



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

KARLA CORREIA SALES CONCEIÇÃO

**Efeito do Método de Preparação sobre as Propriedades de
Catalisadores Trimetálicos para a Reforma de Nafta de Petróleo**

Salvador
2010

KARLA CORREIA SALES CONCEIÇÃO

**Efeito do Método de Preparação sobre as Propriedades de
Catalisadores Trimetálicos para a Reforma de Nafta de Petróleo**

Dissertação apresentada ao programa de pós-graduação em química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito para obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria do Carmo Rangel

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Luciene Santos Carvalho

Salvador
2010

Sistema de Bibliotecas/IQ - UFBA

Conceição, Karla Correia Sales

Efeito do método de preparação sobre as propriedades de catalisadores trimetálicos para a reforma de nafta de petróleo / Karla Correia Sales Conceição - 2010.
111 f. : il.

Orientadora: Profª. Drª. Maria do Carmo Rangel Santos Varela.

Co-orientadora: Profª. Drª. Luciene Santos Carvalho

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Salvador, 2010.

1. Catalisadores. 2. Catalisadores de Platina. 3. Gasolina. 4. Nafta. I. Varela, Maria do Carmo Rangel Santos. II. Carvalho, Luciene Santos III. Universidade Federal da Bahia. Instituto de Química. IV. Título.

CDD – 541.395

CDU – 544.47

TERMO DE APROVAÇÃO

KARLA CORREIA SALES CONCEIÇÃO

**Efeito do Método de Preparação sobre as Propriedades de Catalisadores
Trimetálicos para a Reforma de Nafta de Petróleo**

Dissertação aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em
Química, Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

Prof^a. Dr^a. Maria do Carmo Rangel – Presidente da Banca

Prof^a. Dr^a. Luciene Santos Carvalho – Co-orientadora

Prof. Dr. Marcos Malta - Membro

Prof^a. Dr^a. Marluce Oliveira da Guarda Souza - Membro

Prof. Dr. Jorge Maurício David - Suplente

Salvador, 08 de março de 2010

Aos meus pais pelo respeito a minhas escolhas, paciência, compreensão e amor.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter sido sempre presente em minha vida e por ter me dado forças para seguir em frente.

À Joacyr pelo amor, paciência, companheirismo e compreensão, principalmente nos momentos difíceis, contribuindo para a realização deste sonho.

À professora doutora Maria do Carmo Rangel pela orientação, paciência e contribuição com sua experiência de vida.

À professora doutora Luciene Santos Carvalho, co-orientadora, pela participação durante a realização do trabalho, ajudando-me a superar as dificuldades.

À Marcinha, Sirlene, Lindaura, Adriana Froes, Dino, Itana, Antonia, Lilian Sacramento, André, Manuela, Simone, Ana Paula, Juliana Fonseca, Marcio e Gilmara pela amizade e ajuda.

Ao professor Carlos Luis Pieck pela disposição em ajudar, esclarecimento de dúvidas e pelas análises de redução à temperatura programada e dessorção de piridina à temperatura programada.

Ao professor Javier Mario Grau pelo esclarecimento de dúvidas e pelos testes na desidrogenação do cicloexano e isomerização do n-hexano.

Ao professor Jose Luis Garcia Fierro pelas análises de espectroscopia fotoeletrônica de raios – X.

Ao CNPq pela bolsa concedida que viabilizou a realização do trabalho.

A todos os amigos do Grupo GECCAT; e aos diversos familiares, amigos e professores que acreditaram em mim.

“Posso todas as coisas naquele que me fortalece.”

Filipenses 4:13

RESUMO

A influência do número e ordem de tratamentos de oxidação e redução nas propriedades de catalisadores contendo platina, germânio e/ou rênio, suportados em alumina, foi estudada neste trabalho, visando à sua aplicação na reforma catalítica de nafta de petróleo. Os catalisadores foram preparados pelo método de impregnações sucessivas de soluções metálicas (ácido hexacloroplatínico hexahidratado, (perrenato de amônio e cloreto de germânio), em uma γ -alumina comercial. As amostras foram submetidas a tratamentos de oxidação e/ou redução durante a impregnação dos metais, sendo obtidos catalisadores monometálicos, bimetálicos e trimetálicos. Os sólidos foram caracterizados por redução termoprogramada, dessorção de piridina a temperatura programada, espectroscopia fotoeletrônica de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de monóxido de carbono adsorvido e avaliadas na desidrogenação do cicloexano e isomerização do n-hexano. Observou-se que o comportamento redutor dos sólidos bimetálicos e trimetálicos é afetado pelo método de preparação. A etapa de oxidação favoreceu uma interação mais forte entre os metais nas amostras bimetálicas contendo germânio e platina, enquanto a redução favoreceu uma interação mais fraca entre os metais e uma interação mais forte do óxido de germânio com o suporte. Nas amostras bimetálicas contendo platina e rênio, a etapa de redução seguida de oxidação favoreceu a interação entre os metais, enquanto nos sistemas trimetálicos a interação entre os metais foi favorecida por pelo menos uma etapa de redução. Foi observado também que o tratamento de oxidação favoreceu a formação de sítios de acidez mais fraca, nos catalisadores formados por platina e germânio e o inverso ocorreu com as amostras bimetálicas contendo rênio. Em todos os casos, o tratamento de redução, conduzido no final da preparação, levou a uma diminuição na quantidade de sítios ácidos fortes, com maior formação de sítios ácidos fracos ou de acidez moderada. Os tratamentos térmicos de oxidação e redução durante a preparação dos catalisadores, conduziram a diferentes distribuições dos metais na superfície dos sólidos, devido às diferentes interações entre eles, que causaram diferentes migrações no sólido. A presença do germânio diminuiu a densidade eletrônica da platina em relação ao catalisador monometálico de platina, enquanto o rênio possui um efeito inverso. Nas amostras bimetálicas contendo rênio, em que foi feito apenas o tratamento de redução ou oxidação, foi observada a formação de sítios com maior deficiência eletrônica que o sólido que sofreu os dois tratamentos. A atividade na desidrogenação do cicloexano foi mais baixa nos catalisadores contendo germânio, ocorrendo o inverso naqueles contendo rênio. Em uma tendência geral, a atividade desidrogenante dos sítios metálicos foi diminuída nos sólidos em que se realizou a redução da platina antes da etapa de oxidação ou não foi feita a redução. Entre os catalisadores trimetálicos, a amostra que sofreu três etapas de oxidação e uma de redução apresentou a atividade mais elevada. Na isomerização do n-hexano, as duas etapas de oxidação favoreceu a atividade da amostra de platina e germânio, o que foi atribuído à formação de sítios adequados para as reações de isomerização. Este catalisador também produziu a maior quantidade de benzeno.

Palavras-chave: Catalisadores trimetálicos. Catalisadores de platina. Gasolina de alta octanagem. Reforma de nafta.

ABSTRACT

The influence of the number and the order of the oxidation and reduction treatments on the properties of platinum, germanium and/or rhenium-containing catalysts, supported on alumina, was studied in this work, aiming their applications in petroleum naphtha catalytic reforming. The catalysts were prepared by the successive impregnation method of metallic solutions (hexachloroplatinic acid, ammonium perrhenate and germanium chloride) on a commercial γ -alumina. The samples were treated under oxidation and/or reduction, during the metal impregnation and monometallic, bimetallic and trimetallic catalysts were obtained. The solids were characterized by temperature programmed reduction, temperature programmed desorption of pyridine, X-ray photoelectron spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy of adsorbed carbon monoxide and evaluated in cyclohexane dehydrogenation and n-hexane isomerization. It was observed that the reducing behavior of the bimetallic and trimetallic solids is affected by the preparation method. The oxidation step favored a stronger interaction between the metals in the bimetallic samples, while the reduction favored a weaker interaction between the metals and a stronger interaction with the support. For the bimetallic samples with platinum and rhenium, the reduction step followed by oxidation favored the interaction between the metals, while in the trimetallic catalysts the interaction among the metals was favored by at least one reduction step. It was also observed that the oxidation treatment favored the formation of weaker acidic sites in the catalysts of platinum and germanium and the opposite occurred for the bimetallic samples with rhenium. For all cases, the reduction treatment, performed at the end of the preparation, led to a decrease in the amount of strong acidic sites, with high production of weak and moderate acidic sites. The thermal treatments of oxidation and reduction, during the catalyst preparation, led to different metal distributions on the solids surface, due to different interactions among them, which caused different migrations in the solid. The presence of germanium decreased the electronic density of platinum while rhenium has an opposite effect. For the bimetallic samples with rhenium, in which only a reduction or oxidation was carried out, the production of sites with electron deficiency was noted than the solid which was treated twice. The activity in cyclohexane dehydrogenation was lower for the catalysts with germanium, the inverse occurring with those containing rhenium. In a general tendency, the dehydrogenate activity of the metallic sites was decreased for the solids in which the platinum reduction was carried out before the oxidation step or the reduction was not performed. Among the trimetallic catalysts, the sample submitted to three oxidation steps and one reduction step showed the highest activity. For the n-hexane isomerization, the two oxidation step favored the activity of the sample with platinum and germanium and this was assigned to the formation of sites suitable to isomerization reactions. This catalyst also produced the highest amount of benzene.

Keywords: Trimetallic catalysts. Platinum catalysts. High octane gasoline. Naphtha reforming.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 2.1- Equações das reações que ocorrem na seção de pré-tratamento da alimentação da unidade de reforma catalítica	21
FIGURA 2.2 - Desenho esquemático de uma seção de reação de uma unidade de reforma catalítica.....	22
FIGURA 2.3 - Esquema de um processo semi-regenerativo de uma unidade de reforma catalítica.....	24
FIGURA 2.4 - Esquema de uma unidade cíclica de reforma catalítica de nafta.....	26
EQUAÇÃO 2.1 - Reação de desidrogenação de parafinas.....	28
EQUAÇÃO 2.2 – Reação de isomerização de parafinas.....	29
EQUAÇÃO 2.3 - Reação de desidrociclicização de parafinas a compostos aromáticos.....	30
EQUAÇÃO 2.4 - Reação de desidrogenação do cicloexano.....	30
EQUAÇÃO 2.5 - Reação de desidroisomerização de alquilciclopentanos.....	31
FIGURA 2.5 - Esquema das reações de hidrocraqueamento e hidrogenólise.....	33
FIGURA 2.6 - Equação da reação de formação de coque.....	34
FIGURA 2.7 - Modelo conceitual de desativação por deposição de carbono de um catalisador metálico suportado.....	44
FIGURA 2.8 - Modelo conceitual de envenenamento da superfície metálica, por átomos de enxofre, na hidrogenação do etileno.....	45
FIGURA 2.9 - Modelos conceituais para ao crescimento do cristal, devido a sinterização por (A) migração atômica ou (B) migração dos cristais.....	46
FIGURA 3.1- Esquema do método de preparação dos catalisadores.....	49
FIGURA 3.2 - Esquema do teste microcatalítico utilizado na avaliação dos catalisadores.....	56
FIGURA 4.1 - Curvas de TPR dos catalisadores monometálicos de platina (P), germânio (G) e rênio (Re) suportados em alumina clorada.....	58
FIGURA 4.2 - Curvas de TPR dos catalisadores bimetálicos contendo germânio e platina suportados em alumina clorada.....	60
FIGURA 4.3 - Curvas de TPR dos catalisadores bimetálicos contendo platina e rênio suportados em alumina.....	64
FIGURA 4.4 - Perfis de TPR dos catalisadores trimetálicos contendo germânio, platina e rênio suportados em alumina clorada.....	66

FIGURA 4.5 - Curvas de TPD de piridina dos catalisadores monometálicos de platina (P), germânio (G) e rênio (Re) suportados em alumina clorada.....	69
FIGURA 4.6 - Curvas de TPD de piridina dos catalisadores bimetálicos contendo germânio e platina suportados em alumina clorada.....	71
FIGURA 4.7 - Curvas de TPD de piridina dos catalisadores bimetálicos contendo platina e rênio suportados em alumina clorada.....	73
FIGURA 4.8 - Curvas de TPD de piridina dos catalisadores trimetálicos contendo germânio, platina e rênio suportados em alumina clorada.....	75
FIGURA 4.9 - Espectros do nível interno $Ge2p_{3/2}$ (a), $Pt4d_{5/2}$ (b) e $Re4f_{7/2}$ (c) dos catalisadores de germânio, platina, e rênio suportados em alumina clorada.....	78
FIGURA 4.10 - Espectros de FTIR do catalisador monometálico de platina (P) suportado em alumina clorada.....	83
FIGURA 4.11 - Espectros de FTIR do catalisador bimetálico de germânio e platina suportado em alumina clorada (Amostra GOPO).....	84
FIGURA 4.12 - Espectros de FTIR do catalisador bimetálico contendo platina e rênio suportados em alumina clorada.....	85
FIGURA 4.13 - Espectros de FTIR do catalisador trimetálico contendo germânio, platina e rênio suportados em alumina clorada (Amostra GORPRReO).....	87
FIGURA 4.14 - Conversão de cicloexano a benzeno, em função do tempo, a 500 °C e 1 atm, sobre os catalisadores de germânio (G), platina (P) e rênio (Re)	89
FIGURA 4.15 - Conversão de cicloexano a benzeno, em função do tempo, a 500 °C e 1 atm, das Amostras GORPR, GOPO e GOPOR	90
FIGURA 4.16 - Conversão de cicloexano a benzeno, em função do tempo, a 500 °C e 1 atm, das Amostras PORReO, PORReO, PRReO e PRReR.....	92
FIGURA 4.17 - Conversão de cicloexano a benzeno, em função do tempo, a 500 °C e 1 atm, das amostras GOPORReO, GORPRReO, GORPRReR e GOPORReO.....	93
FIGURA 4.18 - Conversão de n-hexano, em função do tempo, a 500 °C e 1 atm, das amostras G, P, Re, GOPO, GOPOR, PORReO e GOPORReO	95

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1 - Composição típica da alimentação e produtos da reforma.....	20
TABELA 4.1 - Consumo de hidrogênio por zona de redução das amostras bimetálicas e trimetálicas de platina, germânio e rênio suportadas em alumina clorada.....	62
TABELA 4.2 - Distribuição dos sítios ácidos das curvas de dessorção de piridina das amostras monometálicas de platina (P) germânio (G) e rênio (Re) suportadas em alumina clorada.....	70
TABELA 4.3 - Distribuição dos sítios ácidos das curvas de dessorção de piridina das amostras bimetálicas contendo platina e germânio suportados em alumina clorada	72
TABELA 4.4 - Distribuição dos sítios ácidos das curvas de dessorção de piridina das amostras bimetálicas contendo platina e rênio suportados em alumina clorada.....	74
TABELA 4.5 - Distribuição dos sítios ácidos das curvas de dessorção de piridina das amostras trimetálicas contendo germânio, platina e rênio suportados em alumina clorada.....	76
TABELA 4.6 - Energias de ligação dos elétrons internos (eV) dos catalisadores de platina, germânio e rênio suportados em alumina clorada.....	79
TABELA 4.7 - Razão atômica superficial dos catalisadores de platina, germânio e rênio suportados em alumina clorada.....	80
TABELA 4.8 - Valores de conversão de cicloexano a benzeno sobre os catalisadores de platina, germânio e rênio suportados em alumina clorada, após 60 min de reação.....	88
TABELA 4.9 - Valores de conversão e rendimento aos produtos da reação de isomerização do n-hexano sobre os catalisadores mono, bi e trimetálicos contendo germânio, platina e rênio suportados em alumina clorada.....	94

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO.....	12
1. 2 OBJETIVOS.....	14
1.2.1 Objetivo geral	14
1.2.2 Objetivo específico	14

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ORIGEM E COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO.....	15
2.2 PROCESSAMENTO DO PETRÓLEO	17
2.3 A REFORMA DE NAFTA DE PETRÓLEO.....	18
2.4 O PROCESSO INDUSTRIAL DE REFORMA DE NAFTA.....	20
2.4.1 Classificação dos processos de reforma	23
2.5. REAÇÕES QUÍMICAS DO PROCESSO DE REFORMA DE NAFTA	26
2.5.1. Desidrogenação de parafinas	27
2.5.2. Isomerização de parafinas	28
2.5.3. Desidro ciclização de parafinas	29
2.5.4 Desidrogenação de cicloexanos	30
2.5.6 Desidroisomerização de alquilciclopentanos	31
2.5.7 Hidrocraqueamento e hidrogenólise	31
2.5.8 Formação de coque	33
2.6 VARIÁVEIS QUE AFETAM O PROCESSO DE REFORMA DE NAFTA.....	34
2.6.1 Propriedades da alimentação	34
2.6.2 Temperatura de reação	35
2.6.3 Pressão de reação	36
2.6.4 Velocidade espacial	36
2.6.7 Razão hidrogênio/hidrocarboneto	37
2.7. CATALISADORES UTILIZADOS NA REFORMA DE NAFTA	37
2.7.1 A bifuncionalidade dos catalisadores	37
2.7.2 Emprego de catalisadores monometálicos e bimetálicos	39
2.7.3 Emprego de catalisadores multimetálicos	40
2.8 DESATIVAÇÃO E REGENERAÇÃO DE CATALISADORES	42
2.8.1 Desativação por coqueamento	43

2.8.2 Desativação por envenenamento.....	44
2.8.3 Desativação por sinterização.....	46
2.8.4 Regeneração de catalisadores.....	47

CAPÍTULO 3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS.....	48
3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO.....	48
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	51
3.3.1 Redução à temperatura programada	51
3.3.2 Dessorção de piridina à temperatura programada	52
3.3.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X	53
3.3.4 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de monóxido de carbono adsorvido.....	54
3.4 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES.....	55
3.4.1 Desidrogenação do cicloexano.....	55
3.4.2 Isomerização do n-pentano.....	57

CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. REDUÇÃO À TEMPERATURA PROGRAMADA	58
4.2 DESSORÇÃO DE PIRIDINA À TEMPERATURA PROGRAMADA	68
4.3. ESPECTROSCOPIA FOTOELETRÔNICA DE RAIOS X.....	77
4.4. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DE MONÓXIDO DE CARBONO ADSORVIDO.....	82
4.5 DESIDROGENAÇÃO DO CICLOEXANO.....	88
4.6 ISOMERIZAÇÃO DO N-HEXANO.....	93

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES.....	98
-------------------------------------	-----------

CAPÍTULO 6 – PERSPECTIVAS.....	102
---------------------------------------	------------

REFERÊNCIAS.....	103
-------------------------	------------

1 INTRODUÇÃO

A nafta é um derivado do petróleo formado por hidrocarbonetos na faixa de cinco a doze átomos de carbono. Através da reforma catalítica, a nafta é processada a fim de melhorar a qualidade da gasolina através do aumento do índice de octanas. Outro objetivo é a produção de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) (PRESTVIK *et al*, 2004). Neste processo, as moléculas de hidrocarbonetos são reconstruídas ou reformadas, produzindo moléculas com um maior número de octanagem, sem alterar o número de átomos de carbono em sua estrutura (PARERA; FÍGOLI, 1995a; INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 1984). Além dos reformados, são produzidos hidrogênio e gás liquefeito de petróleo (GLP), composto por propano e butano (PARERA; FÍGOLI, 1995a). O hidrogênio é um subproduto da reação de reforma que é reutilizado nos processos de hidrotreatamento, hidrocrackeamento ou como combustível (GARY; HANDWERK, 1994; CARVALHO; 2003).

As reações que acontecem nesse processo incluem a desidrogenação, isomerização e desidrociclicização de parafinas, desidrogenação de cicloexanos, desidroisomerização de alquilciclopentanos, além de reações de hidrocrackeamento, hidrogenólise e formação de coque (ANDERSON; BOUDART, 1984; PARERA; FÍGOLI, 1995b).

Essas reações ocorrem sobre catalisadores que possuem uma dupla natureza funcional. A função metálica é responsável por reações de hidrogenação, desidrogenação e ciclização. Além desta, a função ácida do catalisador, proveniente do suporte, favorece as reações de isomerização (ANDERSON; BOUDART, 1984; PONTES *et al*, 1999; PARERA; FÍGOLI, 1995b; SIE, 1995).

O desempenho do catalisador suportado depende dessas funções e também da interação mútua entre elas, que gera modificações nas suas propriedades. Entretanto, os principais fatores que determinam o desempenho do catalisador são as características da superfície (acidez/basicidade), textura e porosidade do suporte (MURTHY *et al*, 1995).

O catalisador utilizado inicialmente nesse processo era formado por platina suportada em alumina (ANDERSON; BOUDART, 1984; REGALBUTO, ANTOS; 2004). Ao longo do tempo, diversas alterações foram feitas ao catalisador, concernentes à sua formulação química, dando origem aos catalisadores bimetálicos, através da adição de metais como germânio, estanho, rênio e irídio. Essas novas formulações conduziram a adaptações nos métodos de preparação dos catalisadores. Entre as melhorias observadas com a adição desses metais à platina, é relatado, em diversos trabalhos, o aumento na seletividade, estabilidade e a possibilidade de operar em baixas pressões (BOITIAUX *et al*, 1995; REGALBUTO; ANTOS, 2004).

Atualmente, diversos estudos têm sido realizados a fim de conhecer os efeitos da adição de um terceiro metal a esses materiais (SANTOS *et al*, 2005; PIECK *et al*, 2005; MAZZIERI *et al*, 2009). Os catalisadores trimetálicos têm apresentado um desempenho superior aos catalisadores monometálicos e bimetálicos, destacando-se melhorias na seletividade e estabilidade; entretanto, poucas informações são encontradas na literatura aberta. (REGALBUTO; ANTOS, 2004; CARVALHO *et al*, 2004a).

Diversos estudos sobre a ordem de adição dos metais em catalisadores do tipo Pt-Re-Sn apontaram que a adição inicial do estanho conduziu a um melhor desempenho na reforma de nafta (CARVALHO *et al*, 2004a; CARVALHO *et al*, 2004b). Outros trabalhos (MAZZIERI *et al*, 2009a; MAZZIERI *et al*, 2009b; MARISCAL *et al*, 2007) destacaram que a presença de espécies de germânio em catalisadores contendo platina conduziam a um decréscimo na atividade na hidrogenólise e formação de compostos aromáticos, favorecendo a formação de isômeros e cicloparafinas e conduzindo a um produto reformado que atende melhor às regulamentações ambientais.

Desta forma, a fim de obter um melhor conhecimento da atuação desses sistemas, neste trabalho, foram preparados catalisadores trimetálicos, mantendo-se constante a ordem de adição dos metais, adicionando-se inicialmente o germânio sobre a alumina, seguido da platina e, por último, o rênio. Os catalisadores foram preparados por impregnações sucessivas e foi estudado o efeito dos tratamentos de oxidação e/ou redução sobre as propriedades desses catalisadores.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo geral

- ✓ Preparar catalisadores trimetálicos do tipo Ge-Pt-Re para a reforma catalítica de nafta.

1.2.2 Objetivo específico

- ✓ Estudar o efeito do tratamento térmico nas propriedades de catalisadores do tipo Ge-Pt-Re/ Al_2O_3 para a reforma catalítica de nafta.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ORIGEM E COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO

O petróleo é originado a partir da decomposição de material orgânico, resultante de resíduos de animais e vegetais juntamente com rochas sedimentares, que sofrem uma conversão anaeróbia, por ações bacterianas, favorecida pelo aumento de pressão e temperatura (CARDOSO, 2005 apud SANTOS *et al*, 2006; PETROBRÁS, 2009a).

A composição do petróleo varia de acordo com as suas condições geológicas de formação, originando óleos com características diferenciadas de diversos tipos (SANTOS *et al*, 2006; AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2009). De forma geral, o petróleo é constituído essencialmente por hidrocarbonetos (83 a 87 % em carbono e 11 a 15 % em hidrogênio), acrescido de pequenas quantidades de água, e impurezas. Entre elas estão os compostos orgânicos de nitrogênio (0 a 0,5 %), enxofre (0 a 6 %) e oxigênio (0 a 3,5 %), além de compostos com componentes metálicos como vanádio, níquel e sódio (PARERA; FÍGOLI, 1995a; SHREVE; BRINK, 1980; JONES, 1995; GARY; HANDWERK, 1994).

O petróleo, quanto à sua base, ou ao tipo de hidrocarboneto predominante, é classificado em três categorias: parafínico, naftênico ou aromático (SHREVE; BRINK, 1980; GARY; HANDWERK, 1994). Além destes, pode ser encontrado no óleo cru um quarto tipo de hidrocarboneto, as olefinas, que são formadas durante o seu processamento por desidrogenação de parafinas e naftenos (GARY; HANDWERK, 1994).

Os hidrocarbonetos parafínicos são os mais comuns e, quando refinados, produzem frações de gasolina de qualidade inferior, por possuir uma octanagem menor, do que aquela produzida com óleos do tipo aromático ou naftênico (SANTOS *et al*, 2006).

As parafinas são compostos de cadeia aberta, ou alifáticos, que possuem fórmula geral C_nH_{2n+2} . As parafinas de cadeia normal compreendem a maior fração da maioria dos petróleos, enquanto as isoparafinas, compostos com a cadeia ramificada, são frequentemente produzidas durante o processamento do petróleo pela reforma catalítica, pela alquilação e pela isomerização (SHREVE; BRINK, 1980). Além disto, as isoparafinas são mais desejáveis como componentes de gasolina, por apresentarem melhores propriedades antidetonantes (PARERA; FÍGOLI, 1995a).

As olefinas possuem fórmula geral C_nH_{2n} e não ocorrem naturalmente nos óleos crus. Apesar de possuírem um maior número de octanas do que as parafinas com o mesmo número de átomos de carbono, as olefinas, geralmente, são indesejáveis como produto final. Esses compostos possuem ligações duplas que são reativas, sendo facilmente oxidados e polimerizados formando gomas e vernizes (GARY; HANDWERK, 1994).

Os hidrocarbonetos naftênicos constituem a segunda série mais abundante nos óleos crus e possuem fórmula geral C_nH_{2n} . Seus membros são hidrocarbonetos alicíclicos ou cicloparafinas, podendo ter uma ou mais cadeias laterais parafínicas em sua estrutura (PARERA; FÍGOLI, 1995a). Em sua maioria, os hidrocarbonetos naftênicos são convertidos em produtos aromáticos durante o processo de reforma (PARERA; FÍGOLI, 1995a).

Os compostos aromáticos são formados por hidrocarbonetos insaturados contendo um ou mais núcleos aromáticos, que podem ser ligados a anéis naftênicos e/ou cadeias laterais parafínicas. Esses compostos possuem fórmula geral C_nH_{2n-6} e geralmente são obtidos através de processamento químico. Os compostos aromáticos são componentes importantes da gasolina por possuírem boas qualidades antidetonantes, e alguns deles são matérias-primas da indústria petroquímica (SHREVE; BRINK, 1980; PARERA; FÍGOLI, 1995a).

O petróleo, em seu estado bruto, tem poucas aplicações, sendo utilizado praticamente como óleo combustível. Por este motivo, o petróleo é processado a fim de obter uma maior quantidade possível de derivados de alto valor comercial, ao menor custo operacional possível, com máxima qualidade e a minimização de geração dos produtos de baixo valor de mercado (MARIANO, 2001).

2.2 PROCESSAMENTO DO PETRÓLEO

O processamento do petróleo é iniciado pela destilação atmosférica, em que os componentes são separados com base nas diferenças de pontos de ebulição. Esta destilação é realizada à pressão atmosférica, em que o petróleo é aquecido a temperaturas próximas a 400 °C, a fim de causar a vaporização de todos os produtos do destilado. Em seguida, o petróleo é fracionado à medida que um vapor ascendente vai condensando os vapores do destilado, dando origem a diversos cortes e um resíduo (PARERA; FÍGOLI, 1995a; JONES, 1995; MARIANO, 2001). Os principais cortes obtidos são: o gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta leve e pesada, gasóleo, querosene e óleo combustíveis (PARERA; FÍGOLI, 1995a).

As frações pesadas de petróleo exigem uma temperatura muito elevada para o seu fracionamento, ocorrendo o craqueamento térmico antes da destilação, resultando em perda de gás, descoloração do produto, e danos ao equipamento, devido à formação de coque (GARY; HANDWERK, 1994). Desta forma, o resíduo atmosférico é processado por destilação a vácuo, uma vez que a temperatura de ebulição diminui com a redução da pressão (JONES, 1995; GARY; HANDWERK, 1994). Neste processo são utilizadas pressões de 25 a 40 mmHg, obtendo-se gasóleo leve e pesado, frações de óleos lubrificantes e asfalto (PARERA; FÍGOLI, 1995a; GARY; HANDWERK, 1994).

No refino dos produtos do petróleo, além de separações físicas como a destilação, são utilizadas reações químicas, com o objetivo de alterar a estrutura molecular dos compostos inicialmente presentes no óleo cru, obtendo-se combustíveis, lubrificantes e matérias-primas petroquímicas (PARERA; FÍGOLI, 1995a; SHREVE; BRINK, 1980). As frações geradas na destilação a vácuo são utilizadas como cargas de outros processos de refino, visando principalmente à obtenção de produtos de menor peso molecular e maior valor agregado. Através do processo de craqueamento catalítico fluido (FCC) de gasóleos de vácuo, são obtidos como produtos principais o GLP e a gasolina. Além deste, o coqueamento de resíduo de vácuo gera GLP (gás liquefeito de petróleo), nafta e óleo diesel

(AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2009).

A maioria dos produtos é tratada para melhorar a sua qualidade, utilizando o hidroprocessamento e a reforma catalítica como principais processos. O hidroprocessamento é utilizado para remover componentes indesejáveis, como o enxofre e compostos nitrogenados, enquanto a reforma melhora a qualidade da gasolina, através do aumento do número de octanas (PARERA; FÍGOLI, 1995a). Além destas, são utilizadas outras conversões químicas, para atender à demanda de combustíveis e outras substâncias derivadas do petróleo, como a alquilação, isomerização, polimerização, hidrogenação e desidrogenação (SHREVE; BRINK, 1980).

2.3 A REFORMA DE NAFTA DE PETRÓLEO

A nafta é um derivado do petróleo utilizado principalmente como matéria-prima da indústria petroquímica na produção de eteno e propeno, além de compostos aromáticos como benzeno, tolueno e xilenos (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, 2009). É formada por hidrocarbonetos com cinco a doze átomos de carbono (faixa C₅ a C₁₂), em misturas complexas de parafinas, naftenos e compostos aromáticos (PRESTVIK *et al*, 2004). Além destes, as naftas provenientes do craqueamento catalítico ou térmico apresentam também olefinas em sua composição. Dependendo da origem, as naftas apresentam compostos adicionais contendo pequenas quantidades de elementos como enxofre e nitrogênio (PRESTVIK *et al*, 2004; LE PAGE *et al*, 1987).

