores de rênio ou estanho sozinhos, indicando forte interação dos óxidos de rênio e estanho entre si e com o suporte.

Nos sistemas bimetálicos (Figura 5.2), as espécies de platina se reduzem no primeiro pico, com máximos entre 250-270°C. Nos bimetálicos de rênio, observa-se mais dois picos, além daquele devido à redução da platina: o primeiro a cerca de 350°C e o segundo entre 500-600°C. De acordo com Prestvik et al.[85], a depender do grau de hidratação da alumina, os óxidos de rênio podem migrar através da superfície do suporte e, por meio de efeito catalítico da platina, serem reduzidos à temperatura mais baixa; a maior parte do rênio, entretanto, permanece em interação com o suporte, reduzindo-se à temperaturas mais altas. Dessa maneira, o segundo pico nos catalisadores Pt-Re pode ser atribuído à redução do rênio nas vizinhanças da platina, enquanto o último é devido à redução do rênio segregado ou mais distante dos cristais de platina, em interação forte com o suporte.

Comparando-se os catalisadores bimetálicos Pt-Re entre si, e levando-se em conta as áreas sob os picos, nota-se que no caso do sistema coimpregnado uma quantidade maior de rênio é reduzida e, provavelmente, mais liga Pt-Re é formada; ou seja, no catalisador coimpregnado Pt-Re a interação entre esses metais

aparentemente é mais forte. O mesmo comportamento é observado quando se compara os bimetálicos de estanho. Nesse caso, os primeiros picos nos diagramas de TPR são assinalados à redução das espécies oxicloradas de platina e dos óxidos de estanho localizados em suas vizinhanças, enquanto o pico à temperatura mais alta (600-650°C) pode ser devido à redução dos óxidos de estanho em forte interação com o suporte.

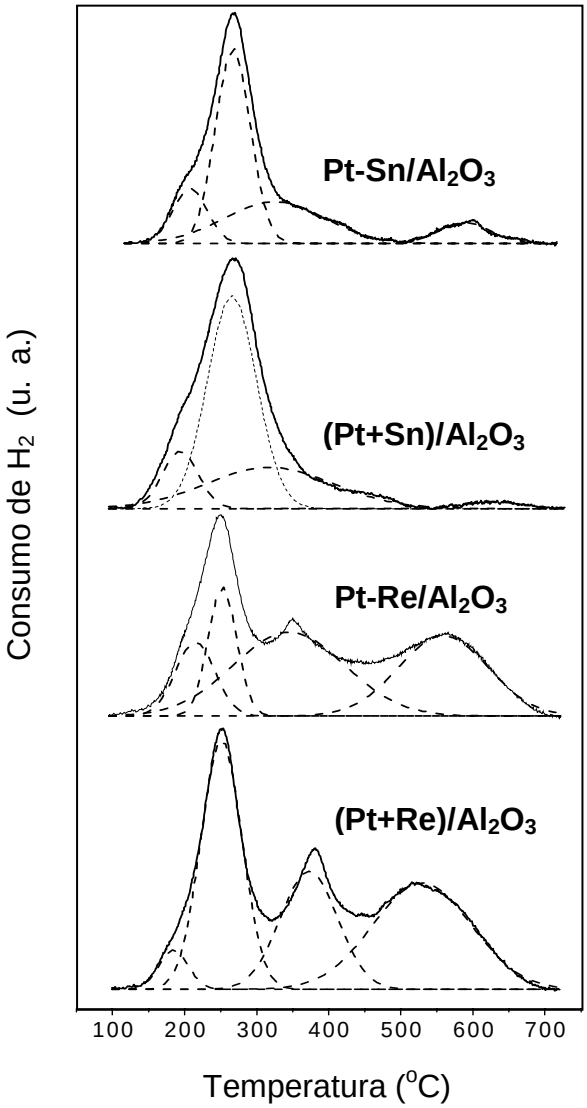


Figura 5.2 Curvas de TPR dos catalisadores bimetálicos, preparados por coimpregnação e impregnação sucessiva dos precursores.

É interessante notar o alargamento que ocorre no primeiro pico de redução dos catalisadores bimetálicos, cuja área indica um consumo de hidrogênio maior que aquele necessário para reduzir o óxido de platina no catalisador monometálico. Isso mostra que esse primeiro pico também se refere à redução de parte do segundo elemento, provavelmente catalisada pelos cristais de platina metálica, já que a redução ocorre a temperaturas mais baixas que aquelas em que se reduzem os sistemas monometálicos de rênio e estanho. O rênio ou estanho reduzidos ao estado de valência zero nas vizinhanças da platina, provavelmente encontram-se formando ligas com esse metal.

Comparando-se os perfis de TPR do catalisador de platina e catalisadores bimetálicos e trimetálico, preparados por coimpregnação das soluções precursoras (Figura 5.3), nota-se um aumento e alargamento do pico de redução que ocorre a baixas temperaturas quando se adiciona o segundo metal.

O aumento na área desse pico é ainda maior no catalisador trimetálico. Isso indica que parte do estanho e do rênio se reduz em conjunto com a platina no catalisador trimetálico, podendo estar formando liga com a mesma. Uma maior quantidade de rênio foi reduzida no catalisador trimetálico em comparação ao bimetálico (Pt+Re)/Al_2O_3 (Tabela 5.2). Observa-se também o deslocamento do pico de redução intermediário do catalisador bimetálico para temperaturas mais baixas no trimetálico, por ação catalítica da platina. A redução conjunta dos três elementos e o deslocamento dos picos de redução para temperaturas mais altas indicam forte interação dos metais entre si e deles com o suporte. E o grau de interação dos metais, ou até mesmo a quantidade de ligas formadas por eles, será tanto maior quanto maior for a área do pico largo de redução que ocorre à temperatura mais baixa.

Os perfis de TPR dos sistemas trimetálicos (Figuras 5.4) mostraram-se semelhantes, apresentando, em geral, após deconvolução, dois picos atribuídos à redução da platina (zona 1, dois primeiros picos), um ombro à temperatura intermediária devido à redução de óxidos em conjunto, catalisada pela platina (zona 2, segundo pico), e outro à temperatura de 550-620°C, devido à redução do rênio segregado (zona 3, terceiro pico). Parte dos óxidos de rênio e de estanho permaneceram fortemente ligados entre eles e com o suporte, de modo que não foram reduzidos durante os experimentos de TPR. Os consumos de hidrogênio total

e correspondentes a cada zona de redução das amostras, determinados a partir das áreas dos picos, após deconvolução, também são mostrados na Tabela 5.2.

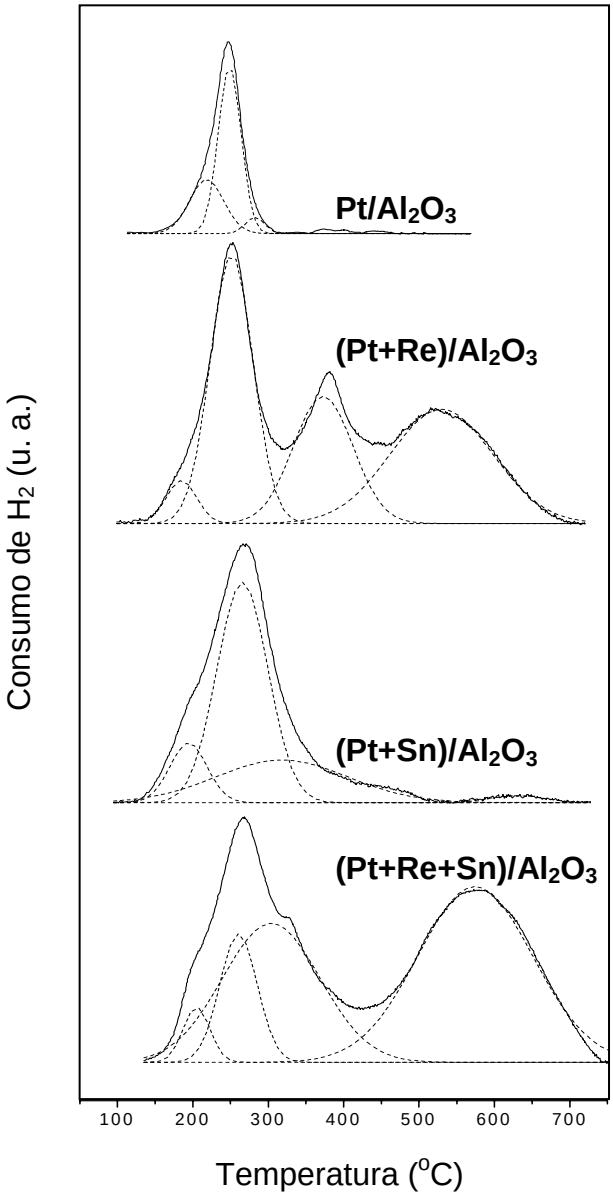


Figura 5.3 Curvas de TPR dos catalisadores monometálico de platina, bimetálicos e trimetálico preparados por coimpregnação dos metais.

Os resultados de TPR mostram que uma determinada quantidade de óxidos de rênio e estanho só se reduz em temperaturas muito altas, de modo que não interagem com a platina. Além disso, somente o óxido de platina é reduzido

completamente ao estado metálico, permanecendo parte dos demais metais na forma de óxido. Portanto, é de se esperar que nem toda a platina esteja em interação com os outros metais, nos catalisadores estudados.

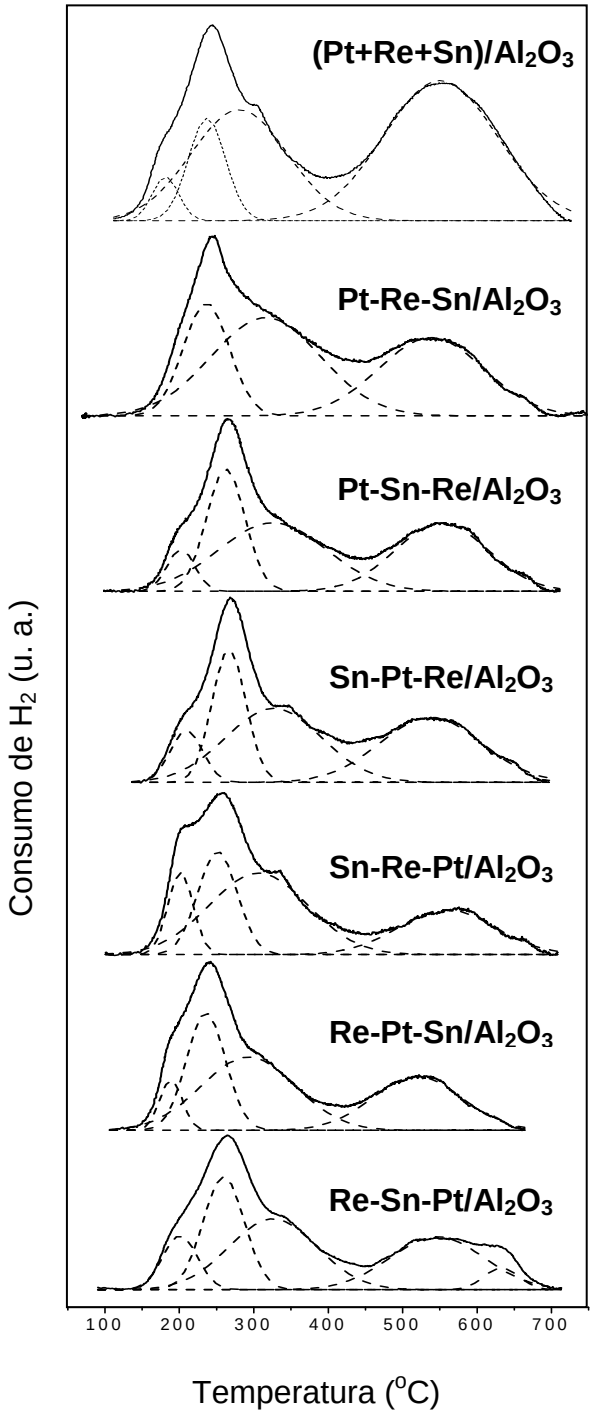


Figura 5.4 Curvas de TPR dos catalisadores trimetálicos preparados por impregnações sucessivas dos metais.

5.3 MEDIDAS DE QUIMISSORÇÃO DE HIDROGÊNIO

Os resultados obtidos, a partir das análises de quimissorção de hidrogênio de alguns dos catalisadores, são apresentados na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 Razão hidrogênio/platina (H/Pt) e diâmetro médio da partícula de platina obtido por quimissorção de hidrogênio.

Catalisador	H/Pt	Diâmetro médio de partícula (nm)
Pt/Al_2O_3	0,42	2,0
$Pt\text{-}Re/Al_2O_3$	0,19	4,4
$Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$	0,00	-
$Sn\text{-}Pt\text{-}Re/Al_2O_3$	0,26	3,2
$Re\text{-}Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$	0,08	10,5
$Pt\text{-}Sn\text{-}Re/Al_2O_3$	0,10	8,4
$Pt\text{-}Re\text{-}Sn/Al_2O_3$	0,21	4,0

Observa-se que a quimissorção de hidrogênio pela platina foi mais alta no catalisador monometálico. Nos demais catalisadores, a presença dos outros metais ocasionou uma queda significante na quantidade de hidrogênio quimissorvido (acessibilidade de hidrogênio à platina, H/Pt), que nem foi detectada no caso do sistema $Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$. Assumindo-se uma geometria cúbica para os cristais de platina, em que uma face do cubo estaria em contato com o suporte e as outras cinco expostas ao hidrogênio, calculou-se os valores de tamanho médio de partícula, a partir dos resultados de dispersão. Para isso, usou-se a expressão: $d = 5 / (S.\rho)$, em que S é a área superficial metálica e ρ é a densidade específica da platina. Esses valores também estão expressos na Tabela 5.3. Nota-se que o tamanho das partículas metálicas aumenta muito com a adição de rênio e/ou estanho à platina. Uma vez que todos os catalisadores têm o mesmo teor de platina e o hidrogênio é adsorvido somente pela platina, uma possível explicação para esse fato é a ocorrência de sinterização das partículas metálicas, um fenômeno que poderia ocorrer nas etapas de tratamento térmico do catalisador. Entretanto, tais

modificações no tamanho de partícula não foram observadas nos experimentos de microscopia eletrônica de transmissão, cujos resultados serão discutidos em seguida.

Através dos dados da Tabela 5.3, também é possível notar que, quando se adiciona o rênio logo após a platina (Sn-Pt-Re e Pt-Re-Sn/Al_2O_3), o decréscimo na acessibilidade à hidrogênio é comparável àquele apresentado pelo catalisador Pt-Re/Al_2O_3, enquanto que o trimetálico se comporta de maneira similar ao sistema Pt-Sn/Al_2O_3 quando o estanho é adicionado logo depois da platina (Re-Pt-Sn e Pt-Sn-Re/Al_2O_3). Este fato pode ser atribuído ao melhor contato Pt-M (M = Sn ou Re) obtido quando o segundo metal é adicionado depois da platina.

5.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (TEM) E DIFRAÇÃO DE ELÉTRONS (ED)

Na Tabela 5.4 são mostrados os valores de diâmetro médio de partícula de alguns catalisadores, determinados por TEM. A Figura 5.5 ilustra os resultados obtidos em um dos experimentos.

Tabela 5.4 Diâmetro médio de partícula de alguns catalisadores, obtidos po TEM.

Catalisador	Diâmetro médio de partícula (nm)
Pt/Al_2O_3	1,8
Pt-Re/Al_2O_3	1,5
Pt-Sn/Al_2O_3	1,8
Sn-Pt-Re/Al_2O_3	2,0
Re-Pt-Sn/Al_2O_3	1,9
Pt-Sn-Re/Al_2O_3	1,9
Pt-Re-Sn/Al_2O_3	2,0

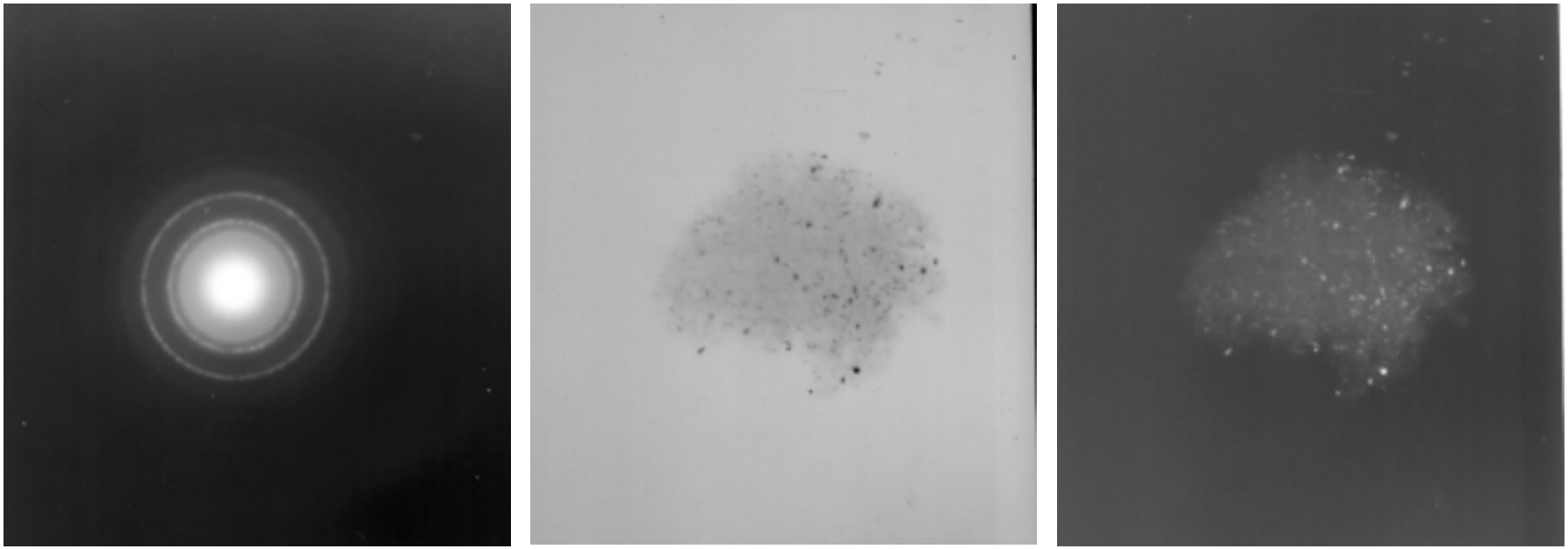
Os dados mostram um ligeiro aumento no tamanho de partícula dos catalisadores trimetálicos, embora seus valores não difiram muito entre si. Nesse caso, o aumento sugerido não seria devido à sinterização da platina, mas entendido como uma consequência do método de preparação do catalisador. Após a adição de

cada precursor metálico, as amostras foram submetidas a processos de calcinação e redução. Como o óxido de platina é o primeiro a ser reduzido, formando partículas similares àquela obtidas com o catalisador monometálico, a platina catalisa a redução dos óxidos vizinhos, de rênio e estanho. Como consequência, podem ser produzidos aglomerados (*clusters)*, contendo os três metais, com a consequente modificação das propriedades da platina e aumento do diâmetro das partículas.

A dispersão da platina parece melhorar mais com a adição de rênio que com a adição de estanho, já que o tamanho das partículas do catalisador Pt-Re/Al_2O_3 foi menor que o tamanho das partículas do monometálico de platina.

Comparando-se os resultados de TEM com os de quimissorção de hidrogênio, observa-se que, apesar da quimissorção de hidrogênio pelo catalisador bimetálico de estanho ser negligenciável, esta amostra apresentou o mesmo valor de diâmetro médio de partícula do catalisador de platina pura. Além disso, todos os catalisadores apresentaram praticamente o mesmo tamanho de cristal, de forma que a redução na quantidade de hidrogênio quimissorvida não pode ser associada à uma redução na dispersão metálica. A diminuição na capacidade de quimissorver hidrogênio da platina pode ser atribuída à: existência de efeitos geométricos, em que os outros elementos, ou suas espécies oxidadas, podem estar cobrindo os sítios de platina, reduzindo sua acessibilidade a hidrogênio; modificação das propriedades eletrônicas da platina através do contato com os demais metais, de modo que sua capacidade de quimissorver hidrogênio é diminuída e combinação de ambos os efeitos.

Os padrões de difração de elétrons (ED) mostram que em todas as amostras platina metálica está presente na forma cúbica de face centrada. Nos catalisadores contendo estanho, foram identificadas espécies oxidadas deste elemento que se encontram estabilizadas em interação com o suporte de alumina. Algumas das linhas observadas podem ser atribuídas a um composto intermetálico formado entre platina e estanho. Não foi possível identificar as linhas correspondentes ao rênio. Provavelmente, o rênio interagiu com alguns dos cristais de platina, ocasionando sua dispersão em cristais ainda menores que se incorporaram a uma pequena quantidade de rênio. A presença destes pequenos cristais poderia justificar a diminuição do diâmetro médio de partícula do Pt-Re/Al_2O_3 comparado ao Pt/Al_2O_3. Essa justificativa concorda com os resultados obtidos por



(a) (b) (c)

Figura 5.5 Micrografias obtidas com o catalisador Pt-Re/Al_2O_3: (a) difração de elétrons; (b) imagem em campo claro; (c) imagem em campo escuro.

