



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



RUBENS SANTOS BARRETO

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE IRÍDIO SOBRE AS
PROPRIEDADES DE CATALISADORES DO TIPO Pt-Ge-Ir/Al₂O₃**

**SALVADOR
2008**

RUBENS SANTOS BARRETO

**EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE IRÍDIO SOBRE AS
PROPRIEDADES DE CATALISADORES DO TIPO Pt-Ge-Ir/Al₂O₃**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Maria do Carmo Rangel Varela

co-Orientadora: Profa. Dra. Luciene Santos Carvalho

SALVADOR
2008

À

Minha amada esposa Andréia, companheira sempre presente e que nunca deixou de crer na realização deste sonho.

Meus pais, exemplos de vida e dedicação aos seus filhos, pelo apoio incondicionalmente prestado em todos os momentos.

Agradecimentos

A Deus, pelo dom da vida, Pai de infinita bondade e misericórdia.

À Professora Doutora Maria do Carmo Rangel, pela orientação segura, pela paciência com meus erros e entusiasmo com os meus acertos. À sua disponibilidade irrestrita e, por nunca ter desistido deste mestrando.

A Professora Doutora Luciene Santos Carvalho, co-Orientadora, que foi de fundamental importância para a conclusão desta dissertação. Por sua amizade, dedicação e auxílio intelectual. Sempre acessível quando procurada para tratar dos assuntos referentes à dissertação.

Ao CNPq, pela bolsa concedida. Fato este que muito contribuiu para viabilização desta dissertação.

Ao Professor Doutor Carlos Luís Pieck, do *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica* (INCAPE) - Argentina, pela colaboração nas análises de dessorção à temperatura programada de piridina e de oxidação à temperatura programada.

Aos meus colegas e amigos do GECCAT que tanto me ajudaram para a execução deste trabalho.

Aos meus colegas, professores e amigos da UESB, primeira Universidade, onde tudo começou.

Aos meus familiares e amigos, dádivas divinas que sempre estiveram comigo nesta jornada.

“Deus é nosso refúgio e fortaleza, socorro
bem presente na angustia”. (Salmo 46.1)

Resumo

Neste trabalho, foi estudado o efeito do conteúdo de irídio na atividade, seletividade e estabilidade de catalisadores de platina, irídio e germânio suportados em alumina, destinados à reforma catalítica de nafta de petróleo. As amostras foram preparadas por impregnação dos sais metálicos (ácido hexacloroplatínico, ácido hexacloroirídico e cloreto de germânio) na γ -alumina, de modo a obter 0,3 % de platina e de germânio e teores variados de irídio (0,03; 0,06; 0,09 e 0,15 %). Os sólidos obtidos foram caracterizados por redução termoprogramada, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de monóxido de carbono adsorvido, dessorção à temperatura programada de piridina, desidrogenação de cicloexano e isomerização de n-pentano, usadas para avaliar as funções metálica e ácida, respectivamente. O desempenho foi avaliado na reforma de n-octano. Os catalisadores usados nessa reação foram analisados por oxidação termoprogramada. Os resultados mostraram que o irídio catalisa a redução da platina, enquanto o germânio exerce um efeito inibidor; esses efeitos dependem da quantidade de irídio nos sólidos, devido às diferentes interações entre os metais e com o suporte. Ambos os metais modificam eletronicamente a platina, tornando-a mais rica (irídio) ou mais deficiente (germânio) em elétrons. Entretanto, nos catalisadores trimetálicos, o efeito do germânio sobre a platina só se torna significativo em concentrações mais elevadas de irídio (0,15 %), que promove a redução do germânio, gerando sólidos com espécies de platina em diferentes estados eletrônicos. A presença do germânio diminui a concentração de sítios ácidos fracos e aumenta aqueles de acidez moderada e forte, enquanto o irídio provoca alterações na concentração de sítios de diferentes forças ácidas, dependendo do seu teor nos sólidos. A atividade catalítica dos sítios metálicos na desidrogenação do cicloexano diminui devido ao germânio enquanto o irídio (em teores superiores a 0,03 %) causa um aumento, devido à sua atividade desidrogenante; este efeito aumenta com o teor de irídio nos sólidos. Nos catalisadores trimetálicos a atividade dos sítios metálicos é mais baixa que no sistema monometálico de platina, devido ao efeito simultâneo dos dois metais, que podem estar formando ligas com a platina e/ou encobrendo seus sítios ativos diminuindo sua atividade de desidrogenação. A adição de irídio e de germânio a catalisadores de platina suportada em alumina aumenta a sua atividade na isomerização do n-pentano e diminui a atividade de hidrogenólise. Nos catalisadores trimetálicos, a seletividade a compostos aromáticos é inferior àquela dos sistemas bimetálicos e o orto-xileno é o isômero mais favorecido. O germânio aumenta a estabilidade dos catalisadores enquanto o irídio exerce um efeito inverso. A produção de compostos aromáticos diminui com o aumento do teor de irídio no catalisador, enquanto um comportamento inverso é observado com relação à seletividade a produtos isômeros. A razão entre as seletividades a compostos isômeros e aromáticos cresce com o conteúdo de irídio, de modo que se um reformado mais rico em compostos aromáticos é desejado, deve-se usar um catalisador com baixos teores de irídio. Por outro lado, uma composição com concentração de irídio mais alta produz um reformado mais rico em compostos isômeros e, portanto, mais adequado ao uso como combustível.