A faixa de ebulição da nafta é, aproximadamente, entre 80 °C e 180 °C, e os cortes são escolhidos a depender do objetivo de utilização do produto reformado (SIE, 1995; PRESTVIK *et al*, 2004). Quando a finalidade de uso é a formação principalmente de benzeno, tolueno e xilenos (BTX) são utilizados usualmente cortes na faixa de C₆-C₈. Entretanto, quando a finalidade do processo é a produção de gasolina de alta octanagem são utilizados cortes C₇-C₉ (PRESTVIK *et al*, 2004).

Atualmente, a nafta é utilizada como matéria-prima pelas três Centrais Petroquímicas existentes no País - Braskem (Bahia), Copesul (Rio Grande do Sul) e

Petroquímica União (São Paulo), para a produção de gasolina e compostos aromáticos (PETROBRAS, 2002, 2009b).

Através do processo de reforma catalítica, moléculas de hidrocarbonetos são reconstruídas ou reformadas, produzindo moléculas com um maior número de octanagem, sem alterar o número de átomos de carbono (PARERA; FÍGOLI, 1995a; INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 1984). O aumento do número de octanagem pode ser alcançado através da conversão de naftenos em compostos aromáticos e parafinas normais e ramificadas, em compostos aromáticos (GARY; HANDWERK, 1994; LE PAGE *et al*, 1987, PRESTVIK *et al*, 2004). Entretanto, devido a restrições quanto ao uso do benzeno e do tolueno, por exigências dos órgãos ambientais (CONAMA, lei nº 8.723, de 28/10/1993, art. 2, parágrafo 2º), os estudos buscam obter principalmente isoparafinas, a fim de melhorar a octanagem do reformado sem causar maiores danos à saúde do ser humano (RIBEIRO, 2005).

O número de octanagem em um combustível é uma medida da resistência da gasolina à detonação, durante a combustão da mistura ar-gasolina nos cilindros do motor de veículos (PRESTVIK *et al*, 2004). A gasolina deve ter um número de octanagem adequado para evitar a redução do desempenho de veículos e danos ao motor (BP ULTIMATE, 2009; JONES, 1995; BRASIL ESCOLA, 2009).

O índice de octanas é determinado a partir da curva de calibração relacionando a taxa de compressão do motor padrão, que foi desenvolvido pelo *Cooperative Fuel Research Committee – CFR*, ao número de octano da amostra conhecida (PRESTVIK *et al*, 2004; MARQUES *et al*, 2003). A curva foi obtida a partir de uma série de experimentos com misturas de iso-octano e n-heptano, em que foi atribuído ao iso-octano puro (2,2,4-trimetil-pentano), que detona apenas a compressões elevadas, o número de octano 100 e ao n-heptano puro, que detona a compressão muito baixa, o número zero (PRESTVIK *et al*, 2004; BRASIL ESCOLA, 2009; MARQUES *et al*, 2003). Desta forma, uma gasolina com octanagem 92 possui um desempenho compatível a uma mistura contendo 92% de iso-octano e 8% de n-heptano (MARQUES *et al*, 2003).

A reforma catalítica produz, com bons rendimentos, gasolinas de alta octanagem, além de ser a principal fonte de benzeno, tolueno e xilenos. Durante o processo, são também produzidos hidrogênio e gás liquefeito de petróleo (GLP), composto por propano e butano, além dos reformados (PARERA; FÍGOLI, 1995a).

2.4 O PROCESSO INDUSTRIAL DE REFORMA DE NAFTA

As matérias-primas típicas para os reformadores catalíticos são naftas obtidas diretamente da destilação do petróleo bruto. No entanto, por vezes, também são processadas naftas do craqueamento catalítico fluido (FCC), hidrocraqueamento e / ou unidades de coqueamento após mistura com a nafta proveniente da destilação do petróleo cru, processo conhecido como blendagem (ALI, 2004; INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 1984).

A alimentação típica e os produtos reformados são compostos por parafinas, naftenos, olefinas e compostos aromáticos, como mostrado na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 Composição típica da alimentação e produtos da reforma (GARY; HANDWERK, 1994).

Componente	Alimentação (%vol)	Produto (%vol)
Parafinas	45-55	30-50
Olefinas	0-2	0
Naftenos	30-40	5-10
Aromáticos	5-10	45-60

A unidade industrial de reforma é composta por três seções, sendo estas de pré-tratamento da alimentação, reação e separação/estabilização dos produtos (AITANI, 1995).

A nafta média é a matéria-prima usual das unidades de reforma, sendo formada por uma fração de compostos pesados, que possuem pontos de ebulição inferiores a 150 °C, em sua maioria hidrocarbonetos na faixa de C₇-C₉ (PONTES; RANGEL; MENDES, 1999; AITANI, 1995; PRESTVIK *et al*, 2004). A nafta é pré-tratada antes de entrar na seção de reação do reformador. A seção de pré-tratamento remove venenos permanentes no catalisador de reforma, como o arsênio, chumbo e cobre, e reduz os venenos temporários em baixos níveis no

catalisador, tais como enxofre, oxigênio e compostos de nitrogênio (AITANI, 1995; JONES, 1995).

Nesta etapa, ocorre o hidrotreamento que envolve a reação em fase vapor com hidrogênio sobre um catalisador tioreistente como Co-Mo/Al₂O₃ seguido de refrigeração, separação de fase e remoção eficiente de sulfeto de hidrogênio e amônia da nafta tratada (GARY; HANDWERK, 1994; AITANI, 1995). Se a nafta contiver alguma olefina devido ao craqueamento, esta será hidrogenada à parafina correspondente. As reações são mostradas na Figura 2.1.

Reações com compostos sulfurados (mercaptanas): $R-SH + H_2 \rightarrow R-H + H_2S$

Reações com compostos nitrogenados: $R-NH_2 + H_2 \rightarrow RH + NH_3$

Reações com compostos oxigenados: $R-OH + H_2 \rightarrow RH + H_2O$

Hidrogenação de olefinas: $C_n H_{2n} + H_2 \rightarrow C_n H_{2n+2}$

Figura 2.1 Esquema das reações que ocorrem na seção de pré-tratamento da alimentação da unidade de reforma catalítica (PETROBRAS, 2002).

A água também é removida durante o tratamento, porque a sua presença gera modificações na acidez dos catalisadores de reforma, através da remoção de íons cloreto (JONES, 1995; AITANI, 1995). Por outro lado, o excesso de íons cloreto sobre o catalisador altera a seletividade e, frequentemente, resulta em hidrocraqueamento excessivo (AITANI, 1995). Desta forma, o teor de água na matéria-prima deve ser inferior a 10 ppm nos processos que contenham um catalisador promovido por haletos (JONES, 1995).

A seção de reação do reformador é formada por três ou quatro reatores de leito fixo operando em série, com pré-aquecedores e reauecedores entre eles. As reações em sua maioria são endotérmicas e ocorrem em velocidades diferentes (PARERA; FÍGOLI, 1995a; MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995; PETROBRAS, 2002). São utilizados reatores adiabáticos em todas as unidades de reforma e o calor é fornecido através de fornos colocados entre os reatores, a fim de manter a temperatura necessária à reação (AITANI, 1995; PETROBRAS, 2002). O esquema de uma unidade típica de reforma catalítica é ilustrado na Figura 2.2.

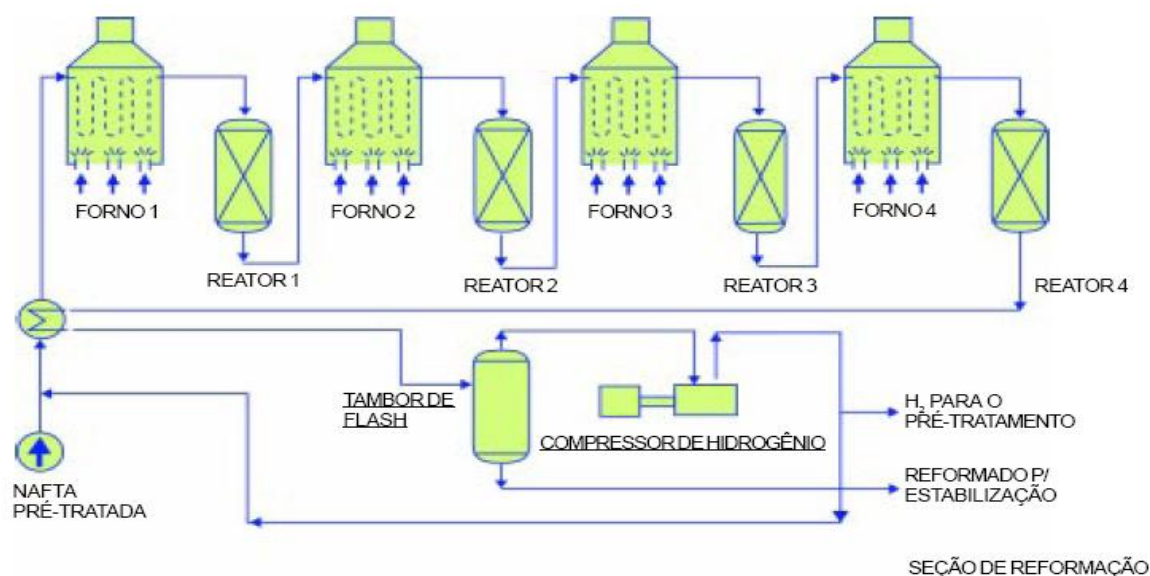


Figura 2.2 Desenho esquemático de uma seção de reação de uma unidade de reforma catalítica (PETROBRÁS, 2002).

A nafta é misturada com hidrogênio de reciclo e aquecida antes de entrar no primeiro reator. Neste reator, ocorre predominantemente a desidrogenação de cicloalcanos a compostos aromáticos, que é fortemente endotérmica e responsável pela rápida diminuição da temperatura no leito.

O segundo reator é alimentado com o efluente do primeiro reator reaquecido, e, nele, acontece principalmente a desidroisomerização de naftenos, que são reações menos rápidas e levemente exotérmicas (AITANI, 1995; LE PAGE *et al*, 1987; PETROBRAS, 2002). Neste caso, a diminuição de temperatura é menor do que no primeiro reator, ocorrendo na faixa de 20-30 °C (LE PAGE *et al*, 1987).

Nos últimos reatores, ocorrem reações como a desidrociclicização de hidrocarbonetos parafínicos. Neste caso, são observadas pequenas variações na temperatura, atribuídas à ocorrência de reações de hidrocraqueamento, que são lentas e altamente exotérmicas (JONES, 1995; AITANI, 1995; PETROBRAS, 2002; LE PAGE *et al*, 1987; ALI; SIDDIQUI; ALI, 2006).

Além dessas reações, no processo de reforma catalítica ocorre a hidrogenólise e a formação de coque, que contribuem para a desativação do catalisador (PRESTVIK *et al*, 2004).

O efluente da seção de reação é resfriado e separado em um produto gasoso, constituído por hidrogênio e hidrocarbonetos na faixa de C₁-C₄, contendo 60-90% em mol de hidrogênio e um produto líquido (AITANI, 1995). Parte da corrente gasosa é utilizada como gás de reciclo e misturada com a alimentação de nafta (JONES, 1995; AITANI, 1995). O restante da corrente gasosa, rica em hidrogênio, pode ser purificada, obtendo-se hidrogênio líquido, que é utilizado em processos de hidrocrackeamento, hidrotreatamento ou como combustível (GARY; HANDWERK, 1994). O produto líquido, chamado de reformado, é constituído por hidrocarbonetos na faixa de C₅-C₁₀, em que os compostos aromáticos estão presentes na faixa de 60-70% em peso. Este reformado bruto é enviado a um estabilizador de produtos, onde os voláteis e hidrocarbonetos leves são removidos do produto líquido de alta octanagem (AITANI, 1995).

2. 4.1 Classificação dos processos de reforma

Dependendo da frequência e do modo de regeneração do catalisador, o processo de reforma pode ser classificado em semi-regenerativo, cíclico ou contínuo.

O processo semi-regenerativo é convencional em plantas de reforma e consiste na operação contínua do processo durante períodos de 1 a 2 anos (PRESTVIK *et al*, 2004; AITANI, 2004). Neste caso, são utilizadas altas taxas de reciclo de hidrogênio e altas pressões de operação para reduzir a formação de coque e a conseqüente perda de atividade catalítica (GARY; HANDWERK, 1994). Com esta perda, os reformadores são desligados periodicamente e a regeneração do catalisador é realizada "in situ". Além disto, o rendimento a compostos aromáticos e a pureza do hidrogênio também são bastante reduzidos, devido ao aumento do hidrocrackeamento. A regeneração é realizada à pressão de, aproximadamente, 8 bar em presença de ar como fonte de oxigênio. Entretanto, os catalisadores bimetalicos e multimetalicos possuem a capacidade de tolerar níveis elevados de coque, permitindo que as unidades operem em pressões de 14-17 bar (AITANI,

1995). O processo semi-regenerativo consiste em três leitos em série como mostrado na Figura 2.3.

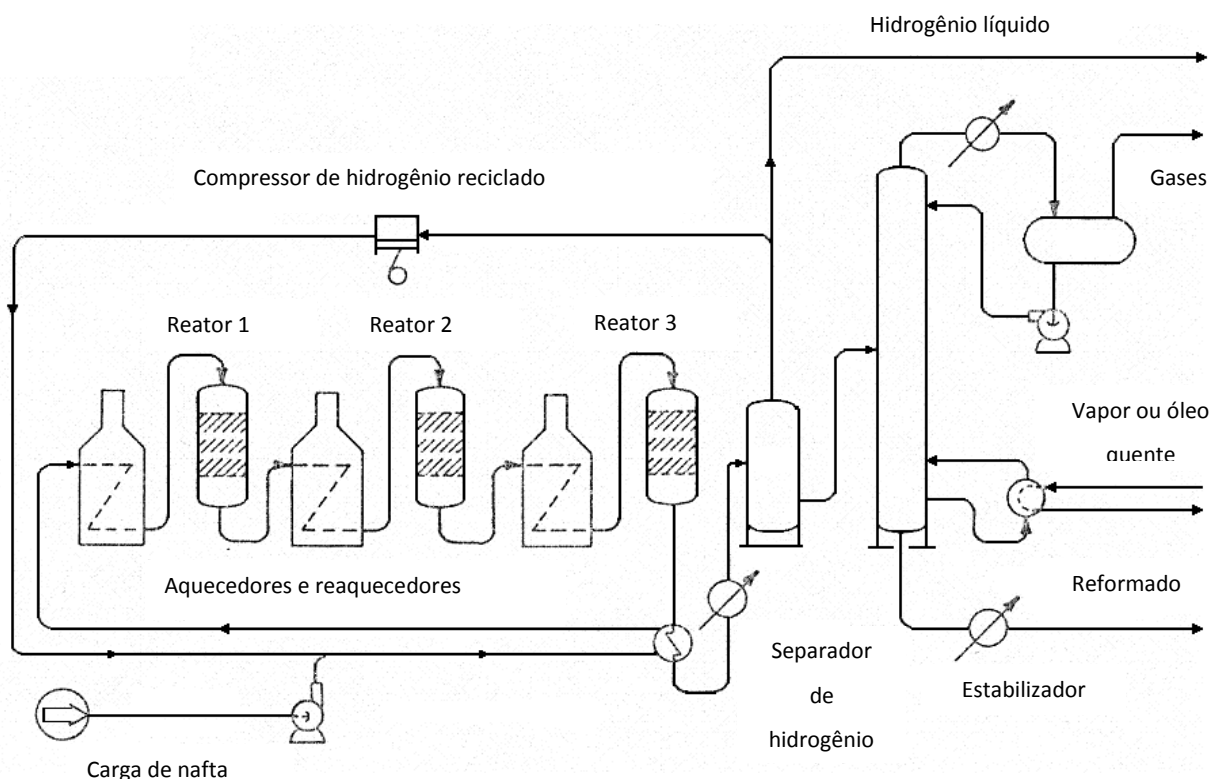


Figura 2.3 Esquema de um processo semi-regenerativo de uma unidade de reforma catalítica (GARY; HANDWERK, 1994).

O processo cíclico é caracterizado pela existência de um reator de reposição ou “swing”. Este é utilizado em substituição a um reator onde a atividade do catalisador apresenta-se num nível abaixo do desejado, permitindo a regeneração sem necessidade de parar a unidade. O catalisador é regenerado através da passagem de ar quente no reator para queimar o carbono depositado sobre o catalisador (GARY; HANDWERK, 1994). O processo cíclico é semelhante ao semi-regenerativo e utiliza normalmente cinco ou seis reatores de leito fixo, operando em baixa pressão, ampla faixa de ebulição da alimentação e baixa taxa de alimentação de hidrogênio. Em relação ao processo semi-regenerativo, as variações na atividade catalítica global, conversões e pureza de hidrogênio são bem menores. Entretanto, este processo apresenta a desvantagem dos reatores alternarem frequentemente entre uma atmosfera redutora durante uma operação normal e uma atmosfera

oxidante durante a regeneração, necessitando de um processo complexo com altas condições de segurança. Como precaução, é necessário que todos os reatores sejam do mesmo tamanho para ocorrer as substituições entre eles (AITANI, 1995).

As novas unidades, em sua maioria, são projetadas com regeneração contínua do catalisador, sendo que cada partícula de catalisador possui tipicamente um tempo de ciclo de 6 a 8 dias entre as regenerações (PRESTVIK *et al*, 2004). O processo contínuo foi desenvolvido no final da década de 1960 pela UOP *Platforming*, a fim de produzir quantidades maiores de reformados de alta octanagem e hidrogênio de alta pureza.

No processo contínuo, é utilizado um sistema de leito móvel para a regeneração contínua do catalisador. Este sistema é formado por reatores empilhados uns sobre os outros, sendo o catalisador adicionado no primeiro reator e se movendo na coluna de reatores de cima para baixo. Pequenas quantidades de catalisador são continuamente retiradas do último reator, transportadas para a unidade de regeneração, e após regenerado, é devolvido ao sistema. Neste caso, a taxa de circulação do catalisador deve ser controlada, sendo adicionados catalisadores novos ou regenerados no início do primeiro reator para manter uma quantidade de catalisador constante, com a finalidade de evitar quedas no rendimento de reformados ou na produção de hidrogênio durante a operação (AITANI, 1995). Este processo apresenta como principais vantagens a operação em baixas pressões, a alta severidade, a manutenção de altas atividades e seletividades e o controle da deposição de coque sobre o catalisador em um nível aceitável (GARY; HANDWERK, 1994; AITANI, 1995).

Comercialmente, os catalisadores com formulação Pt-Re/Al₂O₃ têm sido utilizados, preferencialmente, nas unidades semi-regenerativas, devido à sua estabilidade. Por outro lado, os catalisadores com formulação Pt-Sn/Al₂O₃ têm sido mais empregados em unidades de reforma operando de forma contínua, devido à sua seletividade mais alta em baixas pressões (PRESTVIK *et al*, 2004; ANTOS; MOSER; LAPINSKI, 2004). Um esquema representativo de um processo contínuo de operação é mostrado na Figura 2.4.

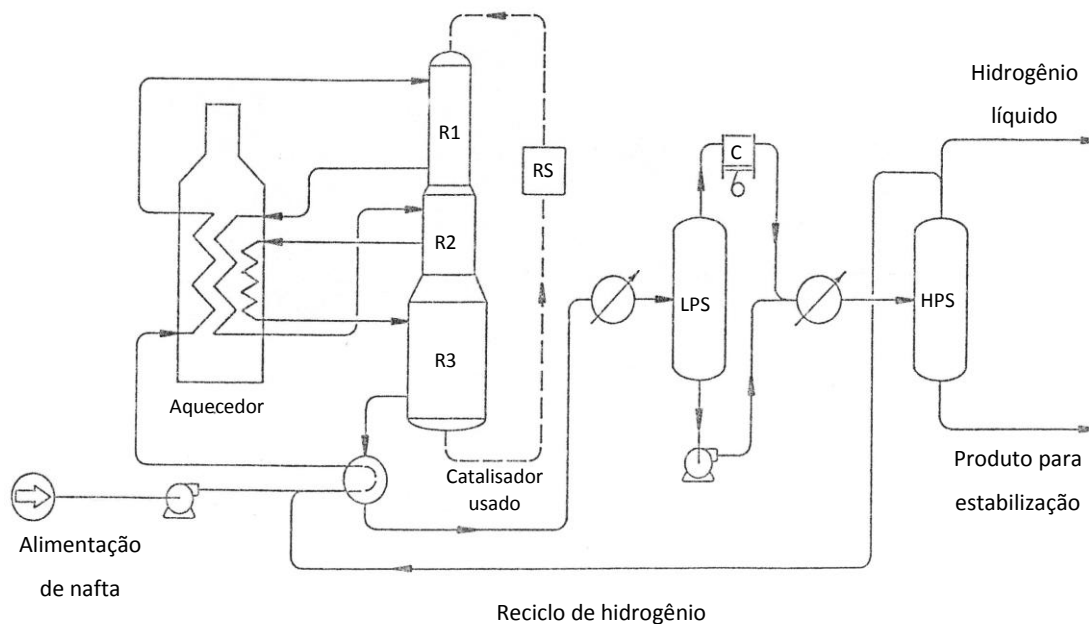


Figura 2.4 Esquema de uma unidade cíclica de reforma catalítica de nafta em que R1, R2 e R3 representam os reatores, RS representa a seção de regeneração do catalisador, C representa o compressor de hidrogênio, LPS e HPS representam respectivamente separadores a baixa e alta pressão (GARY; HANDWERK, 1994).

2.5 REAÇÕES QUÍMICAS DO PROCESSO DE REFORMA DE NAFTA

As parafinas de cadeia linear são os principais componentes da nafta virgem, que possuem, assim como os demais hidrocarbonetos, diversos caminhos de reação que são termodinamicamente viáveis. Como exemplo, uma parafina normal, em temperatura elevada, pode ser rompida em um menor número de átomos de carbono, produzindo uma mistura de parafinas e olefinas, pode ser isomerizada para uma parafina ramificada, pode ser desidrogenada a olefina com o mesmo número de

carbono átomos ou pode ser desidrociclizada produzindo um composto naftênico ou um hidrocarboneto aromático (PARERA; FÍGOLI, 1995b).

Considerando-se o tempo de contato, a distribuição dos produtos dependerá da velocidade relativa dessas reações, em relação às outras reações sucessivas que podem ocorrer, e do equilíbrio termodinâmico das reações, que são tão rápidas que praticamente atingem o equilíbrio (PARERA; FÍGOLI, 1995b).

As velocidades das reações individuais dependem da seletividade do catalisador, e algumas reações indesejáveis podem ocorrer como a formação de produtos gasosos (C₁-C₄) e coqueamento. Estes produtos reduzem o rendimento líquido, devido à formação de gás por craqueamento e desativação do catalisador (PARERA; FÍGOLI, 1995b).

A reforma de nafta clássica utiliza catalisadores que possuem uma dupla natureza funcional. Eles possuem uma função metálica, responsável por reações de hidrogenação, desidrogenação e ciclização, além de possuírem propriedades ácidas, responsáveis por reações de isomerização (ANDERSON; BOUDART, 1984; PONTES; RANGEL; MENDES, 1999; PARERA; FÍGOLI, 1995b).

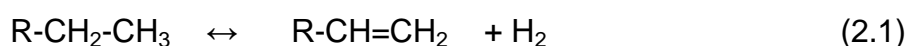
As reações que acontecem nesse processo, visando à melhoria da octanagem da gasolina, incluem a desidrogenação, a isomerização e a desidrociclização de parafinas, a desidrogenação de cicloexanos e a desidroisomerização de alquilciclopentanos, além de reações de hidrocraqueamento, hidrogenólise e formação de coque (ANDERSON; BOUDART, 1984; PARERA; FÍGOLI, 1995b).

2.5.1 Desidrogenação de parafinas

As parafinas podem ser desidrogenadas a olefinas através da função metálica do catalisador. Na desidrogenação, todos os sítios metálicos são ativos e o arranjo estrutural do metal na superfície não influencia na reação; desta forma, a reação é insensível à estrutura (PARERA; FÍGOLI, 1995b).

A desidrogenação de parafinas é favorecida pelo aumento da temperatura, devido ao fato da reação ser endotérmica, e por baixas pressões de hidrogênio (PARERA; FÍGOLI, 1995b; CIOLA, 1981).

A desidrogenação de parafinas é uma reação rápida e o equilíbrio termodinâmico é rapidamente alcançado (PARERA; FÍGOLI, 1995b). A reação acontece por um mecanismo similar àquele da desidrogenação de naftenos e está representada na Equação 2.1 (PARERA; FÍGOLI, 1995b).



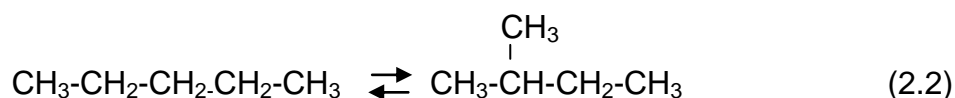
2.5.2 Isomerização de parafinas

Devido ao fato das parafinas normais estarem presentes em grande quantidade nas naftas, a isomerização de parafinas é uma reação de grande importância no processo de reforma. Nesta reação, hidrocarbonetos de cadeia linear são convertidos em moléculas de cadeia ramificada, contribuindo para o aumento dos produtos com elevado número de octanagem (PARERA; FÍGOLI, 1995b; INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 1984). A reação é levemente exotérmica, podendo ocorrer nos dois primeiros reatores da unidade de reforma (PETROBRÁS, 2002).

A isomerização de parafinas sofre pouca influência da temperatura, devido ao fato do calor de reação ser baixo e as variações na pressão total e pressão de hidrogênio não influenciarem o equilíbrio (PARERA; FÍGOLI, 1995b).

Esta reação é moderadamente rápida, em comparação com as reações de hidrogenação/desidrogenação de parafinas, sendo catalisada pelos sítios ácidos do catalisador. Entretanto, são utilizados catalisadores bifuncionais, pois inicialmente ocorre a desidrogenação de n-parafinas sobre o metal, seguida de isomerização das olefinas formadas através da função ácida do catalisador, gerando i-olefinas, e estas são hidrogenadas sobre o metal dando origem às isoparafinas (PARERA; FÍGOLI, 1995b).

O aumento da taxa de isomerização pode ser obtido através do aumento da força ácida do catalisador; entretanto, as reações de hidrocraqueamento também são favorecidas, gerando gases, produtos indesejáveis da reação (PARERA; FÍGOLI, 1995b). A reação de isomerização de parafinas é mostrada na Equação 2.2 (GARY; HANDWERK, 1994; PARERA; FÍGOLI, 1995b).

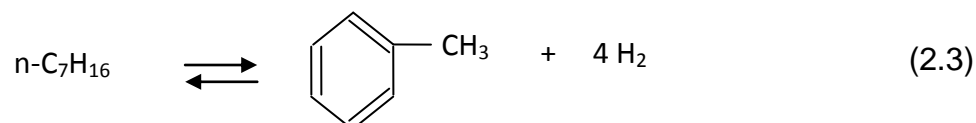


2.5.3 Desidrociclicização de parafinas

A desidrociclicização de parafinas é uma reação lenta, quando comparada com a desidrogenação de cicloexano e a isomerização de parafinas. No entanto, todas essas reações ocorrem simultaneamente, e são necessárias para obter uma concentração de compostos aromáticos no reformado suficiente para melhorar a sua octanagem (PARERA; FÍGOLI, 1995b; GARY; HANDWERK, 1994). A velocidade de reação pode ser comparada àquela de hidrocraqueamento (PARERA; FÍGOLI, 1995b).

Esta reação acontece principalmente no segundo reator da unidade de reforma de nafta, ocorrendo também no terceiro reator (PETROBRAS, 2002). A reação é fortemente endotérmica e o equilíbrio da reação é favorecido por altas temperaturas e a baixas pressões. Entretanto, nestas condições mais severas de operação são necessários catalisadores mais estáveis. Por outro lado, o aumento da pressão favorece as reações de hidrogenólise e hidrocraqueamento (PARERA; FÍGOLI, 1995b; GARY; HANDWERK, 1994).

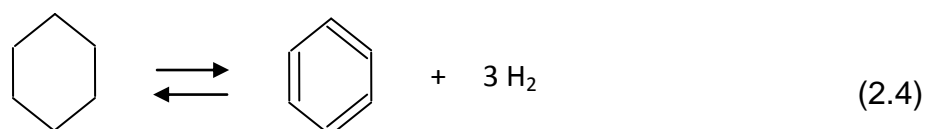
O mecanismo desta reação é similar ao da isomerização de parafinas, que acontece por intermédio das funções metálicas e ácidas do catalisador (PARERA; FÍGOLI, 1995b). Como exemplo, a Equação 2.3 representa a reação de desidrociclicização de parafinas a compostos aromáticos (GARY; HANDWERK, 1994; PARERA; FÍGOLI, 1995b).



2.5.4 Desidrogenação de cicloexanos

A desidrogenação de cicloexanos é a mais rápida de todas as reações que acontecem no processo de reforma (PARERA; FÍGOLI, 1995b; GARY; HANDWERK, 1994). Ela é catalisada pela função metálica do catalisador, e ocorre a formação de benzeno e hidrogênio. A reação é endotérmica e, desta forma, a constante de equilíbrio aumenta com a temperatura e um aumento na pressão total é desfavorável à reação, pois desloca o equilíbrio no sentido da formação da cicloparafina (PARERA; FÍGOLI, 1995b).

O mecanismo da desidrogenação do cicloexano envolve a adsorção do cicloexano sobre a platina, com a eliminação de seis átomos de hidrogênio. Através das sucessivas remoções de átomos de hidrogênio, o benzeno é formado por interação dos elétrons π com orbitais d do metal e, posteriormente, desorvido. A reação de desidrogenação do cicloexano está representada na Equação 2.4 (PARERA; FÍGOLI, 1995b).