Kelley et al.[86] que encontraram que não há formação de liga de forma significante entre o rênio e a platina. Em vez disso, o rênio está largamente disperso sobre a superfície do suporte, de forma que uma concentração local raramente seria alta o suficiente para ser detectada por ED. De forma semelhante, Bolivar et al.[87] não conseguiu obter ED de um catalisador Pt-Re não sinterizado. Os autores concluíram que existe algum tamanho de cristal abaixo do qual não é possível analisar materiais cristalinos do tipo Pt-Re. Contudo, mais recentemente[85, 88], com o uso de instrumentação especial de STEM/EDX (microscopia eletrônica de transmissão e de varredura/ espectroscopia de raios-X de energia dispersiva) e EXAFS (análise de absorção de estrutura fina de raios-X extendidos), a formação de liga Pt-Re e o tamanho de partícula muito pequeno foram confirmados.

5.5 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADAS DE FOURIER (FTIR) DE CO ADSORVIDO

As Figuras 5.6 e 5.7 mostram os espectros de FTIR de alguns dos catalisadores, preparados pelo método de impregnação sucessiva. O monóxido de carbono é adsorvido sobre platina metálica, mas não é adsorvido pelo rênio ou estanho[62]. Além disso, a platina pode adsorver o monóxido de carbono de forma linear ou em ponte. Nas figuras é possível identificar apenas a região de número de onda equivalente à adsorção linear de monóxido de carbono, pois a banda relacionada à adsorção em forma de ponte, Pt_2CO, é muito pequena e, em geral, não há estudos relacionados à essa banda na literatura.

O espectro de adsorção de monóxido de carbono pelo catalisador monometálico de platina (Figura 5.6a), apresenta uma banda de absorção larga, em 2075cm^{-1}, que pode ser atribuída à ligação Pt^0-CO. Observou-se que uma banda com a mesma frequência máxima é encontrada nos espectros dos catalisadores Pt-Sn/Al_2O_3 e Pt-Re/Al_2O_3, e que também corresponde à adsorção de monóxido de carbono sobre platina metálica. No caso do sistema Pt-Sn/Al_2O_3, a banda de absorção apresentou um ombro a 2048cm^{-1}, que corresponde a um estado eletrônico diferente da platina. Uma vez que o número de onda é menor que aquele obtido pela adsorção de monóxido de carbono no catalisador monometálico, esse

ombro poderia ser devido à adsorção de monóxido de carbono por átomos de platina mais ricos em elétrons, que foram transferidos pelo estanho ao formar liga com a mesma. De acordo com a literatura[31, 89-91], a liga predominantemente formada entre platina e estanho corresponde à estequiometria Pt:Sn (1:1), que apresenta uma banda de absorção no infravermelho em 2048cm^{-1}.

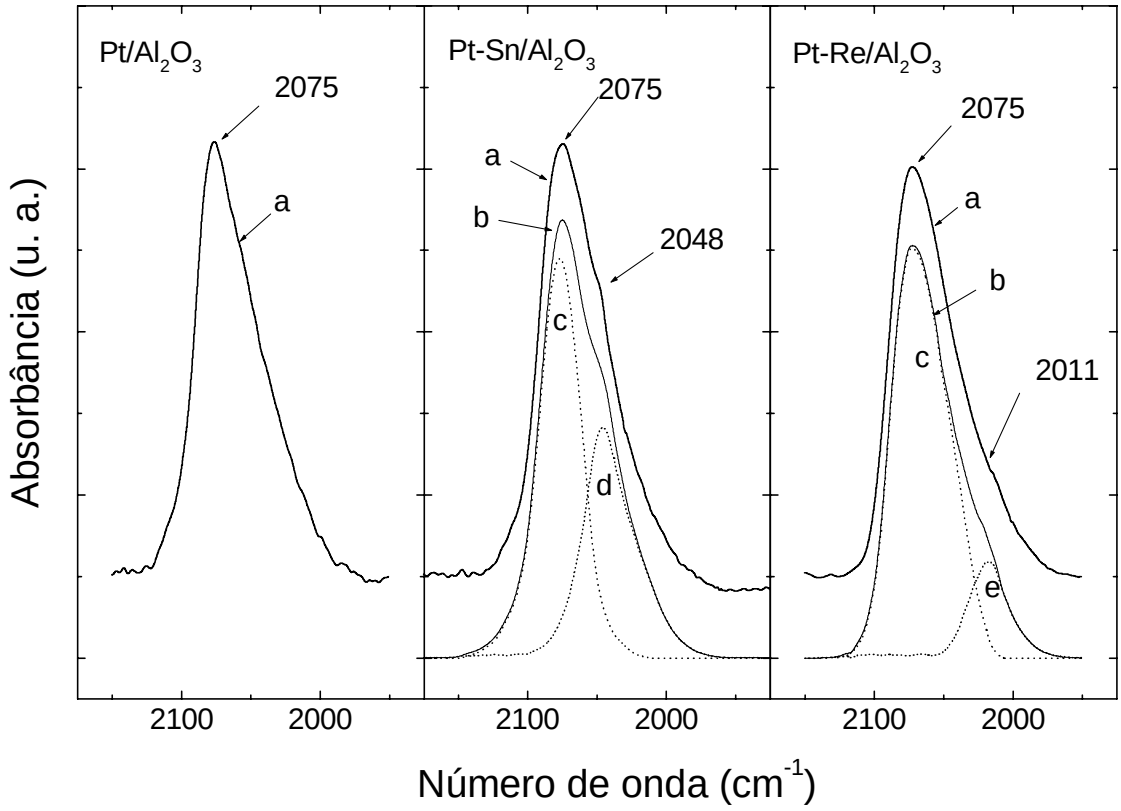


Figura 5.6 Espectro de FTIR de monóxido de carbono adsorvido pelos catalisadores mono e bimetálicos (após vácuo à temperatura ambiente). (a) espectro de infravermelho, (b) soma de deconvoluções, (c) deconvolução da banda a 2075cm^{-1}, (d) deconvolução da banda a 2048cm^{-1}, (e) deconvolução da banda a 2011cm^{-1}.

No espectro de absorção do catalisador Pt-Re/Al_2O_3, o ombro que aparece em 2011 cm^{-1} é atribuído à platina sob influência de rênio, indicando uma transferência eletrônica do rênio para a platina[87].

Se fosse admitida uma estequiometria de adsorção de uma molécula de

monóxido de carbono por átomo de platina exposto (Pt:CO = 1:1), independente da adsorção dos outros metais, a área das bandas seria proporcional à quantidade de platina em cada estado eletrônico. Dessa forma, a partir dos espectros, se poderia admitir que 40% da platina, no Pt-Sn/Al_2O_3, estaria sendo afetada pelo estanho, enquanto que 15% sofreria efeito do rênio, no Pt-Re/Al_2O_3. Entretanto, tal suposição não pode ser aceita, considerando-se que a força da ligação de adsorção e a quantidade de monóxido de carbono adsorvida variam com o estado eletrônico da platina. Quanto maior é a densidade eletrônica da platina, menor é a força da ligação Pt-CO.

Na Figura 5.7 encontram-se os espectros de FTIR de monóxido de carbono adsorvido de três dos catalisadores trimetálicos.

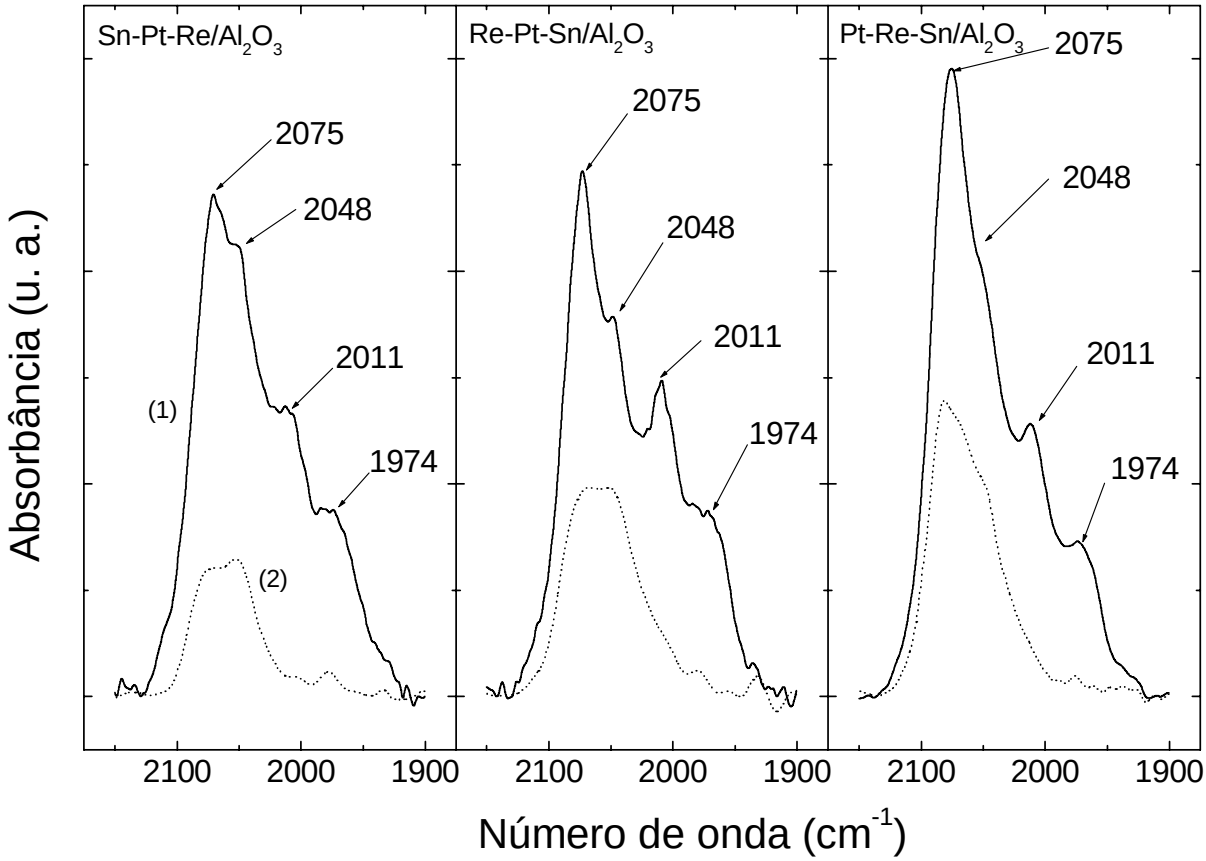


Figura 5.7 Espectros de FTIR de monóxido de carbono adsorvido irreversivelmente sobre alguns catalisadores trimetálicos, à temperatura ambiente (1) e à 100°C (2).

Todos eles apresentaram quatro bandas de absorção nos mesmos números de onda: 2075, 2048, 2011 e 1974cm^{-1}. A banda de maior valor de número de onda (2075cm^{-1}) está relacionada ao monóxido de carbono que está liigado à platina que não se encontra em interação com o estanho ou o rênio. O ombro em 2048cm^{-1} coincide com aquele que aparece no espectro do Pt-Sn e que é devido ao monóxido de carbono adsorvido sobre a platina sob influência do estanho[89], enquanto o ombro em 2011cm^{-1} equivale à adsorção de monóxido de carbono sobre a platina que interage com rênio[87]. A banda em 1974cm^{-1}, que não aparece em nenhum dos espectros de bimetálicos, foi atribuída à adsorção de monóxido de carbono pela platina em interação simultânea com os outros dois metais. Como esta é a banda que apresenta o maior deslocamento nesses catalisadores, ela deve corresponder à densidade eletrônica máxima da platina.

O espectro obtido quando se fez vácuo a 100°C (Figura 5.7 (2)) mostra que praticamente todo monóxido de carbono é dessorvido dos sítios de platina, em que as ligações Pt-CO absorvem em 2011 e 1974cm^{-1}. Isso indica que, nestes sítios, a ligação Pt-CO é muito fraca como consequência da alta densidade eletrônica da platina. Uma vez que as quatro bandas de absorção nos catalisadores trimetálicos aparecem sempre nos mesmos números de onda, pode-se concluir que as interações entre os metais envolvem a mesma estequiometria.

5.6 AVALIAÇÃO CATALÍTICA DAS AMOSTRAS

5.6.1 Avaliação da Função Metálica

A conversão a benzeno, a partir de ciclo-hexano, apresentada pelos catalisadores é mostrada na Tabela 5.5, enquanto na Figura 5.8 se compara os desempenhos dos catalisadores bimetálicos coimpregnados e trimetálico coimpregnado. A reação de desidrogenação apresentou-se seletiva e estável durante os 60 min de corrida, com todos os catalisadores testados. A adição de rênio modificou pouco o desempenho do catalisador Pt/Al_2O_3 (considerando que a conversão com o mesmo é 100%, nas condições empregadas), havendo uma pequena redução no valor de conversão. Por outro lado, a adição de estanho ocasionou uma grande diminuição na atividade da função metálica. Este fato pode ser explicado considerando-se que o estanho é capaz de exercer um efeito

eletrônico sobre a platina em que, cedendo elétrons à mesma, diminui sua deficiência eletrônica e, portanto, sua capacidade de quimissorver hidrogênio[92,93]. Outros autores atribuem a queda de atividade desidrogenante da platina a um efeito geométrico dos óxidos de estanho[94], que cobrem os sítios de platina diminuindo o número de átomos livres capazes de dissociar moléculas de hidrogênio.

Tabela 5.5 Conversão a benzeno, a partir de ciclo-hexano, e área sob o pico intermediário (zona 2) dos gráficos de TPR.

Catalisador	Conversão (%)	Área da zona 2 dos TPRs (u. a.)
Pt/Al_2O_3*	79*	-
$(Pt+Re)/Al_2O_3$	92	-
$(Pt+Sn)/Al_2O_3$	77	-
$Pt-Re/Al_2O_3$	97	-
$Pt-Sn/Al_2O_3$	77	-
$Pt-Re-Sn/Al_2O_3$	65	52300
$Pt-Sn-Re/Al_2O_3$	76	35900
$Sn-Pt-Re/Al_2O_3$	85	34500
$Sn-Re-Pt/Al_2O_3$	71	39100
$Re-Sn-Pt/Al_2O_3$	79	30400
$Re-Pt-Sn/Al_2O_3$	74	35800
$(Pt+Re+Sn)/Al_2O_3$	59	58900

*Determinada com metade da massa em relação aos demais.

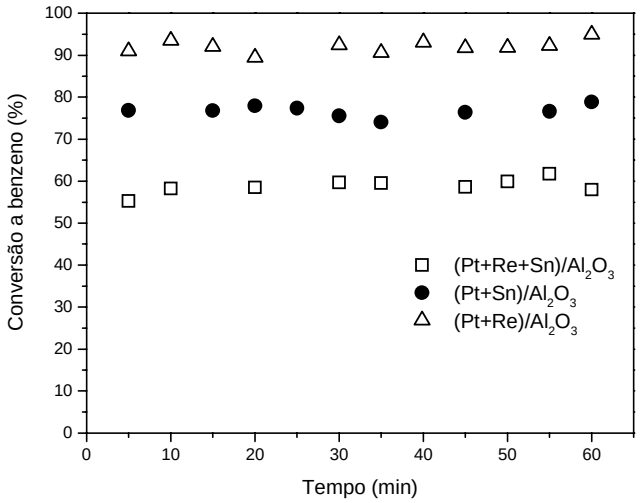


Figura 5.8 Conversão em função do tempo na reação de desidrogenação de ciclo-hexano sobre os catalisadores bimetálicos e trimetálico coimpregnados.

Aparentemente, os efeitos da adição de rênio e estanho se somam e, como resultado, o desempenho da função metálica do catalisador trimetálico coimpregnado é ainda mais baixo que o dos bimetálicos, como pode ser visto na Figura 5.8.

Analisando-se os dados da Tabela 5.5 para os sistemas trimetálicos, e supondo-se que a área sob o pico da zona 2 seja correspondente à redução simultânea dos óxidos metálicos, pode-se admitir que haja uma relação entre essas áreas e a atividade da função metálica. Quanto maior a área devido à redução dos óxidos em conjunto, maior a interação entre os mesmos, mais provável é a formação de ligas e mais influenciada será a atividade da função metálica do catalisador. Observando-se os dados da tabela e comparando-se entre si os catalisadores em que se adiciona platina primeiro, nota-se que quanto maior é a área do pico da zona 2, menor é a conversão de ciclo-hexano obtida, indicando que a interação da platina com os demais metais é mais forte. O mesmo raciocínio é válido quando se compara os demais grupos, em que se adiciona primeiro o estanho e em que se adiciona primeiro o rênio. Em cada grupo, a composição dos metais que encontram-se interagidos e o estado eletrônico dos mesmos pode ser semelhante, o que pode não ser verdadeiro quando se analisa distintos grupos.

Os resultados da Tabela 5.5 também mostram que a conversão, em média, é menor nos catalisadores em que se adicionou rênio antes do estanho, ou seja, a ordem de adição dos precursores metálicos influencia a função metálica do catalisador de reforma. Ao se adicionar primeiro o precursor de rênio, ele interage mais com o suporte durante a calcinação. A adição subsequente de estanho e platina gera uma superfície metálica que se assemelha mais à do catalisador Pt-Sn que a do Pt-Re, e o catalisador é menos ativo. Ao contrário, quando o catalisador é preparado impregnando-se primeiro o precursor de estanho, após calcinação os óxidos de estanho interagem fortemente com o suporte. Com a adição de platina e rênio, esses metais interagem mais entre si e o catalisador produzido torna-se mais similar ao sistema Pt-Re. Esse foi o caso do catalisador Sn-Pt-Re/Al_2O_3, o que mostrou a maior atividade dentre os trimetálicos.

5.6.1.1 Determinação da Energia de Ativação na Desidrogenação de Ciclo-hexano

Os gráficos de ln(-ln(1-X)) em função de 1/T, obtidos a partir da equação de Arrhenius, com os catalisadores monometálico de platina e bimetálicos, são mostrados na Figura 5.9. Uma vez que todos mostraram um bom coeficiente de correlação linear, é possível concluir que não houve limitações difusionais na faixa de temperatura escolhida e confirmar a cinética de primeira ordem assumida para a reação.

Os valores das energias de ativação (Ea) determinados experimentalmente com todos os catalisadores estudados, na reação de desidrogenação de ciclo-hexano a benzeno, são mostrados na Tabela 5.6. O valor encontrado com o catalisador Pt/Al_2O_3 foi o mesmo obtido por Guenin et al[95].

A adição de estanho ocasionou o aumento da energia de ativação dos catalisadores em relação ao monometálico de platina. Isso ocorre devido à existência de efeitos eletrônicos entre esses metais, em que o estanho doa elétrons à platina diminuindo, portanto, sua deficiência eletrônica e sua capacidade de desidrogenar. Dessa forma, a atividade da platina diminui.

Os sistemas bimetálicos Pt-Re apresentaram valores de energia de ativação similares aos do catalisador de platina, de forma que se pode concluir que os sítios ativos da platina são pouco modificados pela presença de rênio. A presença de estanho afeta mais a atividade da platina, pelo aumento da energia de ativação de seus sítios, do que a presença de rênio. Comparando-se os sistemas trimetálicos com os demais catalisadores, observa-se que os mesmos apresentaram um comportamento intermediário ao dos bimetálicos correspondentes.

Os valores distintos de energia de ativação encontrados são um indício de que os sítios ativos nos catalisadores bimetálicos e trimetálicos diferem de sítios de platina livres. No caso dos catalisadores trimetálicos, eles parecem se comportar como um agregado de sítios bimetálicos Pt-Sn e Pt-Re.

É interessante comparar o comportamento dos sistemas $Sn\text{-}Pt/Al_2O_3$ e $Sn\text{-}Pt\text{-}Re/Al_2O_3$, em relação aos valores de energia de ativação e desempenho na reação de desidrogenação de ciclo-hexano.

O catalisador $Sn\text{-}Pt/Al_2O_3$ foi preparado em ordem inversa ao sistema $Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$, e foi o que apresentou o maior valor de energia de ativação e a menor

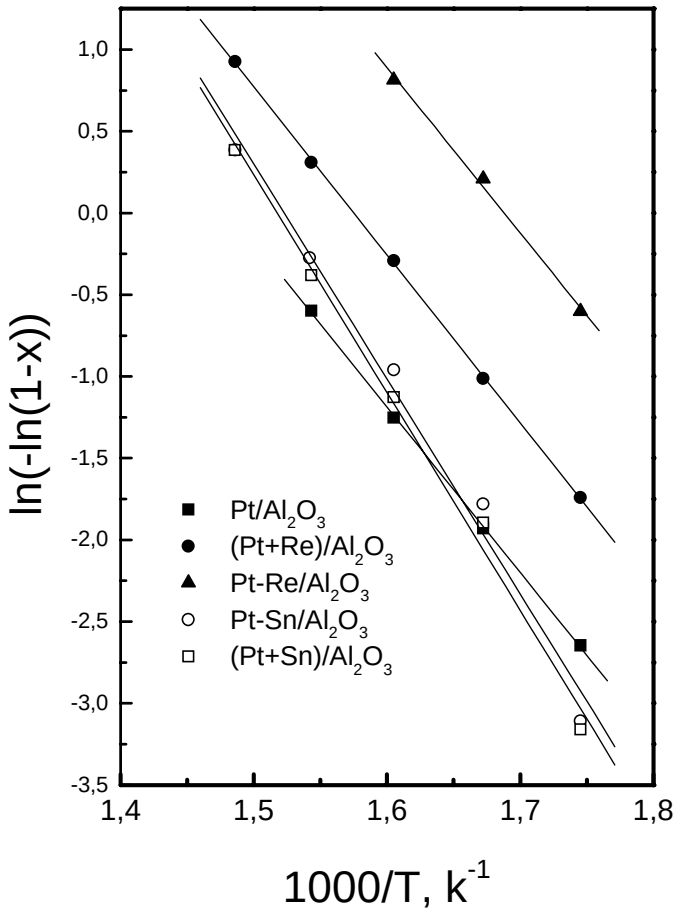


Figura 5.9 ln(-ln(1-X)) em função de 1/T dos catalisadores monometálico de platina e bimetálicos. X, conversão de ciclo-hexano (%); T, temperatura de reação (K).

Tabela 5.6 Energia de ativação (Ea) dos catalisadores de desidrogenação de ciclo-hexano.

Catalisador	Ea (kcal/mol)
Pt/Al_2O_3	20
$(Pt+Re)/Al_2O_3$	20
$(Pt+Sn)/Al_2O_3$	27
$Pt-Re/Al_2O_3$	19
$Pt-Sn/Al_2O_3$	26
$Pt-Re-Sn/Al_2O_3$	21
$Pt-Sn-Re/Al_2O_3$	20
$Sn-Pt-Re/Al_2O_3$	21
$Sn-Re-Pt/Al_2O_3$	23
$Re-Sn-Pt/Al_2O_3$	21
$Re-Pt-Sn/Al_2O_3$	23
$(Pt+Re+Sn)/Al_2O_3$	23
$Sn-Pt/Al_2O_3$	34

atividade de desidrogenação de ciclo-hexano (conversão = 54%). Isto significa que uma maior interação eletrônica entre platina e estanho ocorre quando o catalisador é preparado dessa forma. Quando o suporte de alumina é impregnado com solução do precursor de estanho e, posteriormente, sofre calcinação, o sal de estanho é transformado em óxido de estanho (IV) (SnO_2). Após redução com gás hidrogênio, o Sn^{IV} passa a Sn^{II}, e então o óxido de estanho (II) cobre parte da superfície da alumina. Ao adicionar-se o precursor de platina (H_2PtCl_6), a interação do íon cloroplatinato ($PtCl_6^{2-}$) com o óxido de estanho (II) (SnO), de caráter básico, é bem maior do que sua interação com os sítios da alumina, de caráter anfótero. Como resultado, obtém-se, após processos de oxidação e redução, primeiramente Pt^0 suportada em SnO; o bom contato entre Pt-SnO e a ação catalítica da platina, conduzem à redução de parte de Sn^{II} a Sn^0, que interage fortemente com a platina ou forma liga com a mesma. Por causa dessa interação, o catalisador produzido apresenta uma maior energia de ativação e, portanto, menor conversão de ciclo-hexano.

O método de preparação do catalisador trimetálico Sn-Pt-Re/Al_2O_3 diferiu daquele do catalisador Sn-Pt/Al_2O_3 devido à inclusão de mais uma etapa, em que se adicionou o rênio. No entanto, as propriedades desses dois sistemas foram completamente inversas: o catalisador Sn-Pt-Re/Al_2O_3 apresentou uma energia de ativação baixa e foi, dentre todos os catalisadores trimetálicos, o que mostrou a maior atividade metálica. Esse fato pode ser explicado tomando como base o procedimento de preparação. Após adição do sal de rênio, a amostra foi seca e calcinada. Durante a calcinação, os metais foram segregados e assumiram seus estados de oxidação mais altos, dando origem aos óxidos SnO_2, PtO_2 e Re_2O_7. Como se tratou da terceira etapa de calcinação para o estanho, a interação entre o óxido de estanho (SnO_2) e de alumínio (Al_2O_3) foi maior, produzindo maior quantidade de aluminato de estanho ($SnAl_2O_4$). Este composto é de difícil redução, de forma que o óxido permanece separado da platina. Ao contrário, o óxido de rênio é facilmente reduzido, e sua redução é catalisada pela platina. Desse modo, são produzidas partículas em que platina e rênio estão em forte interação e, como consequência, o catalisador Sn-Pt-Re/Al_2O_3 apresenta uma função metálica que se comporta de maneira semelhante à do sistema Pt-Re/Al_2O_3, e não à do sistema Sn-Pt/Al_2O_3.

5.6.1.2 Avaliação da Resistência dos Catalisadores ao Envenenamento por Enxofre

A Figura 5.10 exemplifica um experimento de envenenamento do catalisador monometálico de platina com uma mistura contendo 1ppm de enxofre em ciclo-hexano (CH+1ppmS). Na etapa (I) é mostrada a conversão em função do tempo quando se usa ciclo-hexano puro como reagente. A etapa (II) mostra a queda na conversão quando o catalisador é envenenado com 1ppm de enxofre. A conversão recuperada, em função do tempo, após eliminação do enxofre reversível através de purga com hidrogênio, é mostrada na etapa (III).

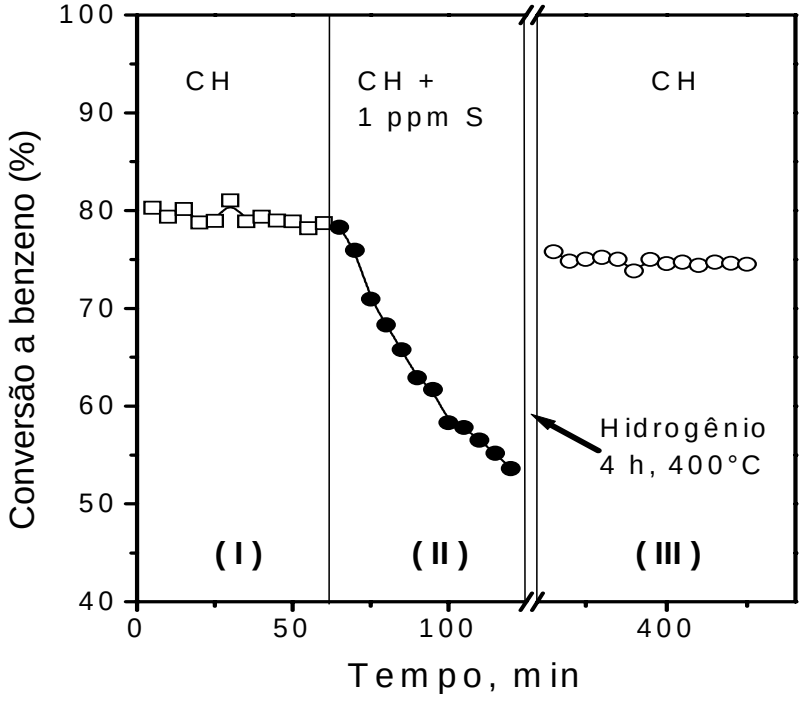


Figura 5.10 Desativação do catalisador Pt/Al_2O_3 com 1ppm de enxofre. CH: ciclo-hexano.

Na Tabela 5.7 são mostrados os dados experimentais para todos os catalisadores estudados.

Verifica-se, através dos dados da Tabela, que a presença de estanho faz com que o catalisador Pt/Al_2O_3 se envenene mais que no caso da adição de rênio.

Isto pode ser observado pela queda na conversão (ΔXS). Os catalisadores bimetálicos de estanho se envenenam mais que os catalisadores bimetálicos de rênio e, em geral, os trimetálicos apresentam uma velocidade de desativação (ΔXS) intermediária. Os catalisadores preparados por coimpregnação dos metais ((Pt+Sn), (Pt+Re) e (Pt+Re+Sn)/Al_2O_3) apresentaram maior velocidade de desativação que os correspondentes preparados por impregnações sucessivas dos metais. Isso pode ser explicado pelo maior grau de interação em que esses metais se encontram quando são impregnados a partir de uma mesma solução. De acordo com os resultados de TPR, uma percentagem maior dos metais (Re e/ou Sn) se reduz juntamente com a platina quando o catalisador é preparado por coimpregnação dos metais. Essa co-redução aumenta a probabilidade de formação de ligas entre os metais e, consequentemente, a ocorrência de efeitos eletrônicos.

Tabela 5.7 Resultados de envenenamento com enxofre durante a desidrogenação de ciclo-hexano (CH): Xi = conversão inicial; ΔXS = queda na conversão causada por passagem de mistura CH+S (1ppm de S); Xr = conversão após passagem de hidrogênio por 4 horas; Xr/Xi = percentagem de conversão recuperada.

Catalisador	Xi (%)	ΔXS (%)	Xr (%)	Xr/Xi (%)
Pt/Al_2O_3[a]	79[a]	12[b]	75[a]	95
(Pt+Re)/Al_2O_3	92	23	81	88
(Pt+Sn)/Al_2O_3	77	62	54	70
Pt-Re/Al_2O_3	97	12	91	94
Pt-Sn/Al_2O_3	77	42	61	79
Pt-Re-Sn/Al_2O_3	65	12	53	82
Re-Pt-Sn/Al_2O_3	74	25	58	78
Sn-Pt-Re/Al_2O_3	85	18	68	80
Pt-Sn-Re/Al_2O_3	76	8	68	89
Sn-Re-Pt/Al_2O_3	71	25	48	68
Re-Sn-Pt/Al_2O_3	79	16	67	85
(Pt+Re+Sn)/Al_2O_3	59	29	40	68

[a]Determinada com metade da massa dos demais catalisadores; com a mesma massa conduz a 100% de conversão.
[b]Calculada considerando-se a mesma massa dos demais catalisadores.

Uma vez que o enxofre (S) é mais eletronegativo que a platina (Pt), numa ligação do tipo Pt-S a platina cede elétrons ao átomo de enxofre. Dessa forma, quanto mais rico em elétrons estiver o átomo de platina, mais forte será a união Pt-S

e, portanto, maior será a desativação do catalisador por enxofre. De acordo com a literatura[31, 96], o estanho transfere elétrons à platina, em catalisadores Pt-Sn. Assim, estando a platina mais rica em elétrons por efeito eletrônico do estanho, a afinidade por enxofre nesse caso é maior e, portanto, os catalisadores contendo estanho são mais susceptíveis ao envenenamento por enxofre. O rênio também é capaz de ceder elétrons à platina. Estudos de infravermelho de monóxido de carbono adsorvido[87] mostram que, aumentando a concentração de rênio em um catalisador Pt-Re, preparado por coimpregnação, há uma diminuição da frequência do pico de Pt-CO, indicando interação eletrônica Pt-Re, com transferência de elétrons do rênio à platina. Isso justifica o fato dos catalisadores preparados por coimpregnação serem menos tiotolerantes. No caso do sistema (Pt+Sn)/Al_2O_3, os precursores de platina e estanho são capazes de formar um complexo $PtCl_2(SnCl_3)_2^{2-}$ em solução, o que favorece a interação entre esses metais após a redução e aumenta a possibilidade de formação de ligas entre eles[97]. Por esse motivo, a velocidade de desativação (ΔXS) é bem maior para esse sistema do que para os demais, e esse fato também justifica a menor resistência a enxofre do catalisador trimetálico coimpregnado, em relação aos outros trimetálicos. Em geral, os catalisadores em que se adicionou primeiro platina ou estanho foram mais resistentes à desativação por enxofre que aqueles em que se adicionou o rênio primeiro.

Pela Figura 5.10, nota-se que o tempo do experimento de envenenamento com 1ppm de enxofre não foi suficiente para que fosse alcançado um valor de conversão constante, correspondente à situação de equilíbrio de adsorção-dessorção de enxofre, representada pela Equação (3.2). Esse valor de conversão residual, denominado tiotolerância foi, entretanto, alcançado nos experimentos realizados com misturas de ciclo-hexano e dissulfeto de carbono contendo 3, 5 e 7ppm de enxofre. Os gráficos de conversão em função do tempo, para alguns dos sistemas estudados, quando envenenados com 5ppm de enxofre e após eliminação do enxofre reversível por meio de purga com hidrogênio, são apresentados nas Figuras 5.11 e 5.12.

Comparando-se os catalisadores preparados por coimpregnação entre si (Figura 5.11) observa-se que o sistema (Pt+Re)/Al_2O_3 é o que apresenta a menor velocidade de desativação (menor inclinação da curva), o (Pt+Sn)/Al_2O_3 é o que desativa mais rapidamente e o catalisador (Pt+Re+Sn)/Al_2O_3 apresenta uma

velocidade de desativação intermediária. A tiotolerância do catalisador trimetálico foi comparável àquela do bimetálico de estanho, e ambos mostraram menor valor de tiotolerância que o bimetálico de rênio. O menor valor de conversão recuperada, após tratamento com hidrogênio, foi obtido com o sistema trimetálico.

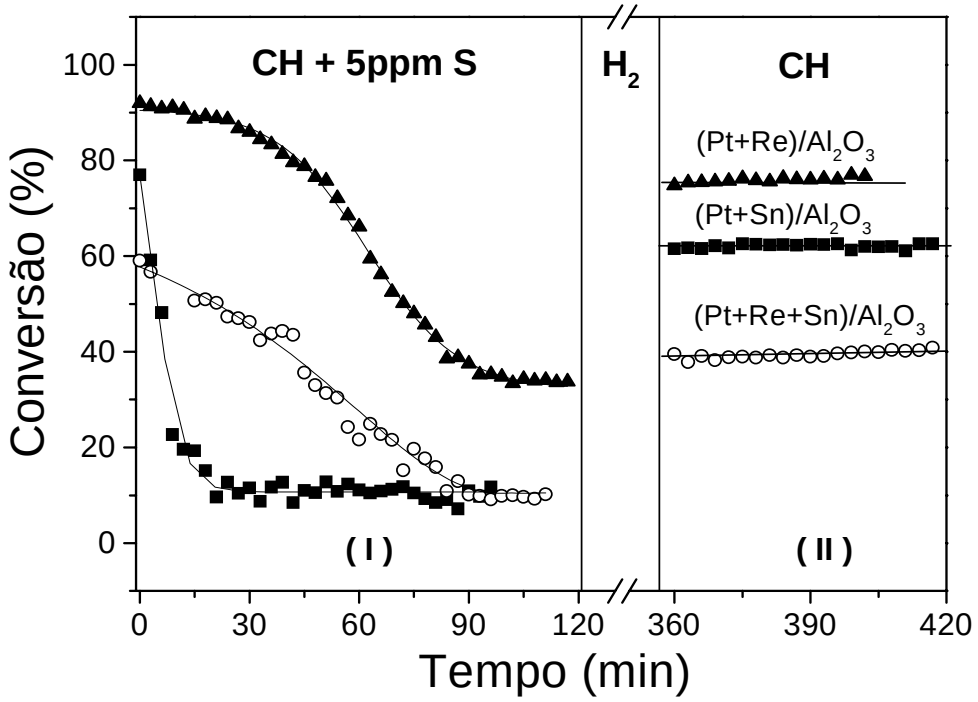


Figura 5.11 Conversão em função do tempo dos catalisadores bimetálicos e trimetálico, preparados por coimpregnação, quando o reagente é: (I) CH + 5ppm de enxofre; (II) CH puro. CH: ciclo-hexano.

O mesmo comportamento foi observado ao analisar-se o desempenho dos catalisadores preparados por impregnações sucessivas dos precursores metálicos sobre o suporte (Figura 5.12): a velocidade de desativação foi intermediária entre a dos bimetálicos; a tiotolerância foi igual ou inferior à do bimetálico de estanho e os valores de conversão recuperada foram menores que os dos catalisadores bimetálicos.

Através das Figuras 5.11 e 5.12 pode-se notar que o sistema bimetálico de estanho é bastante sensível ao envenenamento por enxofre. Ele não só possui a curva com maior inclinação, como também é o que alcança mais rapidamente o

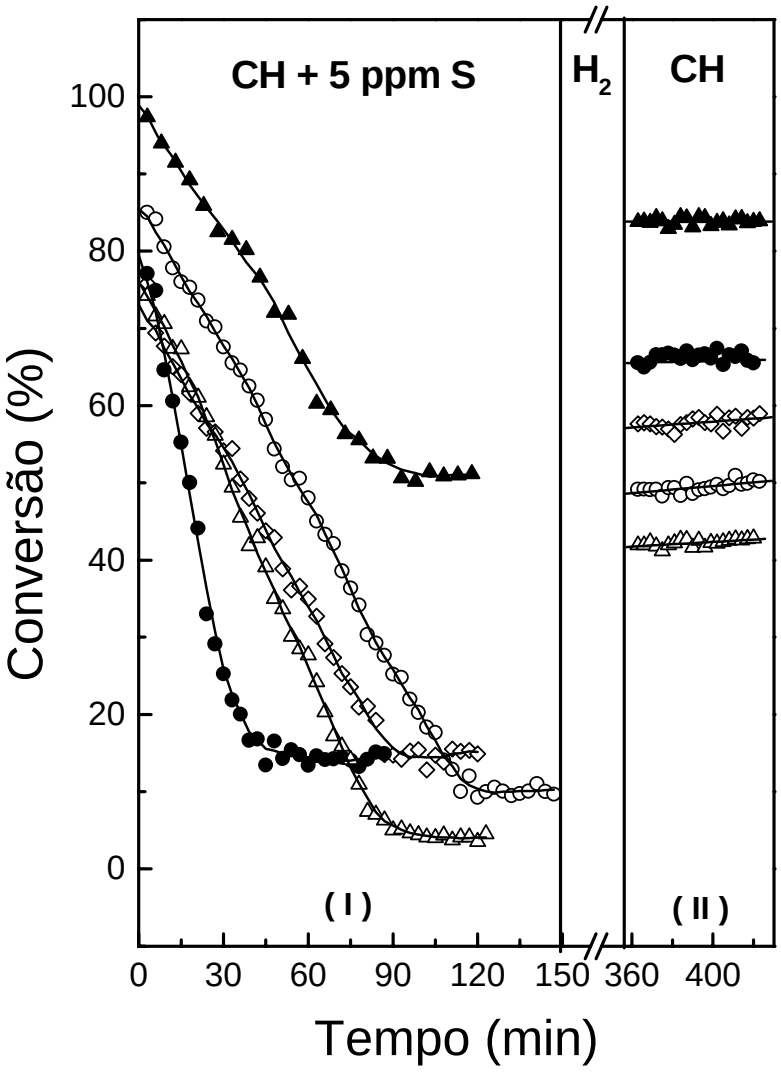


Figura 5.12 Conversão em função do tempo dos catalisadores: (▲) Pt-Re/Al_2O_3; (●) Pt-Sn/Al_2O_3; (○) Sn-Pt-Re/Al_2O_3; (△) Re-Pt-Sn/Al_2O_3; (◇) Pt-Sn-Re/Al_2O_3, quando o reagente é: (I) CH + 5 ppm de enxofre; (II) CH puro. CH: ciclo-hexano.

equilíbrio de adsorção de enxofre.

A velocidade de desativação intermediária dos sistemas trimetálicos pode ser um indício de que, nesse caso, os sítios metálicos comportam-se como sítios de platina, platina-estanho e platina-rênio independentes, que são simultaneamente envenenados por enxofre. Os sítios ativos não consistem apenas de átomos de platina, livres da influência de rênio ou estanho. Dessa forma, nos catalisadores

trimetálicos, como há o efeito conjunto de ambos os elementos, o número de sítios de platina é o menor de todos. Logo, se os sítios ativos fossem apenas os átomos de platina livres, a velocidade de desativação dos trimetálicos seria maior que a dos bimetálicos, e isso não ocorre. Daí se pode concluir que os sítios de platina afetados por estanho e/ou rênio são cataliticamente ativos, entretanto com atividade menor que os átomos de platina livres e mais sensíveis ao envenenamento por enxofre.

O grau de envenenamento por enxofre depende da ordem de adição dos elementos, nos catalisadores trimetálicos preparados por impregnações sucessivas, como foi no caso da atividade da função metálica. Da mesma forma, o sistema Re-Pt-Sn/Al_2O_3 apresentou um comportamento mais próximo ao do sistema Pt-Sn/Al_2O_3, sendo o mais afetado por enxofre (maior velocidade de desativação, menor tiotolerância e menor valor de conversão recuperada). O catalisador Sn-Pt-Re/Al_2O_3 foi melhor, com velocidade de desativação menor e boa tiotolerância e o catalisador Pt-Sn-Re/Al_2O_3 foi o que apresentou maior tiotolerância e melhor recuperação da atividade após a eliminação do enxofre reversível. Mais uma vez, a impregnação do estanho antes do rênio produziu um catalisador com melhores propriedades.