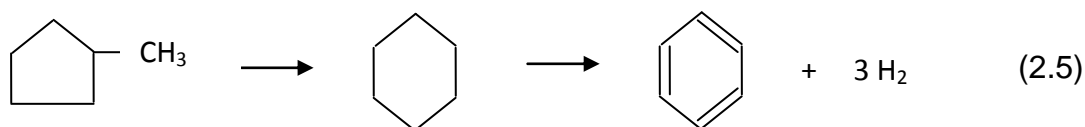
A desidrogenação do cicloexano é uma reação insensível à estrutura, ou seja, a reação independe do tamanho e forma dos agregados metálicos ou orientações cristalográficas (GATES, 1992; LOPES, 2003; INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 1984; BORBÁTH *et al*; 2009). Desta forma, a velocidade de reação é diretamente proporcional ao número de sítios metálicos dispostos na superfície do

catalisador, sendo uma medida indireta da dispersão da fase ativa (VILLA NOVA; VASCONCELOS; PASSOS, 2005; INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 1984).

2.5.5 Desidroisomerização de alquilciclopentanos

A desidroisomerização de alquilciclopentanos ocorre através de sucessivas etapas de desidrogenação e posterior isomerização, formando compostos aromáticos. Esta reação é catalisada pelas funções ácida e metálica do catalisador. Desta forma, o metilciclopentano é desidrogenado a metilciclopenteno e, em seguida, a metilciclopentadieno sobre os sítios metálicos do catalisador. A cicloolefina é, então, adsorvida sobre o metal e migra para os sítios ácidos, sendo isomerizada a ciclohexadieno, que posteriormente migra para sítios metálicos, onde é desidrogenado a benzeno (PARERA; FÍGOLI, 1995b).

A desidroisomerização de alquilciclopentanos é favorecida pelo aumento de temperatura, devido ao fato da reação ser endotérmica (PARERA; FÍGOLI, 1995b; GARY; HANDWERK, 1994). O metilciclopentano também pode sofrer hidrogenólise, produzindo n-hexano e i-hexano, através da abertura do anel, e produzir parafinas C₁-C₅ (PARERA; FÍGOLI, 1995b). A reação é mostrada na Equação 2.5 (GARY; HANDWERK, 1994).



2.5.6 Hidrocraqueamento e hidrogenólise

O hidrocraqueamento é uma reação que consiste na ruptura de ligações carbono-carbono, em presença de hidrogênio, formando produtos gasosos e líquidos

leves (GARY; HANDWERK, 1994; PONTES; RANGEL; MENDES, 1999). Na maioria dos casos, as reações de hidrocraqueamento envolvem o craqueamento e a saturação de parafinas (GARY; HANDWERK, 1994).

A reação é bastante exotérmica e a mais lenta do processo de reforma, sendo controlada pela função ácida do catalisador. Entretanto, o metal presente no catalisador favorece o hidrocraqueamento, através da produção de olefinas que são mais facilmente craqueadas do que as parafinas. Além das parafinas e olefinas, os naftenos e compostos aromáticos também podem ser craqueados, formando uma parafina, através da abertura do anel seguido de hidrogenação (PARERA; FÍGOLI, 1995b).

A reação possui a energia de ativação mais elevada do processo de reforma e é favorecida por altas temperaturas e elevadas pressões de hidrogênio, que podem tornar o hidrocraqueamento mais rápido do que as reações de desidrociclicização (PARERA; FÍGOLI, 1995b). A Figura 2.5 mostra uma equação da reação de hidrocraqueamento de parafinas (GARY; HANDWERK, 1994).

A hidrogenólise, assim como o hidrocraqueamento, envolve a ruptura de ligações carbono-carbono, em presença de hidrogênio; entretanto, esta reação ocorre sobre a função metálica do catalisador. Neste caso, a ruptura da ligação ocorre preferencialmente no carbono alfa da parafina, formando metano como principal produto. Esta reação é indesejada, pelo fato de produzir parafinas de baixo peso molecular e consumir hidrogênio (PONTES; RANGEL; MENDES, 1999; PARERA; FÍGOLI, 1995b).

A hidrogenólise é uma reação muito exotérmica e favorecida termodinamicamente. A taxa de reação aumenta quando a temperatura e a pressão de hidrogênio são elevadas. Além disto, a reação é influenciada pelo tamanho e distribuição dos cristais do metal na superfície do catalisador. Desta forma, são necessários maiores conjuntos metálicos (*ensembles*) para ocorrer a hidrogenólise do que para ocorrer as reações de isomerização e desidrociclicização; além disto, cristais menores são menos ativos por não possuírem o número requerido de átomos do metal (PARERA; FÍGOLI, 1995b). A Figura 2.5 mostra a equação das reações de hidrocraqueamento e hidrogenólise.

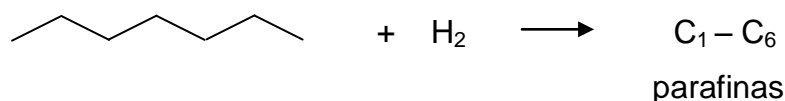


Figura 2.5 Esquema das reações de hidrocraqueamento e hidrogenólise (PRESTVIK *et al*, 2004).

2.5.7 Formação de coque

O coque é definido como um conjunto de substâncias carbonadas de diversas estruturas, que se depositam sobre a superfície de catalisadores (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). Estes depósitos de carbono ocorrem simultaneamente com as reações de reforma, e são indesejáveis por causar a desativação do catalisador (PARERA; FÍGOLI, 1995b).

A desativação de catalisadores, devido à formação de coque catalítico, envolve as superfícies metálicas e centros ativos ácidos do catalisador (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989; MÁRECOT; BARBIER, 1995). O coque bloqueia a superfície ativa do catalisador, diminuindo a atividade catalítica e modificando a seletividade (PARERA; FÍGOLI, 1995b; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

A termodinâmica das reações de reforma de naftas é favorecida por altas temperaturas e baixas pressões. No entanto, estas condições são favoráveis à formação de coque, e muitas unidades de reforma operam sob altas pressões para reduzir a taxa de formação de coque, e prolongar a vida útil do catalisador (ANTOS; MOSER; LAPINSKI, 2004; MÁRECOT; BARBIER, 1995, PONTES; RANGEL; MENDES, 1999).

O coque é eliminado através da queima em ar diluído com nitrogênio, em temperaturas máximas de 550 °C, a fim de que não haja perda de superfície e resistência mecânica do suporte (LE PAGE *et al*, 1987). A Figura 2.6 mostra a equação da reação de formação de coque.



Figura 2.6 Equação da reação de formação de coque (PRESTVIK *et al*, 2004).

2.6 VARIÁVEIS QUE AFETAM O PROCESSO DE REFORMA DE NAFTA

As condições operacionais são importantes para garantir a seletividade e rendimento do processo de reforma catalítica (INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 1984). Desta forma, as propriedades da matéria-prima e do produto desejado são os principais fatores para a determinação das condições de funcionamento da unidade de tratamento (ALI, 2004).

Além das propriedades da alimentação, outras variáveis influenciam o desempenho do catalisador, o rendimento e a qualidade do produto reformado. Entre estes fatores estão a temperatura de reação, pressão de reação, velocidade espacial e razão molar hidrogênio/hidrocarboneto (H₂/HC) (MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995; ALI; SIDDIQUI; ALI, 2006).

2.6.1 Propriedades da alimentação

As características da alimentação são parâmetros que influenciam fortemente o desempenho e o tempo de vida do catalisador (LOVINK, 1995; BELTRAMINI, 1995a). Essas características dependem da origem da alimentação, pois estas possuem diferentes intervalos de ebulição, distribuições dos tipos de hidrocarbonetos e concentração de contaminantes, que envenenam o catalisador (MÁRECOT; BARBIER, 1995, LOVINK, 1995; MURTHY; SHARMA; GEORGE,

1995). Estes venenos modificam a atividade, seletividade e estabilidade do catalisador (LOVINK, 1995; BELTRAMINI, 1995a).

Quando o enxofre, nitrogênio, oxigênio e/ou olefinas estão presentes na carga de nafta são necessárias condições mais severas de operação, a fim de reduzir as concentrações para os níveis desejados (ALI, 2004). O enxofre envenena a função metálica, enquanto os compostos nitrogenados envenenam principalmente a função ácida do catalisador. As espécies olefínicas são indesejadas na alimentação de reforma por sofrerem hidrogenação, consumindo hidrogênio que poderia ser utilizado em outras unidades de hidrotreamento; além disso, conduzem a reformados de baixo número de octanagem e podem se polimerizar formando coque sobre o catalisador de reforma (MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995).

A presença de água e de compostos clorados também é indesejada, por alterar a acidez do suporte. Além disto, metais como arsênio, chumbo e cobre devem ser mantidos em baixas concentrações na alimentação, uma vez que podem causar a desativação do catalisador, por deposição sobre a platina (MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995).

2.6.2 Temperatura de reação

A temperatura de reação deve ser estabelecida buscando equilibrar a atividade catalítica com a desativação do catalisador, uma vez que elas aumentam juntamente com o acréscimo de temperatura (MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995). À medida que o catalisador perde atividade catalítica, devido ao envelhecimento, esta temperatura pode ser aumentada ao longo do ciclo para manter constante o número de octanagem do produto. Entretanto, este aumento pode acelerar ainda mais a desativação do catalisador.

A temperatura de reação, geralmente utilizada no processo de reforma catalítica, encontra-se na faixa de 480-500 °C. Os processos a baixa pressão são operados em temperaturas ligeiramente mais altas, buscando otimizar a conversão de produtos com alto índice de octano (INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 1984; MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995).

2.6.3 Pressão de reação

A pressão utilizada nas unidades de reforma afeta significativamente o rendimento e a duração do ciclo operacional. Quando são utilizadas baixas pressões de reação (8-20 atm), as reações de desidrogenação de naftenos e desidrociclicização de parafinas são favorecidas, aumentando-se a produção de compostos aromáticos e de hidrogênio e reduzindo o hidrocraqueamento. Todavia, quando acontece o inverso, opera-se com pressões de 35-50 atm, ocorre um aumento do coqueamento catalítico e o ciclo operacional torna-se mais curto (MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995).

2.6.4 Velocidade espacial

A velocidade espacial é uma medida do tempo de contato entre os reagentes e o catalisador (CIOLA, 1981; MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995). Quando a quantidade do catalisador e a carga do reator são expressas em massa, a velocidade espacial é representada por WHSV (*Weight Hourly Space Velocity*) e quando são expressas em volume LHSV (*Liquid Hourly Space Velocity*) (MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995).

Tipicamente, os reformadores operam em velocidades espaciais entre 1,0 e 2,0 h⁻¹ LHSV. Valores abaixo de 1,0 h⁻¹ LHSV favorecem a ocorrência de reações indesejáveis, como o hidrocraqueamento, reduzindo o rendimento do reformado. Desta forma, as condições de operação devem ser ajustadas, a fim favorecer a desidrociclicização, mantendo-se o hidrocraqueamento num nível aceitável. Por outro lado, as reações de aromatização e isomerização geralmente não são afetadas pelas mudanças na velocidade espacial, uma vez que se aproximam do equilíbrio mesmo em valores elevados desta variável (MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995).

2.6.5 Razão molar hidrogênio/hidrocarboneto

Devido à importância de manter altas pressões parciais de hidrogênio e a razão hidrogênio/hidrocarboneto nos reatores, o hidrogênio é reciclado nos reformadores catalíticos. Ele remove o coque do catalisador, reagindo com os precursores, antes de formar quantidades significativas de compostos aromáticos policíclicos e ocorrer a desativação do catalisador (MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995).

As altas razões hidrogênio/hidrocarboneto afetam a aromatização, favorecem o hidrocraqueamento e reduzem a desativação do catalisador. Contrariamente, as razões hidrogênio/hidrocarboneto baixas são benéficas às reações de desidrogenação de naftenos e desidrociclicização de parafinas, mas afetam a vida do catalisador, devido ao coqueamento (MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995).

2.7 CATALISADORES UTILIZADOS NA REFORMA DE NAFTA

2.7.1 A bifuncionalidade dos catalisadores

O processo de reforma catalítica ocorre geralmente sobre catalisadores bifuncionais. Estes sólidos possuem uma função ácida, proveniente do suporte e uma função metálica, que pode ser constituída por um ou mais metais (SIE, 1995). O desempenho do catalisador suportado depende dessas funções, e também, da interação mútua entre elas, que gera modificações nas suas propriedades. Entretanto, os principais fatores que determinam o desempenho do catalisador são as características da superfície (acidez/basicidade), textura e porosidade do suporte (MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995).

A alumina é o material mais amplamente utilizado como suporte para a função metálica, por ser um material de baixo custo, facilmente preparável e que interage fortemente com agregados de platina, mantendo uma alta dispersão do metal (DAVIS; ANTOS, 1995, 2004; GATES, 1984). Além disto, as aluminas gama (γ) e eta (η) possuem uma elevada área superficial específica e estabilidade térmica (GATES, 1984; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). Devido ao fato da γ - alumina ser pouco ácida, adiciona-se cloro a esse suporte de maneira controlada a fim de aumentar a acidez, que favorece as reações de isomerização, sem induzir a um craqueamento excessivo (MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995; AITANI, 1995; FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989).

A função metálica do catalisador de reforma é constituída comumente por platina, ou platina combinada com outros metais, dispersos sobre o suporte ácido (DAVIS; ANTOS, 1995; MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995). Esses componentes metálicos são responsáveis pela atividade do catalisador nas reações de hidrogenação e desidrogenação (MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995).

O desempenho do catalisador está relacionado com a sua composição e com o estado de oxidação, interação e dispersão dos metais que o compõe (BENITEZ *et al*, 2007; OKAL; KUBICKA, 1998). Desta forma, a atividade, seletividade e estabilidade destes catalisadores dependem do método de preparação e do modo de ativação dos precursores metálicos, que pode ser por tratamentos de oxidação e redução (BENITEZ *et al*, 2007; OKAL; KUBICKA, 1998).

Os catalisadores metálicos suportado em alumina são usualmente preparados por impregnação, em que uma solução contendo os precursores metálicos e/ou outros promotores é adicionada ao suporte, sob condições de pH e temperatura controladas (BENITEZ *et al*, 2007; REGALBUTO, ANTOS; 2004; BOITIAUX *et al*, 1995). São encontradas também metodologias de preparação, menos comuns, baseadas em métodos eletroquímicos, técnicas que conduzem à formação de complexos bimetálicos iônicos no interior da matriz porosa do suporte e impregnação de complexos bimetálicos organometálicos. Outros métodos incluem os oxi-redutivos (BENITEZ *et al*, 2007).

2.7.2 Emprego de catalisadores monometálicos e bimetálicos

Os processos de reforma, introduzidos em cerca de 1950, utilizavam catalisadores de platina sobre um suporte ácido. O processo *Platforming* desenvolvido por *Universal Oil Products Company* (UOP) foi o mais próspero e assim como o *Houdriforming* (*Houdry Process Corporation*) utilizava catalisadores contendo 0,3 – 0,8 % de platina suportada em γ - alumina. Por outro lado, o processo *Catforming* (*Atlantic Refining Company*) utilizava catalisadores de platina suportados em sílica-alumina gel. Estes processos operavam em pressões de 27-30 atm, em presença de hidrogênio e na faixa de temperatura de 430-510 °C (ANDERSON; BOUDART, 1984; REGALBUTO, ANTOS; 2004).

Os catalisadores de platina suportados em alumina foram utilizados, com sucesso, devido ao fato deles apresentarem um ciclo de vida longo e por manterem a atividade, mesmo com o aumento gradual da temperatura, a fim de balancear a desativação do catalisador. Além disso, no processo de reforma, esses catalisadores formavam estruturas altamente ramificadas, através da isomerização de parafinas, e também compostos aromáticos, através da desidrogenação de naftenos, desidroisimerização de metilciclopentanos e desidrociclicização de algumas parafinas. Sabendo-se que os compostos aromáticos possuem um elevado índice de octanas, passou-se a desejar um elevado grau de aromatização neste processo, operando-se em baixas pressões, o que aumentava a desativação do catalisador, tornando-se necessário o desenvolvimento de catalisadores mais estáveis e regeneráveis (ANDERSON; BOUDART, 1984).

Desta forma, em 1953 foi verificado que a eta-alumina era um suporte mais estável e ativo e, em 1954, a *Standard Oil of Indiana* introduziu o processo *Ultraforming* seguido, em 1956, por *Esso's Powerforming*. Esses processos operavam em baixas pressões, mesmo conduzindo a uma mais rápida desativação do catalisador, por utilizar o modo cíclico que apresenta uma relativa facilidade de regeneração. Desta forma, era favorecida uma aromatização mais eficiente e o número de octanagem era aumentado (ANDERSON; BOUDART, 1984).

Com o passar do tempo, surgiu a necessidade de um projeto de engenharia de um novo conceito de unidade e de mudanças no desenvolvimento do catalisador para o processo original. Estas mudanças deram origem a novos catalisadores para as unidades existentes, entre elas, a introdução de outros metais, além da platina, sobre o suporte alumina (ANDERSON; BOUDART, 1984; BOITIAUX *et al*, 1995; REGALBUTO; ANTOS, 2004).

O processo *Chevron's Rheniforming* foi o primeiro a utilizar catalisadores bimetálicos, em que o rênio era adicionado ao catalisador de platina suportado em alumina, que favoreceu uma maior estabilidade (AITANI, 2004; ANDERSON; BOUDART, 1984). Em 1975, a Exxon utilizou um catalisador informando conter irídio e platina, que se apresentou estável em baixas pressões, mas apresentando uma maior sensibilidade a enxofre do que os catalisadores de platina (ANDERSON; BOUDART, 1984).

Diversas alterações foram feitas no catalisador ao longo do tempo, concernentes à sua formulação química, através da adição de metais como rênio, germânio, estanho e irídio. Essas novas formulações conduziram a adaptações nos métodos de preparação dos catalisadores. Entre as melhorias observadas com a adição desses metais à platina, foi observado um aumento na seletividade, estabilidade e possibilidade de operar em baixas pressões (BOITIAUX *et al*, 1995; REGALBUTO; ANTOS, 2004).

Nesse contexto, além dos catalisadores bimetálicos já existentes, outras combinações foram surgindo, dando origem a uma nova geração de catalisadores para a reforma de nafta, chamada de catalisadores multimetálicos.

2.7.3 Emprego de catalisadores multimetálicos

Diversos experimentos envolvendo catalisadores multimetálicos têm sido realizados, a fim de estudar a influência desses sistemas na reforma de nafta. Estes catalisadores têm apresentado um desempenho superior aos sistemas monometálicos e bimetálicos, como descrito em patentes e na literatura científica. Alguns catalisadores contêm combinações com elementos já utilizados nos sistemas

bimetálicos e, em algumas aplicações, são feitas combinações tri e tetrametálicas. Apesar dos sistemas multicomponentes poderem apresentar um custo mais elevado, várias refinarias podem aumentar a rentabilidade através da utilização dessas combinações, que podem contribuir para aumentar a seletividade e a atividade (REGALBUTO; ANTOS, 2004).

Os catalisadores contendo platina e rênio têm sido frequentemente utilizados por apresentarem maior estabilidade e desempenho, permitindo operar por um período maior entre as regenerações. A melhora na estabilidade deste catalisador pode ser explicada pela maior resistência à desativação por coqueamento e pela estabilização da fase metálica sobre o suporte (REGALBUTO; ANTOS, 2004; PIECK *et al*, 1995).

A adição do rênio e irídio a catalisadores de platina conduz a um elevado grau de hidrogenólise, produzindo metano e hidrocarbonetos leves, necessitando de uma etapa de sulfetação do catalisador (REGALBUTO; ANTOS, 2004; PIECK *et al*, 1995; MACLEOD *et al*, 1998). Desta forma, a tendência dos últimos anos tem sido a adição de um terceiro metal a estes catalisadores, a fim de reduzir a atividade de hidrogenólise e modificar a acidez do suporte, diminuindo o craqueamento (ANTOS; MOSER; LAPINSKI, 2004). Elementos como estanho e germânio têm sido utilizados como um terceiro elemento de catalisadores do tipo Pt-Re e Pt-Ir em substituição à etapa de sulfetação (MAZZIERI *et al*, 2009a; BOUTZELOIT *et al*; 2006; MACLEOD *et al*, 1998). Parte dos óxidos de estanho e germânio é reduzida ao estado metálico, atuando como um diluente dos átomos de platina, reduzindo a atividade hidrogenolítica do rênio da mesma forma que o rênio sulfetado (CARVALHO, 2003; MAZZIERI *et al*, 2009a).

A adição de estanho a catalisadores Pt-Re tem sido extensivamente estudada e foi observado que a presença deste elemento causa uma redução na atividade catalítica e na tolerância (CARVALHO, 2003; CARVALHO *et al*, 2004a). Por outro lado, nos sistemas Pt-Re-Sn, quando o estanho é adicionado primeiro, ele aumenta a atividade na isomerização de alcanos e ciclização (CARVALHO, 2003), além de reduzir o craqueamento e coqueamento (CARVALHO *et al*, 2004b; MAZZIERI *et al*, 2005).

Os catalisadores contendo platina e germânio apresenta seletividade mais elevada que os catalisadores de platina e platina-rênio (REGALBUTO; ANTOS,

2004), e também uma atividade hidrogenolítica e desidrogenante mais baixas (MAZZIERI *et al*, 2009b; BENITEZ *et al*, 2007). Além disso, os catalisadores do tipo Pt-Re-Ge podem ser mais ativos e estáveis durante a reação de n-octano, do que os sistemas Pt-Ge e Pt-Re (SANTOS *et al*, 2005; CARVALHO *et al*, 2009). Estudos recentes (MAZZIERI *et al*, 2009a; MAZZIERI *et al*, 2009b) mostraram que a presença do germânio em pequenas quantidades em catalisadores Pt-Re melhora a qualidade do reformado, através da formação de maior quantidade de isoparafinas e menor quantidade de hidrocarbonetos aromáticos, o que diminui o impacto ambiental.

Outros sistemas multimetálicos têm sido estudados, a fim de modificar as propriedades da platina, visando a um aumento na seletividade a alguns produtos e melhorar a estabilidade. Entretanto, poucas informações são encontradas na literatura aberta sobre as suas propriedades. Atualmente, é conhecido que o catalisador mais utilizado comercialmente na reforma é do tipo (Pt-M-N/Al₂O₃-Cl), com uma variedade de componentes (M,N), como rênio, germânio, irídio, estanho e outros. Contudo a sua formulação é mantida sobre sigilo (MAZZIERI *et al*, 2009a; BOUTZELOIT *et al*; 2006; CARVALHO *et al*, 2009). Atualmente, muitas patentes propõem o uso de catalisadores multimetálicos, mas a literatura de patentes não elucida com precisão a composição, nem o método de preparação destes catalisadores (MAZZIERI *et al*, 2009a; BARRETO, 2008).

2.8 DESATIVAÇÃO E REGENERAÇÃO DE CATALISADORES

O desempenho de catalisadores geralmente depende da atividade, seletividade e estabilidade ou tempo de vida, além dos vários parâmetros de operação (MURTHY; SHARMA; GEORGE, 1995).

Nem sempre a desativação é consequência de processos no catalisador, podendo estar relacionada à deposição de resíduos de combustão, como cinza ou fuligem, poeira ou desgaste mecânico de equipamentos. Outro aspecto é a presença de partículas coloidais na alimentação, que leva à deposição, por exemplo, de asfaltenos no processamento de frações pesadas do petróleo (MOULIJN; DIEPEN;

KAPTEIJN, 2001). A deposição de resíduos na superfície do catalisador bloqueia os centros ativos e/ou a entrada dos poros do sólido (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). Frequentemente, o catalisador é o responsável pela formação e deposição de subprodutos indesejáveis (MOULIJN; DIEPEN; KAPTEIJN, 2001).

Dentre os fatores que impedem que o catalisador permaneça ativo por longos períodos, nas condições de operação empregadas, estão: formação de coque, envenenamento e sinterização do sólido (MARÉCOT; BARBIER, 1995; NOVARO; WANG, 2004; ANDERSON; BOUDART; 1996). A formação e o depósito gradual de coque conduz a uma perda de atividade do catalisador. Para compensar este efeito, a prática industrial mais comum é aumentar a temperatura de operação; mesmo assim, após certo tempo, o catalisador deve ser regenerado (BELTRAMINI, 1995b).

2.8.1 Desativação por coqueamento

A existência de reações paralelas nos processos de reforma catalítica de nafta conduzem à formação de depósitos carbonáceos sobre os sítios metálicos e sobre o suporte do catalisador, tornando os sítios ativos inacessíveis (NOVARO; WANG, 2004; MOULIJN; DIEPEN; KAPTEIJN, 2001). Esses depósitos carbonáceos em catalisadores podem ser divididos em diferentes grupos: (1) uma quantidade constante de carbono residual; (2) carbono reversível, que se forma instantaneamente durante a operação, nas condições utilizadas e (3) carbono adsorvido irreversivelmente, que é acumulado durante a reação depois de várias horas e formando, eventualmente, estruturas gráficas. A presença de diversas naturezas, composições e estruturas do coque, além de alterar significativamente a atividade, frequentemente alteram a seletividade e o tempo de vida do catalisador. Na maioria dos casos esses depósitos de carbono são prejudiciais; entretanto, dependendo das reações e dos catalisadores, estes materiais podem ser benéficos (NOVARO; WANG, 2004).

A desativação por coqueamento é a forma mais comum de desativação e diversos mecanismos são propostos para essa reação (TRIMM, 1982; MARÉCOT; BARBIER, 1995; NOVARO; WANG, 2004). Em relação à formação de coque sobre

os sítios metálicos são propostos dois modelos. No primeiro modelo, a formação de coque ocorre através de uma série de reações de fragmentação e sucessivas reações de desidrogenação, levando à formação de átomos de carbono ou intermediários parcialmente hidrogenados, que podem se combinar de forma grafítica ou formar depósitos tóxicos de carbono (MÁRECOT; BARBIER, 1995; NOVARO; WANG, 2004). O segundo modelo propõe um mecanismo de deposição do coque, baseado em reações de polimerização, com formação de diversos tipos de depósitos carbonáceos sobre a superfície metálica (MÁRECOT; BARBIER, 1995). Sobre os sítios ácidos, é aceito que o coque é originado da polimerização de intermediários desidrogenados oriundos da função metálica (MÁRECOT; BARBIER, 1995; NOVARO; WANG, 2004).

O acúmulo de coque aumenta a perda de carga nos reatores que, em muitos casos, torna necessário uma parada das operações para a regeneração do catalisador (FIGUEIREDO; RIBEIRO, 1989). A desativação por coqueamento é normalmente reversível e o catalisador coqueado pode ter sua atividade restaurada parcial ou completamente (NOVARO; WANG, 2004). A Figura 2.7 mostra um modelo de desativação por deposição de carbono.

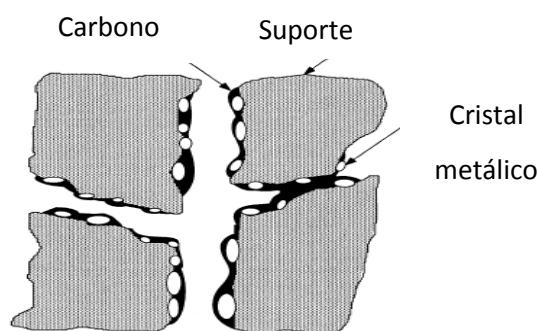


Figura 2.7 Modelo conceitual de desativação por deposição de carbono de um catalisador metálico suportado (BARTHOLOMEW, 2001).

2.8.2 Desativação por envenenamento

A desativação por envenenamento do catalisador de reforma ocorre tipicamente como resultado do uso inadequado das condições de pré-tratamento da

nafta (BELTRAMINI, 1995a). Outro motivo é a presença de impurezas na corrente gasosa. Em ambos os casos, a presença de venenos na alimentação dos reformadores reduz a vida e a atividade dos catalisadores, devido ao fato desses venenos serem adsorvidos sobre os sítios ativos. Em muitos casos, os contaminantes adsorvem tão fortemente sobre a superfície metálica que a regeneração torna-se impossível ou impraticável (BELTRAMINI, 1995a; TRIMM, 1982; FIGUEIREDO; RIBEIRO; 1989).

O enxofre é um dos principais venenos dos catalisadores de reforma, sendo encontrado na alimentação em concentrações de sulfeto orgânico acima de 1500 ppm (BELTRAMINI, 1995a). Os compostos de enxofre são transformados em sulfeto de hidrogênio sobre o catalisador de platina e atuam como um agente de sulfetação da platina, reduzindo a sua atividade metálica. Outros tipos de veneno são os compostos nitrogenados, que inibem principalmente a função ácida, transformando-se em amônia sobre o catalisador, desativando-o por neutralização (BELTRAMINI, 1995a; LE PAGE *et al*, 1987).

Além desses, a presença de impurezas metálicas como arsênio, sódio, cobre e mercúrio desativam irreversivelmente o catalisador, devido à formação de compostos químicos estáveis com a platina (BELTRAMINI, 1995a; LE PAGE *et al*, 1987). Um modelo de desativação por envenenamento é mostrado na Figura 2.8.

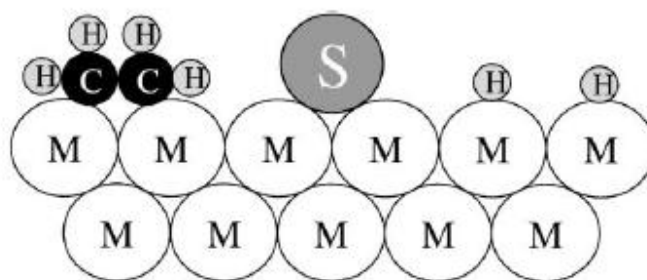


Figura 2.8 Modelo conceitual de envenenamento da superfície metálica, por átomos de enxofre, na hidrogenação do etileno (BARTHOLOMEW, 2001).

2.8.3 Desativação por sinterização

A sinterização é um processo físico que envolve a perda de área superficial específica e porosidade do catalisador, devido à utilização de altas temperaturas (TRIMM, 1982; BELTRAMINI, 1995a).

A perda de atividade catalítica dos sítios metálicos ocorre, principalmente, devido ao crescimento e aglomeração de partículas metálicas. Esse processo pode ser reversível, ocorrendo um decréscimo no tamanho das partículas do metal, fenômeno chamado de redispersão (BELTRAMINI, 1995a). Por outro lado, sobre o suporte de alumina ocorre uma perda de área superficial específica, em função de mudanças na estrutura porosa, resultando em perda de atividade, proveniente de sítios ácidos. A sinterização da alumina é um processo irreversível (BELTRAMINI, 1995a; TRIMM, 1982).

A sinterização pode ser afetada por outros fatores, como: composição do catalisador, atmosfera de reação e a presença de água ou cloreto (WANKE, 1982; BELTRAMINI, 1995a; TRIMM, 1982). Durante a sinterização, os cristais metálicos aumentam de tamanho e diminuem em número, o que reduz a concentração de sítios nas vizinhanças das partículas grandes de metal, impossibilitando o acesso a todos os átomos de platina sobre o suporte. A presença de metais além da platina, no catalisador de reforma, pode conduzir a uma maior interação entre os metais e o metal e o suporte, além de uma melhor dispersão da platina, inibindo a sinterização (BELTRAMINI, 1995a; WANKE, 1982). A Figura 2.9 ilustra dois modelos de sinterização.

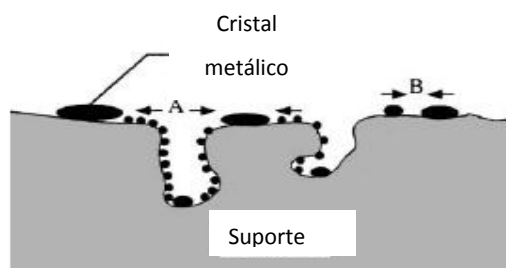


Figura 2.9 Modelos conceituais para ao crescimento do cristal, devido a sinterização por (A) migração atômica ou (B) migração dos cristais (BARTHOLOMEW, 2001).

2.8.4 Regeneração de catalisadores

A regeneração consiste em restabelecer a atividade e seletividade de catalisadores através da eliminação do coque, restauração da acidez e redispersão do metal (LE PAGE *et al*, 1987; BELTRAMINI, 1995b; DOOLIN; ZALEWSKI; OYEKAN, 2004).

O coque é eliminado através da queima em ar diluído com nitrogênio. A temperatura máxima de combustão deve ser em torno de 550 °C. Essa temperatura deve ser controlada, a fim de evitar que o suporte sofra uma redução na superfície e perca resistência mecânica. Após a combustão do coque, o catalisador perde 0,3-0,5% de cloro, comparado com o catalisador novo. Além disso, durante a queima do coque, acontece uma sinterização da fase metálica e do suporte, mesmo que em pequena escala e sob condições controladas. Desta forma, é feita uma recloração do catalisador fazendo-se uma injeção controlada de compostos clorados. Esta reação é conduzida industrialmente em cerca de 450 °C, em presença de ar. O processo de oxicloração promove a redispersão da platina e dos promotores metálicos, reduzindo o tamanho das partículas metálicas e produzindo um aumento da área superficial metálica. Após esta etapa, o catalisador é reduzido com hidrogênio, a fim de restaurar o seu estado ativo e possuir propriedades similares ao catalisador novo (BELTRAMINI, 1995b; DOOLIN; ZALEWSKI; OYEKAN, 2004; TRIMM, 1982; LE PAGE *et al*, 1987; FURCHT; TUNGLER; SZABÓ; 2002). Em alguns casos, existe ainda uma etapa adicional de sulfetação dos metais, como ocorre em catalisadores platina-rênio, a fim de evitar uma excessiva hidrogenólise (BELTRAMINI, 1995b; DOOLIN; ZALEWSKI; OYEKAN, 2004).

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1. MATERIAIS UTILIZADOS

REAGENTES

- Ácido Hexacloroplatínico Hexahidratado ($H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$) P.A. - Merck
- Perrenato de Amônio (NH_4ReO_4) P. A. – Aldrich
- Cloreto de Germânio P.A. – Aldrich
- Ácido Clorídrico P.A. - Merck
- γ – Alumina (CK 300) – Ketjen

GASES

- Nitrogênio Gasoso a.p. 99,997% - Linde
- Hidrogênio Gasoso u.p. 99,999% - Linde
- Ar Sintético s.s. 20 % de O_2 em N_2 - AGA
- Hélio u.p. 99.997% - Linde
- Mistura Gasosa 5% de Hidrogênio em Argônio - AGA

3.2 MÉTODO DE PREPARAÇÃO

Os catalisadores foram preparados por impregnações sucessivas de soluções metálicas em uma γ -alumina comercial CK-300 da Ketjen, utilizada como suporte, com área superficial específica de $180 \text{ m}^2/\text{g}$, volume de poros de $0,49 \text{ cm}^3/\text{g}$, densidade aparente de $0,60 \text{ g/cm}^3$ e contendo como impurezas: sódio (5 ppm), ferro (150 ppm) e enxofre (50 ppm). Esse suporte foi triturado, peneirado em 35-80 mesh e calcinado a $650 \text{ }^\circ\text{C}$, por 3 h, sob fluxo de ar sintético (100 mL/min).

Na preparação dos catalisadores monometálicos foi adicionada, ao suporte, uma solução de ácido clorídrico 0,2 N, na proporção 1,5 mL de solução por grama de sólido, a fim de favorecer uma distribuição mais homogênea dos metais na alumina. Após essa adição, o sistema permaneceu em repouso durante 1 h à temperatura ambiente. Em seguida foi adicionada, ao sistema, a solução impregnante do metal (platina, germânio ou rênio), de modo a obter-se um teor em peso de 0,3% do metal. Após esta etapa, o sistema foi mantido novamente em repouso, por 1 h, à temperatura ambiente. Posteriormente, o sistema foi mantido num banho a 70 °C, até à eliminação do excesso de solução e o sólido foi seco em estufa a 120 °C, por 12 h. Decorrido este tempo, o sólido foi calcinado a 500 °C sob fluxo de ar sintético (60 mL/min), durante 4 h.

Foi utilizado um procedimento similar para obter os demais catalisadores bimetálicos e trimetálicos, impregnando-se sucessivamente cada metal. Neste caso, após a impregnação de cada metal, na ordem germânio, platina, rênio, os sólidos foram secos e calcinados a 500 °C sob fluxo de ar (60 mL/min), durante 4 h e/ou reduzidos a 500 °C, sob fluxo de hidrogênio (60 mL/min), por 4 h, dependendo da amostra. O processo está esquematizado na Figura 3.1.

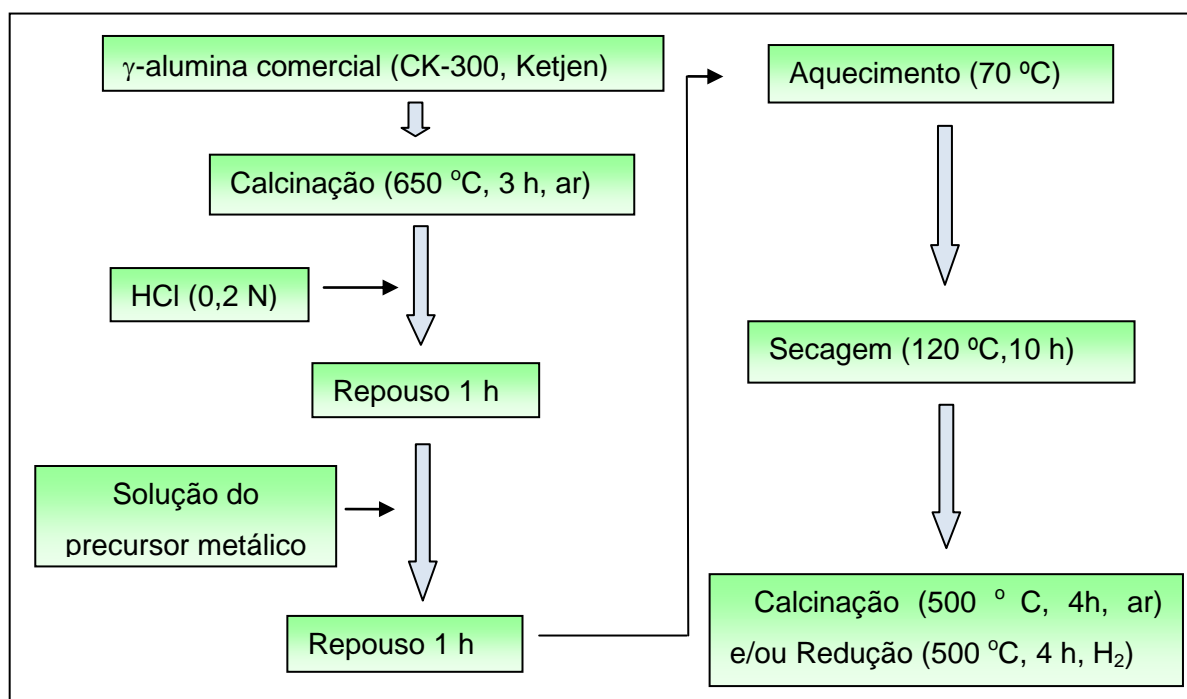


Figura 3.1 Esquema do método de preparação dos catalisadores.

Através deste procedimento foram obtidas as amostras seguintes, em que a identificação R significa reduzido e Q significa oxidado:

- Catalisadores monometálicos de platina, germânio e rênio identificados como P, G e Re.
- Catalisadores bimetálicos contendo germânio e platina identificados como GOPO, GOPOR, GORPR.
- Catalisadores bimetálicos contendo platina e rênio identificados como POREO, PORReO, PRReO e PRReR.
- Catalisadores trimetálicos contendo germânio, platina e rênio denominados GOPOREO, GOPORReO, GORPRReO e GORPRReR.

No caso da Amostra GOPOR, por exemplo, pesou-se 6 g de alumina e adicionou-se 9 mL de uma solução de ácido clorídrico 0,2 N ao suporte. Após essa adição, o sistema foi mantido em repouso, durante 1 h, à temperatura ambiente. Em seguida, foi adicionada, uma solução do precursor metálico de germânio contendo 0,3% em massa do metal. O sistema foi mantido, novamente, em repouso por 1 h, à temperatura ambiente. Posteriormente, foi colocado num banho a 70 ° C, até a eliminação do excesso de solução e o sólido foi seco em estufa a 120 °C, por 12 h. Decorrido este tempo, o sólido foi calcinado a 500 °C, sob fluxo de ar sintético (60 mL/min), durante 4 h. Após esta etapa, foi realizada a impregnação da platina, adicionando-se 9 mL de solução de ácido clorídrico 0,2 N ao suporte. O sistema foi mantido em repouso por 1 h e, posteriormente, adicionou-se uma solução de ácido hexacloroplatínico contendo 0,3% em massa de platina. Manteve-se o sistema em repouso 1h. Em seguida, o sólido foi seco em estufa a 120 °C por 12 h. Após este período, a amostra foi calcinada a 500 °C, sob fluxo de ar sintético (60 mL/min), durante 4 h e reduzida a 500 °C sob fluxo de hidrogênio (60 mL/min), por 4 h.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.3.1 Redução a temperatura programada

A redução termoprogramada (TPR) fornece informações quantitativas a respeito da extensão da redução de um sólido (DAVIS; ANTOS; 1995). Além disto, fornece informações sobre a interação entre os metais, interação metal-suporte, formação de ligas e compostos, formação de fases ativas, dispersão dos metais na superfície da amostras, além de ser uma medida indireta do tamanho médio dos cristais metálicos (SOUZA; SIMÕES, 2005; ANDERSON; PRATT, 1985). O processo de redução pode ser afetado pela concentração e velocidade do agente redutor, quantidade e tamanho das partículas, e geometria do equipamento utilizado (SOUZA; SIMÕES, 2005).

Neste método, o sólido é colocado em um reator que é submetido a um aumento programado de temperatura, sob uma atmosfera redutora. As informações químicas são obtidas através da análise contínua dos gases na saída do reator (JONES; MCNICOL, 1986).

O hidrogênio é comumente o gás mais utilizado nesta técnica. O consumo de hidrogênio é quantificado e, geralmente, é expresso como uma função da temperatura do reator. O perfil típico de uma curva de redução consiste em uma série de picos, em que cada um deles representa um processo distinto de redução, envolvendo um componente do sólido. Além disto, a posição de cada pico é determinada pela natureza e ambiente do componente químico. Outro aspecto importante é a área do pico, que reflete a concentração do componente presente no sólido (JONES, MCNICOL; 1986).

Os experimentos de redução termoprogramada foram realizados no Instituto de *Investigaciones en Catálisis y Petroquímica*, INCAPE, Santa Fe, Argentina, em um equipamento Ohkura TP2002, equipado com um detector de condutividade térmica. Pesou-se 300 mg de amostra em uma cela de quartzo e conectou-se ao equipamento. Antes de iniciar cada experimento de TPR, as amostras foram

submetidas a um pré-tratamento com ar sintético, a 450 °C, por 30 min. Posteriormente, as amostras foram aquecidas da temperatura ambiente até 700 °C, a uma taxa de 10 °C/min, utilizando uma mistura de análise composta por 5 % de hidrogênio em argônio.

3.3.2 Dessorção de piridina a temperatura programada

A dessorção de piridina a temperatura programada (TPD) é uma técnica que fornece informações sobre a acidez de sólidos. Neste caso, a amostra é colocada em um reator e submetida a um aumento gradual de temperatura, à medida que a piridina é dessorvida do sólido. A concentração do gás dessorvido é monitorado em função da temperatura da amostra, obtendo-se o perfil de TPD. A área sob o perfil de TPD é proporcional à quantidade de gás dessorvido. Os diferentes estados de ligação com diferentes calores de adsorção produzem picos distintos nos perfis de TPD (ANDERSON; PRATT, 1985).

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

Para determinar a quantidade de sítios ácidos na superfície dos catalisadores, imergiu-se 200 mg do catalisador em um recipiente fechado contendo piridina por 4 h (Merck, 99,9%). Em seguida, o catalisador foi retirado do recipiente e o excesso de piridina foi removido por evaporação, à temperatura ambiente. A amostra foi colocada em um microreator de quartzo, sob um fluxo nitrogênio de 40 mL/min. A piridina fracamente adsorvida foi dessorvida em uma fase de estabilização, em que a amostra foi aquecida a 110 °C por 2 h. Após esta etapa, a temperatura do forno foi elevada para 500 °C a uma taxa de 10 °C/min e o reator foi conectado a um detector de ionização por chama, medindo-se a taxa de dessorção de piridina.

3.3.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

A espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS) permite analisar as primeiras camadas superficiais dos materiais sólidos. Através desta técnica, pode-se identificar o estado de oxidação e covalência das diversas espécies químicas, ou tipos iônicos das ligações (VEDRINE, 1994; ANDERSON; PRATT, 1985). As análises requerem equipamento de alto vácuo, onde um fóton de energia incidente conduz à excitação de elétrons, que são emitidos e analisados em função do seu número e energia. A extensão dos níveis dos elétrons excitados depende da energia do fóton incidente (VEDRINE, 1994). Neste caso, a irradiação ocorre com fótons de raios X sendo utilizadas mais comumente fontes de magnésio $MgK\alpha$ ($h\nu = 1254,6$ eV) e alumínio $AlK\alpha$ (1486.6 eV). Os elétrons emitidos dos níveis atômicos internos possuem energia na faixa de 100-1400 eV (ANDERSON; PRATT, 1985).

Os espectros de XPS correspondem a variações no número de elétrons emitidos em função dos seus valores de energia cinética, ou seja, seus valores de energia de ligação. A excitação dos elétrons origina linhas no espectro que permitem a identificação dos átomos em que ocorre a excitação. Em geral, a energia da linha de XPS depende do estado de oxidação do átomo emitido (ANDERSON; PRATT, 1985).

Os espectros fotoeletrônicos de raios X foram obtidos utilizando um espectrômetro VG ESCALAB 200R, equipado com um analisador hemisférico de elétrons (energia de passo de 50 eV) e uma fonte de raios X de $MgK\alpha$ ($h\nu = 1254,6$ eV, $1 \text{ eV} = 1,6302 \times 10^{-19} \text{ J}$), alimentada em 120W.

As amostras foram colocadas, em forma de pó, em um porta-amostra de inox, que foi introduzida na câmara de análise. O porta-amostra possui uma cavidade em forma de um cilindro achatado (8 mm de diâmetro e 1 mm de altura), onde se depositou a amostra, sendo submetida a uma pressão aproximada de $0,5 \text{ torr.cm}^{-2}$, mediante um pequeno disco de teflon, colocado sobre a amostra. Em seguida, passou-se a amostra à câmara de pré-tratamento, onde foi desgaseificada a 10^{-5} Torr , antes de ser introduzida na câmara de análise, e mantida sob uma pressão

inferior a $2 \cdot 10^{-8}$ mbar durante a aquisição de dados. Os espectros de XPS foram adquiridos em incrementos de 0,1 eV com tempos de permanência de 50 ms, e foram realizadas no *Instituto de Catálisis y Petroleoquímica* (CSIC), Madrid, Espanha.

3.3.4 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier de Monóxido de Carbono Adsorvido

A caracterização por espectroscopia no infravermelho nos catalisadores de reforma catalítica geralmente envolve a adsorção com uma ou mais moléculas, a fim de relacionar a interação da molécula sonda com as características do catalisador (DAVIS, ANTOS; 2004). O uso desta técnica em laboratórios de catálise se deve às informações que podem ser obtidas sobre a estrutura do catalisador, suas propriedades de superfície, a interação adsorvato-adsorvente e os compostos intermediários das reações (COUDURIER; LEFEBVRE, 1994).

Na espectroscopia no infravermelho, ocorrem transições vibracionais quando a amostra é exposta à radiação eletromagnética, com uma frequência igual à frequência de vibração natural do sistema. A energia absorvida no processo é a energia do fóton da radiação, e a molécula excitada emite a mesma frequência da radiação magnética (COUDURIER; LEFEBVRE, 1994; ANDERSON; PRATT, 1985).

A energia de absorção de cada frequência corresponde a transições entre estados vibracionais, rotacionais e eletrônicos. A região média de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ corresponde a energias de vibrações vibracionais e rotacionais das moléculas. O espectro vibracional do sistema é produzido através das medidas da absorção em função da frequência (COUDURIER; LEFEBVRE, 1994).

Na obtenção dos espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de monóxido de carbono adsorvido, foi preparada uma pastilha utilizando-se 70 mg de amostra, prensando-a com 2 t por 5 min. Posteriormente, a amostra foi colocada em uma cela de quartzo com janelas de brometo de potássio, transparentes à radiação

infravermelha. Na cela, a amostra foi reduzida por 2 h a 500 °C, sob fluxo de hidrogênio 10 °C/min. Decorrido este tempo, a amostra foi resfriada sob vácuo (10^{-5} mbar) até à temperatura ambiente e, submetida a um pulso de monóxido de carbono de 100 mbar, durante 5 min. Em seguida, a cela foi conectada a um aparelho Perkin-Elmer, modelo Spectrum One, em que foram coletados os pontos e obtidos os espectros no infravermelho, utilizando-se uma resolução de 4 cm^{-1} e uma acumulação de 64 varreduras, em números de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

3.4 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES

3.4.1 Desidrogenação do cicloexano

O desempenho da função metálica dos catalisadores foi avaliado na reação de desidrogenação do cicloexano. Esta reação é insensível a estrutura e a taxa de reação é diretamente proporcional ao número de sítios metálicos dispostos na superfície do catalisador (VILLA NOVA, 2005; INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 1984; BORBÁTH *et al*; 2009; GATES, 1992; LOPES, 2003).

Na realização dos experimentos, pesou-se inicialmente 100 mg de amostra e conectou-se a um reator de quartzo. Em seguida, a amostra foi reduzida, *in situ*, com uma corrente de hidrogênio 80 mL/min, a 500 °C por 1 h. Após esta etapa, alimentou-se o reator com cicloexano 1,61 mL/min, de modo a obter razão $H_2/\text{cicloexano} = 14,36$ e $WHSV = 12,56\text{ h}^{-1}$. Foram coletados pontos a cada 5 min, durante 1 h, resultando na estabilização do catalisador.

Estes experimentos foram realizados no *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica* (INCAPE), Santa Fe, Argentina. A Figura 3.2 mostra o esquema do teste microcatalítico utilizado nos experimentos.

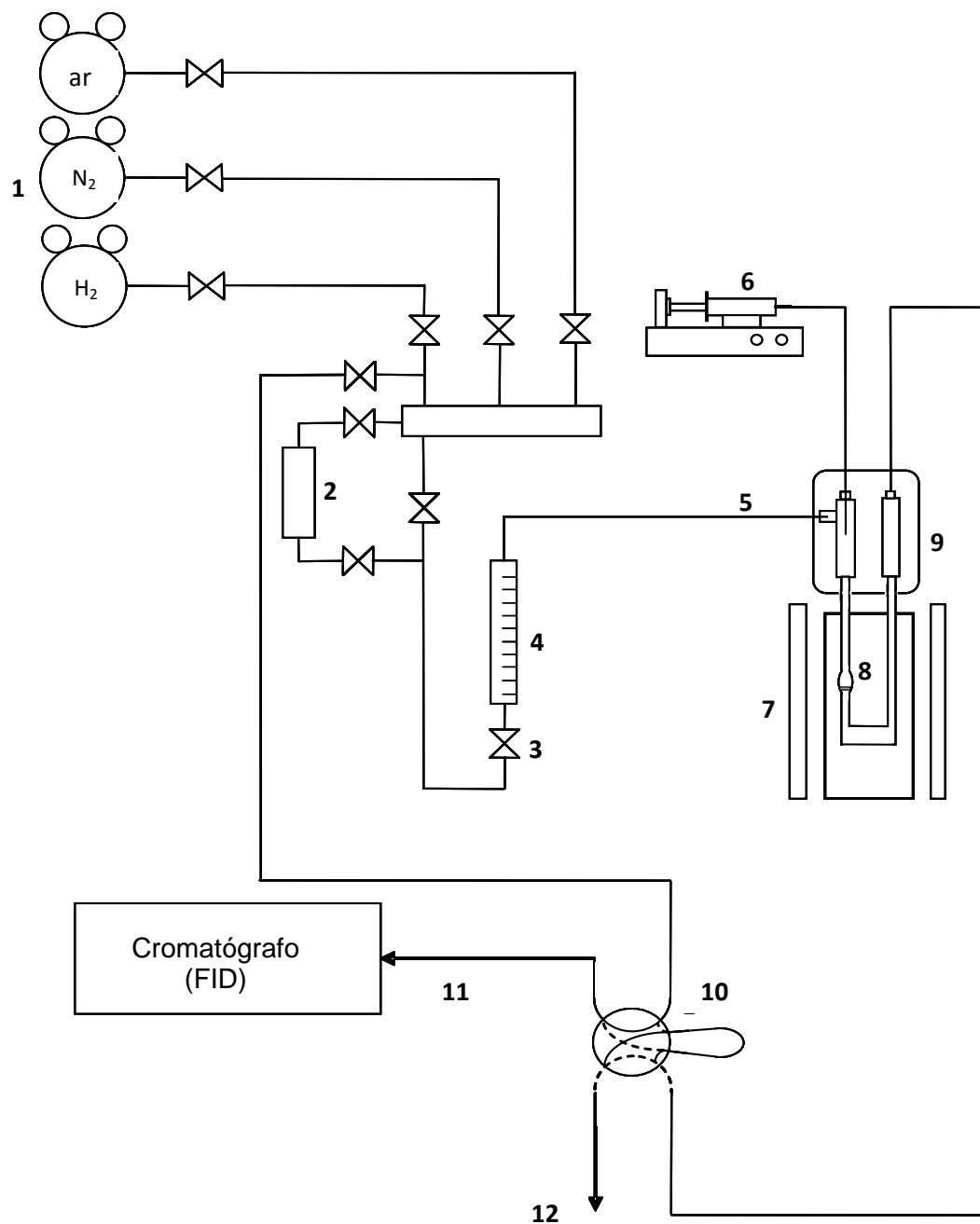


Figura 3.2 Esquema do teste microcatalítico utilizado na avaliação dos catalisadores. (1) Cilindro de gases; (2) Filtro; (3) Controlador de fluxo; (4) Fluxímetro; (5) Entrada de gases; (6) Bomba dosadora; (7) Forno elétrico; (8) Reator; (9) Vaporizador; (10) Válvula de seis vias; (11) Efluente do reator e (12) Saída para atmosfera.

3.4.2 Isomerização do n-hexano

Nos experimentos de avaliação da função ácida dos catalisadores, pesou-se 100 mg de amostra e transferido a um reator de vidro. Em seguida, a amostra foi reduzida *in situ* sob fluxo de hidrogênio a 500 °C, por 1h.

Durante os experimentos, alimentou-se o reator com uma corrente hidrogênio e n-hexano de modo a obter a razão molar $H_2/n\text{-hexano}=6$. A reação foi realizada durante 4 h, em 500 °C, 1 atm e velocidade espacial (WHSV) $4,5\text{ h}^{-1}$. O efluente do reator foi analisado por cromatografia gasosa utilizando-se um cromatógrafo Shimadzu GC-8A, equipado com um detector FID e uma coluna capilar de escalano de 100 mm de comprimento.

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

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Redução termoprogramada

A redutibilidade dos metais presentes nos catalisadores, em função do método de preparação, foi estudada através da técnica de redução termoprogramada (TPR).

Os perfis de TPR dos catalisadores monometálicos de platina, germânio e rênio são mostrados na Figura 4.1.

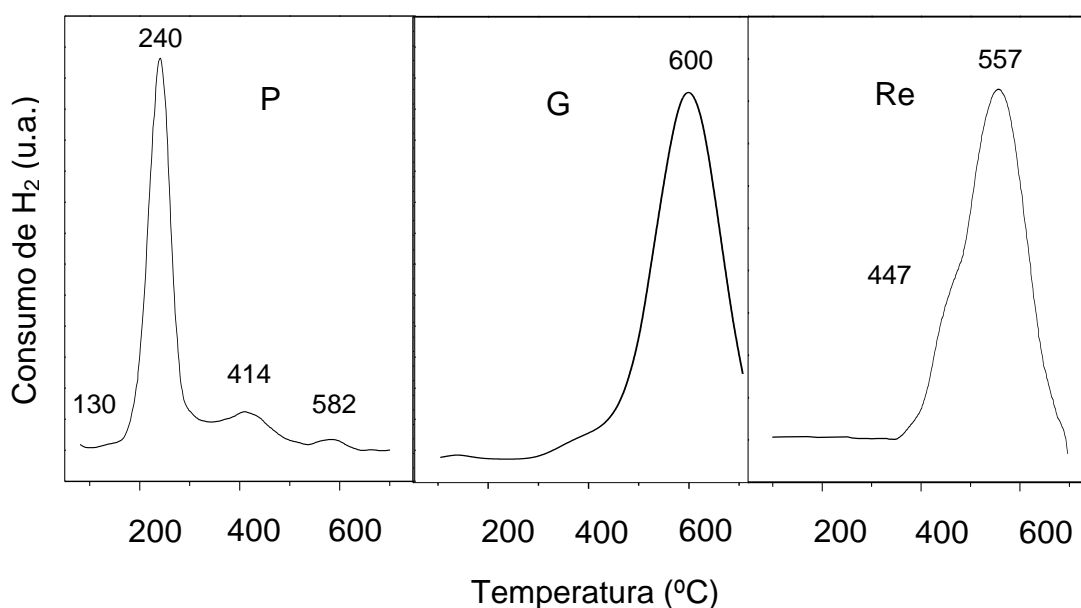


Figura 4.1 Curvas de TPR dos catalisadores monometálicos de platina (P), germânio (G) e rênio (Re) suportados em alumina clorada.

A Amostra P apresentou uma curva com um pico de redução pouco intenso em cerca de 130 °C, um pico principal centrado em 240 °C e dois picos menos intensos em 414 °C e 582 °C. Estes picos correspondem à redução das espécies Pt^{4+} e Pt^{2+} ao estado de oxidação zero (MAZZIERI *et al*, 2005, GURYEV *et al*, 2007).

O tamanho e a posição dos picos dependem do tamanho do cristal e da força de interação do metal com o suporte (PIECK *et al*, 2001). Desta forma, o pico em 130 °C está relacionado à redução de partículas de tamanho maior interagindo fracamente com o suporte. O pico em 240 °C está relacionado à redução de espécies oxiclорadas de platina, enquanto os picos em temperaturas mais elevadas podem ser atribuídos à redução de partículas de tamanho menor e interagindo mais fortemente com a alumina, apresentando-se como espécies Pt_xAlO_x , ou como uma liga Pt_3Al (RANGEL *et al*, 2000; MAZZIERI *et al*, 2009).

A Amostra G apresentou uma curva com um pico de redução com máximo em 600 °C, atribuído à redução do óxido de germânio (SANTOS *et al*, 2005).

O perfil de redução da Amostra Re apresentou um pico centrado em 557 °C e um ombro em cerca de 447 °C. Esses picos estão, provavelmente, relacionados à redução de óxidos de rênio em diferentes estados de oxidação (CARVALHO, 2003), ou seja, à redução do rênio, nos estados de oxidação +4 e +7, ao estado de oxidação zero, como pode ser visto pelos resultados de XPS. O ombro observado em 447 °C também pode ser atribuído à redução de partículas de maior tamanho, em fraca interação com o suporte, em concordância com outros autores (MAZZIERI *et al*, 2005; CARVALHO *et al*, 2004 a).

É bem conhecido (MAZZIERI *et al*, 2005, GURYEV *et al*, 2007; CARVALHO *et al*, 2004a) que a platina se reduz totalmente à sua forma metálica durante os experimentos de TPR. Neste trabalho, a amostra monometálica de platina, P, apresentou um consumo de hidrogênio total de $31 \mu\text{mol.g}^{-1}$, que corresponde àquele necessário à redução completa da platina do estado de oxidação +4 ao estado de oxidação zero. O principal pico de redução, em 240 °C, apresentou o valor de consumo de hidrogênio mais alto ($24 \mu\text{mol.g}^{-1}$), indicando que a maior parte das espécies de platina foi reduzida nesta região.

Os valores de consumo de hidrogênio obtidos nos experimentos de TPR indicaram que o germânio foi quase completamente reduzido ao estado de oxidação zero, na Amostra G, enquanto que, no caso da Amostra Re, cerca de 74 % de óxido de rênio foram reduzidos, permanecendo maior quantidade de rênio do que germânio no estado oxidado, nas amostras monometálicas.

As curvas de redução dos catalisadores bimetálicos, contendo germânio e platina, são mostradas na Figura 4.2.