A tiotolerância em função da concentração de enxofre de alguns dos catalisadores é mostrada na Tabela 5.8. Observa-se que à medida que a concentração de enxofre aumenta a tiotolerância diminui, pois mais sítios ativos vão sendo cobertos por átomos de enxofre. Entretanto, a redução na tiotolerância não é proporcional ao aumento de concentração de enxofre no reagente. Através dos dados da Tabela 5.8, nota-se que a quantidade de sítios cobertos por enxofre não é igual em todos os catalisadores. Assim, os valores mais altos de tiotolerância foram apresentados pelo catalisador de platina pura, que é o que possui ligação Pt-S mais fraca. Os catalisadores menos tiotolerantes são os sistemas trimetálicos, devido aos efeitos aditivos do rênio e do estanho que cedem elétrons à platina e tornam mais forte a ligação Pt-S. A conversão também é recuperada em maior proporção com o catalisador Pt/Al_2O_3, e em menor proporção no caso dos catalisadores trimetálicos. Comparando-se os trimetálicos entre si, observa-se um comportamento bastante semelhante quando se emprega o método de coimpregnação ou impregnação sucessiva dos precursores metálicos.

Tabela 5.8 Tiotolerância e conversão recuperada de alguns catalisadores, após envenenamento com mistura de ciclo-hexano e dissulfeto de carbono contendo 3, 5 e 7ppm de enxofre.

Catalisador	Xi	3 ppm de S		5 ppm de S		7 ppm de S	
		TT	CR	TT	CR	TT	CR
Pt/Al_2O_3	79*	86	95	63	95	45	95
$(Pt+Re)/Al_2O_3$	92	53	86	36	83	19	76
$(Pt+Sn)/Al_2O_3$	77	21	82	14	80	6,0	81
$Pt-Re/Al_2O_3$	97	66	92	52	86	35	82
$Pt-Sn/Al_2O_3$	77	44	81	19	82	11	83
$(Pt+Re+Sn)/Al_2O_3$	59	24	69	16	66	7,7	65
$Sn-Pt-Re/Al_2O_3$	85	22	68	12	60	7,7	60

* determinada com metade da massa dos demais catalisadores.

Xi = conversão inicial, antes do envenenamento com enxofre, em %.

TT = tiotolerância, como percentagem da conversão inicial, em %.

CR = conversão recuperada, como percentagem da conversão inicial, em %.

Através da Figura 5.13, que mostra as curvas de desativação do catalisador $Pt-Re/Al_2O_3$ ao ser envenenado com 1, 3, 5 e 7ppm de enxofre, é possível perceber que a tiotolerância (conversão residual) depende da concentração de enxofre na fase gasosa. A velocidade de desativação torna-se maior e o tempo decorrente até que a tiotolerância seja alcançada é menor, em concentrações mais altas de enxofre. Após tratamento com gás hidrogênio, o enxofre adsorvido de forma reversível é eliminado do catalisador, restando apenas o enxofre adsorvido irreversivelmente. A quantidade de enxofre irreversível depende da temperatura e da natureza do catalisador. Portanto, a recuperação da atividade catalítica deveria ser independente da concentração de enxofre na alimentação. Entretanto, os dados da Tabela 5.8 e as curvas de conversão recuperada da Figura 5.13 mostram que o valor de atividade recuperada foi menor em concentrações mais altas de enxofre, pelo menos no caso dos catalisadores contendo rênio. Nesse caso, provavelmente o tempo de purga não foi suficiente para que fosse eliminado todo o enxofre reversível adsorvido na superfície do catalisador. Isso pode ter ocorrido em função do maior

grau de interação entre rênio e enxofre, quando comparada à interação platina-enxofre[98].

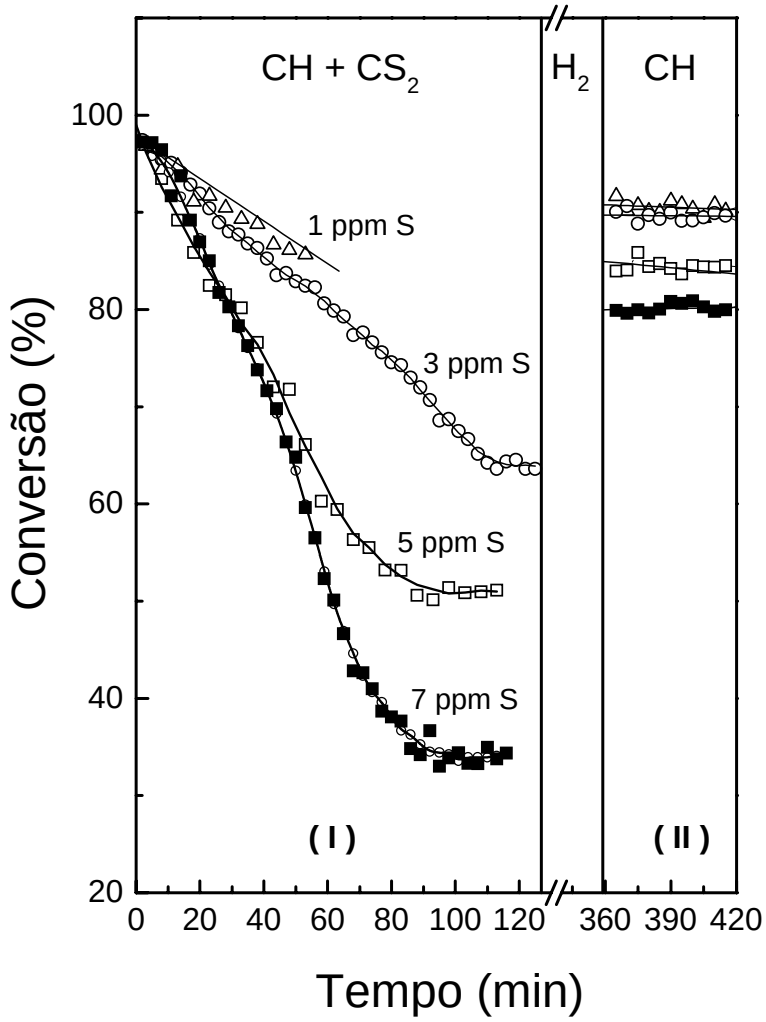


Figura 5.13 Conversão em função do tempo do catalisador Pt-Re/Al_2O_3, quando o reagente é: (I) misturas de ciclo-hexano com dissulfeto de carbono, com 1, 3, 5 e 7ppm de enxofre; (II) ciclo-hexano puro. CH: ciclo-hexano; CS_2: dissulfeto de carbono.

5.6.2 Avaliação da Função Ácida

A Tabela 5.9 mostra os dados obtidos na reação de isomerização de n-pentano com os catalisadores de Pt, Pt-Sn, Pt-Re e trimetálico Pt-Re-Sn coimpregnado, enquanto os resultados dos demais catalisadores trimetálicos são mostrados na Tabela 5.10.

A desativação dos catalisadores nessa reação, representada pelo valor de ΔX, é principalmente devida à formação de coque. A seletividade a isopentano (S_{iC5}) é representativa da atividade da função ácida, a seletividade a metano (C_1) representa a atividade da função metálica, enquanto a relação C_1/C_3 é um indicativo do balanço entre as duas funções do catalisador.

Comparando-se os dados da Tabela 5.9, observa-se que a adição de estanho à platina produz um grande aumento na conversão, aumenta a estabilidade (há menor queda de conversão) e a seletividade a isopentano. Também diminui a seletividade a metano (produto de hidrogenólise) e a relação C_1/C_3, indicando que há maior desativação da função metálica frente à função ácida. Dessa forma, ao contrário do que ocorre com a função metálica, a atividade da função ácida é aumentada com a presença do estanho, o que sugere que o mesmo é capaz de modificar a acidez da alumina. De acordo com Bacaud et al.[99], o estanho envenena os sítios ácidos mais fortes da alumina e destrói os sítios de craqueamento muito ácidos, repondo-os com sítios mais seletivos à isomerização.

A adição de rênio, apesar de não alterar ou até mesmo diminuir a atividade, também traz efeitos benéficos, pois aumenta a estabilidade e seletividade do catalisador de platina. Entretanto, a atividade de hidrogenólise (S_{C1}) em geral aumenta com a presença de rênio, o que está de acordo com os resultados encontrados por Augustine e Sachtler[100]. O catalisador trimetálico coimpregnado mostra um desempenho intermediário ao dos bimetálicos correspondentes, porém sua estabilidade é beneficiada pelos efeitos aditivos do rênio e do estanho.

Através dos dados da Tabela 5.10, onde se comparam os sistemas preparados por impregnações sucessivas, pode-se notar que, em média, os catalisadores em que se adicionou o rênio antes que o estanho foram os que apresentaram menores valores de conversão e de seletividade a isopentano, menor estabilidade, além de atividade hidrogenolítica mais alta. Aparentemente, para que a

acidez do suporte seja convenientemente modicada pelo estanho, este deve entrar em contato com o suporte de alumina antes do rênio.

Tabela 5.9 Resultados obtidos na reação de isomerizacão de n-pentano, com o catalisador monometálico, catalisadores bimetálicos e trimetálico preparado por coimpregnação dos precursores metálicos.

Catalisador	Xi (%)	ΔX (%)	S_{iC5} (%)	S_{C1} (%)	C_1/C_3
Pt/Al_2O_3	32,0	61,9	39,9	1,03	0,30
$(Pt+Sn)/Al_2O_3$	46,0	32,8	50,0	0,29	0,16
$(Pt+Re)/Al_2O_3$	22,4	29,6	55,8	3,70	1,30
$Pt-Sn/Al_2O_3$	51,3	29,4	57,8	0,36	0,20
$Pt-Re/Al_2O_3$	31,6	59,4	52,0	0,74	0,31
$(Pt+Re+Sn)/Al_2O_3$	23,7	16,9	47,8	1,19	0,43

Xi: conversão inicial (após 5 min de reação); ΔX: queda na conversão (de 5 a 240 min); S_{iC5}: seletividade a isopentano; S_{C1}: seletividade a metano; C_1/C_3= relação metano/propano.

Tabela 5.10 Resultados obtidos na reação de isomerizacão de n-pentano, com os catalisadores trimetálicos preparados por impregnações sucessivas.

Catalisador	Xi (%)	ΔX (%)	S_{iC5} (%)	S_{C1} (%)	C_1/C_3
$Pt-Sn-Re/Al_2O_3$	45,2	42,0	53,4	0,46	0,21
$Sn-Pt-Re/Al_2O_3$	41,8	16,0	64,4	0,27	0,17
$Sn-Re-Pt/Al_2O_3$	42,6	15,5	62,0	0,35	0,29
Valor médio	**43,2**	**24,5**	**60,0**	**0,36**	**0,22**
$Pt-Re-Sn/Al_2O_3$	35,7	44,8	60,8	0,29	0,17
$Re-Sn-Pt/Al_2O_3$	47,0	42,1	51,7	0,72	0,34
$Re-Pt-Sn/Al_2O_3$	32,9	31,6	61,6	0,43	0,25
Valor médio	**38,5**	**39,5**	**58,0**	**0,48**	**0,25**

Xi: conversão inicial (após 5 min de reação); ΔX: queda de conversão (de 5 a 240 min); S_{iC5} : seletividade a isopentano; S_{C1}: seletividade a metano; C_1/C_3= relação metano/propano.

5.6.3 Avaliação dos Catalisadores na Reforma de n-Octano

A conversão e a seletividade aos produtos de reforma de n-octano dos catalisadores preparados por coimpregnação são mostradas na Tabela 5.11 e 5.12, enquanto as mesmas informações, dos catalisadores preparados por impregnações sucessivas, podem ser vistas na Tabela 5.13 e 5.14. Os valores apresentados correspondem à seletividade média obtida do início ao final das corridas.

Todos os catalisadores conduziram a conversões elevadas, nas condições de reação empregadas. Isso porque, durante o processo de reforma,

inúmeras reações consecutivas ocorrem, sendo que muitas delas só se completam em condições de alta conversão.

De acordo com Tabela 5.11, a adição de rênio e/ou estanho aumenta a atividade do catalisador Pt-S/Al_2O_3, sendo que, entre os bimetálicos, a conversão é maior com o catalisador de estanho, e o trimetálico foi o que apresentou a mais alta conversão.

A produção de compostos oriundos de reações de hidrogenólise (metano e etano) e de craqueamento de n-octano (i-C_3, i-C_4 e i-C_5) também foi menor com os catalisadores contendo estanho. Os catalisadores (Pt+Sn)/Al_2O_3 e (Pt+Re+Sn)-S/Al_2O_3 foram cerca de cinco vezes menos seletivos a produtos gasosos que o catalisador Pt-S/Al_2O_3.

A Figura 5.14 mostra a conversão de n-octano em função do tempo desses sistemas. Pode-se observar que, no início da corrida, os catalisadores (com exceção do trimetálico) apresentaram valores de conversão mais baixos, que foram aumentando com o tempo. No caso do catalisador bimetálico de estanho, isso pode ser atribuído à redução da atividade de hidrogenação/desidrogenação da platina por efeito eletrônico do estanho. Nos demais catalisadores, o enxofre pode estar envenenando temporariamente os sítios de platina e, após a remoção de parte do enxofre, a atividade é gradativamente recuperada. Em todos os casos, a conversão de n-octano permanece alta, apesar da possível perda de parte da atividade metálica, pois o mecanismo das principais reações de reforma é controlado pela função ácida do catalisador[18].

A produção de compostos isômeros de C_8 foi equivalente com os catalisadores Pt-S/Al_2O_3 e (Pt+Re)-S/Al_2O_3, bem pequena com o catalisador (Pt+Sn)/Al_2O_3 e não foi detectada com o catalisador trimetálico. Apesar disso, a quantidade total de compostos aromáticos C_8 produzidos, principalmente xilenos, foi bem maior nos sistemas contendo estanho, como pode ser visto na Tabela 5.12. Os resultados mostram que os sítios da alumina aptos a isomerizar e craquear, que são os de maior força ácida, provavelmente são neutralizados pelos óxidos de estanho, que possuem caráter básico. Dessa forma, permanecem mais ativos os sítios capazes de ciclizar, com força ácida menor, e que controlam o mecanismo bifuncional da desidrociclização. Além disso, a quantidade de sítios ativos a ciclização é maior com os catalisadores à base de estanho, já que a quantidade de

compostos isômeros de C_8 é pequena no caso desses catalisadores, indicando que, após a isomerização do n-octano, os compostos formados são prontamente desidrociclizados.

Tabela 5.11 Conversão inicial e final e seletividade a alguns produtos da reforma de n-octano sobre o catalisador Pt-S/Al_2O_3 e catalisadores bimetálicos e trimetálico, preparados por coimpregnação.

Catalisador	Conversão inicial (%)	Conversão final (%)	Seletividade (% mol)							
			C_1	C_2	C_3	i-C_4	i-C_5	i-C_6	i-C_8	C_4^-
Pt-S/Al_2O_3	55,1	66,0	1,20	3,73	7,77	8,92	6,83	4,00	10,7	23,0
(Pt+Re)-S/Al_2O_3	64,7	66,6	0,70	3,34	6,28	7,46	5,88	3,32	10,1	18,6
(Pt+Sn)/Al_2O_3	95,6	97,9	0,25	1,04	1,48	1,70	2,30	1,21	1,38	4,65
(Pt+Re+Sn)-S/Al_2O_3	99,8	99,7	0,48	1,10	1,15	1,37	1,42	0,99	-	4,10

C_1 = metano; C_2 = etano; C_3 = propano; i-C_4 = isômeros de C_4; i-C_5 = isômeros de C_5; i-C_6 = isômeros de C_6; i-C_8 = isômeros de C_8; C_4^- = produtos gasosos.

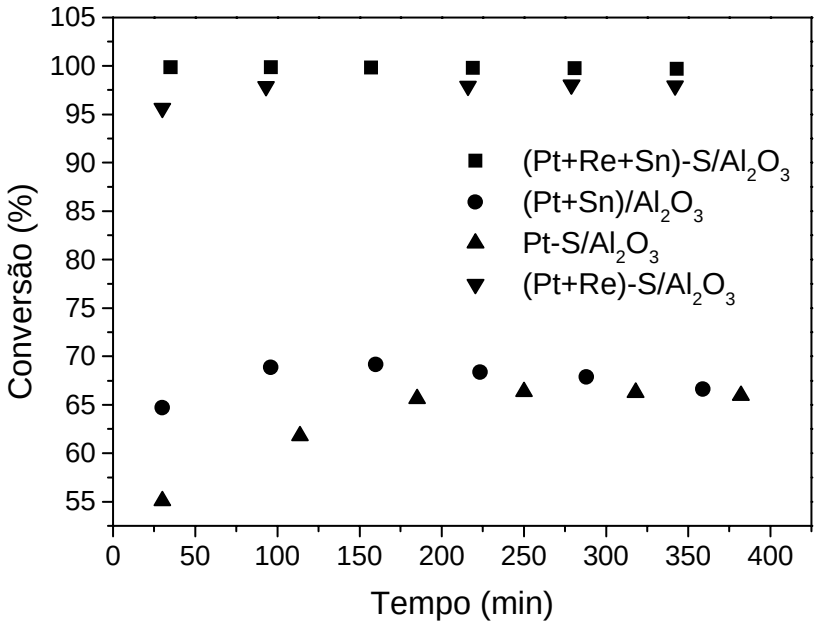


Figura 5.14 Conversão de n-octano, em função do tempo, apresentada pelos catalisadores monometálico de platina e multimetálicos preparados por coimpregnação.

Tabela 5.12 Seletividade a compostos aromáticos produzidos na reforma de n-octano sobre o catalisador Pt-S/Al_2O_3 e catalisadores bimetálicos e trimetálico, preparados por coimpregnação.

Catalisador	Seletividade (% mol)								
	Benz	Tol	Etbz	m-Xil	p-Xil	o-Xil	Xil total	Ar C_8	Ar
Pt-S/Al_2O_3	1,95	4,10	8,02	20,3	5,74	11,0	37,0	45,1	51,1
(Pt+Re)-S/Al_2O_3	1,50	3,20	8,34	20,3	6,36	14,0	40,7	49,0	53,7
(Pt+Sn)/Al_2O_3	1,03	1,46	17,3	28,8	8,79	32,5	70,1	87,4	89,9
(Pt+Re+Sn)-S/Al_2O_3	1,47	2,25	18,5	23,7	8,24	36,5	68,4	86,9	90,7

Benz = benzeno; Tol = tolueno; Etbz = etilbenzeno; m-Xil = m-xileno; p-Xil = p-xileno; o-Xil = o-xileno; Xil total = total de xilenos; Ar C_8 = total de aromáticos C_8; Ar = total de compostos aromáticos.

Comparando-se os sistemas preparados por impregnações sucessivas dos precursores (Tabela 5.13), observa-se mais uma vez que a presença de rênio e/ou estanho melhoram o desempenho do catalisador de platina. Os catalisadores bimetálicos e trimetálicos conduzem a maiores conversões, produção de compostos oriundos de reações de hidrogenólise e hidrocraqueamento bem menor e uma grande seletividade a compostos aromáticos de C_8 (Tabela 5.14).

Em relação aos catalisadores trimetálicos, é possível notar que a ordem de adição dos precursores metálicos afeta o desempenho do catalisador. Em média, quando se faz a adição do precursor de estanho antes do precursor de rênio, obtêm-se catalisadores mais ativos (que conduzem a maiores conversões de n-octano), mais estáveis (com menor queda de conversão com o tempo), que apresentam menor rendimento a produtos gasosos e que são mais seletivos a compostos aromáticos. O sistema que mostrou o melhor desempenho nesse grupo foi o Sn-Pt-Re-S/Al_2O_3. Entre os catalisadores trimetálicos em que se adicionou o rênio antes do estanho, o que apresentou o desempenho mais inferior foi o Re-Pt-Sn-S/Al_2O_3. Tendo em vista que as reações de desidroclização de n-octano são bifuncionais e controladas pela função ácida do catalisador[5], se os promotores óxidos são capazes de modificar a natureza dos sítios ácidos da alumina, sua quantidade e força, então determinadas reações podem ser favorecidas em relação

a outras. Dessa maneira, é provável que o contato prévio dos óxidos de estanho com a alumina, que são mais básicos que os óxidos de rênio, modifique de forma mais conveniente a acidez do suporte, neutralizando os sítios aptos a craquear e isomerizar, aumentando, assim, a concentração de sitos ácidos capazes de aromatizar.

Tabela 5.13 Conversão inicial e final e seletividade a alguns produtos da reforma de n-octano sobre o catalisador Pt-S/Al_2O_3 e catalisadores bimetálicos e trimetálicos, preparados por impregnações sucessivas.