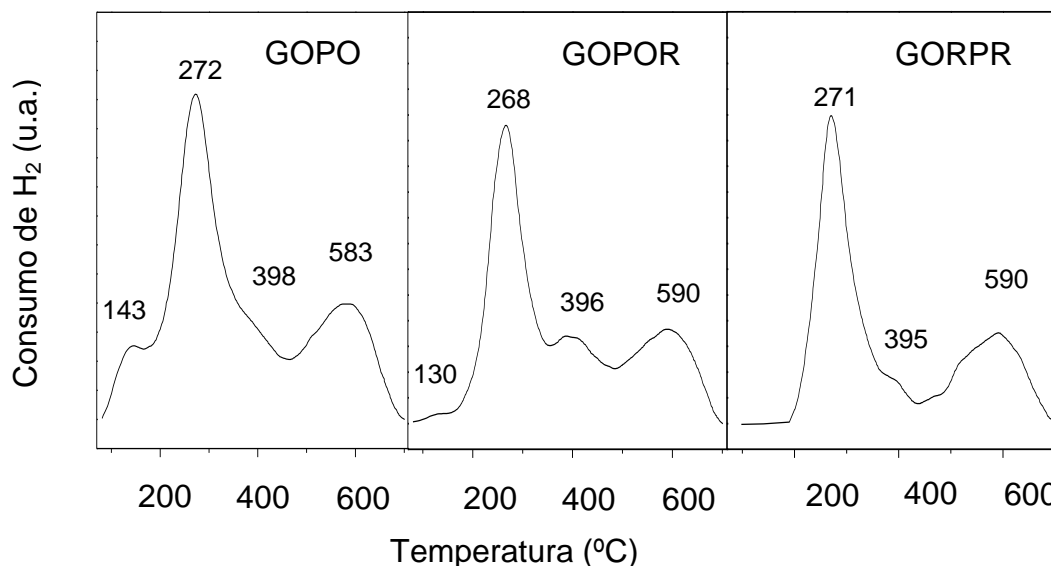


Figura 4.2 Curvas de TPR dos catalisadores bimetálicos contendo germânio e platina suportados em alumina clorada. G = germânio; P = platina; O= oxidado; R = reduzido.

Observou-se que a curva da Amostra GOPO apresentou quatro picos de redução. O primeiro, em 143 °C, está relacionado à redução de espécies de platina (PIECK *et al*, 2001). O segundo pico, em 272 °C, com um ombro a 398 °C, refere-se à redução das espécies de platina e de parte do óxido de germânio, em interação com a mesma ou em suas vizinhanças (MARISCAL *et al*, 2007; MAZZIERI *et al*, 2009b). O pico largo centrado em 583 °C pode ser atribuído à redução de espécies de germânio segregadas, interagindo fortemente com o suporte (SANTOS *et al*, 2005; MARISCAL *et al*, 2007).

A Amostra GOPOR apresentou um comportamento similar ao da Amostra GOPO. Neste caso, os picos de redução referentes à redução do óxido de platina (130 °C) e à redução conjunta das espécies de platina e de germânio, e do germânio nas vizinhanças da platina, 268 e 396 °C, respectivamente, ocorreram em temperaturas mais baixas. Este deslocamento para temperaturas mais baixas indica um enfraquecimento da interação dos metais entre si e com o suporte. O último pico, centrado em 590°C e atribuído à redução de espécies segregadas de germânio em

interação com a alumina (MAZZIERI *et al*, 2009b; MARISCAL *et al*, 2007), ocorreu em temperatura mais alta. Esses resultados mostraram que a etapa de redução final, conduzida com a Amostra GOPOR, favoreceu a redução de espécies de platina e de germânio associado a platina, mas dificultou a redução do óxido de germânio segregado. Como esperado, o consumo total de hidrogênio da Amostra GOPOR foi inferior ao da Amostra GOPO, devido à etapa de redução sofrida pela primeira. Os dados da Tabela 4.1 mostram que o consumo das Zonas 1 e 2 foi diminuído, indicando que parte da platina e do germânio a ela associado já estavam reduzidos.

Na curva da Amostra GORPR, observou-se o desaparecimento do pico à temperatura mais baixa, indicando que as duas etapas de redução favoreceram a formação de partículas de tamanho menor, que se reduziram em temperaturas mais elevadas devido a uma maior interação com o suporte. Desta forma, os picos de redução em 271 e 395 °C referem-se à redução de espécies de platina e do óxido de germânio, enquanto a zona de redução com máximo em 590 °C corresponde à redução do óxido de germânio segregado (MARISCAL *et al*, 2007). Como esperado, essa amostra apresentou o mais baixo consumo de hidrogênio (Tabela 4.1), indicando que parte da platina e germânio foi reduzida, durante as duas etapas de redução das amostras.

Em todas as curvas dos catalisadores, o pico principal de redução da platina foi deslocado para temperaturas mais elevadas, quando comparadas à amostra monometálica, que ocorreu em 240 °C, indicando que a germânio interage com a platina dificultando a sua redução, em concordância com trabalhos anteriores (SANTOS *et al*, 2005).

Os valores de consumo de hidrogênio, por zona de redução, das amostras bimetálicas e trimetálicas são apresentados na Tabela 4.1. A região entre 125 a 365 °C (Zona 1) foi atribuída à redução de espécies de platina ou de platina em interação com outros metais. A segunda zona de redução (Zona 2), localizada entre 369 a 399 °C, foi atribuída à redução de óxidos de outros metais nas vizinhanças da platina, enquanto a última zona de redução (Zona 3), na faixa de 449 a 649 °C, foi relacionada à redução dos óxidos de germânio e/ou rênio segregados, em interação com o suporte.

Observou-se um aumento nos valores de consumo de hidrogênio da Zona 1 nos catalisadores bimetálicos contendo platina e germânio (Tabela 4.1), em comparação com o valor de consumo de hidrogênio do pico de redução principal do catalisador monometálico de platina ($24 \mu\text{mol.g}^{-1}$). Isto indica que, em geral, a redução dos óxidos de platina e de germânio ocorreu de forma conjunta e que a presença da platina favoreceu a redução de parte do óxido de germânio em temperaturas mais baixas, devido à sua ação catalítica, como observado em trabalho anterior (MARISCAL *et al*, 2007).

Tabela 4.1. Consumo de hidrogênio por zona de redução das amostras bimetálicas e trimetálicas de germânio, platina e rênio suportadas em alumina clorada. G = germânio; P = platina; Re = rênio; O= oxidado; R = reduzido.

Amostras	Consumo de H ₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}$)		
	Zona 1 (125-365 °C)	Zona 2 (369-399 °C)	Zona 3 (449-649 °C)
GOPO	36	19	20
GOPOR	34	12	20
GORPR	31	5	16
PORReO	51	7	25
PORReO	61	35	26
PRReO	48	14	28
PRReR	34	25	32
GOPORReO	28	-	49
GOPORReO	33	34	60
GORPRReO	61	-	75
GORPRReR	47	-	46

Comparando-se as amostras bimetálicas formadas por germânio e platina, pôde-se observar que os diferentes métodos de preparação conduziram a sistemas com diferentes comportamentos durante a redução, originando curvas com características diferenciadas e distintos valores de consumo de hidrogênio. As amostras que foram submetidas ao tratamento de redução (GOPOR e GORPR) apresentaram uma maior interação dos óxidos de germânio com o suporte, uma vez que o último pico em temperaturas mais elevadas. Entretanto, uma maior interação dos metais, no caso da Amostra GOPO, que apresentou o valor de consumo de

hidrogênio mais elevado nas Zonas 1 e 2. O valor mais baixo de consumo de hidrogênio foi obtido com a amostra em que o óxido de germânio foi reduzido antes de impregnar a platina (GORPR), indicando que parte do germânio foi reduzida durante as etapas de redução e/ou uma menor quantidade de óxido de germânio foi reduzida por efeito catalítico da platina. A interação dos dois metais, neste caso, foi menor como mostra o mais baixo consumo de hidrogênio nas Zonas 1 e 2. O mais baixo consumo de hidrogênio da Amostra GORPR pode também ser explicado admitindo-se que, após a redução do óxido de germânio, as espécies de platina, posteriormente impregnadas, interagiram apenas com uma pequena quantidade de óxido de germânio, que permaneceu sem se reduzir, e se ligaram em maior extensão ao suporte. Este fato pode ter contribuído para a maior segregação das espécies de platina, que se reduziram, em grande parte, a 271 °C. De modo geral, pode-se concluir que o tratamento de oxidação favorece a interação entre os metais, enquanto a redução conduz a um efeito inverso.

Os perfis de redução dos sólidos bimetálicos contendo platina e rênio são apresentados na Figura 4.3. As amostras apresentaram curvas com um pico em temperaturas inferiores a 200 °C, um pico e um ombro entre 200 e 425 °C, e um pico e um ombro entre 425 e 700 °C. O primeiro deles pode ser atribuído à redução de partículas de platina de tamanho maior e em fraca interação com o suporte. Os picos intermediários apresentaram um consumo mais elevado de hidrogênio que o catalisador monometálico de platina nesta região. Este fato está relacionado à redução de espécies oxiclорadas de platina e de parte do óxido de rênio em forte interação com a platina e nas suas vizinhanças. Os últimos picos correspondem à redução do óxido de rênio segregado (D'IPPOLITO *et al*, 2008, CARVALHO *et al*, 2004a).

A partir desses resultados, pode-se observar que o tipo de tratamento térmico (oxidação, redução e/ou oxidação-redução) influenciou o grau de interação entre os metais e destes com o suporte, em concordância com trabalhos anteriores (PIECK *et al*, 1995). Analisando-se o termograma da Amostra PRReR, verificou-se que os picos foram deslocados para valores de temperatura mais altos, em relação aos demais catalisadores, indicando uma maior interação dos metais com o suporte. A redução dos óxidos se tornou mais difícil e ocorreu em temperaturas mais elevadas,

comparadas àquelas observadas com demais amostras. Por outro lado, a Amostra PORReO foi a que mostrou um menor grau de interação dos óxidos metálicos com a alumina, pois apresentou os máximos dos picos de redução em valores de temperatura mais baixos (243 e 493 °C). Além disso, o grau de redução das espécies metálicas foi maior nessa amostra, como pode ser visto pelos dados de consumo de hidrogênio mostrados na Tabela 4.1. Isso mostra que houve uma interação forte entre o rênio e platina nesse caso, havendo redução conjunta dos óxidos de rênio com as espécies de platina, por ação catalítica da mesma, nas zonas de redução 1 e 2. É provável que tenha ocorrido maior formação de ligas entre os metais no caso da Amostra PORReO. Com base nos consumos de hidrogênio nas Zonas 1 e 2, pode-se propor que o grau de interação Pt-Re segue a ordem decrescente: PORReO > PRReO > PRReR > PORReO. Pode-se concluir que, de modo geral, a redução seguida de oxidação favorece a interação entre os metais.

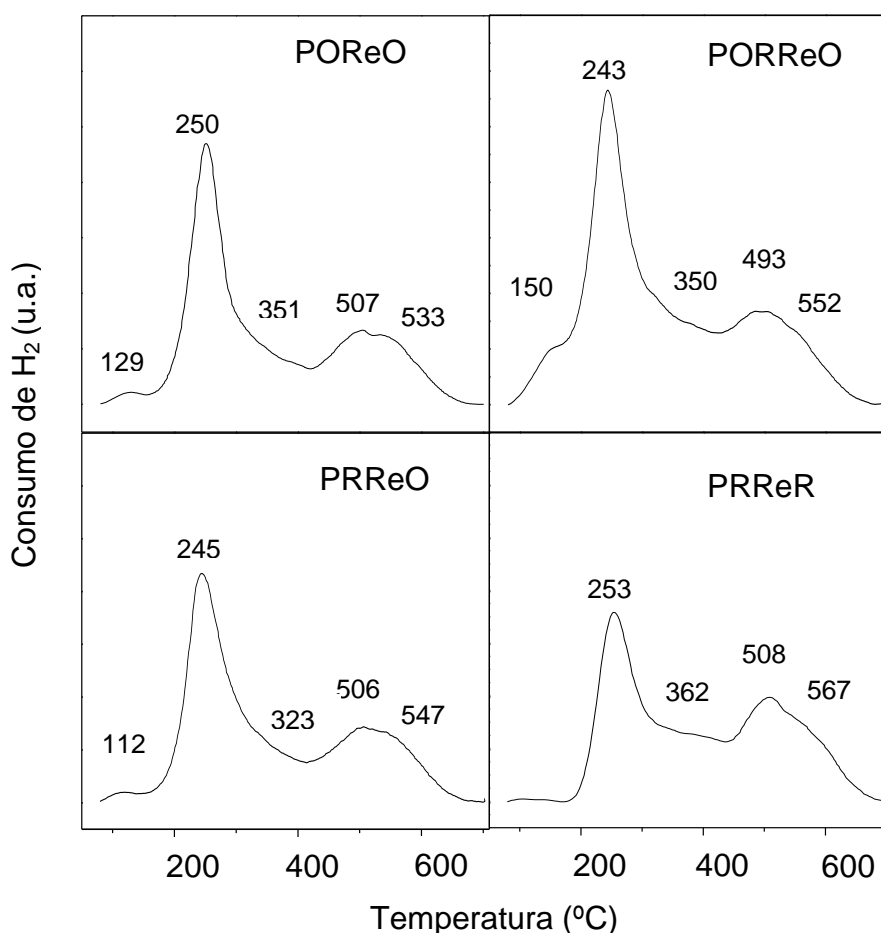


Figura 4.3 Curvas de TPR dos catalisadores bimetalícos contendo platina e rênio suportados em alumina. P = platina; Re = rênio; O= oxidado; R = reduzido.

Em todos os casos, a presença do rênio deslocou o pico de redução da platina, que ocorreu em 240 °C no catalisador monometálico, para temperaturas mais elevadas, dificultando a sua redução (MAZZIERI *et al*, 2009). Esse efeito foi mais pronunciado no caso das Amostras POReO e PRRer e pode ser atribuído à interação eletrônica entre a platina e o rênio. Por outro lado, o óxido de rênio foi reduzido em valores de temperatura inferiores àqueles observados com o catalisador monometálico de rênio devido à ação catalítica da platina (SANTOS *et al*, 2005).

As curvas de TPR dos catalisadores trimetálicos são mostrados na Figura 4.4. No caso da Amostra GOPOReO observou-se um pico em 154 °C, que pode ser atribuído à redução de espécies de platina em fraca interação com o suporte e uma cauda em 235 °C, que está associada à redução de espécies oxiclорadas de platina. Entretanto, devido ao consumo de hidrogênio destes picos ser inferior ao necessário para a redução completa da platina, o ombro em 449 °C e o pico em 545 °C podem ser atribuídos à redução da platina em maior interação com o suporte e à redução de espécies de germânio e de rênio (MAZZIERI *et al*, 2009a; SANTOS *et al*, 2005).

A Amostra GOPORReO apresentou uma curva com um pico em 281 °C, atribuído à redução de espécies oxiclорadas de platina e dos óxidos de germânio e rênio em suas vizinhanças (SANTOS *et al*, 2005; BENITEZ *et al*, 2007). Foi observado também um pico de redução em 556 °C, atribuído à redução de espécies de germânio e rênio segregadas, em interação com o suporte (SANTOS *et al*, 2006; BOUTZELOIT *et al*, 2006; BENITEZ *et al*, 2007). Comparando essa curva com aquelas dos catalisadores bimetálicos GOPOR (Figura 4.2) e PORReO (Figura 4.3) observou-se apenas dois picos de redução, significando que a presença simultânea do rênio e germânio e a etapa adicional de oxidação promoveu uma maior interação entre os metais. Em relação aos catalisadores bimetálicos, os dois primeiros picos foram deslocados para uma temperatura mais elevada (281 °C), enquanto o último pico foi observado em um valor intermediário de temperatura. Desta forma, pode-se observar que a presença do germânio no catalisador bimetálico PORReO dificultou a redução dos metais, enquanto em temperaturas elevadas a redução do rênio e/ou germânio segregadas foi favorecida, ocorrendo em temperaturas mais baixas, indicando uma menor interação com o suporte.

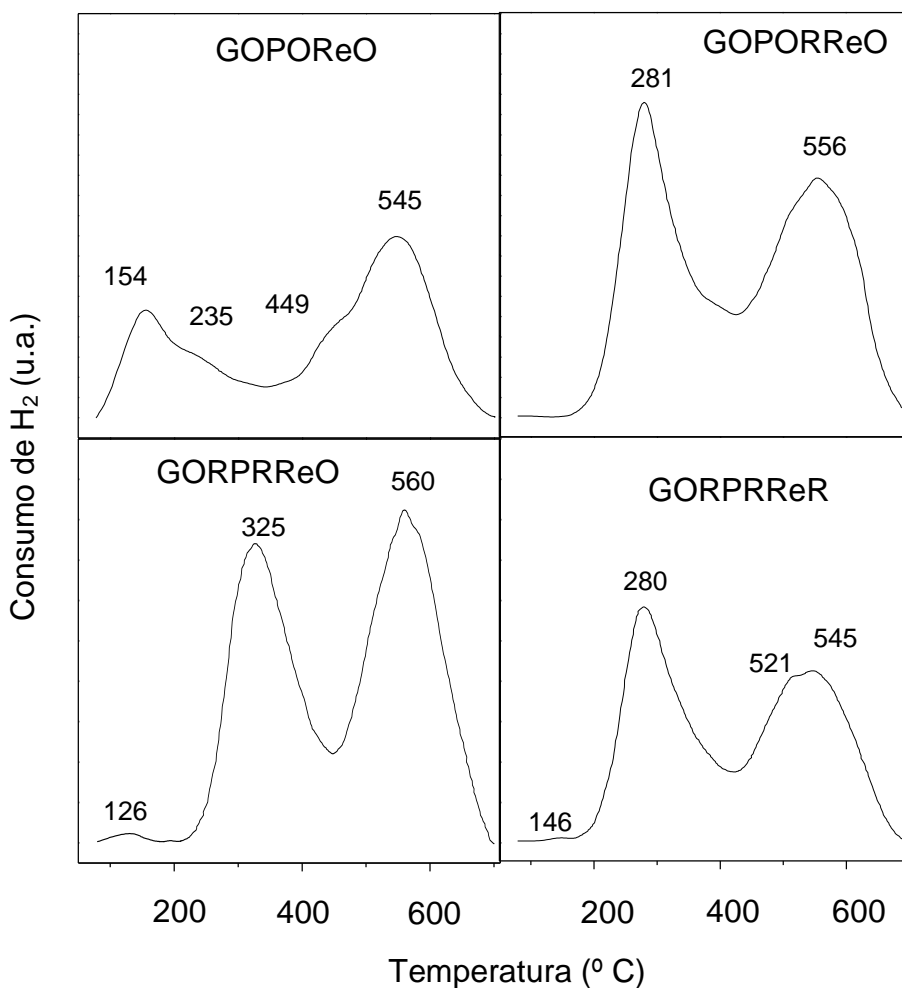


Figura 4.4 Perfis de TPR dos catalisadores trimetálicos contendo germânio, platina e rênio suportados em alumina clorada. G = germânio; P = platina; Re = rênio; O= oxidado; R = reduzido.

A amostra GORPRReO apresentou uma curva com três picos de redução. O primeiro, a 126 °C, pode ser atribuído à redução de partículas de platina de maior tamanho e interagindo fracamente com o suporte. O pico em 325 °C está relacionado à redução de espécies oxiclорadas de platina e co-redução de óxidos de germânio e rênio. O pico em 560 °C refere-se à redução de espécies de germânio e rênio segregadas. Comparando essa curva com aquelas dos catalisadores bimetálicos, os picos foram deslocados para temperaturas mais elevadas, significando que houve uma maior interação com o suporte. Em relação ao catalisador bimetálico GORPR, foi observado um pico adicional em 126 °C, indicando que a presença do rênio favoreceu a redução da platina em temperaturas

mais baixas. Por outro lado, houve o desaparecimento dos picos intermediários, indicando que a presença do rênio e o método de impregnação favoreceu uma maior interação entre os metais (PIECK *et al*, 1995; PIECK *et al*, 2001).

A Amostra GORPRReR apresentou uma curva de redução com um pico pouco intenso em 146 °C relacionado à redução de espécies de platina em fraca interação com o suporte. O segundo pico, em 280 °C, é atribuído à redução de espécies oxiclорadas de platina em co-redução com os óxidos de germânio e rênio. O terceiro pico, em 545 °C, e o ombro em 521 °C podem ser relacionados à redução de espécies de germânio e rênio segregadas. Comparando ao catalisador bimetálico GORPR foi observado um pico adicional em 146 °C, indicando que a presença do rênio favoreceu a redução da platina em temperaturas mais baixas. Observou-se, também, que houve o desaparecimento dos picos nas temperaturas intermediárias, que pode ser atribuído a uma maior interação entre os metais na amostra trimetálica. Além disto, os dois primeiros picos de redução foram deslocados para temperaturas superiores àquelas dos catalisadores bimetálicos, indicando que a interação da platina com espécies de germânio e rênio diminuíram a sua redutibilidade e aumentaram a interação dos metais com o suporte. O último pico da curva da amostra trimetálica foi obtido em uma temperatura intermediária em relação à dos catalisadores bimetálicos GORPR e PRReO, indicando que a força de interação dos metais com o suporte em temperaturas mais elevadas praticamente não foi alterada.

No caso das amostras trimetálicas observou-se que a presença de germânio e rênio deslocou o pico principal de redução da platina para temperaturas superiores àquelas observadas nas curvas das demais amostras, com exceção da Amostra GOPOReO, indicando que a redutibilidade da platina foi dificultada, devido à sua interação com o germânio e o rênio. Por outro lado, na Amostra GOPOReO, a redução da platina foi iniciada em uma temperatura mais baixa continuando em temperaturas mais elevadas, o que pode ser atribuído a uma menor interação com o suporte.

O método de preparação da Amostra GOPORReO favoreceu uma maior redução dos metais, entre os catalisadores trimetálicos, como mostra a Tabela 4.1. Entretanto, o método de preparação da Amostra GORPRReO conduziu ao catalisador mais oxidado. Por outro lado, nas amostras que sofreram pelo menos

uma etapa de redução (Amostras GOPORReO, GORPRReO e GORPRReR) observou-se uma maior interação entre os metais, que foi maior na amostra GORPRReR, detectada pela presença de dois picos de redução no primeiro caso. Estes resultados sugerem que as etapas de redução favorecem a interação entre os metais.

De forma geral, as amostras trimetálicas apresentaram um comportamento diferenciado das amostras bimetálicas correspondentes, não podendo-se estabelecer uma correlação simples entre os parâmetros estudados. Como esperado, isto indica que o efeito do tratamento térmico sobre a redutibilidade dos catalisadores depende da natureza dos metais.

Os valores de consumo de hidrogênio obtidos com todas as amostras trimetálicas foram inferiores aos valores esperados para a redução completa dos três metais. Entre os catalisadores bimetálicos, este efeito foi mais pronunciado nos catalisadores contendo germânio e platina. Entretanto, os valores obtidos indicam que ocorreu a redução completa da platina e da maior parte dos óxidos de germânio e rênio. Nos catalisadores trimetálicos, a redução da maior parte dos óxidos de rênio e germânio ocorreu na zona 3, de mais alta temperatura, como pode ser visto pelos valores de consumo de hidrogênio apresentados na Figura 4.1. Desse modo, o rênio e o germânio apresentam-se mais segregados da platina nos sistemas trimetálicos, em relação às amostras bimetálicas.

Nos catalisadores trimetálicos, devido ao fato do germânio ter sido adicionado primeiro, pode ter ocorrido um bloqueio do óxido de germânio pela platina e pelo rênio, tornando-o menos acessível ao gás redutor. O mesmo pode ter ocorrido nos catalisadores bimetálicos contendo germânio e platina, o que dificultou a redução do óxido de germânio.

4.2 Dessorção de piridina a temperatura programada

As medidas de acidez das amostras foram conduzidas através dessorção da piridina em função da temperatura (TPD). A força dos sítios ácidos pôde ser avaliada

a partir da posição de cada pico, após deconvolução da curva de TPD. Nesse caso, para os sítios com maior força ácida, a dessorção da piridina ocorreu em temperaturas mais elevadas (CARVALHO *et al.*, 2004b, MAZZIERI *et al.*, 2005).

Com base nos valores de temperatura de dessorção de piridina, obtidos a partir dos perfis de TPD dos catalisadores, os picos localizados na faixa de 157 a 220 °C foram atribuídos a sítios de fraca força ácida, os picos na região de 226 a 293 °C foram relacionados a sítios de acidez moderada, enquanto os picos na faixa de 326 a 424 °C foram atribuídos a sítios de elevada força ácida, de acordo com trabalhos anteriores (SAMOILA *et al.*, 2007; CARVALHO *et al.*, 2004b). Os perfis de TPD de piridina das amostras monometálicas são apresentados na Figura 4.5, enquanto na Tabela 4.2 pode ser vista a distribuição de sítios ácidos, calculada a partir das áreas sob os picos de TPD, para essas amostras.

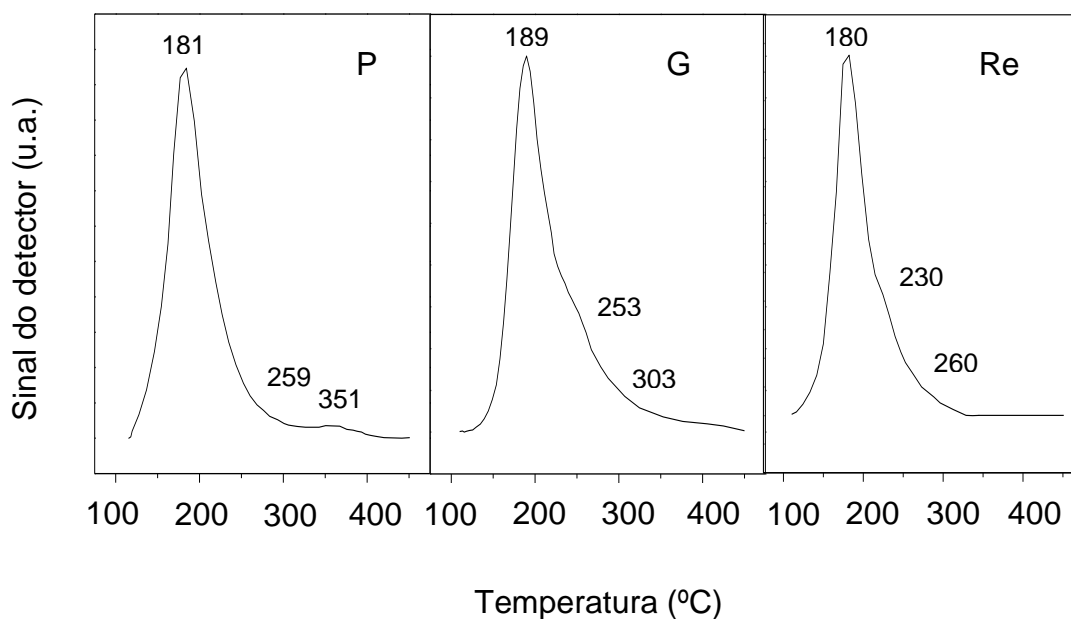


Figura 4.5 Curvas de TPD de piridina dos catalisadores monometálicos de platina (P), germânio (G) e rênio (Re) suportados em alumina clorada.

No perfil de TPD da Amostra P apareceram picos em 180 e 185 °C, atribuídos a sítios de força ácida fraca, um segundo pico em 226 °C, associado a sítios de acidez moderada e outro pico em 345 °C, referente a sítios de acidez mais elevada.

A Amostra G apresentou uma curva contendo picos em 188 e 226°C. Neste caso, o pico em 188°C representou os sítios de baixa força ácida, enquanto o pico em 226 °C representa os sítios de força ácida moderada.

A curva de TPD da Amostra Re apresentou picos em 181, 219 e 238 °C, referentes a sítios ácidos fracos e outro pico em 262 °C, atribuído aos sítios de força ácida moderada.

Comparando-se a distribuição de sítios ácidos para essas amostras (Tabela 4.2), observou-se que as amostras monometálicas de platina e rênio foram as que apresentaram a mais alta concentração de sítios ácidos fracos, sendo mais elevada para a Amostra Re. Por outro lado, a amostra de germânio mostrou a mais alta concentração de sítios de acidez moderada, 2,5 vezes superior à quantidade desses sítios na amostra monometálica de platina e 6,0 vezes maior que na de rênio. Apenas na Amostra P detectou-se a presença de sítios ácidos fortes.

Tabela 4.2 Distribuição dos sítios ácidos das curvas de dessorção de piridina das amostras monometálicas de platina (P) germânio (G) e rênio (Re) suportadas em alumina clorada.

Amostras	Distribuição dos sítios ácidos (%)		
	Fraco (157 a 220 °C)	Moderado (226 a 293 °C)	Forte (327 a 424 °C)
P	72,7	22,3	5,0
G	43,4	56,6	-
Re	90,8	9,2	-

As curvas de dessorção de piridina das amostras bimetálicas, contendo germânio e platina, são mostradas na Figura 4.6 e a distribuição de sítios ácidos destas amostras é mostrada na Tabela 4.3.

Na curva da Amostra GOPO foram observados picos de dessorção nas temperaturas de 188 e 246 °C. Ao primeiro pico atribuem-se os sítios de acidez fraca, enquanto ao último, os sítios de força moderada. A curva de TPD da Amostra GOPOR apresentou dois picos relacionados a sítios de fraca acidez em 181 e 216 °C e um relativo a sítios de acidez moderada em 277 °C. Na Amostra GORPR

os sítios de mais baixa acidez favoreceram a dessorção nas temperaturas de 157 e 191 °C, enquanto os picos de acidez intermediária promoveram a dessorção da piridina em 252 °C.

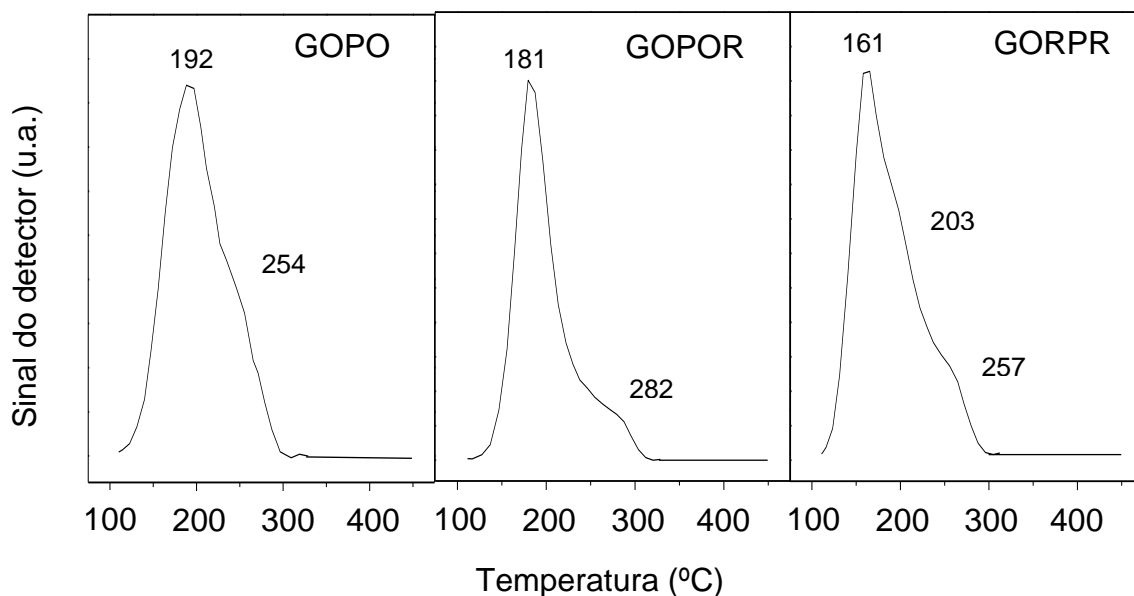


Figura 4.6 Curvas de TPD de piridina dos catalisadores bimetálicos contendo germânio e platina suportados em alumina clorada. G = germânio; P = platina; O= oxidado; R = reduzido.