Catalisador	Conversão inicial (%)	Conversão final (%)	Seletividade (% mol)							
			C_1	C_2	C_3	i-C_4	i-C_5	i-C_6	i-C_8	C_4^-
Pt-S/Al_2O_3	55,1	66,0	1,20	3,73	7,77	8,92	6,83	4,00	10,7	23,0
Pt-Re-S/Al_2O_3	99,2	85,6	0,94	2,25	3,34	4,13	4,14	1,90	3,69	10,7
Pt-Sn/Al_2O_3	99,3	98,1	0,35	1,35	1,44	1,65	1,53	0,65	0,08	4,81
Pt-Sn-Re-S/Al_2O_3	99,5	97,3	0,29	1,18	1,14	1,08	0,89	0,28	0,20	3,85
Sn-Pt-Re-S/Al_2O_3	99,5	95,6	0,20	0,83	1,00	1,11	1,00	0,44	0,46	3,22
Sn-Re-Pt-S/Al_2O_3	99,8	83,2	0,25	0,99	1,10	1,22	1,11	0,46	0,86	3,63
Valores médios	**99,6**	**92,0**	**0,25**	**1,00**	**1,08**	**1,14**	**1,00**	**0,39**	**0,51**	**3,57**
Pt-Re-Sn-S/Al_2O_3	94,5	62,2	0,21	1,11	1,83	1,83	1,67	0,74	3,48	6,04
Re-Pt-Sn-S/Al_2O_3	81,8	71,6	0,18	1,40	2,02	2,09	1,59	0,99	2,71	6,51
Re-Sn-Pt-S/Al_2O_3	98,4	81,4	0,30	1,39	1,81	1,89	1,55	0,61	0,91	5,83
Valores médios	**91,6**	**71,7**	**0,23**	**1,30**	**1,89**	**1,94**	**1,60**	**0,78**	**2,37**	**6,13**

C_1 = metano; C_2 = etano; C_3 = propano; i-C_4 = isômeros de C_4; i-C_5 = isômeros de C_5; i-C_6 = isômeros de C_6; i-C_8 = isômeros de C_8; C_4^- = produtos gasosos.

Através das Tabelas 5.15 e 5.16 pode ser avaliado o desempenho, em reforma de n-octano, dos catalisadores preparados por coimpregnação, que não foram passivados com enxofre antes dos experimentos.

Pode-se notar a grande melhoria de atividade, estabilidade e seletividade a compostos aromáticos do catalisador Pt/Al_2O_3 após a adição de estanho.

Tabela 5.14 Seletividade a compostos aromáticos produzidos na reforma de n-octano sobre o catalisador Pt-S/Al_2O_3 e sobre os catalisadores bimetálicos e trimetálicos, preparados por impregnações sucessivas.

Catalisador	Seletividade (% mol)								
	Benz	Tol	Etbz	m-Xil	p-Xil	o-Xil	Xil total	Ar C_8	Ar
Pt-S/Al_2O_3	1,95	4,10	8,02	20,3	5,74	11,0	37,0	45,1	51,1
Pt-Re-S/Al_2O_3	1,91	3,18	15,9	26,0	8,62	22,9	57,5	73,4	78,5
Pt-Sn/Al_2O_3	1,61	1,66	19,2	30,1	6,87	32,9	69,9	89,1	92,3
Pt-Sn-Re-S/Al_2O_3	1,87	1,84	19,4	31,4	4,64	31,4	67,4	86,8	90,6
Sn-Pt-Re-S/Al_2O_3	1,26	1,46	17,8	30,5	5,43	33,1	69,0	86,9	89,6
Sn-Re-Pt-S/Al_2O_3	1,60	1,69	18,8	31,6	5,01	30,6	67,2	86,0	89,3
Valores médios	**1,58**	**1,66**	**18,7**	**31,2**	**5,03**	**31,7**	**67,9**	**86,6**	**89,9**
Pt-Re-Sn-S/Al_2O_3	0,94	1,82	12,4	31,5	5,55	23,4	60,4	72,8	75,6
Re-Pt-Sn-S/Al_2O_3	1,19	1,89	15,1	26,8	5,00	26,5	58,3	73,4	76,5
Re-Sn-Pt-S/Al_2O_3	1,77	2,05	16,0	32,4	5,79	27,0	65,2	81,2	85,0
Valores médios	**1,30**	**1,92**	**14,5**	**30,2**	**5,45**	**25,6**	**61,2**	**75,8**	**79,0**

Benz = benzeno; Tol = tolueno; Etbz = etilbenzeno; m-Xil = m-xileno; p-Xil = p-xileno; o-Xil = o-xileno; Xil total = total de xilenos; Ar C_8 = total de aromáticos C_8; Ar = total de compostos aromáticos.

Entretanto, a adição de rênio à platina ocasionou a redução da conversão, não melhorou a estabilidade do catalisador Pt/Al_2O_3, levou à formação de maior quantidade de produtos de hidrogenólise e hidrocraqueamento e menor produção de compostos aromáticos. Observa-se, portanto, que os efeitos benéficos da adição de rênio à platina só se manifestam após a passivação do catalisador com enxofre, quando ocorre a redução da atividade de hidrogenólise das partículas Pt-Re[101].

Como a hidrogenólise é uma reação sensível à estrutura[14], que necessita de um conjunto de átomos contíguos de platina, numa dada configuração geométrica para ocorrer,a destruição desse tipo de sítio por átomos do promotor é capaz de inibir essa reação. Assim, através de um efeito geométrico, as espécies de estanho podem diluir a superfície da platina, de modo que a atividade para a hidrogenólise é reduzida. No caso dos catalisadores à base de platina e rênio, após

a sulfetação o enxofre se liga preferencialmente ao rênio[98], formando espécies Re-S, que são inativas, mas contribuem para a diminuição da atividade de hidrogenólise, pois melhoram a dispersão da platina.

Tabela 5.15 Conversão inicial e final e seletividade a alguns produtos da reforma de n-octano sobre o catalisador Pt/Al_2O_3 e sobre os catalisadores bimetálicos e trimetálico, não sulfetados, preparados por coimpregnação.

Catalisador	Conversão inicial (%)	Conversão final (%)	Seletividade (% mol)							
			C_1	C_2	C_3	i-C_4	i-C_5	i-C_6	i-C_8	C_4^-
Pt/Al_2O_3	87,4	76,7	1,82	6,17	8,44	6,81	4,00	1,48	3,30	27,0
$(Pt+Re)/Al_2O_3$	61,4	50,7	1,88	8,40	11,7	8,55	4,69	2,16	7,94	37,0
$(Pt+Sn)/Al_2O_3$	95,6	97,9	0,25	1,04	1,48	1,70	2,30	1,21	1,38	4,65
$(Pt+Re+Sn)/Al_2O_3$	93,6	89,4	0,43	1,62	1,52	1,54	1,60	0,46	0,59	5,29

C_1 = metano; C_2 = etano; C_3 = propano; i-C_4 = isômeros de C_4; i-C_5 = isômeros de C_5; i-C_6 = isômeros de C_6; i-C_8 = isômeros de C_8; C_4^- = produtos gasosos.

Tabela 5.16 Seletividade a compostos aromáticos produzidos na reforma de n-octano sobre o catalisador Pt/Al_2O_3 e sobre os catalisadores bimetálicos e trimetálico, não sulfetados, preparados por coimpregnação.

Catalisador	Seletividade (% mol)								
	Benz	Tol	Etbz	m-Xil	p-Xil	o-Xil	Xil total	Ar C_8	Ar
Pt/Al_2O_3	3,88	6,88	7,46	20,2	7,28	11,6	39,1	46,5	57,3
$(Pt+Re)/Al_2O_3$	3,02	6,90	3,60	13,1	4,75	7,11	25,0	28,6	38,5
$(Pt+Sn)/Al_2O_3$	1,03	1,46	17,3	28,8	8,79	32,5	70,1	87,4	89,9
$(Pt+Re+Sn)/Al_2O_3$	2,53	2,42	23,9	25,8	11,4	29,0	66,2	90,1	95,0

Benz = benzeno; Tol = tolueno; Etbz = etilbenzeno; m-Xil = m-xileno; p-Xil = p-xileno; o-Xil = o-xileno; Xil total = total de xilenos; Ar C_8 = total de aromáticos C_8; Ar = total de compostos aromáticos.

É interessante notar que a não sulfetação do catalisador trimetálico coimpregnado não comprometeu de forma significante o desempenho desse

catalisador em relação àquele sulfetado. A conversão do (Pt+Re+Sn)/Al_2O_3 permaneceu alta, com elevada seletividade a compostos aromáticos, inclusive maior que a obtida com o sistema (Pt+Sn)/Al_2O_3. Houve apenas um aumento na seletividade a gases, por causa da mais alta atividade de hidrogenólise de catalisador não sulfetado em relação ao sulfetado. Por outro lado, os catalisadores trimetálicos preparados por impregnações sucessivas mostraram que seu desempenho é bastante comprometido quando a sulfetação não é realizada. Observou-se uma redução significativa na conversão e estabilidade desses catalisadores, como pode ser visto na Tabela 5.17, além de um grande aumento em suas atividades de hidrogenólise e hidrocraqueamento. Em virtude da maior produção de compostos gasosos, o rendimento a compostos aromáticos dos catalisadores não sulfetados (Tabela 5.18) também foi bem menor, em comparação à quantidade obtida desses compostos com os catalisadores sulfetados.

Comparando-se os catalisadores trimetálicos não sulfetados e preparados por impregnações sucessivas entre si, pode-se perceber que o sistema Pt-Sn-Re/Al_2O_3 foi o que apresentou o melhor desempenho em relação aos demais. Isso pode ser explicado considerando-se que a interação mais forte entre platina e estanho, nesse caso, tenha conduzido a um catalisador com comportamento mais próximo ao do sistema Pt-Sn/Al_2O_3. Nos catalisadores Sn-Pt-Re/Al_2O_3 e Re-Pt-Sn/Al_2O_3, a função metálica se assemelha mais à do catalisador Pt-Re/Al_2O_3 e, portanto, a atividade de hidrogenólise desses sistemas é mais alta.

O desempenho em reforma de n-octano do catalisador preparado por coimpregnação ((Pt+Re+Sn)-S/Al_2O_3) foi ligeiramente melhor do que aquele apresentado pelo catalisador trimetálico, preparado por impregnação sucessiva, com melhor comportamento dentre os da mesma série (Sn-Pt-Re-S/Al_2O_3).

A presença de estanho modifica o mecanismo de desidrociclização de n-octano, alterando a seletividade aos produtos, como pode ser visto através da distribuição dos compostos aromáticos C_8, mostrada nas Tabelas 5.12 e 5.14. Forma-se uma maior quantidade de mistura constituída de etilbenzeno/o-xileno quando o catalisador contém estanho, enquanto a maior fração de compostos aromáticos C_8 é composta de m- e p- xileno quando a reação é conduzida sobre o catalisador Pt/Al_2O_3 ou Pt-Re/Al_2O_3.

Tabela 5.17 Seletividade a alguns produtos da reforma de n-octano sobre o catalisador Pt/Al_2O_3 e catalisadores bimetálicos e trimetálicos, não sulfetados, preparados por impregnações sucessivas.

Catalisador	Conversão inicial (%)	Conversão final (%)	Seletividade (% mol)							
			C_1	C_2	C_3	i-C_4	i-C_5	i-C_6	i-C_8	C_4^-
Pt/Al_2O_3	87,4	76,7	1,82	6,17	8,44	6,81	4,00	1,48	3,30	27,0
$Pt\text{-}Re/Al_2O_3$	69,4	61,2	1,45	6,28	9,11	9,30	6,24	2,49	9,76	29,5
$Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$	99,3	98,1	0,35	1,35	1,44	1,65	1,53	0,65	0,08	4,81
$Pt\text{-}Sn\text{-}Re/Al_2O_3$	86,7	75,4	0,49	2,12	2,96	2,49	1,80	0,61	2,47	9,41
$Sn\text{-}Pt\text{-}Re/Al_2O_3$	65,4	54,5	0,66	3,00	4,59	3,19	2,17	0,91	6,19	14,1
$Re\text{-}Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$	66,0	65,2	0,49	2,18	3,46	3,68	2,87	1,32	8,54	11,0

C_1 = metano; C_2 = etano; C_3 = propano; i-C_4 = isômeros de C_4; i-C_5 = isômeros de C_5; i-C_6 = isômeros de C_6; i-C_8 = isômeros de C_8; C_4^- = produtos gasosos.

Tabela 5.18 Seletividade a compostos aromáticos produzidos na reforma de n-octano sobre o catalisador Pt/Al_2O_3 e catalisadores bimetálicos e trimetálicos, não sulfetados, preparados por impregnações sucessivas.

Catalisador	Seletividade (% mol)								
	Benz	Tol	Etbz	m-Xil	p-Xil	o-Xil	Xil total	Ar C_8	Ar
Pt/Al_2O_3	3,88	6,88	7,46	20,2	7,28	11,6	39,1	46,5	57,3
$Pt\text{-}Re/Al_2O_3$	2,59	6,05	4,69	15,7	5,2	8,76	29,7	34,4	43,0
$Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$	1,61	1,66	19,2	30,1	6,87	32,9	69,9	89,1	92,3
$Pt\text{-}Sn\text{-}Re/Al_2O_3$	2,06	3,38	12,7	28,2	12,6	21,4	62,2	74,9	80,3
$Sn\text{-}Pt\text{-}Re/Al_2O_3$	2,04	4,43	9,33	24,2	11,2	17,8	53,2	62,5	69,0
$Re\text{-}Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$	1,43	3,10	11,6	25,0	11,2	20,2	56,4	68,0	72,5

Benz = benzeno; Tol = tolueno; Etbz = etilbenzeno; m-Xil = m-xileno; p-Xil = p-xileno; o-Xil = o-xileno; Xil total = total de xilenos; Ar C_8 = total de aromáticos C_8; Ar = total de compostos aromáticos.

A composição de compostos aromáticos C_8 depende da etapa de isomerização que ocorre antes da desidrociclização. Através da isomerização do

n-octano são produzidos, principalmente, 2-metil-heptano e 3-metil-heptano, já que o 4-metil-heptano apresenta uma baixa estabilidade[102]. Se a ciclização ocorrer por fechamento direto do anel de seis carbonos, o n-octano produziria uma mistura de o-xileno e etilbenzeno, o 2-metil-heptano produziria apenas m-xileno, o 3-metil-heptano formaria uma mistura de p-xileno, o-xileno e etilbenzeno, enquanto o 4-metil-heptano produziria apenas o m-xileno. As possibilidades descritas são mostradas na Figura 5.15.

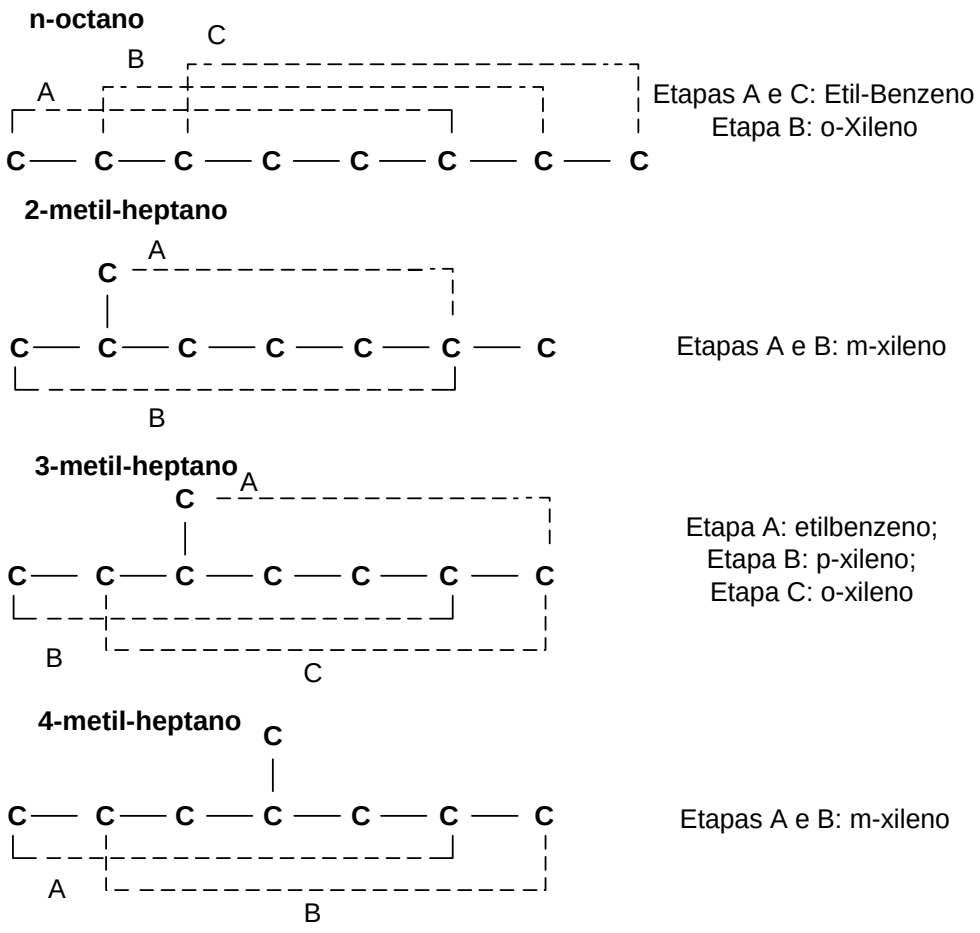


Figura 5.15 Esquema da ciclização do n-octano e seus isômeros, via fechamento direto do anel C_6 [103].

Parece que o estanho inibe a ação dos sítios aptos a isomerizar n-octano (uma menor quantidade de isômeros C_8 é formada com os catalisadores Pt-Sn). Dessa forma, é promovido um mecanismo de desidrociclização baseado,

principalmente, no fechamento direto do anel de seis carbonos do n-octano, formando-se mais etilbenzeno e o-xileno. Nos catalisadores que não contêm estanho, o mecanismo segue com a isomerização prévia do n-octano a 2- e 3-metil-heptano, gerando mais m- e p-xileno. Estes resultados concordam com os obtidos anteriormente[103].

A maior atividade de hidrogenólise dos catalisadores trimetálicos não sulfetados levou a uma menor produção de mistura etilbenzeno/o-xileno.

5.7 OXIDAÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA (TPO)

As Figuras 5.16 e 5.17 mostram os perfis de TPO obtidos com os catalisadores usados na reação de isomerização de n-pentano.

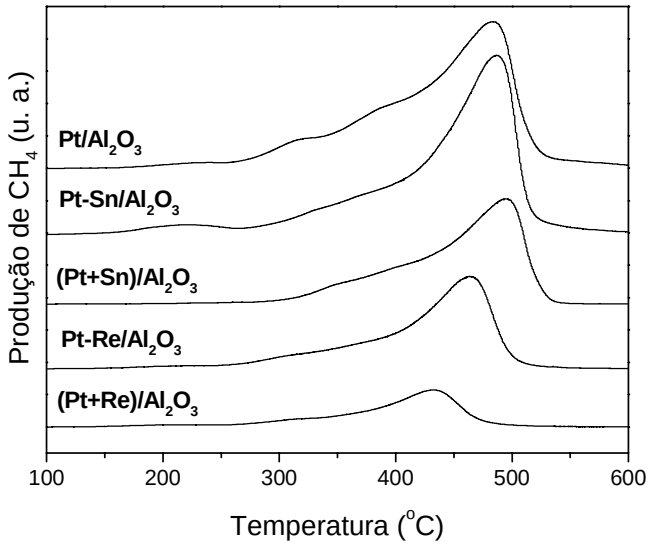


Figura 5.16 Perfis de TPO dos catalisadores monometálico de platina e bimetálicos usados na reação de isomerização de n-pentano.

De acordo com a literatura[104], o coque formado em catalisadores de reforma pode depositar-se tanto sobre a função metálica como sobre o suporte. Em todos os diagramas de TPO foi possível identificar duas zonas de queima. A primeira corresponde à oxidação do coque sobre ou próximo à função metálica, que é rico

em hidrogênio e pouco polimerizado; por isso, queima a temperaturas mais baixas (200-400°C). A outra zona é devido à queima do coque depositado na alumina, que é mais polimerizado e cuja oxidação ocorre em temperaturas mais altas, obtendo-se um pico largo com máximo na faixa de 430-500°C[76, 105]. Observa-se que a quantidade de coque localizada sobre o suporte é sempre maior que aquela sobre a função metálica porque, no segundo caso, a platina catalisa a oxidação do coque, reduzindo, portanto, a deposição de coque sobre os metais.

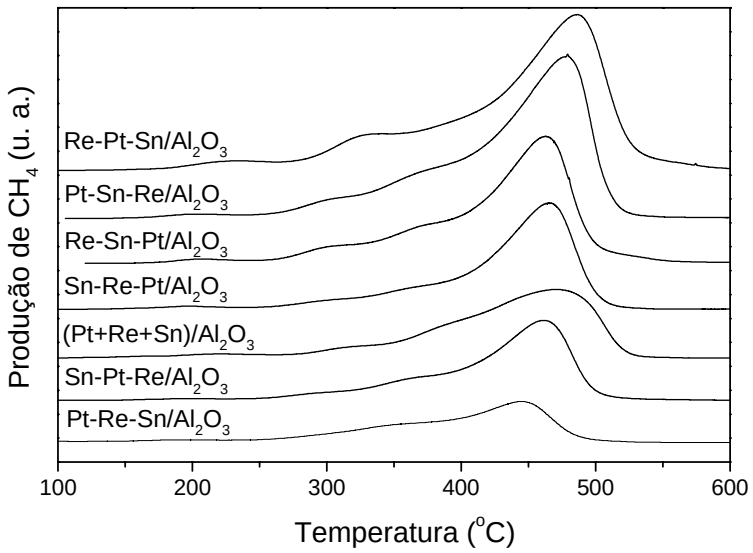


Figura 5.17 Perfis de TPO dos catalisadores trimetálicos usados na reação de isomerização de n-pentano.