Devido ao fato do óxido de germânio (GeO_2) ser fracamente ácido, ele pode interagir com os sítios ácidos fortes do suporte (MAZZIERI *et al*, 2009a) sob influência da platina. Desta forma, em comparação com as amostras monometálicas de platina e de germânio, observou-se o desaparecimento dos sítios de acidez forte. Além disso, houve a redução do percentual de sítios de força ácida moderada, tendo sido criados novos sítios de fraca acidez (MAZZIERI *et al*, 2009a). Como pode ser observado, a partir dos dados da Tabela 4.3, as Amostras GOPOR e GORPR, que passaram pelo tratamento de redução, apresentaram a maior concentração de sítios de baixa acidez.

Tabela 4.3 Distribuição dos sítios ácidos das curvas de dessorção de piridina das amostras bimetálicas contendo germânio e platina suportados em alumina clorada. G = germânio; P = platina; O = oxidado; R = reduzido.

Amostras	Distribuição dos sítios ácidos (%)		
	Fraco (157 a 220 °C)	Moderado (226 a 293 °C)	Forte (327 a 424 °C)
GOPO	74,3	25,7	-
GOPOR	93,6	6,4	-
GORPR	86,9	13,1	-

A Figura 4.7 mostra as curvas de dessorção a temperatura programada de piridina das amostras bimetálicas contendo platina e rênio, e os resultados de distribuição dos sítios ácidos, calculados a partir da área sob cada pico, são mostrados na Tabela 4.4.

A curva da Amostra POREO apresentou picos referentes a sítios de fraca acidez em 194 e 205 °C, outro pico atribuído a sítios de acidez moderada em 271 °C, e um pico em 326 °C relacionado a sítios de acidez forte. O perfil da Amostra PRReR uma curva com picos de dessorção nas temperaturas de 179 e 238 °C. O primeiro pico refere-se a sítios baixa força ácida, enquanto o último está relacionado a sítios de acidez moderada.

Na curva do catalisador PRReO, os picos de dessorção de piridina surgiram em 208, 289 e 365 °C, valores de temperatura mais altos que nas demais amostras bimetálicas, indicando um grau de acidez mais elevado neste caso. O pico a 208 °C está relacionado a sítios de baixa acidez. O pico em 289 °C refere-se a sítios de acidez moderada, enquanto o pico em 365 °C é devido à presença de sítios ácidos fortes. O catalisador PORReO apresentou picos relativos a sítios fracos, nas temperaturas de 204 e 242 °C, um pico atribuído aos sítios de acidez 269 °C e um pico devido à presença de sítios de forte acidez em 361 °C.

Nas amostras contendo platina e rênio observou-se que, na maioria dos casos, a presença do rênio não contribuiu para a redução da concentração de sítios de acidez moderada e forte, em relação à amostra monometálica de platina, como pode ser notado comparando-se os dados das Tabelas 4.2 e 4.4. Estes resultados

estão em concordância com aqueles observados em outros trabalhos (CARVALHO *et al.*, 2004a), que mostram que a adição de rênio melhora a força ácida dos catalisadores de platina.

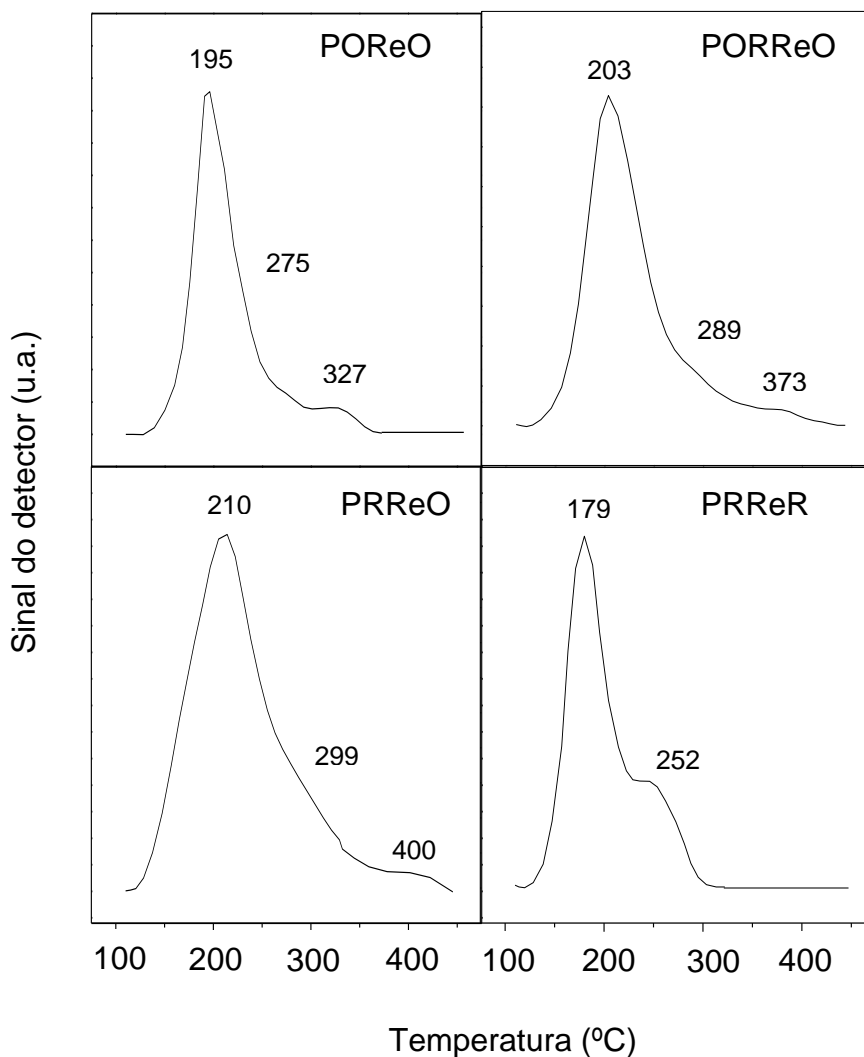


Figura 4.7 Curvas de TPD de piridina dos catalisadores bimetálicos contendo platina e rênio suportados em alumina clorada. P = platina; Re = rênio; O= oxidado; R = reduzido.

A Amostra PORReO praticamente não apresentou variações na distribuição de sítios ácidos em relação à Amostra P. Entretanto, nas Amostras PRReO e POREO a presença do rênio e o método de preparação favoreceram uma redução no percentual dos sítios de média acidez, sendo formados novos sítios de acidez fraca e forte. Estes resultados indicam que a etapa de oxidação favorece a formação

de sítios de fraca acidez. No caso da Amostra POREO, a mais alta concentração de sítios ácidos fracos pode ser atribuída à maior presença de óxido de rênio, que permaneceu sem se reduzir, em relação às demais amostras, como visto pelos dados de consumo de hidrogênio, obtidos por TPR. Por outro lado, na Amostra PRRReR o percentual dos sítios de baixa acidez foi reduzido e não se detectou a presença de sítios ácidos fortes, ocorrendo a maior formação de sítios de acidez moderada. Desta forma, que o duplo tratamento de redução nesta amostra favoreceu a formação de sítios de média acidez e a destruição dos sítios de acidez forte. Isso está de acordo com os resultados de TPR, que mostraram uma interação mais forte dos metais com o suporte no caso dessa amostra, o que provavelmente contribuiu para a substituição dos sítios ácidos mais fortes da alumina por outros de mais baixa acidez.

Tabela 4.4 Distribuição dos sítios ácidos das curvas de dessorção de piridina das amostras bimetalicas contendo platina e rênio suportados em alumina clorada. P = platina; Re = rênio; O= oxidado; R = reduzido.

Amostras	Distribuição dos sítios ácidos (%)		
	Fraco (157 a 220 °C)	Moderado (226 a 293 °C)	Forte (326 a 424 °C)
POReO	85,3	8,8	5,9
PORReO	73,4	21,1	5,5
PRReO	78,0	15,0	7,0
PRReR	63,0	37,0	-

As curvas de TPD de piridina dos catalisadores trimetalicos são mostradas na Figura 4.8. No caso da Amostra GOPOREO, os picos de dessorção superpostos nas temperaturas de 165 e 198 °C representam os sítios de baixa acidez, e o pico existente em 247 °C representa os sítios de acidez moderada. Além destes, a amostra apresentou, ainda, um pico referente a sítios ácidos fortes, em 369 °C.

A Amostra GORPRReR apresentou um comportamento similar, com uma curva em que os picos atribuídos aos sítios de baixa acidez surgiram em 173 e 220 °C. Os picos relacionados aos sítios de acidez moderada e forte apareceram em

293 °C e 360 °C, respectivamente. No perfil de TPD da Amostra GORPRReO uma curva com dois picos relacionados à presença de sítios de baixa acidez em 169 e 205 °C, um outro atribuído a sítios de acidez moderada em 268 °C, seguido de um pico relacionado a sítios de forte acidez em 354 °C. Na curva da Amostra GOPORReO, foi observado que os picos foram deslocados para valores de temperatura mais elevados, ocorrendo um pico em 211 °C, relacionado a sítios de baixa acidez, um outro em 279 °C, atribuído a sítios de acidez moderada e dois picos em 347 e 424 °C, relacionados a sítios ácidos fortes.

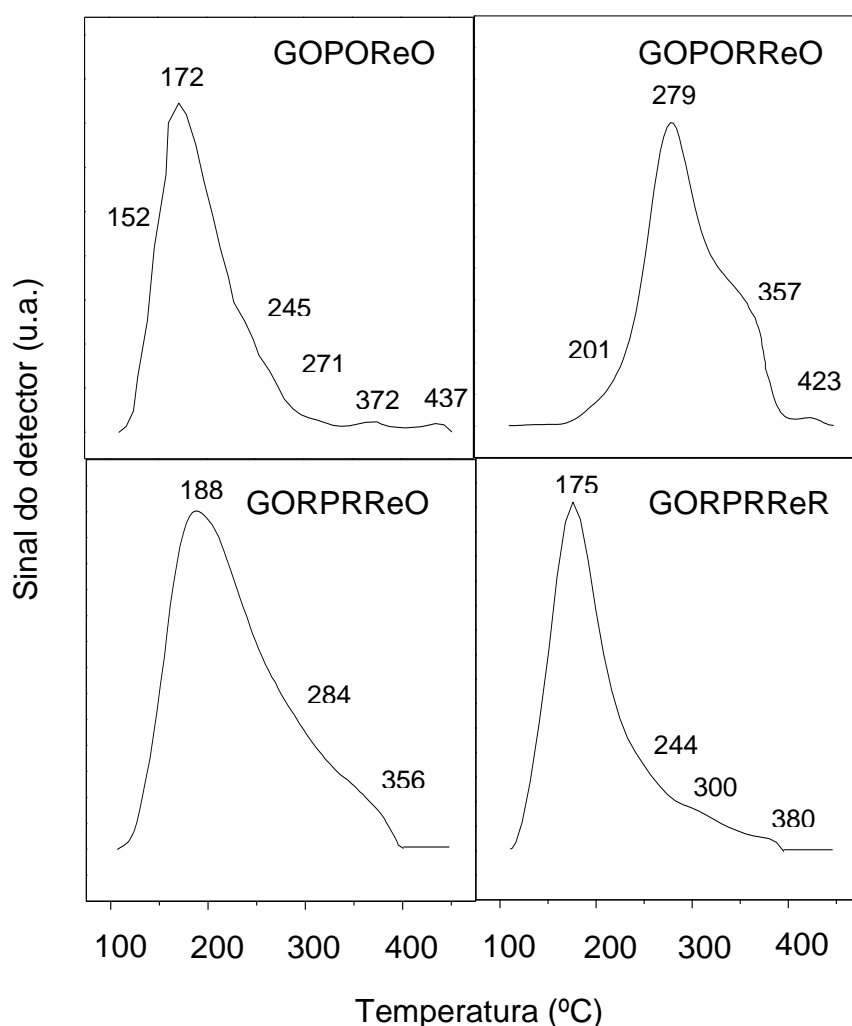


Figura 4.8 Curvas de TPD de piridina dos catalisadores trimetálicos contendo germânio, platina e rênio suportados em alumina clorada. G = germânio; P = platina; Re = rênio; O= oxidado; R = reduzido.

A distribuição de sítios ácidos nos catalisadores trimetálicos é mostrada na Tabela 4.5. Comparando-se esses sistemas com os dados obtidos para catalisadores bimetálicos formados por platina e germânio (Tabela 4.3) observou-se o surgimento de sítios de acidez forte, e um aumento na quantidade de sítios de acidez moderada em relação à concentração de sítios de baixa acidez, principalmente no caso das Amostras GOPORReO e GORPRReO. O comportamento da Amostra GORPRReR foi similar àquele da amostra de germânio e platina correspondente (GORPR), enquanto no caso da Amostra GOPORReO parte dos sítios de acidez fraca e moderada foi convertida a sítios de acidez forte. Por outro lado, foi observado que a Amostra GOPORReO apresentou uma distribuição de sítios ácidos bem distinta das demais amostras, em que houve uma diminuição da quantidade de sítios de baixa acidez, com elevação da concentração de sítios de acidez moderada e forte. A quantidade de sítios ácidos fortes foi, inclusive, quase seis vezes superior àquela contida na amostra do monometálico de platina. Analisando-se os dados de TPR e XPS, é possível notar que nessa amostra a platina foi completamente reduzida, de forma mais isolada dos outros metais, e encontra-se em maior quantidade na superfície do que no caso das demais amostras trimetálicas. Isso significa que menos óxido de rênio foi reduzido e, portanto, interage menos com a platina e mais com o suporte. Os resultados de XPS mostram uma baixa relação Re/Al na superfície da Amostra GOPORReO.

Tabela 4.5 Distribuição dos sítios ácidos das curvas de dessorção de piridina das amostras trimetálicas contendo germânio, platina e rênio suportados em alumina clorada. G = germânio; P = platina; Re = rênio; O= oxidado; R = reduzido.

Amostras	Distribuição dos sítios ácidos (%)		
	Fraco (152 a 220 °C)	Moderado (227 a 293 °C)	Forte (326 a 424 °C)
GOPOReO	79,2	15,3	5,5
GOPORReO	4,0	68,1	27,9
GORPRReO	58,0	36,6	5,4
GORPRReR	86,7	11,3	2,0

Os resultados de TPD de piridina mostraram que o uso de diferentes métodos de pré-tratamento na preparação de catalisadores bimetálicos e trimetálicos, contendo platina, rênio e germânio, suportados em alumina clorada, conduz à obtenção de sólidos com distinta acidez. Em todos os casos, pode-se observar que nas amostras em que o último tratamento foi o de redução apresentaram uma diminuição no percentual de sítios ácidos fortes, com maior formação de sítios ácidos fracos ou de acidez moderada. Desta forma, pode-se sugerir que o tratamento de redução conduz à formação de espécies que interagem principalmente com os sítios ácidos fortes do suporte ou que o tratamento de redução modificou os sítios mais fortes, gerando sólidos com mais alta concentração de sítios ácidos mais fracos.

4.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raios X

O estado de oxidação e as concentrações relativas dos metais presentes na superfície do catalisador foram identificados por espectroscopia fotoeletrônica de raios X (XPS). A Tabela 4.6 mostra as energias de ligação representativas dos estados de oxidação dos catalisadores mono, bi e trimetálicos, enquanto a Figura 4.9 exhibe os espectros de XPS dos metais platina, germânio e rênio, que são similares em todas as amostras.

A energia de ligação do germânio na região Ge 2p_{3/2} é análoga em todos os catalisadores, sendo que o pico que aparece em cerca de 1220,0 eV, é atribuído às espécies Ge²⁺ e/ou Ge⁴⁺ (MARISCAL *et al*, 2007; WAGNER *et al*, 1979). Nas amostras que foram apenas oxidadas, atribui-se ao germânio o estado de oxidação Ge⁴⁺ e, nas amostras que foram reduzidas, o germânio pode estar nos estados Ge²⁺ e/ou Ge⁴⁺. No caso do alumínio foi feita a varredura no subnível 2p e a energia de ligação em todos os catalisadores surgiu em 74,5 eV, indicando que o estado eletrônico do alumínio não foi afetado pela natureza dos metais (SANTOS *et al*, 2005).

A platina apresentou um pico na faixa de 316,4 a 317,0 eV na região de varredura $4d_{5/2}$. No caso do rênio, foram obtidos dois valores de energia de ligação na região $4f_{7/2}$. O ombro observado próximo a 45,0 eV é atribuído a espécies Re^{4+} , enquanto o pico em $\approx 47,0$ eV é atribuído a espécies Re^{7+} (OKAL, 2005; OJEDA *et al*, 2005).

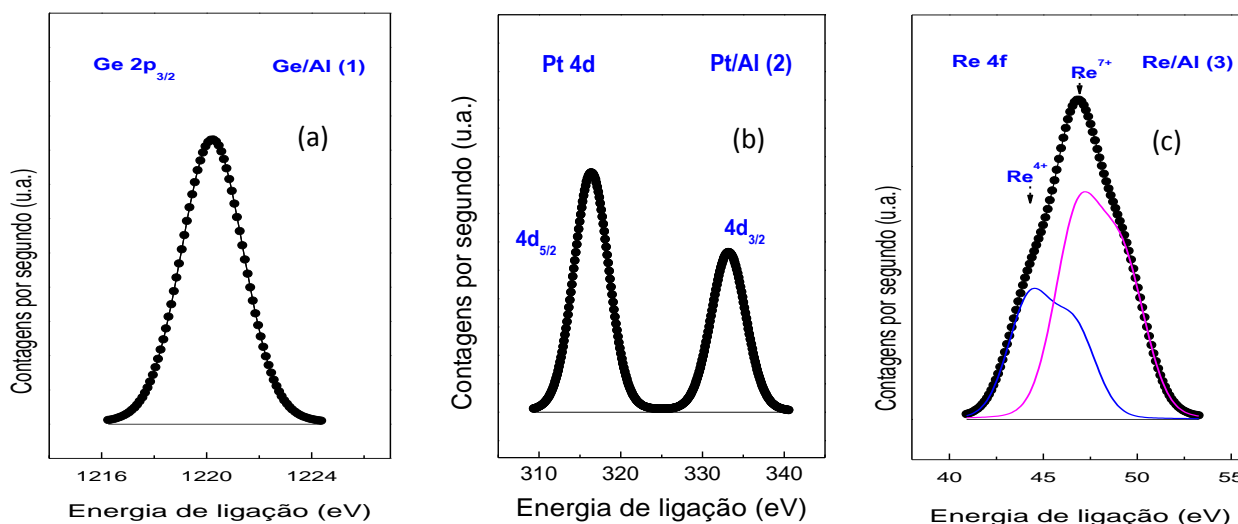


Figura 4.9 Espectros do nível interno $\text{Ge}2p_{3/2}$ (a), $\text{Pt}4d_{5/2}$ (b) e $\text{Re}4f_{7/2}$ (c) dos catalisadores de platina, germânio e rênio suportados em alumina clorada.

A Tabela 4.7 mostra as razões atômicas superficiais derivadas de medidas feitas por XPS, em que pode-se observar que a composição superficial foi modificada em função do método de preparação e da adição de germânio e rênio aos catalisadores de platina.

Em todas as amostras, a presença de átomos de germânio na superfície dos catalisadores bimetálicos e trimetálicos foi inferior ao encontrado no catalisador monometálico. Isto pode ser devido ao germânio ter sido adicionado primeiro podendo ser coberto pela platina ou pelo rênio.

No caso da platina, foram observadas variações, mas na maior parte dos casos, o teor de platina foi também inferior ao catalisador monometálico. Nas amostras contendo rênio observou-se que, em sua maioria, os teores foram inferiores ao catalisador monometálico. Isto pode ocorrer como consequência do rênio ter sido impregnado por último e, desta forma, a maior parte desse metal migrar para os sítios livres de adsorção, provavelmente dentro dos poros, em

concordância com outros trabalhos (SANTOS *et al*, 2005). Outra possibilidade é que o tratamento térmico tenha promovido a migração dos metais, levando a uma nova distribuição na superfície.

Tabela 4.6 Energias de ligação dos elétrons internos (eV) dos catalisadores de germânio, platina e rênio suportados em alumina clorada.

Catalisadores	Al 2p	Ge2p _{3/2}	Pt4d _{5/2}	Re4f _{7/2}
G	74,5	1220,2	-	-
P	74,5	-	316,4	-
Re	74,5	-	-	44,3 (36) 46,8 (64)
GOPO	74,5	1220,2	316,9	-
GOPOR	74,5	1220,1	316,8	-
GORPR	74,5	1220,1	316,8	-
PORReO	74,5	-	316,4	45,2 (45) 46,8 (55)
PORReO	74,5	-	316,5	45,0 (32) 46,9 (68)
PRReO	74,5	-	316,2	44,9 (47) 46,8 (53)
PRReR	74,5	-	316,4	44,8 (43) 46,9 (57)
GOPOReO	74,5	1220,3	317,0	45,0 (46) 46,9 (54)
GOPORReO	74,5	1219,9	316,4	46,8
GORPRReO	74,5	1220,3	317,0	46,7
GORPRReR	74,5	1220,5	316,8	47,0

Entre as amostras bimetálicas contendo germânio e platina, foi observado que um segundo tratamento de oxidação, após a deposição da platina, foi benéfico a exposição desse metal na superfície do sólido, como pode ser evidenciado nas Amostras GOPO e GOPOR que apresentaram os valores mais elevados e concentração de platina na superfície. Este efeito pode ser explicado devido ao

óxido de germânio interagir com os sítios ácidos do suporte alumina (MARISCAL *et al*, 2007) e a etapa de oxidação favorecer a uma maior interação entre a platina e o germânio nestas condições, como observado pelo TPR, o que favoreceu uma dispersão mais alta da platina.

Tabela 4.7 Razão atômica superficial dos catalisadores de germânio, platina, e rênio suportados em alumina clorada.

Catalisadores	Pt(Re+Ge+Al) at x 10 ³	Ge(Re+Pt+Al) at x 10 ³	Re(Pt+Ge+Al) at x 10 ³
G	-	3.8	-
P	1.3	-	-
Re	-	-	2,8000
GOPO	1,3055	0,6595	-
GOPOR	1,5614	0,4747	-
GORPR	0,8657	0,8382	-
POReO	1,0666	-	0,1923
PORReO	0,8536	-	0,6889
PRReO	1,3055	-	0,4561
PRReR	0,2564	-	1,45
GOPOReO	0,6785	0,9859	0,0292
GOPORReO	1,5184	0,4485	0,0314
GORPRReO	0,5658	0,5781	0,02866
GORPRReR	0,1101	1,75	0,2222

Entre as amostras bimetálicas contendo platina e rênio, não foi verificada uma tendência regular entre a composição superficial e o método de preparação dessas amostras, mas pôde-se observar que a amostra que passou por duas etapas de redução (PRReR) apresentou um teor de platina mais baixo e uma quantidade mais

elevada de rênio na superfície. Isto pode ser associado a etapa de redução ter sido desfavorável à interação entre os metais, como pode ser observado no TPR.

Nas amostras trimetálicas em que a oxidação foi a última etapa de tratamento GOPOReO, GOPORReO e GORPRReO foi observado as concentrações mais elevadas de platina na superfície, devido à etapa de oxidação favorecer uma maior interação entre os metais. Entre elas, as Amostras GOPORReO e GOPOReO foram as que apresentaram uma quantidade mais elevada de platina na superfície, de modo similar ao que foi observado nos catalisadores bimetálicos correspondentes GOPOR e GOPO; da mesma forma, pode-se supor que o método de preparação favoreceu uma maior exposição da platina na superfície.

Na Amostra GOPOReO a quantidade da platina na superfície foi inferior em relação aos catalisadores bimetálicos GOPO e POReO. Em relação ao germânio, observou-se um aumento na quantidade de átomos exposta enquanto a concentração de rênio na superfície foi muito baixa.

No catalisador GOPORReO, comparando-se com a amostra bimetálica GOPOR, houve uma redução na quantidade de átomos de platina e germânio na superfície, mas em relação a Amostra PORReO a quantidade de platina foi aumentada enquanto a concentração do rênio foi muito baixa na superfície.

No caso do catalisador GORPRReO o método de preparação foi desfavorável à deposição dos metais germânio, platina e rênio na superfície, que apresentaram suas quantidades reduzidas, em comparação aos catalisadores bimetálicos.

No catalisador trimetálico GORPRReR foi observado os teores mais baixos de platina na superfície, em concordância com o catalisador bimetálico PRReR, enquanto o teor de germânio foi aumentado como pode ser visto comparando-se com a Amostra GORPR. Por outro lado, a quantidade de rênio foi bastante reduzida em comparação com a Amostra PRReR, provavelmente devido à migração dos metais, durante a etapa de redução, favorecendo a localização de germânio na superfície, em detrimento do rênio. Este método de preparação foi desfavorável à deposição dos metais platina e rênio na superfície, sendo benéfico para à deposição do germânio.

As amostras trimetálicas apresentaram um comportamento mais próximo das amostras bimetálicas contendo germânio e platina, principalmente no caso das

Amostras GOPOReO e GOPORReO, em que a concentração do rênio na superfície foi muito baixa. Entretanto nas Amostras GORPRReO e GORPRReR, o teor de germânio não seguiu a tendência do catalisador bimetálico GORPR. Na Amostra GORPRReO o teor de germânio foi reduzido provavelmente devido à presença do rênio na superfície, que pode ter se depositado sobre o germânio. Por outro lado, na Amostra GORPRReR observou-se uma quantidade mais alta de germânio na superfície e teor de platina mais baixo, que pode ser explicado devido ao método de preparação ter conduzido a uma menor interação entre os metais platina e germânio, o que causou uma menor quantidade de platina na superfície.

De modo geral, pode-se concluir que os diversos tratamentos térmicos de oxidação e redução, conduzidos durante a preparação dos catalisadores, causam interações entre os metais, provocando migrações dos mesmos, de modo que um metal adicionado por último, ao sólido, pode estar coberto por outro adicionado nas primeiras etapas. Nos catalisadores bimetálicos baseados em germânio, assim como nos sistemas trimetálicos, o tratamento de oxidação e redução após a adição da platina favorece uma elevada dispersão da platina enquanto, no caso dos sistemas bimetálicos de rênio a redução da platina após a sua adição leva a uma concentração mais elevada na superfície. Observa-se que o germânio e a platina possuem uma tendência em se localizar na superfície o sólido, enquanto o rênio tende a se depositar nas camadas mais internas e apenas parte desse metal se torna detectável na superfície.

4.4. Espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier de monóxido de carbono adsorvido

O efeito do tratamento térmico e da adição dos elementos germânio e rênio, sobre o estado eletrônico da platina, foi estudado por espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), utilizando o monóxido de carbono como molécula sonda. O monóxido de carbono é adsorvido sobre os sítios de platina, à temperatura ambiente, e a região do espectro onde ocorre essa

adsorção fornece informações sobre as alterações eletrônicas na superfície metálica (SANTOS *et al*, 2005). É conhecido (MARISCAL *et al*, 2007; MAZZIERI *et al*, 2009a; SANTOS *et al*, 2005) que, em catalisadores monometálicos de germânio e rênio, não ocorre adsorção de monóxido de carbono. Isto indica que as bandas de adsorção observadas nas amostras bimetálicas e trimetálicas são atribuídas ao monóxido de carbono adsorvido sobre as espécies de platina, que pode ter seu estado eletrônico modificado devido à ação desses metais.

No espectro de FTIR do catalisador monometálico de platina, mostrado na Figura 4.10, foram observadas, após deconvolução da curva, bandas localizadas em 2128, 2102, 2071, 2049 e 2027 cm^{-1} . A banda principal, em 2071 cm^{-1} , também verificada em outros trabalhos (MAZZIERI *et al*, 2009b; ARTEAGA *et al*, 2000; MARISCAL *et al*, 2007), corresponde à molécula de monóxido de carbono adsorvida de forma linear sobre a platina. As bandas em 2102 cm^{-1} e em 2128 cm^{-1} podem ser atribuídas à adsorção de monóxido de carbono sobre os centros de platina deficientes em elétrons, $\text{CO-Pt}^{\delta+}$ (GUILLON *et al*, 2001; MAZZIERI *et al.*, 2009 a ; MARISCAL *et. al.*, 2007). Por outro lado, as bandas em 2049 e 2027 cm^{-1} são atribuídas à adsorção de monóxido de carbono em centros de platina ricos em elétrons, $\text{CO-Pt}^{\delta-}$ (MAZZIERI *et al.*, 2009 a).

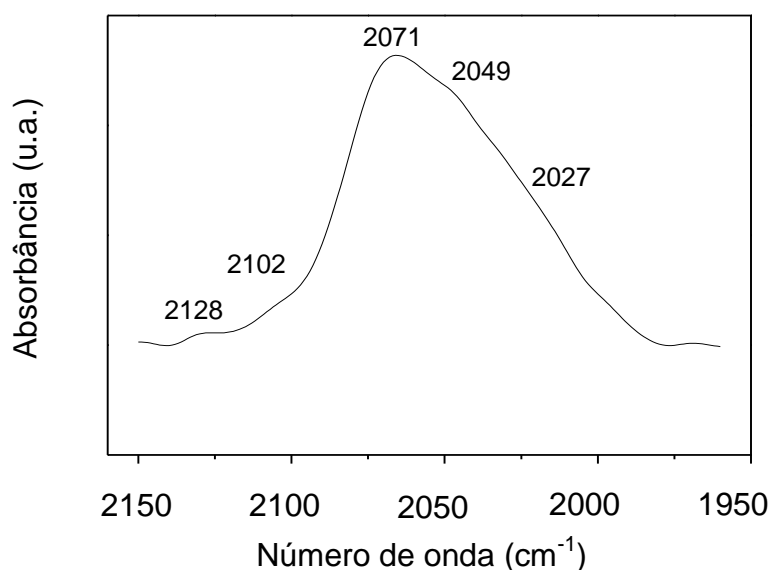


Figura 4.10 Espectros de FTIR do catalisador monometálico de platina (P) suportado em alumina clorada.