Ao comparar-se o perfil de TPO do monometálico de platina e bimetálicos, observa-se que a adição do segundo metal aumenta a estabilidade do catalisador Pt/Al_2O_3 com relação à desativação por coqueamento, uma vez que menos coque é depositado nos sistemas bimetálicos. A redução da formação de coque em catalisadores Pt-Sn foi explicada através de um efeito eletrônico, em que o estanho transfere elétrons à platina[35]. Como conseqüência, há o enfraquecimento da ligação Pt-C, de forma que o catalisador torna-se mais resistente ao coqueamento. No caso do catalisador bimetálico Pt-Re, ocorre uma menor deposição de coque por causa da capacidade do Re^0 e da liga Pt-Re em promover a hidrogenólise dos depósitos carbonáceos[98]. Além disso, a fração de coque sobre a função metálica é bastante

reduzida nos catalisadores Pt-Re[104] e Pt-Sn[106], concordando com dados da literatura. Este fato foi atribuído à redução da capacidade desidrogenante da platina nos catalisadores bimetálicos, por causa de efeitos eletrônicos e/ou geométricos exercidos pelo segundo metal. Como conseqüência, uma menor quantidade de precursores de coque (compostos insaturados) é formada e polimerizada sobre o metal. Nos sistemas trimetálicos, a fração de coque depositada sobre a função metálica também é menor, comparada àquela do catalisador de platina pura. Era esperado, devido à ação conjunta dos dois metais, que a zona correspondente ao coque sobre a função metálica fosse muito pequena ou mesmo não existente nos catalisadores trimetálicos. Entretanto, em alguns casos, esses picos são bem nítidos, e podem significar que o coque sobre a função metálica tenha sido, principalmente, produzido sobre partículas de platina isoladas, que não estivessem interagindo com o estanho e/ou com o rênio.

Os catalisadores preparados por coimpregnação apresentaram um conteúdo de coque menor que aqueles correspondentes preparados por impregnações sucessivas dos precursores metálicos. Isso porque, no primeiro caso, a interação entre os metais é mais forte e a ocorrência de ligas entre eles é mais provável, de modo que os efeitos do segundo elemento sobre a platina tornam-se mais pronunciados.

Analisando-se os teores de carbono depositado nos catalisadores, determinados a partir das áreas sob os picos de TPO (Tabela 5.19), observa-se que a quantidade de coque depositada no catalisador trimetálico, preparado por coimpregnação, foi intermediária àquela dos catalisadores bimetálicos correspondentes. Isso demonstra a existência de efeitos cooperativos dos dois metais na prevenção da desativação por coque. No caso dos sistemas preparados por impregnações sucessivas, em geral, se formou menos coque com os catalisadores trimetálicos. Comparando-se os catalisadores trimetálicos entre si, em média, se formou uma maior quantidade de coque quando se impregnou o precursor de rênio antes dos demais, durante a preparação.

Em alguns catalisadores nota-se uma grande discordância entre a quantidade de coque formada e a queda na conversão mostrada na Tabela 5.10. Este fato pode estar relacionado às diferenças existentes entre as funções ácida e metálica desses catalisadores e às diferentes distribuições dos depósitos de coque

sobre eles. Por exemplo, a queda na conversão observada com o catalisador Pt-Re-Sn/Al_2O_3 foi maior do que aquela com o catalisador Re-Pt-Sn/Al_2O_3, mas o segundo apresentou um teor de coque três vezes maior que o anterior, o que indica a existência de depósitos de coque com diferentes capacidades de desativação, em concordância com trabalhos anteriores[107].

Tabela 5.19 Quantidade total de coque (% C) depositada nos catalisadores usados na reação de isomerização de n-pentano.

Catalisador	% C
Pt/Al_2O_3	0,61
(Pt+Re)/Al_2O_3	0,13
Pt-Re/Al_2O_3	0,31
(Pt+Sn)/Al_2O_3	0,37
Pt-Sn/Al_2O_3	0,59
(Pt+Re+Sn)/Al_2O_3	0,17
Pt-Re-Sn/Al_2O_3	0,09
Pt-Sn-Re/Al_2O_3	0,19
Re-Pt-Sn/Al_2O_3	0,31
Re-Sn-Pt/Al_2O_3	0,23
Sn-Pt-Re/Al_2O_3	0,17
Sn-Re-Pt/Al_2O_3	0,17

Nas Figuras 5.18 e 5.19 são mostrados os perfis de TPO obtidos com os catalisadores usados na reação de reforma de n-octano. Uma vez que a quantidade de coque produzida é maior que aquela formada quando se usa n-pentano como reagente, é possível notar mais claramente uma distinção nas zonas de redução. O pico que aparece a 230-250^oC (Figura 5.18), é devido ao coque depositado diretamente sobre a platina. O segundo, a 300-350^oC, é atribuído ao coque nas vizinhanças dos sítios de platina. O pico de maior tamanho, com máximo na faixa de 480-520^oC, é devido à queima do coque na alumina[105]. As curvas do catalisador monometálico e catalisadores bimetálicos mostraram-se muito semelhantes entre si, e diferentes daquelas obtidas quando o reagente foi o n-pentano. A queima do

coque começa a ocorrer à temperatura mais baixa, surgindo um pico a cerca de 230°C, referente à queima de coque sobre a função metálica. Este pico não é detectado quando se usa o n-pentano como reagente.

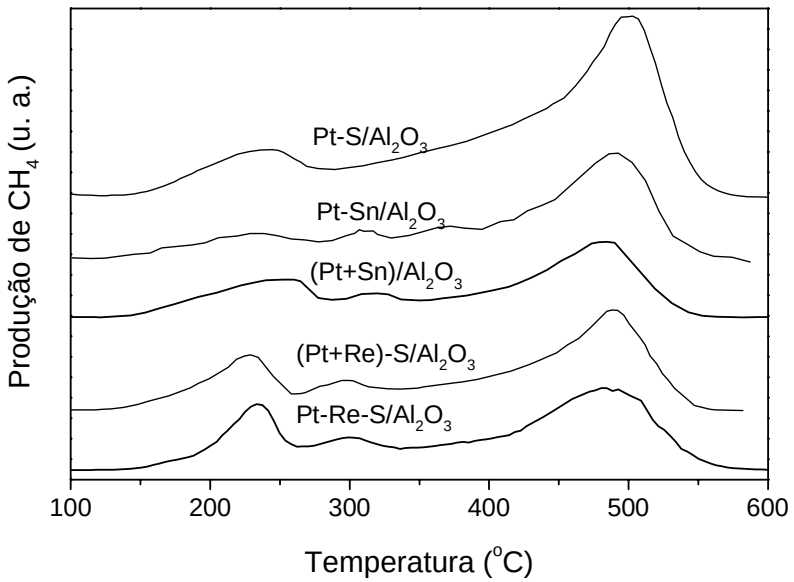


Figura 5.18 Perfis de TPO dos catalisadores monometálico de platina e bimetálicos usados na reação de reforma de n-octano.

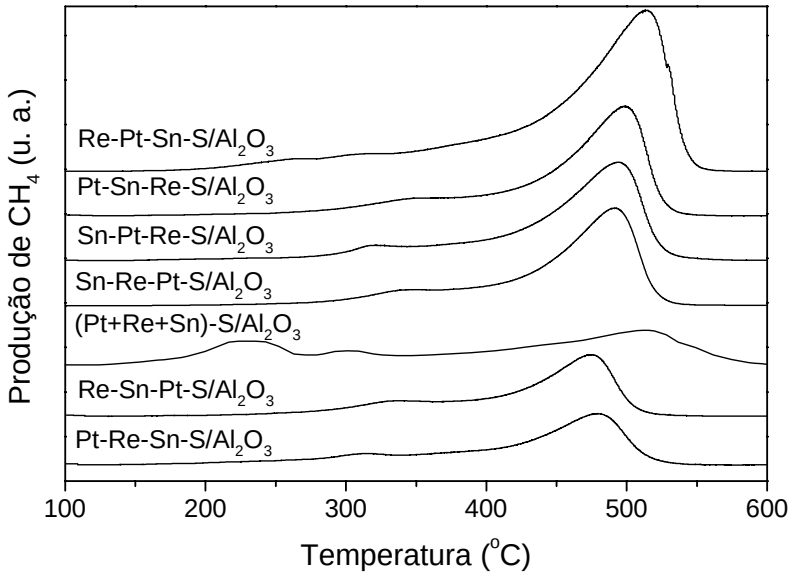


Figura 5.19 Perfis de TPO dos catalisadores trimetálicos usados na reação de reforma de n-octano.

Uma comparação entre perfis das curvas de TPO, obtidos quando n-pentano e n-octano são empregados como reagentes, pode ser vista através da Figura 5.20. Foram utilizados como exemplo os perfis de TPO do catalisador Pt-Sn-Re/Al_2O_3, em que se multiplicou o sinal obtido com n-pentano por cinco para melhor visualização.

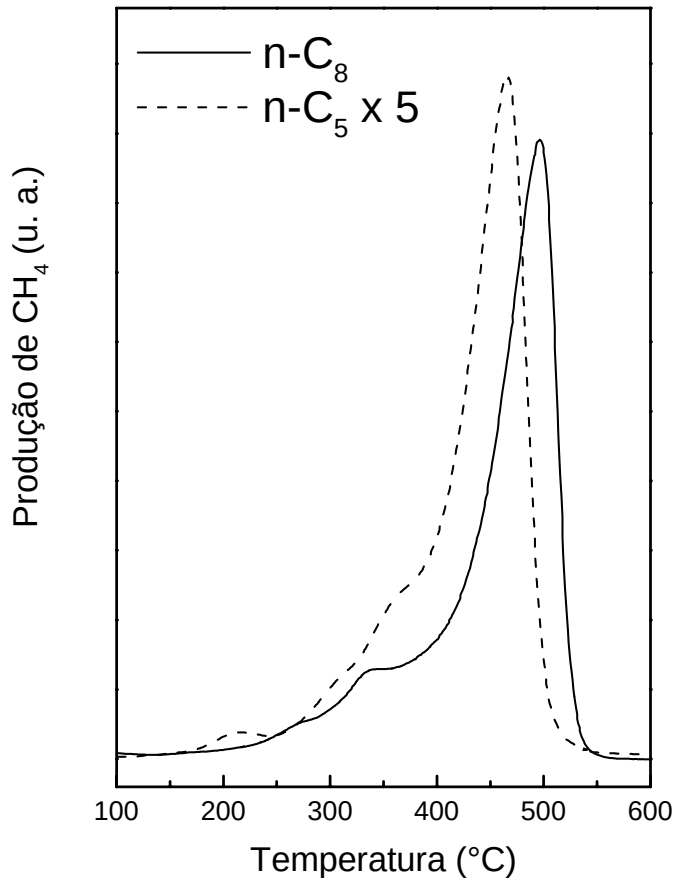


Figura 5.20 Comparação dos perfis de TPO do catalisador Pt-Sn-Re/Al_2O_3 coqueado usando n-pentano (n-C_5) e n-octano (n-C_8) como reagentes.

Como o n-pentano possui uma menor quantidade de átomos de carbono que o n-octano, a quantidade de coque depositada no catalisador, quando se usa n-pentano como reagente, também é menor. Além disso, os depósitos de coque quando se usa o n-pentano são menos condensados, mais ricos em hidrogênio e, por isso, começam a queimar em temperaturas inferiores àquelas correspondentes

quando se usa n-octano como reagente. Uma maior fração do coque total encontra-se depositada sobre a função metálica do catalisador quando o reagente é n-pentano. No caso do n-octano, a maior fração do coque fica localizada sobre o suporte e queima em temperatura mais alta.

Os resultados de TPO obtidos com os catalisadores coqueados na reação de isomerização de n-pentano, concordam com aqueles obtidos quando as amostras são coqueadas com n-octano. Os teores de carbono apresentados na Tabela 5.20 mostram que a adição de rênio ou estanho diminui a formação de coque nos catalisadores Pt/Al_2O_3 e, em geral, os sistemas trimetálicos são ainda mais resistentes ao coqueamento. Mais uma vez é possível notar que mais coque é formado, em média, quando se impregna primeiro o rênio.

Tabela 5.20 Quantidade total de coque (% C) depositada nos catalisadores sulfetados e não sulfetados, usados na reação de reforma de n-octano.

Catalisador	% C (catalisadores sulfetados)	% C (catalisadores não sulfetados)
Pt/Al_2O_3	1,68	1,19
$(Pt+Re)/Al_2O_3$	0,98	0,56
$Pt-Re/Al_2O_3$	0,96	0,58
$(Pt+Sn)/Al_2O_3$	-	0,81
$Pt-Sn/Al_2O_3$	-	1,05
$(Pt+Re+Sn)/Al_2O_3$	0,72	1,27
$Pt-Re-Sn/Al_2O_3$	0,57	-
$Pt-Sn-Re/Al_2O_3$	0,95	0,65
$Re-Pt-Sn/Al_2O_3$	1,59	0,42
$Re-Sn-Pt/Al_2O_3$	0,60	-
$Sn-Pt-Re/Al_2O_3$	0,94	0,57
$Sn-Re-Pt/Al_2O_3$	0,83	-

É interessante analisar os perfis de TPO e teores de carbono obtidos com as amostras sulfetadas e não sulfetadas (Tabela 5.20), usadas na reforma de n-

octano. Nas Figuras 5.21 e 5.22 podem ser comparados os diagramas das amostras preparadas por coimpregnação dos precursores metálicos, enquanto nas Figuras 5.23 e 5.24 são apresentados os perfis de amostras preparadas por impregnações sucessivas dos metais.

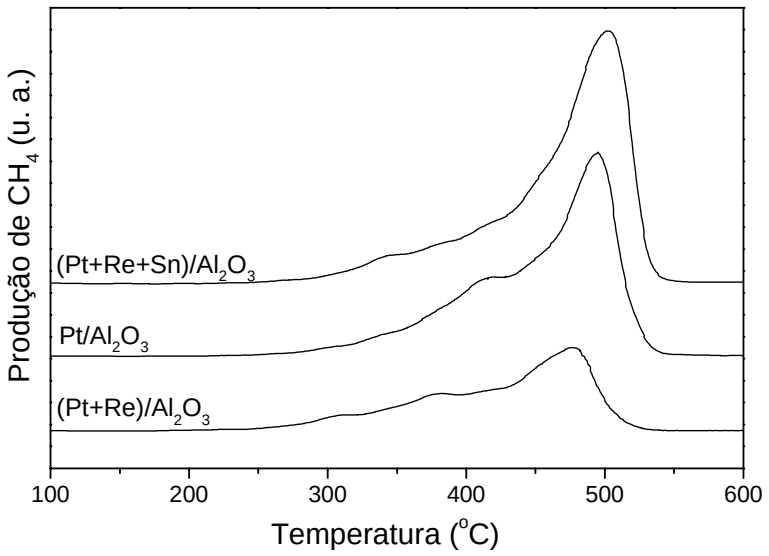


Figura 5.21 Perfis de TPO dos catalisadores não sulfetados Pt/Al_2O_3, (Pt+Re)/Al_2O_3 e (Pt+Re+Sn)/Al_2O_3.

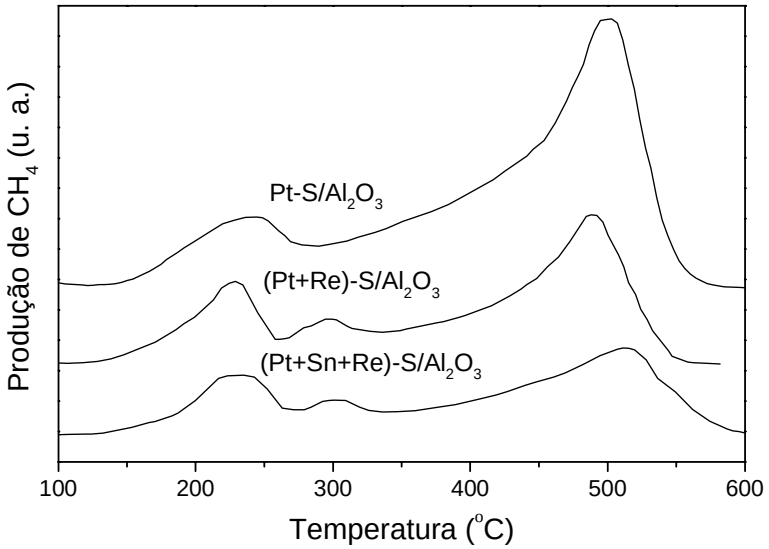


Figura 5.22 Perfis de TPO dos catalisadores sulfetados Pt/Al_2O_3, (Pt+Re)/Al_2O_3 e (Pt+Re+Sn)/Al_2O_3.

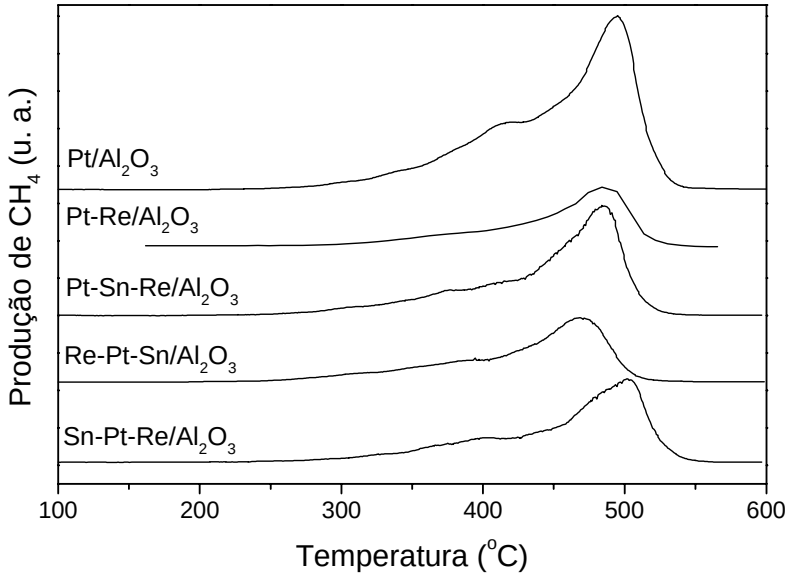


Figura 5.23 Perfis de TPO dos catalisadores não sulfetados Pt/Al_2O_3, $Pt\text{-}Re/Al_2O_3$ e alguns trimetálicos preparados por impregnações sucessivas dos precursores.

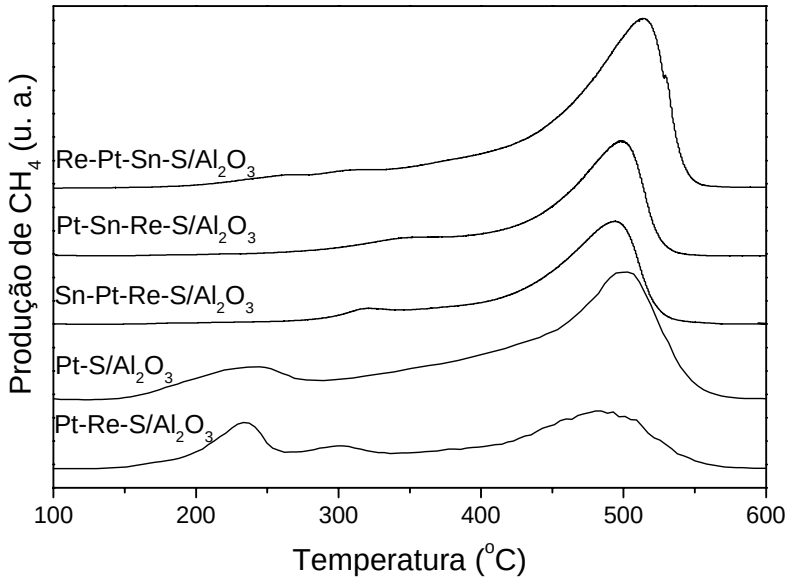


Figura 5.24 Perfis de TPO dos catalisadores sulfetados Pt/Al_2O_3, $Pt\text{-}Re/Al_2O_3$ e alguns trimetálicos preparados por impregnações sucessivas dos precursores.

Os resultados mostram que o procedimento de sulfetação modifica tanto o perfil de oxidação como a quantidade e a distribuição do coque que é depositado nos catalisadores. Em geral, mais coque foi depositado sobre os catalisadores

sulfetados, em concordância com trabalhos anteriores[108, 109]. Entretanto, o inverso ocorreu com o catalisador trimetálico (Pt+Re+Sn)/Al_2O_3, que além de ter apresentado o maior teor de coque dentre as amostras não sulfetadas, também teve a quantidade total de coque reduzida após sulfetação.

Nos catalisadores não sulfetados, a quantidade de coque depositada é menor por causa da habilidade das partículas metálicas Pt^0 e Re^0 em promover a hidrogenólise dos depósitos carbonáceos. Após a sulfetação dos catalisadores, a atividade de hidrogenólise desses metais é reduzida, devido à interação com os átomos de enxofre, formando ligações Pt-S e Re-S. Dessa forma, mais coque é depositado em amostras sulfetadas. É possível notar, inclusive, que mais coque é depositado sobre a função metálica desses catalisadores. Apesar disso, a estabilidade dos catalisadores sulfetados é maior que a dos não sulfetados, indicando que mais importante que a quantidade de coque depositada é a localização desse coque[104]. No caso do catalisador trimetálico coimpregnado, provavelmente se forma menos coque no catalisador sulfetado devido ao enfraquecimento da interação Re-O-Al, com formação de mais espécies Re-S. Estas espécies contribuem para a diluição da superfície de platina, tornando-a mais dispersa e, com isso, dificultando a formação de coque. De acordo com os resultados de TPR, há uma menor quantidade de rênio metálico interagindo diretamente com a platina no catalisador (Pt+Re+Sn)/Al_2O_3, comparado aos demais. Uma maior quantidade de rênio permanece segregado, em interação com a alumina. Assim, a atividade de hidrogenólise desse sólido é menor em relação aos demais e, por isso, mais coque é depositado.

Comparando-se as amostras não sulfetadas de catalisadores trimetálicos preparados por impregnações sucessivas, observa-se que, apesar de se formar mais coque no catalisador Re-Pt-Sn-S/Al_2O_3, menor teor de coque é encontrado na amostra não sulfetada em relação a todas as demais. Isso pode ser devido ao comportamento mais próximo desse catalisador ao sistema Pt-Re/Al_2O_3, de modo que sua mais alta atividade de hidrogenólise foi capaz de promover uma destruição mais efetiva dos precursores de coque.

6 DISCUSSÃO

Em concordância com estudos anteriores, neste trabalho observou-se que a adição de rênio e/ou estanho afeta as propriedades dos catalisadores de reforma Pt/Al_2O_3. O desempenho catalítico de ambas as funções ácida e metálica do catalisador de reforma é modificado com a adição do segundo metal, sendo que o efeito do estanho é maior que o do rênio. Nos catalisadores trimetálicos, tanto o método de preparação como a ordem de adição dos precursores metálicos, nos sólidos preparados por impregnações sucessivas, influenciam as propriedades catalíticas.

Com relação ao modo de atuação do segundo elemento, M, sobre a platina, duas possibilidades podem ser consideradas:

(1) **Os sítios de platina encontram-se em forte interação com o segundo metal (M), formando uma liga Pt-M, com atividade catalítica nula.** Desse modo, os sítios de platina que não interagem com M mantêm suas propriedades catalíticas inalteradas, e a atividade apresentada seria em virtude dos sítios de platina livres (não ligados a M).

(2) **Os sítios de platina são afetados pelos outros elementos, dando origem a uma nova superfície metálica.** Nesse caso, os novos sítios superficiais formados apresentam uma atividade catalítica menor que a dos sítios monometálicos de platina.

Neste trabalho, se (1) ocorre, o estanho interage com ou desativa um maior número de átomos de platina que o rênio. Por outro lado, se o segundo metal influencia a platina segundo a proposição (2), o estanho mostra um efeito inibidor da atividade dos novos sítios maior do que o efeito do rênio.

A determinação da energia de ativação, na reação de desidrogenação de ciclo-hexano, foi o meio utilizado para verificar a existência ou não de sítios diferentes de átomos de platina livres, nos catalisadores bi e trimetálicos. Os valores de energia de ativação determinados não difeririam se os sítios ativos, em todos os catalisadores, fossem sempre os mesmos (átomos de platina). De acordo com os resultados, há apenas uma pequena modificação dos sítios ativos de platina quando se agrega o rênio (os valores de energia de reação foram similares para os catalisadores Pt/Al_2O_3 e $Pt\text{-}Re/Al_2O_3$). Por outro lado, os valores de energia de ativação obtidos com os sistemas Pt-Sn foram maiores que aquele mostrado pelo catalisador monometálico de platina. Isto sugere que o estanho influencia mais os sítios de platina do que o rênio, produzindo um decréscimo na atividade desses sítios e, com isso, elevando a energia de ativação da reação. Estas observações estão de acordo com a proposta (2) apresentada anteriormente. No caso dos catalisadores trimetálicos, os valores de energia de ativação foram intermediários em relação àqueles apresentados pelos catalisadores bimetálicos indicando, também, que os sítios ativos são diferentes de átomos de platina livres, mas comportam-se como um conjunto de sítios bimetálicos Pt-Sn e Pt-Re.

O desempenho da função metálica dos catalisadores foi investigada por meio da reação de desidrogenação de ciclo-hexano, que é considerada insensível à estrutura[14], pois não depende de um arranjo especial de átomos de platina para ocorrer. As reações de hidrogenação e desidrogenação são promovidas por átomos de platina livres, em catalisadores Pt/Al_2O_3, independente do tamanho das partículas de platina, e a atividade catalítica é proporcional à dispersão metálica (número total de átomos de platina expostos)[70]. Entretanto,ste conceito só se aplica aos catalisadores monometálicos de platina, e não pode ser estendido aos catalisadores multimetálicos. Isso porque a adição de rênio e/ou estanho ao catalisador produz mudanças tanto na capacidade de quimissorver hidrogênio como na atividade de desidrogenação da platina, conforme os dados de caracterização obtidos neste trabalho.

A redução na atividade de desidrogenação da platina, quando se incorpora outro elemento, é atribuída à diminuição em sua habilidade de quimissorver hidrogênio. No entanto, o decréscimo na quimissorção de hidrogênio não está associado à diminuição da dispersão metálica. Os valores de diâmetro

médio de partícula, determinados por TEM, não sofreram modificações significativas com a presença de rênio e/ou de estanho. Portanto, outros fatores estão atuando para que haja redução na capacidade de adsorção de hidrogênio pela platina e, portanto, de sua atividade de desidrogenação. Uma possibilidade é o encobrimento dos sítios de platina por óxidos dos demais metais, o que levaria ao decréscimo do número de átomos de platina expostos e, com isso, da quimissorção de hidrogênio e atividade de desidrogenação.

Outra explicação se baseia na existência de efeitos eletrônicos ocasionados pelos outros metais, quando estes estão interagindo fortemente ou formando ligas com a platina. Uma vez que a eletronegatividade da platina é maior que a do rênio e a do estanho (Pt = 2,2; Re = 1,9; Sn = 1,8)[110], quando esses dois metais estão ligados à platina eles aumentam a densidade eletrônica da mesma. Como consequência, a adsorção de hidrogênio pela platina é diminuída. A ocorrência de mudanças no estado eletrônico da platina pela adição de rênio e/ou estanho foi confirmada pelos experimentos de FTIR de monóxido de carbono adsorvido. Observou-se que na presença desses metais aparecem bandas de ligação Pt-CO em freqüências mais baixas que a encontrada com o catalisador monometálico. Isto é um indicativo de enriquecimento eletrônico da platina. A partir dos valores de energia de ativação dos catalisadores e dos dados de FTIR também é possível concluir que o estado eletrônico da platina é mais afetado pela presença de estanho do que pela presença de rênio.

O desempenho da função metálica dos catalisadores estudados depende do método de preparação utilizado. Quando os catalisadores são preparados por coimpregnação das soluções dos precursores, se obtém um melhor contato entre eles. Com isso, há maior possibilidade de co-redução dos metais e, provavelmente, se forma uma maior quantidade de ligas entre eles. Os resultados de TPR mostram que as áreas correspondentes à redução simultânea dos metais foram maiores com os catalisadores preparados por coimpregnação. Se mais ligações Pt-M são formadas, menor é a atividade de desidrogenação da platina. Por isso, os valores de conversão de ciclo-hexano a benzeno foram menores com as amostras coimpregnadas que com as amostras obtidas por impregnações sucessivas dos metais.

No caso dos sistemas trimetálicos preparados por impregnações sucessivas dos precursores, a atividade da função metálica variou com a ordem de adição dos metais. Mais uma vez, quando sistemas com melhor interação entre os metais são produzidos, a conversão de ciclo-hexano apresentada por eles é menor. De maneira geral, também se detectou que, em média, ao se adicionar o rênio primeiro obtém-se sólidos menos ativos que quando se faz a impregnação do precursor de estanho primeiro. Por exemplo, na preparação do catalisador Re-Pt-Sn/Al_2O_3, o rênio, que é adicionado primeiro, interage mais com a alumina após a calcinação. A adição subseqüente de platina e estanho produz, assim, uma superfície metálica mais semelhante à de um catalisador Pt-Sn do que à de um catalisador Pt-Re. Como conseqüência, o sistema Re-Pt-Sn/Al_2O_3 (conversão de ciclohexano = 74%) possui uma atividade metálica menor que a do Sn-Pt-Re/Al_2O_3 (conversão = 85%), com o qual ocorre um processo inverso. Neste catalisador, após a calcinação do precursor de estanho, os óxidos de estanho formados interagem fortemente com a alumina; a adição posterior de rênio e platina gera um sólido com superfície metálica similar à do catalisador Pt-Re, o que torna o catalisador trimetálico Sn-Pt-Re/Al_2O_3 o mais ativo.

Quando se passa uma alimentação contendo enxofre pelos catalisadores, observa-se uma queda na atividade da função metálica. A extensão dessa desativação, devida ao envenenamento por enxofre, está relacionada à força de ligação Pt-S, já que os átomos de platina é que responsáveis pela ocorrência das reações de hidrogenação/desidrogenação. Quanto mais forte é a ligação Pt-S, maior é o grau de desativação do catalisador. Um estudo de espectroscopia de infravermelho de catalisadores Pt/Al_2O_3[95] mostrou que a adição de enxofre conduz a um deslocamento da banda de ligação Pt-CO a freqüências mais altas, indicando uma transferência eletrônica da platina ao enxofre. O enxofre é mais eletronegativo que a platina (S = 2,5 e Pt = 2,2)[110]. Sendo assim, quando o enxofre é adsorvido sobre platina, há um deslocamento de carga eletrônica da platina ao enxofre, e a ligação Pt-S assume um caráter parcialmente iônico. Se a densidade eletrônica da platina é aumentada pelo efeito de outros elementos ligados a ela, a força da ligação Pt-S também é incrementada.

Os resultados de FTIR de monóxido de carbono adsorvido, encontrados neste trabalho, concordam com os da literatura, mostrando que a adição de

estanho[89] e rênio[87] à platina reduz a freqüência do pico de Pt-CO. Este fato indica a ocorrência de transferência eletrônica de estanho e do rênio à platina, o que promove uma mudança no estado eletrônico da platina e, conseqüentemente, nas suas propriedades catalíticas. Estando a platina mais rica em elétrons por influência do rênio e/ou estanho, a ligação Pt-S torna-se mais forte. Por isso, a velocidade de desativação por envenenamento com enxofre dos catalisadores bimetálicos e trimetálicos é maior que a do catalisador Pt/Al_2O_3. Em comparação ao rênio, a presença de estanho afeta mais o estado eletrônico da platina, deixando-a com densidade eletrônica maior, como pode ser constatado pelos resultados de FTIR. Portanto, os catalisadores à base de platina e estanho são mais susceptíveis ao envenenamento por enxofre. De fato, a maior velocidade de desativação por envenenamento com enxofre foi observada com os sistemas Pt-Sn e $(Pt+Sn)/Al_2O_3$. Além disso, quando o sólido foi preparado por coimpregnação dos precursores, o maior grau de interação entre os metais, que foi obtido neste caso (como observado pelos perfis e áreas de TPR), favoreceu a transferência de carga dos outros elementos à platina. Como resultado, os catalisadores preparados por coimpregnação foram menos resistentes ao envenenamento com enxofre, e com velocidade de desativação maior, comparados aos sistemas preparados por impregnações sucessivas.

A velocidade de desativação dos catalisadores trimetálicos foi, em geral, intermediária àquela apresentada pelos bimetálicos correspondentes.

Os resultados dos experimentos de envenenamento com enxofre também sustentam que a atuação do segundo elemento, M, sobre a platina obedece à proposta (2), descrita no início deste capítulo. Se após a adsorção de enxofre a atividade catalítica medida fosse devida unicamente aos átomos de platina livres, os catalisadores $Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$ deveriam ter menos sítios livres de platina que os catalisadores $Pt\text{-}Re/Al_2O_3$, a fim de justificar sua maior velocidade de desativação. Seguindo este mesmo raciocínio, os catalisadores trimetálicos teriam uma velocidade de desativação ainda maior, já que haveria uma contribuição somativa dos dois elementos. Entretanto, isso não é observado, e os valores intermediários dos catalisadores trimetálicos levam a crer que há o envenenamento simultâneo de sítios Pt-Re e Pt-Sn, que se comportam como sugerido pelo mecanismo (2), e possuem mais alta sensibilidade ao enxofre.

Os mais altos valores de tiotolerância e de conversão recuperada após eliminação do enxofre reversível foram obtidos com o catalisador Pt/Al_2O_3, já que a ligação Pt-S é a mais fraca neste catalisador. Os sistemas trimetálicos foram os que apresentaram os menores valores desses parâmetros, por causa da ação aditiva de rênio e estanho em tornar o catalisador mais sensível ao envenenamento com enxofre.

O grau de envenenamento com enxofre e de atividade recuperada, após eliminação de parte dele, depende da ordem de adição dos metais, em catalisadores trimetálicos. A impregnação do estanho antes do rênio levou à formação de sistemas com melhores propriedades.

A reação de isomerização de n-pentano como forma de avaliar a atividade da função ácida dos catalisadores estudados. De maneira inversa ao que ocorre com a função metálica, a adição de rênio e/ou estanho melhora o desempenho do catalisador Pt/Al_2O_3, tornando-o mais ativo e seletivo a isômeros. A adição de estanho é mais vantajosa às propriedades ácidas do catalisador, pois os sistemas $Pt\text{-}Sn/Al_2O_3$ e $(Pt+Sn)/Al_2O_3$ foram os que apresentaram os maiores valores de conversão de n-pentano e seletividade a i-pentano. O aumento na seletividade por ação do estanho é atribuído à interação dos óxidos de estanho, presentes no catalisador (nem todo o estanho é reduzido completamente, como mostram os dados de TPR), com a alumina. Estes óxidos, de caráter básico, são capazes de formar aluminato de estanho ($SnO.Al_2O_3$) e neutralizar os sítios ácidos mais fortes da alumina, responsáveis pelo craqueamento, aumentando a quantidade de sítios aptos a isomerizar[99].

No caso dos sistemas trimetálicos preparados por impregnações sucessivas, a atividade da função ácida é influenciada pela ordem de adição dos metais. Quando se adiciona o precursor de estanho antes do rênio, obtém-se, em média, sólidos mais ativos, estáveis e seletivos a i-pentano, que quando se prepara o catalisador impregnando-se o rênio antes do estanho. Além disso, os valores de seletividade a metano (produto de hidrogenólise) e propano (produto de craqueamento) e de razão C_1/C_3 obtidos foram menores, mais uma vez indicando que, neste caso, o estanho afeta a função metálica e a acidez do suporte muito mais que o rênio.

Os desempenhos das funções catalíticas, apresentados pelos catalisadores bimetálicos, mostraram-se opostos: o Pt-Sn foi melhor catalisador que o Pt-Re em isomerização de n-pentano, enquanto o catalisador Pt-Re teve melhor atividade em desidrogenação de ciclohexano. Considerando este aspecto, o desempenho dos catalisadores trimetálicos pode ser interpretado com base nos seguintes efeitos: (i) quando o metal promotor é adicionado primeiro, ele tem melhor contato com o suporte e interage com o mesmo, modificando sua acidez; (ii) se o metal promotor é adicionado por último, ele interage mais com a platina, pois os sítios do suporte já estarão parcialmente ocupados pelo elemento anteriormente adicionado. Portanto, quando o estanho é impregnado primeiro, ele modifica mais convenientemente a função ácida, enquanto o rênio, adicionado por último, interage mais com a platina, produzindo sítios mais semelhantes àqueles do catalisador Pt-Re, com maior atividade de desidrogenação que o catalisador Pt-Sn. Desse modo, o catalisador trimetálico que apresentaria propriedades melhoradas de ambas as funções seria o sistema Sn-Pt-Re/Al_2O_3. Isso foi confirmado pelos dados de caracterização das funções ácida e metálica obtidos neste trabalho. Dentre os trimetálicos, o catalisador Sn-Pt-Re/Al_2O_3 foi o que conduziu ao maior valor de conversão de ciclo-hexano a benzeno, maior resistência ao envenenamento por enxofre, com maior atividade recuperada (após hidrogenação do enxofre adsorvido). Além disso, foi o que mostrou melhor desempenho na reação de isomerização de n-pentano: menor queda na conversão, mais alta seletividade i-pentano e mais baixa seletividade a C_1 e C_3.

Em relação à reforma de n-octano, o desempenho do catalisador de platina é melhorado com a adição de rênio ou estanho. No caso dos catalisadores bimetálicos de rênio, estes só apresentam propriedades superiores às do catalisador monometálico quando sulfetados. A passivação do catalisador por enxofre inibe a atividade de hidrogenólise dos sítios de Pt, Re e Pt-Re[101]. À exceção do catalisador preparado por coimpregnação dos precursores, (Pt+Re+Sn)/Al_2O_3, a sulfetação dos catalisadores trimetálicos também é indispensável à obtenção de catalisadores mais ativos, estáveis e seletivos a compostos aromáticos C_8 que os catalisadores mono e bimetálicos correspondentes. A sulfetação do (Pt+Re+Sn)/Al_2O_3 produz um catalisador com desempenho ainda melhor que o do equivalente não sulfetado.

Em concordância com os resultados obtidos na reação de isomerização de n-pentano, a adição de estanho levou a sistemas catalíticos com menor atividade de hidrogenólise e hidrocraqueamento. Apesar do estanho reduzir a atividade da função metálica, a quantidade de hidrocarbonetos aromáticos formados foi maior com os catalisadores à base de estanho. Isso porque o mecanismo da reação de desiidrociclização é controlado pela função ácida, que é a responsável pela isomerização e ciclização de hidrocarbonetos insaturados. Os óxidos de estanho agem modificando os sítios ácidos da alumina, de forma que são favorecidas essas reações em preferência às reações de craqueamento, catalisadas por sítios ácidos mais fortes.

Comparando-se os catalisadores trimetálicos preparados por impregnações sucessivas, observou-se que a ordem de adição dos metais também influenciou o desempenho dos sólidos produzidos na reforma de n-octano, do mesmo modo que gerou mudanças em suas funções ácida e metálica. A introdução do estanho antes do rênio levou a catalisadores com valores mais elevados de conversão de n-octano, maior estabilidade e mais seletivos a compostos aromáticos C_8. O sistema trimetálico com melhor desempenho foi o Sn-Pt-Re-S/Al_2O_3, e o que mostrou o pior desempenho foi o Re-Pt-Sn-S/Al_2O_3. Isso porque, no primeiro caso, o sistema se comporta como o catalisador Pt-Sn, enquanto no segundo ele se assemelha ao catalisador Pt-Re.

Os desempenhos dos catalisadores Sn-Pt-Re-S/Al_2O_3 e (Pt+Re+Sn)-S/Al_2O_3 na reforma de n-octano não foram muito distintos, sendo que o último apresentou um desempenho ligeiramente melhor. Isso pode ser justificado por uma melhor interação entre platina e estanho no segundo caso.

Através de ambas as reações, de isomerização de n-pentano e desidrociclização de n-octano, pôde-se perceber que a resistência ao coqueamento do catalisador Pt/Al_2O_3 foi aumentada com a adição dos promotores rênio e estanho. No caso do rênio, a ação em reduzir a formação do coque pode estar relacionada à capacidade de hidrogenólise dos depósitos e precursores de coque pelos átomos de rênio metálico e partículas de liga Pt-Re[98]. O estanho, através de interação eletrônica com a platina, pode deixá-la mais rica em elétrons, de forma que a ligação Pt-C é enfraquecida e a produção de coque é dificultada[43]. Em ambos os casos, o efeito diluente dos óxidos dos promotores também pode contribuir para a destruição

dos sítios ativos à formação do coque. Nos catalisadores trimetálicos, a quantidade de coque depositada é, em geral, menor que aquela presente nos catalisadores bimetálicos, preparados pelo mesmo método. Isso é justificado pela contribuição conjunta dos dois metais em reduzir a formação e deposição do coque.

Em média, mais coque é depositado no catalisador trimetálico sulfetado, preparado por impregnação sucessiva, se rênio é impregnado antes dos demais metais. O sistema Pt-Re-Sn-S/Al_2O_3 foi o que apresentou o menor teor de coque dentre as amostras. Talvez por possuir uma maior quantidade de rênio segregado, em relação aos demais catalisadores, a destruição dos precursores e ou depósitos de coque, por meio de hidrogenólise promovida por rênio metálico, tenha sido mais efetiva nesse caso.