É conhecido que a população e a distribuição dos sítios de platina com diferentes densidades eletrônicas pode ser modificada em função da adição de promotores e do método de preparação (ARCOYA *et al*, 2003; MARISCAL *et al*, 2007; MAZZIERI *et al*, 2009b; SANTOS *et al*, 2005).

No caso do catalisador bimetálico GOPO, o perfil de FTIR da amostra apresentou bandas em 2117, 2075, 2049 e 2026 cm^{-1} , como pode ser visto no espectro apresentado na Figura 4.11.

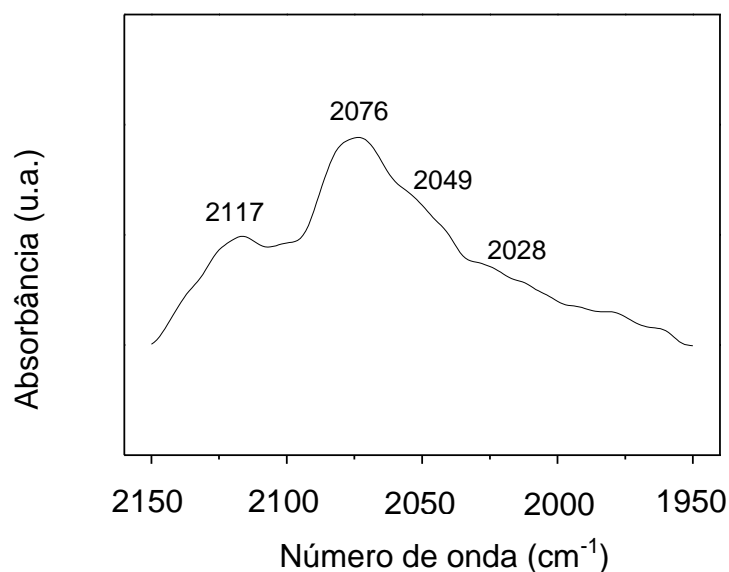


Figura 4.11 Espectros de FTIR do catalisador bimetálico de germânio e platina suportado em alumina clorada (Amostra GOPO). G = germânio; P = platina; O = oxidado.

Comparando-se as Figuras 4.10 e 4.11, nota-se que a presença do germânio favoreceu a formação de espécies de platina deficientes de elétrons, de modo que estas espécies adsorvem o monóxido de carbono em regiões de frequência mais alta. A posição das bandas em 2028 e 2049 cm^{-1} praticamente não variou em relação àquelas no espectro do catalisador monometálico de platina (Figura 4.10). Entretanto, as bandas que ocorrem em 2075 e 2117 cm^{-1} foram deslocadas para valores superiores, em relação àquelas encontradas com o catalisador P (em 2071 e 2102, respectivamente). Este deslocamento está relacionado a um decréscimo da densidade eletrônica da platina, devido à presença do germânio, que atua como um

acceptor de elétrons, ocorrendo a adsorção de monóxido de carbono sobre os centros elétron-deficientes ($\text{CO-Pt}^{\delta+}$) (ARTEAGA *et al.*, 2000; MAZZIERI *et al.*, 2009b). Estes centros deficientes em elétrons enfraquecem a capacidade de adsorção dos átomos de platina superficiais, diminuindo a atividade da função metálica (MARISCAL *et al.*, 2007).

Os espectros dos catalisadores bimetálicos contendo platina e rênio são mostrados na Figura 4.12. Os catalisadores contendo platina e rênio apresentaram mudanças na região de adsorção do monóxido de carbono pela platina.

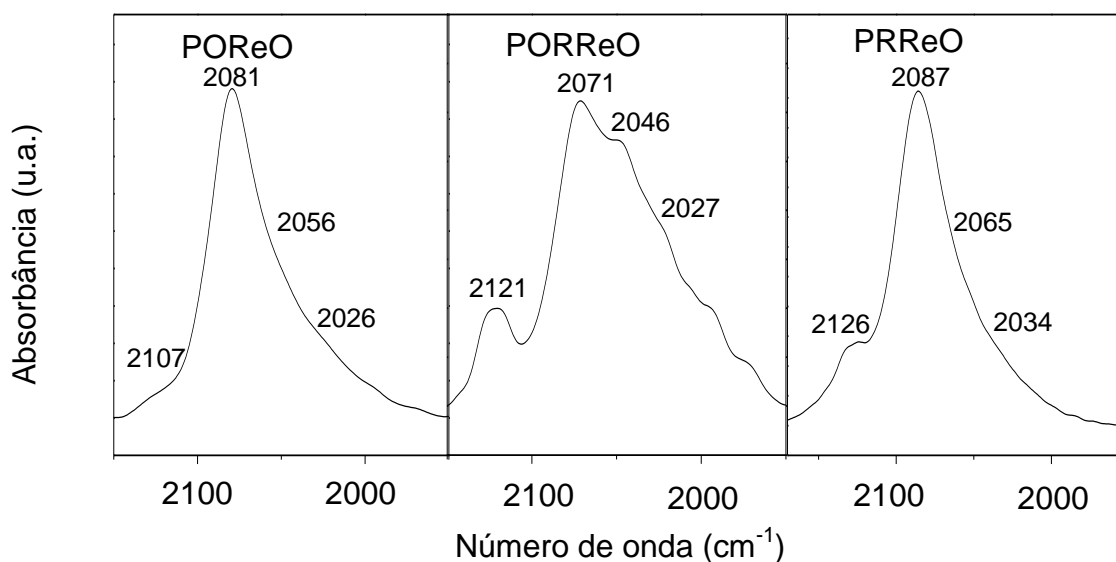


Figura 4.12 Espectros de FTIR do catalisador bimetálico contendo platina e rênio suportados em alumina clorada. P = platina; Re = rênio; O = oxidado; R = reduzido.

A Amostra PORReO apresentou um espectro com bandas em 2121, 2071, 2046 e 2027 cm^{-1} . As bandas em 2046 e 2027 cm^{-1} são atribuídas à adsorção linear do monóxido de carbono sobre espécies de platina ricas em elétrons (MAZZIERI *et al.*, 2009 a). A posição do pico principal observado no espectro do catalisador monometálico de platina, localizado em 2071 cm^{-1} , não foi modificado em função da adição de rênio. Entretanto, a banda em 2046 cm^{-1} sofreu um pequeno deslocamento em relação à Amostra P (2049 cm^{-1}). Da mesma forma, a banda em 2121 cm^{-1} ocorreu em número de onda inferior ao do espectro do catalisador P. Esse deslocamento indica que a adsorção de monóxido de carbono pela platina foi

influenciada pela transferência eletrônica de átomos de rênio, localizados em suas vizinhanças. Em consequência desse efeito eletrônico do rênio, houve a formação de centros de platina mais ricos em elétrons ($\text{Pt}^{\delta-}$), em substituição àqueles elétron-deficientes, de modo que a adsorção de monóxido de carbono ocorreu em frequências mais baixas (MAZZIERI *et al*, 2009b; CARVALHO *et al*, 2004 a).

O método de preparação empregado no caso da Amostra PORReO, em que se fez a oxidação, com posterior redução da platina, antes de prosseguir com a impregnação do rênio e realização dos procedimentos de calcinação e redução do sólido, é o mais comumente utilizado no preparo de catalisadores baseados em platina e rênio suportados em alumina, por impregnações sucessivas (CARVALHO *et al*, 2004 a; CARVALHO *et al.*, 2004b; PIECK *et al.*, 1995). Dessa forma, os resultados de FTIR de monóxido de carbono adsorvido sobre a Amostra PORReO foram semelhantes àqueles encontrados por outros autores (CARVALHO *et al.*, 2004 a), em que a banda principal de adsorção do catalisador Pt-Re/ Al_2O_3 aparece em região próxima à do catalisador Pt/ Al_2O_3 (2072 cm^{-1}). No entanto, os catalisadores bimetálicos baseados em platina-alumina que foram preparados neste trabalho, seguiram diferentes métodos de pré-tratamento. Como consequência, foram obtidos resultados distintos daqueles esperados.

No caso das Amostras POREO e PRReO, o pico principal de adsorção da platina foi deslocado para frequências superiores àquelas observadas no espectro da amostra monometálica de platina e da Amostra PORReO (Figura 4.12), indicando que houve formação de sítios de platina com maior deficiência eletrônica quando não se fez o tratamento de oxidação-redução da platina, antes de impregnar o rênio. Além disso, as bandas em 2046 e 2027 cm^{-1} , no espectro da Amostra PORReO, foram deslocadas para números de onda mais altos na curva da Amostra PRReO, o que sugere que, nesse caso, o método de preparação favoreceu ainda mais a produção de centros de platina elétron-deficientes.

De acordo com os resultados de TPR, a Amostra PRReO apresentou um mais baixo consumo de hidrogênio na Zona 1, correspondente à redução conjunta de platina e rênio, em relação às demais amostras, seguida da Amostra POREO. Portanto, uma menor quantidade de platina está interagindo com rênio, nesse caso e, como consequência, maior quantidade de óxido de rênio encontra-se em

interação com o suporte. Desse modo, as espécies de rênio não reduzidas podem estar ligadas ao óxido de alumínio, provocando o surgimento de carga negativa (CARVALHO *et al.*, 2004 a) que, para ser compensada, gera a abstração de carga dos centros de platina na superfície do suporte. Isso poderia explicar o aparecimento de sítios de platina com deficiência eletrônica nas Amostras PRReO e PORReO. Por outro lado, no caso da Amostra PORReO, os dados de TPR mostram que a interação platina-rênio é mais forte e uma maior quantidade de óxido de rênio é reduzido, comparada aos demais sistemas.

O espectro de FTIR da Amostra GORPRReO, mostrado na Figura 4.13, apresentou bandas de adsorção em 2120, 2084, 2065, 2032 e 1977 cm^{-1} . A maioria das bandas, com exceção daquela que ocorre em 1977 cm^{-1} , aparece em frequências similares àsquelas observadas no espectro da amostra de catalisador platina-rênio bimetálico correspondente, a Amostra PRReO. Isso significa que o efeito do rênio em modificar o estado eletrônico da platina foi maior que o do germânio. Analogamente ao que foi sugerido por outros autores (SANTOS *et al.*, 2005), a banda que aparece em 1977 cm^{-1} pode ser atribuída aos efeitos combinados do rênio e do germânio sobre a platina.

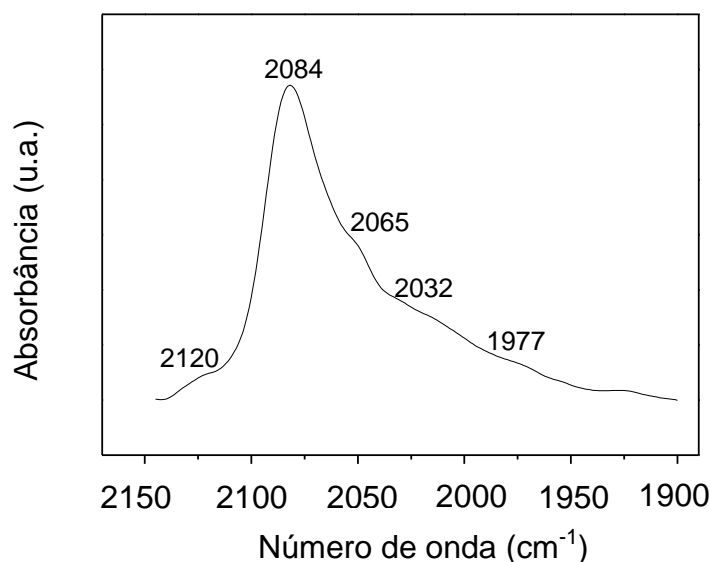


Figura 4.13 Espectros de FTIR do catalisador trimetálico contendo germânio, platina e rênio suportados em alumina clorada (Amostra GORPRReO). G = germânio; P = platina; Re = rênio; O = oxidado; Re = reduzido.

4.5. Desidrogenação do cicloexano

A reação de desidrogenação do cicloexano foi utilizada a fim de avaliar a atividade da função metálica das amostras. Nas condições de reação empregadas a reação é seletiva apenas a benzeno. Desta forma, a conversão do cicloexano a benzeno pode ser calculada através da Equação 4.1, e os resultados de conversão obtidos na desidrogenação do cicloexano são mostrados na Tabela 4.8.

$$X = (n_{\text{CH}}^0 - n_{\text{CH}}^f) \times 100 / n_{\text{CH}}^0 \quad (4.1)$$

em que:

X = Conversão de cicloexano a benzeno;

n_{CH}^0 = número de mols de cicloexano na alimentação do reator;

n_{CH}^f = número de mols de cicloexano que não reagiu, na saída do reator.

Tabela 4.8 Valores de conversão de cicloexano a benzeno sobre os catalisadores de platina, germânio e rênio suportados em alumina clorada, após 60 min de reação.

G = germânio; P = platina; Re = rênio; O = oxidado; R = reduzido.

Catalisadores	Conversão (%)
G	0,0
P	53,0
Re	0,2
GOPO	7,8
GOPOR	6,4
GORPR	8,5
POReO	79,0
PORReO	62,0
PRReO	57,2
PRReR	31,4
GOPOReO	15,4
GOPORReO	38,7
GORPRReO	30,4
GORPRReR	5,4

A partir destes resultados, pôde-se observar que as Amostras G e Re foram inativas na reação. O catalisador P foi utilizado como referência, conduzindo a uma conversão de 53%. A conversão das amostras monometálicas de germânio, platina e rênio, em função do tempo, na desidrogenação do cicloexano, é mostrada na Figura 4.14.

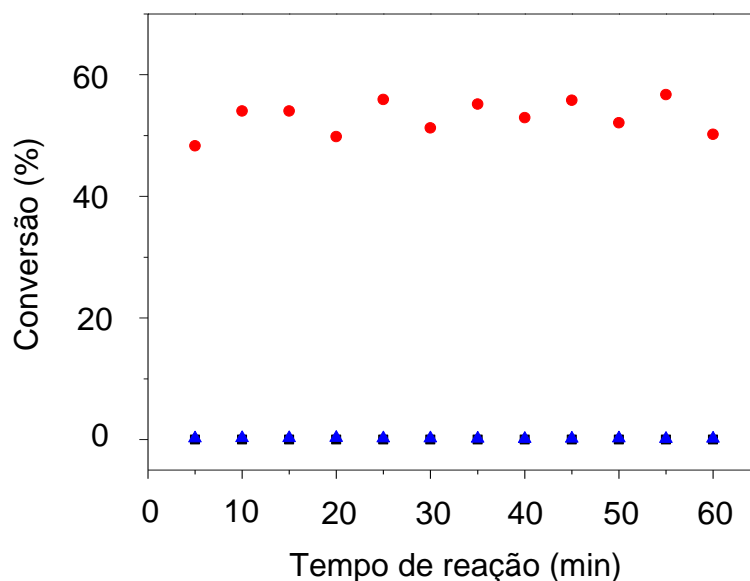


Figura 4.14 Conversão de cicloexano a benzeno, em função do tempo, a 500 °C e 1 atm, sobre os catalisadores de germânio, platina e rênio. G (■), P (●) e Re (▲).

A curva de conversão de cicloexano a benzeno, em função do tempo de reação, das amostras bimetálicas contendo germânio e platina é mostrado na Figura 4.15. Estes catalisadores conduziram a valores próximos de conversão, indicando que o método de preparação não influenciou na atividade da função metálica das amostras. Isso significa que as diferenças observadas na quantidade de átomos de platina na superfície dessas amostras não são suficientes para causar variações na atividade catalítica dos sítios metálicos.

Devido ao fato do estado eletrônico da platina ser alterado pelo germânio (SANTOS *et al.*, 2005; MARISCAL *et al.*, 2007), a atividade catalítica, em catalisadores bimetálicos de germânio e platina, não pode ser diretamente associada ao número de átomos de platina expostos. Comparando-se o

desempenho dos sistemas bimetálicos com o do monometálico de platina (Tabela 4.8), observou-se que houve uma acentuada perda de atividade devido à presença do germânio. Por outro lado, a estabilidade do catalisador durante a reação foi melhorada.

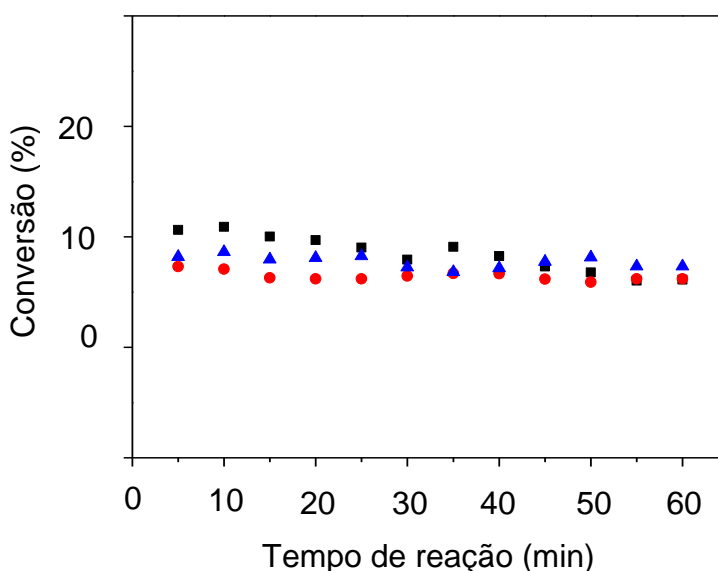


Figura 4.15 Conversão de cicloexano a benzeno, em função do tempo, a 500 °C e 1 atm, das Amostras GORPR (■), GOPO (▲) e GOPOR (●). G = germânio; P = platina; O = oxidado; R = reduzido.

É conhecido que o germânio atua como um aceptor de elétrons, diminuindo a densidade eletrônica de platina (MARISCAL *et al.*, 2007; BARRETO, 2008). Devido à platina não ser ativa na forma $Pt^{\bar{5}+}$, mas somente como Pt^0 , a presença do germânio diminui a atividade desidrogenante da platina (SANTOS *et al.*, 2005, BORGNA *et al.*, 1999). Dessa forma, a atividade catalítica da platina nos catalisadores bimetálicos de germânio e platina foi mais baixa, embora eles possuam diferentes quantidades de átomos de platina na superfície, em relação ao catalisador monometálico de platina, como visto por XPS.

Entre as amostras bimetálicas contendo germânio e platina, a Amostra GORPR foi a que apresentou a atividade mais elevada na reação. Isso pode ser explicado com base nos resultados de TPR, que mostram que uma menor quantidade de óxido de germânio é reduzida nessa amostra e, portanto, menos

germânio encontra-se ligado à platina. Como consequência, uma maior quantidade de sítios de platina encontra-se disponível para reagir, apesar de possuir a menor quantidade de átomos de platina na superfície do sólido, como observado pelo XPS. Este resultado indica que o método de preparação do catalisador bimetálico promoveu uma dispersão mais baixa da platina, mas em um estado eletrônico que favoreceu uma atividade desidrogenante mais elevada.

Os resultados apresentados na Tabela 4.8 mostram que a atividade da função metálica dos catalisadores bimetálicos contendo platina e rênio foi diminuída, em comparação com o catalisador monometálico de platina, apenas no caso da amostra que só passou pelo tratamento de redução, a Amostra PRReR. Nos demais casos, a atividade na desidrogenação do cicloexano aumentou, com a adição do rênio, sendo que o catalisador POREO foi o que apresentou o valor de conversão mais elevado (79 %). Este resultado sugere que as duas etapas de calcinação promoveram uma forte interação entre a platina e o rênio, alterando o estado eletrônico da platina e aumentando a capacidade desidrogenante. Um efeito inverso foi observado com a etapa de redução que diminuíram a capacidade desidrogenante da platina. De forma similar ao observado com as amostras bimetálicas de germânio, não se notou uma relação direta entre a quantidade de platina na superfície e a sua atividade desidrogenante.

Não foram observadas mudanças significativas na estabilidade dos catalisadores bimetálicos contendo platina e rênio, em relação ao sistema monometálico de platina, com a variação do método de ativação. As Amostras PRReO e PRReR conduziram aos valores de conversão mais baixos, mas foram as mais estáveis entre os catalisadores bimetálicos contendo platina e rênio, como mostrado na Figura 4.16.

A Figura 4.17 mostra os valores de conversão dos catalisadores trimetálicos, em função do tempo. A partir dos resultados obtidos, pôde-se observar que a presença conjunta dos promotores, rênio e germânio, causou modificações na atividade da platina. A presença do germânio inibiu a atividade desidrogenante da platina, sobrepondo a influência inversa do rênio, observada nos sistemas bimetálicos platina-rênio; esse efeito foi mais pronunciado no catalisador trimetálico GORPRReR, que foi o que conduziu ao valor de conversão mais baixo. Por outro

lado, a estabilidade dos catalisadores, em geral, aumentou com a adição do germânio. As Amostras GOPOReO e GORPRReR foram as menos ativas na reação, mas foram mais estáveis que as demais amostras trimetálicas.

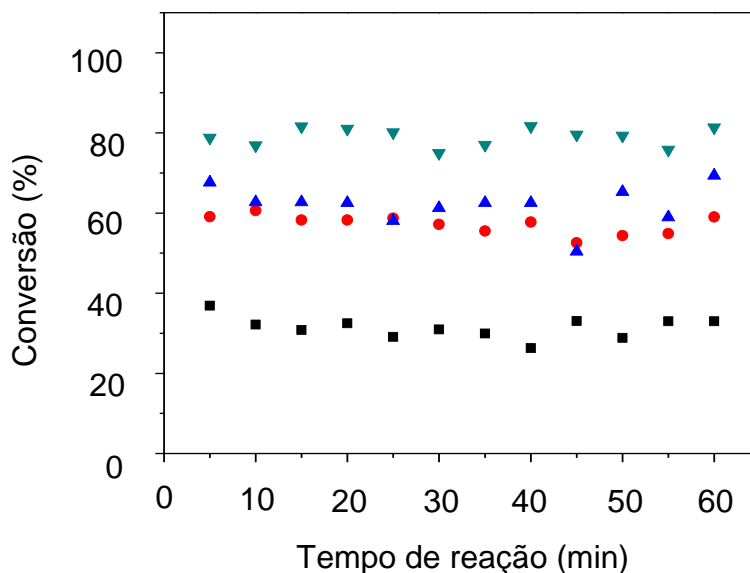


Figura 4.16 Conversão de cicloexano a benzeno, em função do tempo, a 500 °C e 1 atm, das Amostras POREO (▼), PORReO (▲), PRReO (●) e PRReR (■). P = platina; Re = rênio; O = oxidado; R = reduzido.

A Amostra GOPORReO foi a que mostrou um melhor desempenho na reação, conduzindo a uma conversão de 38,7 %, enquanto a Amostra GORPRReR foi a menos ativa na reação. Novamente, não foi observada uma correlação entre a atividade desidrogenante e a quantidade de platina na superfície.

Uma análise geral dos resultados permite concluir que o emprego de diferentes métodos de pré-tratamento na preparação de catalisadores baseados em platina, rênio e germânio, suportados em alumina clorada, afeta o desempenho da função metálica desses sistemas. Embora não tenha sido observada nenhuma tendência regular, nota-se, numa tendência geral, que no caso dos sólidos em que se realizou a redução da platina após a etapa de oxidação, ou não se fez a redução, a atividade desidrogenante dos sítios metálicos foi diminuída. Para os catalisadores Pt-Re não foi observada nenhuma tendência.

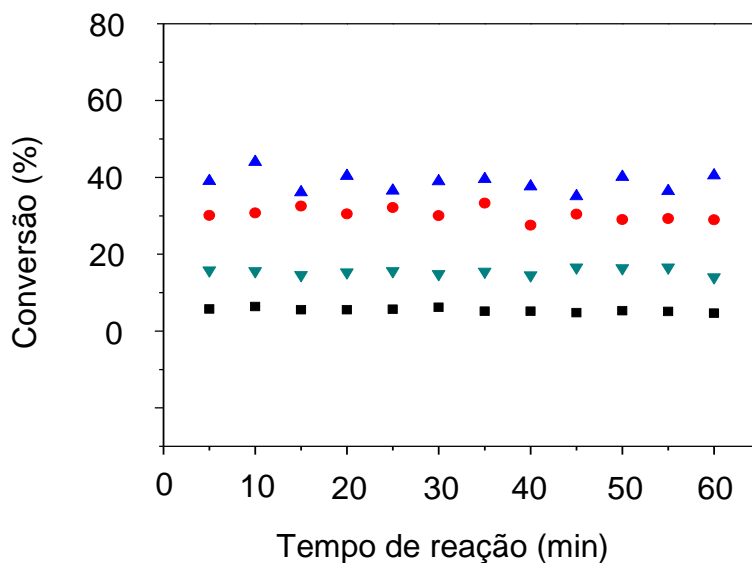


Figura 4.17 Conversão de ciclohexano a benzeno, em função do tempo, a 500 °C e 1 atm, das amostras GOPORReO (▲), GORPRReO (●), GOPORReR (■) e GOPORReO (▼). G = germânio; P = platina; Re = rênio; O = oxidado; R = reduzido.

4.6. Isomerização do n-hexano

A isomerização do n-hexano foi utilizada a fim de avaliar a atividade da função ácida das amostras. A formação de metano (C₁) representa a atividade de hidrogenólise da função metálica, a produção das parafinas normais (C₂-C₄) representa a atividade de craqueamento da função ácida para a formação de gases, as isoparafinas (iC₄- iC₅) estão relacionadas à formação de isômeros sobre a função ácida e as cicloparafinas (C₅-C₆) e os compostos aromáticos totais (benzeno) são produzidos por um mecanismo bifuncional, envolvendo ambos os sítios ácidos e metálicos (MARISCAL *et al*, 2007).

Os resultados de conversão do n-hexano e rendimento de cada produto foi calculado de acordo com as Equações 4.2 e 4.3:

$$X_{nC6} (\%) = (n_{CH}^o - n_{CH}^f) / n_{CH}^o \times 100 \quad (4.2)$$

$$Y_i (\%) = \frac{n_i}{(n_{CH}^0 - n_{CH}^f)} \times 100 \quad (4.3)$$

em que:

X_{nC6} = conversão de n-hexano

n_{CH}^0 = número de mols de n-hexano na alimentação do reator

n_{CH}^f = número de mols de n-hexano que não reagiu, na saída do reator.

n_i = número de mols do produto i formado.

Y_i = rendimento a cada produto

Os resultados de conversão de n-hexano e rendimento obtidos sobre catalisadores selecionados são mostrados na Tabela 4.9. Os demais sólidos não puderam ser avaliados em tempo hábil, devido ao incêndio ocorrido em 21 de março de 2009, no Instituto de Química da UFBA.

A Figura 4.18 mostra os valores de conversão do n-hexano, em função do tempo sobre os catalisadores obtidos.

Tabela 4.9 Valores de conversão e rendimento aos produtos da reação de isomerização do n-hexano sobre os catalisadores mono, bi e trimetálicos contendo germânio, platina e rênio suportados em alumina clorada. P = platina; G = germânio; Re = rênio; O = oxidado; R = reduzido. C_1 = metano; nC_2-C_4 = Σ etano, propano e n-butano; iC_4-iC_5 = Σ isoparafinas C_5 e isoparafinas C_6 ; CC_{5-6} = Σ cicloparafinas C_5 e cicloparafinas C_6 ; Benz.= benzeno.

Catalisador	Conversão (%)		Rendimento (%)				
	5 min	240 min	C_1	nC_2-C_4	iC_4-iC_6	CC_{5-6}	Benz.
G	3,6	3,0	0	0,77	1,47	0,16	0,12
P	42,2	17,9	0,056	3,0	8,83	1,41	3,48
Re	8,9	3,8	0,013	1,4	1,48	0,34	0,041
GOPO	37,3	20,5	0,010	0,97	9,77	3,14	3,71
GOPOR	32,4	27,9	0,14	2,8	15,5	1,22	3,48
POReO	34,5	16,5	0,07	2,8	6,74	0,66	2,29
GOPOReO	34,3	18,3	0,06	2,5	7,77	0,76	3,14

Pode-se observar que as amostras monometálicas de germânio e rênio foram pouco ativas na reação. A Amostra P conduziu a uma conversão elevada, mas houve uma perda acentuada desse parâmetro durante a reação. O mesmo comportamento foi observado com os catalisadores bimetálicos e trimetálicos, com exceção da Amostra GOPOR que apresentou conversão mais elevada e foi mais estável durante a reação. De modo geral, os catalisadores bimetálicos e trimetálicos foram mais estáveis que o sistema monometálico de platina.

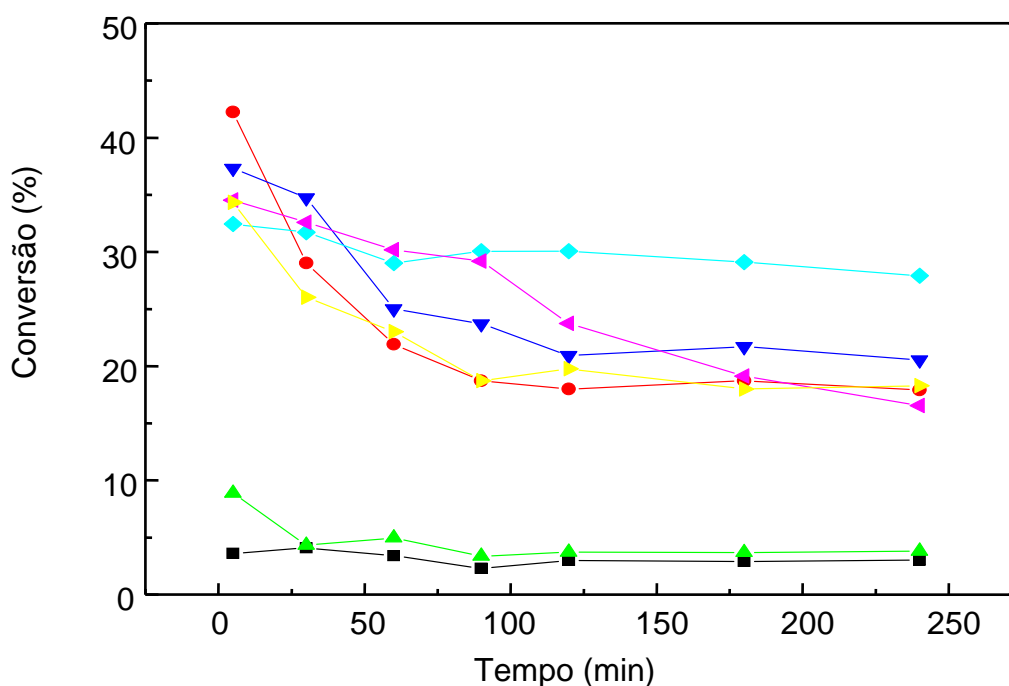


Figura 4.18 Conversão de n-hexano, em função do tempo, a 500 °C e 1 atm, das amostras G (■), P (●), Re (▲), GOPO (▼), GOPOR (◆), POREO (◆) e GOPOREO (▲). G = germânio; P = platina; Re = rênio; O = oxidado; R = reduzido.

Entre as amostras bimetálicas contendo germânio e platina observou-se que, no caso da Amostra GOPO, a presença do germânio diminuiu a atividade hidrogenolítica dos catalisadores, como pode ser observado pelo valor do rendimento a metano (Tabela 4.9), em concordância com trabalho anterior (SANTOS *et al*, 2005). Entretanto, realizando-se uma etapa posterior de redução (Amostra GOPOR), a atividade hidrogenolítica foi aumentada em relação às Amostras P e GOPO, indicando que o método de preparação favoreceu a formação de conjuntos metálicos, adequados à reação de hidrogenólise. Como esperado, foram observadas

poucas variações entre as Amostras GOPO e GOPOR na desidrogenação do cicloexano, pelo fato desta reação ser insensível a estrutura. De modo geral, todos os catalisadores apresentaram baixa atividade hidrogenolítica.

Através da análise da formação de parafinas normais (nC_2-C_4) e isoparafinas (iC_4-iC_5), pôde-se avaliar a função ácida desses catalisadores. É conhecido (MARISCAL *et al*, 2007) que a reação de craqueamento requer sítios de forte acidez, enquanto as reações de isomerização ocorrem sobre sítios de força moderada. Comparando-se os resultados da Tabela 4.9, com aqueles obtidos com os experimentos de dessorção de piridina (Tabelas 4.2 a 4.5), nota-se que a formação dos produtos de craqueamento (nC_2-C_4) foi baixa em todos os casos, o que pode ser relacionado à inexistência ou à pouca quantidade de sítios fortes. Entre os catalisadores, a Amostra GOPOR produziu a quantidade mais elevada de isoparafinas (iC_4-iC_5), enquanto a Amostra monometálica de platina conduziu à mais alta produção de parafinas normais (nC_2-C_4). Entretanto, não se observou uma correlação simples entre a força dos sítios e a atividade de craqueamento e de isomerização, indicando que, nestes catalisadores, os sítios de força fraca ou moderada são suficientemente ativos para formar parafinas normais (nC_2-C_4) e isoparafinas (iC_4-iC_5).

O decréscimo na atividade de craqueamento e o aumento na atividade de isomerização das Amostras GOPO e GOPOR, em relação à Amostra P, pode ser explicado pela ação do germânio em causar um enfraquecimento da força ácida nesses catalisadores, em concordância com outros trabalhos (MARISCAL *et al*, 2007). A Amostra GOPOR apresentou maior quantidade de sítios de fraca acidez e menor quantidade de sítios de acidez moderada do que a Amostra GOPO, indicando que isomerização ocorreu também sobre os sítios de acidez fraca.

A Amostra GOPO apresentou um rendimento a compostos aromáticos (Arom. T.) e a cicloparafinas (CC_{5-6}) mais alto do que a Amostra GOPOR, e apresentou uma atividade das funções metálica (C_1) e ácida (nC_2-C_4 e iC_4-iC_5) mais baixas. Neste caso, a presença dos sítios ácidos moderados foi favorável à ocorrência de desidrociclicização proveniente das duas naturezas funcionais do catalisador.

Por outro lado, a ocorrência de reações de craqueamento, evidenciada pela formação de parafinas normais (nC_2-C_4), foi semelhante no caso das Amostras P e

POReO. Este fato pode ser atribuído à distribuição similar dos sítios ácidos, nas duas amostras. Entretanto, a formação de compostos isômeros (iC_4-iC_5) foi diminuída em relação à Amostra P, devido à presença do rênio, que favorece a formação de sítios de forte acidez, desfavoráveis à ocorrência dessas reações, e menor quantidade de sítios de acidez moderada, que é benéfico às reações de isomerização. Neste caso, o balanço entre as funções metálica e ácida do catalisador conduziu a uma redução na formação de compostos aromáticos (Arom. T.) e cicloparafinas (CC_{5-6}).

As Amostras GOPOReO e POReO apresentaram os rendimentos a metano (C_1), parafinas normais (nC_2-C_4), isômeros (iC_4-iC_5), cicloparafinas (CC_{5-6}) e compostos aromáticos (Arom. T.) similares. A reação de hidrogenólise ocorreu na mesma extensão, nos dois casos, e o mesmo foi observado com as reações de formação de cicloparafinas e compostos aromáticos, devido ao balanço entre as funções ácida e metálica do catalisador também serem próximos. Além disto, na Amostra GOPOReO ocorreu uma menor formação de parafinas normais, devido à maior ocorrência de reações de craqueamento, em relação a Amostra POReO, que pode ser explicado devido a um menor percentual de sítios ácidos fortes nesta amostra. Por outro lado, o maior percentual dos sítios de acidez moderada favoreceu uma maior ocorrência de reações de isomerização.

As amostras contendo germânio conduziram a uma maior formação de compostos isômeros, em concordância com outros trabalhos (SANTOS *et al*, 2005; MARISCAL *et al*, 2007). Entre elas, o método de preparação da Amostra GOPOR conduziu a uma maior formação desses compostos.

A partir desses resultados parciais, pode-se concluir que o tratamento de redução favorece a estabilidade do catalisador, na conversão do n-hexano, e a formação de isoparafinas e de parafinas normais, resultantes das reações de isomerização e craqueamento, respectivamente, em sistemas baseados em platina e germânio. Entre os sistemas avaliados, a Amostra GOPOR foi a mais promissora, por ser o catalisador mais estável e que produziu a maior quantidade de compostos isômeros e aromáticos, podendo ser empregados tanto para aumentar a octanagem da gasolina, quanto para produzir benzeno.

5 CONCLUSÕES

5.1 O comportamento redutor dos catalisadores bimetálicos e trimetálicos contendo 0,3% de platina, germânio e/ou rênio, suportados em alumina, é afetado pelo tratamento térmico; de forma geral, apresentaram um comportamento diferenciado em relação às amostras monometálicas correspondentes, devido à presença de outros metais. Nas amostras bimetálicas contendo germânio e platina, a etapa de oxidação favorece a maior interação entre os metais, enquanto a etapa de redução favorece uma menor interação entre os metais e uma maior interação do óxido de germânio com o suporte. Nos sistemas bimetálicos contendo platina e rênio, não há um comportamento regular em função do tratamento térmico das amostras, mas observa-se que a redução seguida da oxidação favorece a interação entre os metais. Os sistemas trimetálicos apresentaram um comportamento diferenciado das amostras bimetálicas, não sendo possível estabelecer uma correlação simples entre os parâmetros estudados. Entretanto, as amostras que passaram por pelo menos uma etapa de redução apresentaram uma maior interação entre os metais, sendo que este efeito foi mais pronunciado na amostra que sofreu três tratamentos de redução.

5.2 O número de etapas de oxidação e redução, empregadas na preparação de catalisadores bimetálicos e trimetálicos baseados em platina, germânio e/ou rênio suportados em alumina, influencia a força dos sítios ácidos formados. Nas amostras contendo germânio e platina, houve o desaparecimento dos sítios de forte acidez, a redução dos sítios de acidez moderada e o aumento dos sítios fraca acidez, em comparação com as amostras monometálicas de platina e germânio. O aumento dos sítios de baixa acidez foi maior nas amostras que passaram pelo tratamento de redução. Entre as amostras bimetálicas contendo platina e rênio, a oxidação favoreceu a formação de sítios de fraca acidez, enquanto o duplo tratamento de redução reduziu o percentual de sítios fracos e aumentou o percentual de sítios de

acidez moderada. Além disto, não foram detectados sítios de acidez forte. Nos sólidos trimetálicos apareceram sítios de acidez forte e um aumento na quantidade de sítios de acidez moderada, em relação à concentração de sítios de baixa acidez; neste caso, pode-se observar que, de forma geral, o tratamento de redução, quando realizado por último, favoreceu a formação de sítios ácidos mais fracos e reduziu o percentual de sítios ácidos fortes.

5.3 Os tratamentos térmicos de oxidação e redução, durante a preparação dos catalisadores bimetálicos e trimetálicos baseados em platina, germânio e/ou rênio suportados em alumina, causaram modificações na concentração dos metais na superfície, que podem ser associadas a um efeito de bloqueamento ou migração dos metais. Entre os catalisadores bimetálicos baseados em germânio e as amostras trimetálicas, observou-se que a etapa de oxidação, após a deposição da platina, favoreceu uma maior exposição dos átomos de platina na superfície; este efeito é mais intenso quando a amostra passa pelo tratamento de oxidação seguido de redução. Entre as amostras bimetálicas contendo platina e rênio, não foi observada uma relação entre a composição superficial e o método de preparação, mas notou-se que a redução da platina, logo após a sua adição, leva a uma concentração mais elevada na superfície, enquanto o duplo tratamento de redução é desfavorável à exposição da platina e favorável a uma maior quantidade de rênio na superfície.

5.4 O estado eletrônico da platina, em catalisadores bimetálicos e trimetálicos baseados em platina, germânio e/ou rênio suportados em alumina, é alterado em função da presença de germânio e rênio. Na amostra contendo germânio e platina, o germânio atua como um aceptor de elétrons, reduzindo a densidade eletrônica da platina. Um comportamento inverso ocorreu com o catalisador bimetálico contendo rênio e platina, em que conduziu-se a oxidação seguida da redução, após a impregnação da platina; neste caso, a presença do rênio e o método de preparação conduziu à formação de espécies de platina ricas em elétrons. Nas demais amostras bimetálicas baseadas em rênio, a redução ou a oxidação, conduzidas isoladamente, levou a formação de sítios com maior deficiência eletrônica.

5.5 A atividade de catalisadores de platina, germânio e/ou rênio suportados em alumina, na desidrogenação do cicloexano, é diminuída nos catalisadores contendo germânio, em relação à amostra monometálica de platina, pelo fato do germânio diminuir a atividade desidrogenante da platina, por alteração do seu estado eletrônico. Entre as amostras bimetálicas baseadas em germânio, houve pouca influência dos tratamentos de oxidação e redução sobre a atividade catalítica. A presença do rênio aumentou a atividade desidrogenante da platina, e a etapa de oxidação favoreceu a atividade, aumentando a interação entre os metais, alterando o estado eletrônico da platina e favorecendo a atividade desidrogenante. Nas amostras trimetálicas, a presença conjunta do germânio e do rênio alteraram a atividade da platina, sendo o maior efeito observado com o germânio inibindo a capacidade desidrogenante da platina. Não houve uma tendência regular do efeito da oxidação e redução sobre a atividade, mas, de forma geral, a atividade desidrogenante dos sítios metálicos foi diminuída nos sólidos em que se realizou a redução da platina antes da oxidação, ou não foi feita a redução. A atividade mais elevada foi observada com o catalisador baseado em platina e rênio, que foi submetido a duas etapas de oxidação após a impregnação de cada metal, que conduziu a uma conversão de 79,0 %. Entre as amostras trimetálicas, a atividade mais elevada foi observada com o catalisador que sofreu uma etapa de oxidação após a adição do germânio, oxidação e redução após a adição da platina e oxidação após a adição do rênio, que conduziu a uma conversão de 38,7 %.

5.6 A realização de etapas de oxidação e redução, durante a preparação de catalisadores bimetálicos e trimetálicos baseados em platina, germânio e/ou rênio suportados em alumina, afeta a sua atividade na isomerização do n-hexano. A etapa de oxidação após a adição de platina reduz a atividade hidrogenolítica dos catalisadores bimetálicos de platina e germânio, em relação à amostra monometálica de platina, mas quando se faz uma redução, após a oxidação, a atividade é aumentada devido à formação de conjuntos metálicos favoráveis à hidrogenólise. Nas amostras contendo germânio, foi formada maior quantidade de isoparafinas e este efeito foi mais pronunciado no catalisador que sofreu uma etapa de redução, que conduziu a uma maior formação de isoparafinas e de parafinas

normais, resultantes das reações de isomerização e craqueamento. A presença do rênio foi desfavorável à ocorrência de reações de isomerização e de formação de compostos aromáticos, em relação ao catalisador monometálico de platina. Por outro lado, as reações de craqueamento praticamente não foram alteradas em relação à amostra monometálica de platina. Não se observou efeito significativo do método de preparação dos catalisadores sobre a sua seletividade nas reações de hidrogenólise, formação de cicloparafinas e compostos aromáticos, sendo observada uma maior ocorrência de reações de isomerização.

Entre as amostras estudadas, o catalisador baseado em platina e germânio, que sofreu oxidação após a adição de cada metal e uma etapa de redução final, foi a mais promissora na isomerização do n-hexano, produzindo a maior quantidade de compostos isômeros e aromáticos, podendo ser empregada tanto para aumentar a octanagem da gasolina, quanto para produzir benzeno.

6 PERSPECTIVAS

A partir da realização deste trabalho, pode-se propor a realização dos seguintes estudos, com vistas ao desenvolvimento de catalisadores mais otimizados, destinados à reforma catalítica de nafta de petróleo:

1. Avaliação do potencial dos catalisadores preparados na obtenção de benzeno, tolueno e xilenos.
2. Efeito da pressão sobre o desempenho dos catalisadores na reforma catalítica de nafta de petróleo.
3. Estudos de desativação prolongada, empregando a reação de reforma catalítica de nafta de petróleo.
4. Estudo da resistência dos catalisadores ao envenenamento por enxofre.

REFERÊNCIAS

AITANI, A. M. Catalytic reforming process. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M.; PARERA, M. J. **Catalytic naphtha reforming: science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 409-436.

AITANI, A. M. Licensed reforming process. . In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M. **Catalytic naphtha reforming**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 477-495.

ALI, S. A. Naphtha hydrotreatment. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M. **Catalytic naphtha reforming**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 101-140.

ALI, S. A.; SIDDIQUI, M. A.; ALI, M. A. Parametric study of catalytic reforming process. **Reactions Kinetics Catalysis Letters**, v.87, n.1, p.199-206, 2006.

ALVES, L. **Número de octanagem de combustíveis**. Disponível em: <<http://www.brasilescola.com/quimica/numero-octanagem-combustiveis.htm>>. Acesso em: 22 set. 2009.

ANDERSON, J. R.; BOUDART, M. **Catalysis: science and technology**. New York: Springer-Verlag, 1984. p. 16-21.

ANDERSON, J. R.; BOUDART, M. **Catalysis: science and technology**. New York: Springer-Verlag, 1996. p. 199-205.

ANDERSON, J. R.; PRATT, K. C. **Introduction to characterization and testing of catalysts**. Australia: Academic Press Australia, 1995.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. **Petróleo e derivados**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/petro/refino_editorial.asp>. Acesso em: 07/01/2009.

ANTOS, G. J.; MOSER, M. D.; LAPINSKI, M. P. The new generation of commercial catalytic naphtha-reforming catalysts. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M. **Catalytic naphtha reforming**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 335-351.

ARCOYA, A., SEOANE, X. L., GRAU, J. M. Surface Characterization and Dehydrocyclization Activity of Pt/KL Catalysts Prepared by Different Methods. **Applied Surface Science**. v.205, p.206–211, 2003.

ARTEAGA, G. J.; ANDERSON, J. A.; ROCHESTER, C. H. Effects of Oxidation-reduction and oxichloration-reduction cycles on the Pt-Ge/Al₂O₃ catalysts. **Journal of catalysis**. v.189, p.195-208, 2000.

BARRETO, R. S. **Efeito da concentração de irídio sobre as propriedades de catalisadores do tipo Pt-Ge/Al₂O₃**, Brasil, 2008. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Bahia, BA, Salvador, 2008.

BARTHOLOMEW, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation. **Applied Catalysis A: general**, v.212, p.17-60, 2001.

BELTRAMINI, J. N. Deactivation by poisoning and sintering. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M.; PARERA, M. J. **Catalytic naphtha reforming: science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1995a. p. 313-363.

BELTRAMINI, J. N. Regeneration of reforming catalysts. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M.; PARERA, M. J. **Catalytic naphtha reforming: science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1995b. p. 365-394.

BENITEZ, V. *et al.* Preparation of trimetallic Pt-Re-Ge/Al₂O₃ and Pt-Ir-Ge/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts by surface redox reaction. **Applied Catalysis A: general**, v.318, p.210-270, 2007.

BOITIAUX, J. P. *et al.* Catalyst preparation. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M.; PARERA, M. J. **Catalytic naphtha reforming: science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 79-111.

BORBÁTH, I. *et al.* Differences and similarities of supported Ge-Pt/C catalysts prepared by conventional impregnation and controlled surface reactions. **Catalysis Communications**, v.10, p.490-493, 2009.

BORGNA, A. *et al.* Formation of bimetallic alloys in naphtha reforming Pt-Ge/Al₂O₃ catalysts: an EXAFS study. **Applied Catalysis A: general**, v.182, p.189-197, 1999.

BOUTZELOIT, M. *et al.* Effect of the method of addition of Ge on the catalytic properties of Pt-Re/Al₂O₃ and Pt-Ir/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts. **Catalysis Communications**, v.7, p.627-632, 2006.

BP ULTIMATE. **Maior número de octanas**. Disponível em: <<http://www.bp.com/sectiongenericarticle.do?categoryId=4505211&contentId=7010796>>. Acesso em: 14 set. 2009.

CARVALHO, L. S. **Avaliação do desempenho de catalisadores do tipo Pt-Re-Sn/Al₂O₃ na reforma de n-octano**, Brasil, 2003. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal da Bahia, BA, Salvador, 2003.

CARVALHO, L. S. *et al.* Desempenho de catalisadores trimetálicos Pt-Re-Ge/Al₂O₃ na reforma de n-octano. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CATALÍSE, 15., 2009, Rio de Janeiro.

CARVALHO, L. S. *et al.* Trimetallic naphtha reforming catalysts I. Properties of the acid function and influence of the order of addition of the metallic precursors on Pt-Re-Sn/γ-Al₂O₃-Cl. **Applied Catalysis A: general**, v.269, p.91-103, 2004a.

CARVALHO, L. S. *et al.* Trimetallic naphtha reforming catalysts II. Properties of the acid function and influence of the order of addition of the metallic precursors on Pt-Re-Sn/γ-Al₂O₃-Cl. **Applied Catalysis A: general**, v.269, p.105-116, 2004b.

CIOLA, R. **Fundamentos da catálise**. São Paulo: Editora Moderna, 1981.

COUDURIER, G; LEFEBVRE, F. Infrared spectroscopy. In: IMELIK, B.; VEDRINE, J. C. **Catalyst characterization**. Physical techniques for solid materials. New York: Plenum Publishing Corporation, 1994. p.11-44.

DAVIS, B. H.; ANTOS, G. J. Characterization of naphtha reforming catalysts. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M.; PARERA, M. J. **Catalytic naphtha reforming: science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 113-180.

DAVIS, B. H.; ANTOS, G. J. Characterization of naphtha-reforming catalysts. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M. **Catalytic naphtha reforming**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 199-274.

D'IPPOLITO, S. A. *et al.* Naphtha reforming Pt-Re-Ge/ γ -Al₂O₃ catalysts prepared by catalytic reduction: Influence of the pH of the Ge addition step. **Catalysis Today**, v.133-135, p.13-19, 2008.

DOOLIN, P. K.; ZALEWSKI, D. J.; OYEKAN, S. O. Catalyst regeneration and continuous reforming issues. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M. **Catalytic naphtha reforming**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 433-457.

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

FURCHT, A.; TUNGLER, A.; SZABÓ, S. N-octane reforming over modified catalysts: effect of regeneration on the catalyst performance. **Reactions Kinetics Catalysis Letters**, v.76, n.2, p.227-233, 2002.

GARY, J. H.; HANDWERK, G. E. **Petroleum refining: technology and economics**. New York: Marcel Dekker, 1994.

GATES, B. C. **Catalytic chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 1992.

INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO. **Manual de catálise**. Comissão de catálise. Rio de Janeiro, 1984.

GUILLON, E. *et al.* Characterisation of bimetallic platinum systems: application to the reduction of aromatics in presence of sulfur. **Catalysis Today**, v.65, p. 201–208, 2001.

GURYEV, Yu. V. *et al.* Characterization of metal segregation in Pt-Re/ Al₂O₃ reforming catalysts. **Applied Catalysis A: general**, v.329, p.16-21, 2007.

JONES, D. S. J. **Elements of petroleum processing**. Chichester: John Wiley & Sons, 1995.

JONES, A.; MCNICOL, B. **Temperature-programmed reduction for solid materials characterization**. New York: Marcell Dekker, 1986.

LE PAGE, J. F. *et al.* **Applied heterogeneous catalysis: design- manufacture- use of solid catalysts**. Paris: Technip, 1987.

LOPES, I. S. **Estudo de catalisadores Pt-In/Nb₂O₅ na conversão de hidrocarbonetos**. 2003. Dissertação (Mestrado em Físico-Química) – Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal Fluminense, RJ, Niterói, 2003. Disponível em: <http://www.uff.br/posquim/frmprincipal/producoes/dissertacoes/ingridylopes/ingridylopes.pdf>>. Acesso em: 16 set. 2009.

LOVINK, H. J. Naphtha hydrotreatment. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M.; PARERA, M. J. **Catalytic naphtha reforming: science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 257-277.

MACLEOD, N. *et al.* Deactivation of bi and multimetallic reforming catalysts: influence of alloy formation on catalyst activity. **Catalysis Today**, v.46, p.37-54, 1998.

MARÉCOT, P.; BARBIER, J. Deactivation by coking. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M.; PARERA, M. J. **Catalytic naphtha reforming: science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 279-311.

MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino do petróleo**. 2001. Tese (Mestrado) – Programas de Pós-Graduação de Engenharia. Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2001. Disponível em: <<http://www.ppe.ufrj.br/pppe/production/tesis/jbmariano.pdf>>. Acesso em: 18 out. 2009.

MARISCAL, R. *et al.* Evolution of the properties of PtGe/ Al₂O₃ reforming catalysts with Ge content. **Applied Catalysis A: general**, v.327, p.123-131, 2007.

MARQUES, C. A. X. *et al.* Avaliação da adição de aditivos do tipo “booster” de octanagem no poder antidetonante da gasolina automotiva brasileira. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro. **Anais eletrônicos...** Rio de Janeiro: UFRJ, 2006. Disponível em: <<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/2/4095.pdf>>. Acesso em: 22 set. 2009.

MAZZIERI, V. A. *et al.* Effect of Ge content on the metal and acid properties of Pt-Re-Ge/ Al₂O₃-Cl catalysts for naphtha reforming. **Applied Catalysis A: general**, v.353, p.93-100, 2009a.

MAZZIERI, V. A. *et al.* Influence of additives on the Pt metal activity of naphtha reforming catalysts. **Applied Catalysis A: general**, v.354, p.161-168, 2009b.

MAZZIERI, V. A. *et al.* Role of Sn in Pt-Re-Sn/Al₂O₃-Cl catalysts for naphtha reforming. **Catalysis Today**, v.107-108, p.643-650, 2005.

MOULIJN, J. A.; DIEPEN, A. E. van; KAPTEIJN, F. Catalyst deactivation: is it predictable? What to do? **Applied Catalysis A: general**, v.212, p.3-16, 2001.

MURTHY, K. R.; SHARMA, N.; GEORGE, N. Structure and performance of reforming catalysts. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M.; PARERA, M. J. **Catalytic naphtha reforming: science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 207-255.

NOVARO, O.; LI, C.; WANG, J. Deactivation by coking. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M. **Catalytic naphtha reforming**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 391-431.

OJEDA, J. Effect of the preparation of Re/ γ -Al₂O₃ catalysts on the HDS and HDN of gas oil. **Applied Catalysis A: general**, v.281, p.25-30, 2005.

OKAL, J. A study of effect of particle size on the oxidation of rhenium in the Re/ γ -Al₂O₃ catalysts. **Applied Catalysis A: general**, v.287, p.214-220, 2005.

OKAL, J.; KUBICKA, H. Influence of oxidation-reduction treatment on activity and selectivity of Re supported on γ -Al₂O₃. **Applied Catalysis A: general**, v.171, p.351-359, 1998.

PARERA, J. M.; FÍGOLI, N. S. Chemistry and processing of petroleum. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M.; PARERA, M. J. **Catalytic naphtha reforming: science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1995a. p. 1-17.

PARERA, J. M.; FÍGOLI, N. S. Reactions in the commercial reformer. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M.; PARERA, M. J. **Catalytic naphtha reforming: science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1995b. p. 45-78.

PARERA, J. M.; FÍGOLI, N. S. Chemistry of bifunctional metal-acid catalysis. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M. **Catalytic naphtha reforming**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 75-104.

PETROBRÁS. **Origem e perspectivas**. Disponível em:
<<http://www2.petrobras.com.br/espacoconhecer/sobrepetroleo/Origemperspectivas.a.sp>>. Acesso em: 07 set. 2009a.

PETROBRÁS. **Produtos e serviços**. Disponível em:
< http://www2.petrobras.com.br/portugues/ads/ads_Produtos.html >. Acesso em: 10 set. 2009b.

PETROBRÁS. **Processos de refino**. 2002. Disponível em:
<<http://www.tecnicodepetroleo.ufpr.br/apostilas/processosderefino.pdf>>. Acesso em: 14 set. 2009.

PIECK, C. L. *et al.* Influence of Pt-Re interaction on activity and selectivity of reforming catalysts. **Applied Catalysis A: general**, v.133, p.281-292, 1995.

PIECK, C. L.; GONZALÉZ, M. B.; PARERA, J. M. Total metallic dispersion of sulfide Pt-Re/ Al₂O₃ naphtha reforming catalysts. **Applied Catalysis A: general**, v.205, p.305-312, 2001.

PONTES, L. A. M.; RANGEL, M. C.; MENDES, M. J. **Reforma Catalítica de nafta**. Anais ..., v. 48, n. 3, p. 169-179, 1999.

PRESTVIK, R. *et al.* Compositional analysis of naphtha and reformat. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M. **Catalytic naphtha reforming**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 1-33.

RANGEL, M. C. *et al.* n-octane reforming over alumina-supported Pt, Pt-Sn and Pt-W catalysts. **Catalysis Letters**, v.64, p.171-178, 2000.

REGALBUTO, J. R.; ANTOS, G. J. Preparation of reforming catalyst. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M. **Catalytic naphtha reforming**. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 2004. p. 141-198.

RIBEIRO, O. M. S. **Desenvolvimento de um modelo cinético para a reforma catalítica do n-octano sobre o catalisador Pt/L**. 2005. Monografia (Especialização em Petróleo e Gás Natural) – Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo. Universidade Federal de Campina Grande, PB, 2005. Disponível em: < http://www.anp.gov.br/CapitalHumano/Arquivos/PRH25/Otavia-Montini-dos-Santos-Ribeiro_PRH25_UFPB_G.pdf>. Acesso em: 16 set. 2009.

SAMOILA *et al.* Influence of the pretreatment method on the properties of trimetallic Pt-Ir-Ge/Al₂O₃ prepared by catalytic reduction. **Applied Catalysis A: general**, v.332, p.37-45, 2007.

SANTOS, M. C. S. *et al.* The effect of the addition of Re and Ge on the properties of Pt/ Al₂O₃. **Catalysis Letters**, n.3-4, v.103, p.229-237, 2005.

SANTOS, O. M. *et al.* A teoria das restrições no processo de refino do petróleo. In: CONGRESSO USP DE CONTROLADORIA E CONTABILIDADE, 6., 2006, São Paulo. **Anais eletrônicos...** São Paulo: USP, 2006. Disponível em: <<http://www.congressosp.fipecafi.org/artigos62006/216.pdf>>. Acesso em: 02 set. 2006.

SHREVE, R. N.; BRINK JÚNIOR, J. A. **Indústria de processos químicos**. 4. ed. São Paulo: Guanabara Dois, 1980.

SIE, S. T. Evaluation of catalysts for catalytic reforming. In: ANTOS, G. J.; AITANI, A. M.; PARERA, M. J. **Catalytic naphtha reforming: science and technology**. New York: Marcel Dekker, 1995. p. 181-206.

SOUZA, L. J de; SIMÕES, V. Caracterização de catalisadores utilizando a técnica de temperatura programada de redução (RTP). In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, São Paulo. **Anais eletrônicos...** São Paulo: UNICAMP, 2005. Disponível em: <<http://hp.feq.unicamp.br/~cobeqic/rRT37.pdf>>. Acesso em: 06 fev. 2010.

TRIMM, D. L. Introduction to catalyst deactivation. In: FIGUEIREDO, J. L. **Progress in catalyst deactivation**. Boston: Martinus Nijoff, 1982, p.3-21.

VEDRINE, J. C. Photoelectron spectroscopies: XPS and UPS. In: IMELIK, B.; VEDRINE, J. C. **Catalyst characterization**. Physical techniques for solid materials. New York: Plenum, 1994. cap. 17, p.467-496

VILLA NOVA, S. D.; VASCONCELOS, N.; PASSOS, F. B. Reforma do metano com vapor sobre catalisadores Ni-Nb/Al₂O₃. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA QUÍMICA EM INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 6., 2005, São Paulo. **Anais eletrônicos...** São Paulo: UNICAMP, 2005. Disponível em: <<http://www.feq.unicamp.br/~cobeqic/tRT13.pdf>>. Acesso em: 22 set. 2009.

WAGNER *et al.* **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**. U.S.A.: Perkin-Elmer, 1979.

WANKE, S. E. Sintering of commercial supported platinum group metal catalysts. In: FIGUEIREDO, J. L. **Progress in catalyst deactivation**. The Hague: Martinus Nijoff, 1982, p.315-328.