A maioria dos resultados apresentados neste trabalho foi discutida em termos dos efeitos eletrônicos ocasionados pelo segundo metal aos átomos de platina. Contudo, a existência de efeitos geométricos não deve ser descartada, ainda mais quando se considera que parte dos outros elementos permanece em forma de óxidos (como observado por TPR) e não interage com a platina. A inibição na atividade de hidrogenólise e formação de coque nos catalisadores multimetálicos pode ser explicada tanto com base num efeito geométrico do segundo elemento, que dilui a superfície da platina, reduzindo o número de sítios contíguos seletivos a essas reações, como também por um efeito eletrônico dos outros metais ligados à platina que, transferindo elétrons à mesma, levam ao enfraquecimento da ligação Pt-C. Uma combinação dos dois efeitos deve ser esperada e explica as mudanças no comportamento da platina com a presença dos promotores. Por outro lado, parece que é a heterogeneidade dos sítios metálicos, provocada pela modificação no estado eletrônico da platina, que influencia de forma mais marcante as propriedades dos catalisadores de reforma à base de platina/alumina.

7 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos permitiram as seguintes conclusões:

- O método de preparação (coimpregnação ou impregnação sucessiva) e a ordem de adição dos precursores metálicos à alumina influencia as atividades das funções ácida e metálica dos catalisadores trimetálicos Pt-Re-Sn/Al_2O_3, bem como modifica sua atividade, seletividade e estabilidade durante a reforma de n-octano.

- A atividade das funções catalíticas dos catalisadores trimetálicos é mais afetada pela presença de estanho do que pela presença de rênio. Isto porque o primeiro influencia mais o estado eletrônico da platina, diminuindo sua capacidade de quimissorver hidrogênio e, ao mesmo tempo, neutraliza os sítios ácidos mais fortes da alumina. Quando se incorpora o estanho primeiro, este interage mais com o suporte, modificando sua acidez de forma mais conveniente. Os catalisadores produzidos dessa forma apresentam seu desempenho mais próximo ao de um sistema Pt-Re/Al_2O_3, com boa atividade de desidrogenação e melhor seletividade a isômeros. Foi o caso do catalisador Sn-Pt-Re/Al_2O_3. Se durante a preparação o estanho é adicionado depois do rênio, o catalisador se assemelha mais a um sistema Pt-Sn, com atividade desidrogenante menor e uma interação rênio-alumina que não é tão benéfica à função ácida como é a interação estanho-alumina. Esse foi o caso do catalisador Re-Pt-Sn/Al_2O_3.

- Os catalisadores trimetálicos em que se adiciona primeiro o estanho apresentam melhor desempenho catalítico em reforma e melhor atividade da função ácida. A adição de platina primeiro produz um catalisador com desempenho intermediário comparado ao dos demais grupos, mas que apresenta, em média, maior resistência ao envenenamento por enxofre. Quando se adiciona o rênio antes do estanho, obtém-se catalisadores menos convenientes, com menor tiotolerância, atividades mais baixas das funções ácida e metálica, menor produção de

compostos aromáticos em reforma (reação controlada pela função ácida) e maior atividade hidrogenolítica, além de menor resistência ao coqueamento.

- Os efeitos conjuntos de rênio e estanho, em geral, melhoram a estabilidade dos catalisadores de reforma em relação à desativação por coqueamento. Em alguns casos, a quantidade de coque depositada no catalisador trimetálico é ainda menor que a produzida sobre os sistemas bimetálicos.

- Comparado aos catalisadores à base de rênio convencionais, cuja sulfetação é indispensável na obtenção de catalisadores com propriedades melhoradas em relação ao catalisador de platina pura, o catalisador (Pt+Sn+Re)/Al_2O_3 mostrou-se mais vantajoso. A sulfetação deste sistema não causa mudanças significativas na atividade, estabilidade e seletividade a compostos aromáticos, em relação ao sistema não sulfetado. No entanto, o catalisador (Pt+Sn+Re)-S/Al_2O_3 apresenta um desempenho ainda melhor.

- Os sistemas Sn-Pt-Re-S e (Pt+Sn+Re)-S/Al_2O_3 foram os catalisadores trimetálicos que apresentaram melhor comportamento em termos de desempenho na reforma de n-octano, estabilidade e resistência ao envenenamento por enxofre, enquanto a formulação Re-Pt-Sn-S/Al_2O_3 apresentou-se como a pior.

8 PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se propor os seguintes estudos:

- Avaliação da atividade, seletividade, estabilidade e resistência à desativação por enxofre dos catalisadores trimetálicos mais promissores, com teores metálicos variados e distintos daqueles usados neste trabalho.

- Comparação do desempenho dos catalisadores trimetálicos mais promissores, quando são variados os parâmetros operacionais (pressão, velocidade espacial e relação hidrogênio/octano) empregados no processo de reforma de n-octano.

- Estudo da desativação simultânea por coque e enxofre de catalisadores trimetálicos.

- Investigação da composição do coque formado em catalisadores trimetálicos, durante a reforma de n-octano.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1 EDGAR, M. D. In: Leach, B. E. (Ed.). **Applied Industrial Catalysis**. New York: Academic Press, 1983. v. 1, p. 123.

2 SATTERFIELD, C. N. **Heterogeneous Catalysis in Practice**. New York: Mc Graw-Hill, 1980.

3 STERBA, M. J.; HAENSEL, V. **Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 15, p. 2, 1976.

4 LITTLE, D. M. **Catalytic Reforming**. Oklahoma: Rennwell Publishing Company, 1985.

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

6 PARERA, J. M. ; FÍGOLI, 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.

7 HAENSEL, V. US Patent 2,479,109; 2,479,110, 1949.

8 SANTOS, M. C. S.; RANGEL, M. C.; GRAU, J. M.; PIECK, C. L.; PARERA, J. M.; FÍGOLI, N. S. In: 11° Congresso Brasileiro de Catálise e 1° do Mercosul, 2001, Bento Gonçalves, RS, Brasil. **Anais do 11° Congresso Brasileiro de Catálise e 1° do Mercosul**, 2001, p. 420.

9 CARVALHO, L. S. **Comparação do Desempenho de Catalisadores Pt-Sn/Al_2O_3 e Pt-W/Al_2O_3 na Reforma de n-Octano**. 1999. 111 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador.

10 PARERA, J. M.; FÍGOLI, N. S. **Catalysis**. Cambridge: Royal Society Chemistry, 1992. v. 9, Cap. 2.

11 KIRK, R. E.; OTHMER, D. F. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 3. ed. New York: John Wiley & Sons, 1982. v. 17.

12 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.

13 SRIVASTAVA, R. D. **Heterogeneous Catalytic Science**. Florida: CRC Press, Inc., 1988.

14 BOUDART, M.; ALDAG, A.; BENSON; J. C.; DOUGHART, N. A.; HARKINS, C. G. **Journal of Catalysis**, v. 6, p. 92, 1966.

15 AITANI, A. M. In: Antos, G. J.; Aitani, A. M.; Parera, J. M. (Ed.). **Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology**. New York: Marcel Dekker Inc., 1995. Cap. 13.

16 XIAO, J.; PUDDEPHATT, R. **Journal of Coordination Chemistry Reviews**, v. 143, p. 457, 1995.

17 SINFELT, J. H. **Bimetallic Catalysts**. New York: Wiley, 1983. p. 131.

18 PARERA, J. M.; FÍGOLI, 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. 3.

19 BORGNA, A.; GARETTO, T. F.; APESTEGUÍA, C. R. **Applied Catalysis**, v. 197, p. 11, 2000.

20 PARERA, J. M.; FÍGOLI, N. S. **Desativación de Catalisadores de Reforma de Naftas**. Material didático usado no curso ministrado em abril de 1996. Salvador: Universidade Federal da Bahia, 1996 .

21 BISHARA, A.; MURAD, K. M.; STANISLAUS, A.; ISMAIL, M.; HUSSAIN, S.S. **Applied Catalysis**, v. 7, p. 337, 1983.

22 KLULSDAHL, H. E., US Patent 3,415,737, 1968.

23 MULLER, A. C.; ENGELHARD, P. A.; WEISANG, J. E. Journal of Catalysis, v. 56, p. 65, 1975.

24 BOWNMAN, R.; BILOEN, P. **Journal of Catalysis**, v. 48, p. 209, 1979.

25 SINFELT, J. H., US Patent 3,953,368, 1979.

26 HAENSEL, V. US Patent 2,957,819, 1960.

27 CONTRERAS, J. L. et al. In: Ward, J. S. (Ed.). Catalysis 1987, **Studies in Surface Science and Catalysis**, Amsterdam: Elsevier, 1988. v. 38, p.51.

28 PARERA, J. M.; BELTRAMINI, J. N. **Journal of Catalysis**, v. 112, p. 357,1988.

29 RIBEIRO, F. H. **Journal of Catalysis**, v.150, p. 186, 1994.

30 BETIZEAU, C. LERERCQ, G.; MAUREL, R.; BOLIVAR, C.; CHARCOSSET, H.; TOURNAYAN, L. **Journal of Catalysis**, v.45, p. 179, 1976.

31 BURCH, R.; GARLA, L. C. **Journal of Catalysis**, v. 71, p. 360, 1981.

32 MACLEOD, N.; FRYER, J. R.; STIRLING, D.; WEBB, G.. **Catalysis Today**, v. 46, p. 37, 1998.

33 MCNICOL, B. D. **Journal of Catalysis**, v. 46, p. 438, 1977.

34 PIECK, C.; MARECOT, P.; QUERINI, C. A.; PARERA, J. M.; BARBIER, J. **Applied Catalysis**, v. 133, p. 281, 1995.

35 BURCH, R. **Journal of Catalysis**, v. 71, p. 348, 1981.

36 BARONETTI, G. T.; DE MIGUEL, S. R.; SCELZA, O. A.; CASTRO, A. A. **Applied Catalysis**, v. 24, p. 109, 1986.

37 MERLEN, E.; BECCAT, P.; BERTOLINI, J. C.; DELICHÈRE, P.; ZANIER, N.; DIDILLON, B. **Journal of Catalysis**, v. 159, p. 178, 1996.

38 MIGUEL, S. R.; CORREA, J. A. M.; BARONETTI, G. T.; CASTRO, A. A.; SCELZA, O. A. **Applied Catalysis**, v. 60, p. 47, 1990.

39 BORGNA, A.; GARETTO T. F.; APESTEGUÍA C. R.; MORAWECK, B. **Applied Catalysis**, v. 182, p. 189, 1999.

40 WAGSTAFF, N.; PRINS, R. **Journal of Catalysis**, v. 67, p. 255, 1981.

41 HUANG, Y. –J.; FUNG, S. C.; GATES, W. E.; MCVICKER, G. B. **Journal of Catalysis**, v. 118, p. 192, 1989.

42 BONIVARD, A. L.; RIBEIRO, F. H.; SOMORJAI, G. A. **Journal of Catalysis**, v. 160, p. 269, 1996.

43 COQ, B.; FIGUERAS, F. **Journal of Catalysis**, v. 85, p. 197, 1984.

44 BILOEN, P.; DAUTZENBERG, F. M.; SACHTLER, W. M. H. **Journal of Catalysis**, v. 50, p. 77, 1977.

45 BILOEN, P.; HELLE, J.; VERBEEK, H.; DAUTZENBERG, F.; SACHTLER, W. M. H. **Journal of Catalysis**, v. 63, p. 112, 1980.

46 BELTRAMINI, J.; TRIMM, D. L. **Applied Catalysis**, v. 32, p. 71, 1987.

47 MICHELL, H. L.; HAYES, J. R. French Patent 2.249.161, 1974.

48 KOMINANI, N.; IWAISAKO, T.; TANAKA, K.; OHKI, K. US Patent 3,554,901, 1971.

49 WILHELM, J. C. US Patent 3,951,868, 1976.

50 FÜRCHT, A.; TUNGLER, A.; SZABÓ, S.; SÁRKÁNY, A. **Applied Catalysis**, v. 226, p. 155, 2002.

51 FÜRCHT, A.; TUNGLER, A.; SZABÓ, S.; SCHAY, Z.; VIDA, L. GRESITS, I. **Applied Catalysis**, v. 231, p. 151, 2002.

52 ANTOS, G. J. US Patent 4,032,587, 1977.

53 MOSER, M. D.; LAWSON, R. J. US Patent, 4,737,483,1988.

54 BOGDAN, P. L. US Patent 6,013,173, 2000.

55 BOGDAN, P. L.; IMAI, T. US Patent 6,048,449, 2000.

56 WILDE, M.; STOLZ, T.; FELDTRAUS, R.; ANDERS, K. **Applied Catalysis**, v. 31, p. 99, 1987.

57 PARERA , J. M.; VERDERONE, R. J.; PIECK, C. L.; TRAFFANO, E. M. **Applied Catalysis**, v. 23, p. 15, 1986.

58 BARBIER, J.; MARECOT, P.; MARTIN, N.; ELASSAL, L.; MAUREL, R.. In: Delmon, B.; Froment, G. F. (Ed.). Catalysts Deactivation, **Studies in Surface Science and Catalysis**. Amsterdam: Elsevier, 1980. v. 6, p. 53.

59 BARTHOLOMEW, C. H. **Applied Catalysis**, v. 212, p. 17, 2001.

60 FURIMSKY, G.; MASSOTH, F. E. **Catalysis Today**, v. 52, p. 381, 1999.

61 FORZATTI, P.; LIETTI, L. **Catalysis Today**, v. 52, p. 165, 1999.

62 FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogénea**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

63 BELTRAMINI, J. 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. 10.

64 ANABTAWI, J. A.; REDWAN, D. S.; AL-JARALLAH, A. M.; AITANI, A. M. **Fuel Science and Technology Int'l**, v. 9, p. 23, 1991.

65 SOUZA, M. O. G.; REYES, P.; RANGEL, M. C. In: Delmon, B.; Froment, G. F. (Ed.). Catalyst Deactivation, **Studies in Surface Science and Catalysis**. Amsterdam: Elsevier, 1999. p. 469.

66 REYES, P.; PECCHI, G.; MORALES, M.; FIERRO, J. L. G. **Applied Catalysis**, v. 163, p. 145, 1997.

67 APESTEGUÍA, C. R; TREVIZAN, S. M.; GARETTO, T. F.; PLAZA DE LOS REYES, J. F.; PARERA, J. M. **Reaction and Kinetic Catalysis Letters**, v. 20, p. 1, 1982.

68 SIMPSON, H. D. **Advanced Chemical Series**, v. 143, p. 39, 1975.

69 TRIMM, D. L. In: Figueiredo, J. L. (Ed.). **Progress in Catalyst Deactivation**. The Hague: Martinus Nijoff, 1982. p. 23.

70 FRANK, J. P.; MARTINO, G. In: Figueiredo, J. L. (Ed.). **Progress in Catalyst Deactivation**. The Hague: Martinus Nijoff, 1982. p. 355.

71 MOULIJN, J. A.; DIEPEN, A. E. VAN; KAPTEIJN, F. **Applied Catalysis**, v. 212, p. 3, 2001.

72 WOLF, E. E.; ALFANI, F. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 24, p. 329, 1982.

73 CARUSSO, F.; JABLONSKI, E. C.; GRAU, J. M.; PARERA, J. M. **Applied Catalysis**, v. 61, p. 195, 1989.

74 BARTHOLOMEW, C. H. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 24, p. 67, 1982.

75 TRIMM, D. L. **Applied Catalysis**, v. 5, p. 263, 1983.

76 PIECK, C. L.; QUERINI, C A.; PARERA, J. M. **Applied Catalysis**, v. 165, p. 207, 1997.

77 BELTRAMINI, J. 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. 11.

78 WEISZMANN, J. A. In: Meyers, R. (Ed.). **Handbook of Petroleum Refining Process**. New York: Mc Graw Hill, 1986. p. 31.

79 SUBRAMANIAN, S .; SCHWARZ, J. A. **Applied Catalysis**, v. 61, p. L15, 1990.

80 KHOOBIAR, S. In: Stiles, A. B. (Ed.). **Catalysis Supports and Supported Catalysts**. London: Butterworths, 1987. Cap. 9.

81 HOSTEN, L. H.; FROMENT, G. F. **Industrial Engineering Chemistry Process Design and Development**, v. 10, p. 280, 1971.

82 LEVENSPIEL, O. **Chemical Reactions Engineering**. 2 ed. Singapure: John Willey Int., 1972. Cap. 2.

83 GARETTO, T. F.; BORGNA, A.; BENVENUTO, E.; APESTEGUÍA, C. R. In: XII Simposio Iberoamericano de Catalisis, 1990, Rio de Janeiro, Brasil. **Anais do**

XII Simposio Iberoamericano de Catálisis, 1990, v. I, p. 585.

84 LIESKE, H.; VÖLTER, J. **Journal of Catalysis**, v. 90, p. 46, 1984.

85 PRESTVIK, R.; TOTDAL, B.; LYMAN, C. E.; HOLMEN, A. J. **Journal of Catalysis**, v. 176, p. 246, 1998.

86 KELLEY, M. K.; FREED, R. L.; SWARTZFAGER, D. G. **Journal of Catalysis**, v. 78, p. 445, 1982.

87 BOLIVAR, C.; CHARCOSSET, H.; FRETY, R.; PRIMET, M.; TOURNAYAN, L. **Journal of Catalysis**, v. 45, p. 163, 1976.

88 GJERVAN, T.; RØNNING, M.; PRESTVIK, R.; TØTDAL, B.; LYMAN, C. E.; HOLMEN, A. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v.130, p. 3189, 2000.

89 RAJESHWER, D.; BASSUR, A. G.; GOKAK, D. T.; KRISNAMURTHY, K. R. **Journal of Catalysis**, v. 150, p. 135, 1994.

90 SRINIVASAN, R.; DAVIS; B. H. **Applied Catalysis**, v. 87, p. 45, 1992.

91 BORGNA, A.; STAGG, S. M.; RESASCO, D. E. **Journal of Physical Chemistry**, v. 102, p. 5077, 1998.

92 VERBEEK, H; SACHTLER, W. M. H. Journal of Catalysis, v. 42, p. 257, 1976.

93 BERTIN, V; CASTILLO, S.; CRUZ, A.; POULAIN, E. In: XIV Simposio Iberoamericano de Catalisis, 1994, Concepción, Chile. **Anais do XIV Simposio Iberoamericano de Catalisis**, 1994, v. I, p. 207.

94 SIRI, G. J.; CASELLA, M. L.; SANTORI, G. F.; FERRETI, O. A. In: XV Simposio Iberoamericano de Catalisis, 1996, Córdoba, Argentina. **Anais do XV Simposio Iberoamericano de Catalisis**, 1996, v. I, p. 197.

95 GUENIN, M.; BREYSSE, M.; FRETY, R.; TIFOUTI, K.; MARECOT, P.; BARBIER, J. **Journal of Catalysis**, v. 105, p. 144, 1987.

96 DAVIS, B. H.; WESTFALL, G. A.; WATKINS, J.; PEZZANITE, J. J. **Journal of Catalysis**, v. 42, p. 247, 1976.

97 CARVALHO, L. S.; REYES, P.; PECCHI, G.; FÍGOLI, N. S.; PIECK, C. L.; RANGEL, M. C. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 40, p. 5557, 2001.

98 LAIYUAN, C.; YUEQIN, N.; JINGLING, Z.; LIWU, L.; XIHUI, L.; SEN, C. **Applied Catalysis**, v. 97, p. 133, 1993.

99 BACAUD, R.; BUSSIÈRE, P.; FIGUERAS, F. e MATHIEU, J. P. In: Delmon, B.; Jacobs, P. A.; Poncelet, J. (Ed.). **Preparation of Catalysts**. Amsterdam: Elsevier,

1976. p. 509.

100 AUGUSTINE, S. M.; SACHTLER, W. M. H. **Journal of Catalysis**, v. 106, p. 417, 1987.

101 KIM, C.; SOMORJAI, G. A. **Journal of Catalysis**, v. 134, p. 179,1992.

102 MÉRIAUDEAU, P.; NACCACHE, C. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 39, p. 5, 1997.

103 RANGEL, M. C.; CARVALHO, L. S.; REYES, P.; PARERA, J. M.; FÍGOLI, N. S. **Catalysis Letters**, v. 64, p. 171, 2000.

104 PARERA, J. M.; BELTRAMINI, J. N. **Journal of Catalysis**, v. 112, p. 357,1988.

105 PARERA, J. M.; FÍGOLI, N. S.; TRAFFANO, E. M. **Journal of Catalysis**, v. 79, p. 481, 1983.

106 LIESKE, H.; SÁRKANY, A.; VÖLTER; J. **Applied Catalysis**, v. 30, p. 69, 1987.

107 BISWAS, J.; BICKIE, G. M.; GRAY, P. G.; DO, D. D. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 34, p. 553, 1987.

108 WILDE, M.; PONITZSCH, L.; FELDHAUS, R.; ANDERS, K. **Applied Catalysis**, v. 65, p. 117, 1990.

109 COUGHLIN, R. W.; HASAN, A.; KAWAKAMI, K. **Journal of Catalysis**, v. 88, p. 163, 1984.

110 GONÇALVES, J. C. **Tabela Atômica dos Elementos**. 24 ed. Paraná: Multilivro, 2000.