Abstract

The effect of iridium content on the activity, selectivity and stability of platinum, germanium and iridium supported in alumina catalysts for oil naphta catalytic reforming was studied in this work. Samples were prepared by the impregnation of the metallic salts (hexachloroplatinic acid, hexachloroiridic acid and germanium chloride) over γ -alumina in order to produce 0.3 % platinum and germanium and different iridium contents (0.03; 0.06; 0.09 and 0.15 %). The solids obtained were characterized by means of thermoprogramed reduction, Fourier transform infrared spectroscopy of carbon monoxide adsorbed, piridine thermoprogramed dessorption, cyclohexane dehydrogenation and n-pentane isomerization in order to evaluate the metallic and acid properties, respectively. The performance was evaluated in n-octane reforming. The catalysts used in this reactin were evaluated by means of thermoprogramed oxidation. The results showed that iridium catalyzes platinum reduction whereas germanium has an inhibiting effect and those effects depend on the iridium content in the solids, due to the different interactions among metals and with the support. Both metals modify the electronic properties of platinum, by making it richer (iridium) or more defficient (germanium) in electrons. However, for the trimetallic catalysts, the germanium effect is significant only at higher iridium concentrations (0.15 %), which promotes germanium reduction, producing solids with platinum species in different electronic states. Germanium presence reduces weak acid sites concentration and increases the ones with moderate and strong acidity while iridium produces changes in the concentration of sites of different acidic strengths, depending on its solids content. The catalytic activity of metallic sites in cyclohexane dehydrogenation decreases due to germanium while iridium (in contents higher than 0.03 %) leads to an increase due to its dehydrogenating activity and this effect increases with the iridium content in the solids. In the trimetallic catalysts the activity of metallic sites is lower than in the monometallic platinum system due to the simultaneous effect of both metals which can produce alloys with platinum and/or can cover its active sites thus decreasing its dehydrogenation activity. Iridium and germanium addition to platinum catalysts supported on alumina increases their activity over n-pentane isomerization and decreases hydrogenolisis activity. For the trimetallic catalysts, the selectivity to aromatics is lower than that of bimetallic systems and o-xylene is the most favored isomer. Germanium increases the catalysts stability while iridium performs the opposite role. The production of aromatics decreases with the increase of iridium content in the catalyst while the opposite behavior is observed regarding the selectivity to isomer products. The ratio between the selectivity to isomer and aromatics increases with iridium content so that if a reformate product richer in aromatics is desired, catalysts with low iridium contents should be used. On the other hand, a catalyst with higher iridium content produces a reformate richer in isomer compounds and therefore more suitable to be used as fuel.

Sumário

1. Introdução e Objetivos	10
1.1 Introdução.....	10
1.2 Objetivos.....	12
1.2.1 Objetivo Geral.....	12
1.2.2 Objetivo Específico.....	12
2. Revisão Bibliográfica	13
2.1 Características e processamento do petróleo.....	13
2.2 Características da nafta utilizada na reforma catalítica.....	17
2.3 Número de octanagem.....	19
2.4 Reforma catalítica de nafta.....	21
2.5 Reações químicas envolvidas na reforma catalítica de nafta.....	23
2.5.1 Isomerização e desidrociclicização de parafinas.....	24
2.5.2 Isomerização e desidrogenação de compostos naftênicos.....	26
2.5.3 Isomerização de compostos aromáticos.....	28
2.5.4 Hidrocraqueamento e hidrogenólise.....	28
2.6 Principais variáveis que afetam o processo de reforma catalítica.....	30
2.7 Aspectos industriais da reforma catalítica de nafta.....	31
2.8 Características dos catalisadores usados na reforma catalítica de nafta..	34
2.8.1 Evolução dos catalisadores de reforma de nafta.....	34
2.8.1.1 Suporte utilizado nos catalisadores de reforma de nafta.....	36
2.8.1.2 Propriedades dos catalisadores bimetálicos.....	38
2.8.1.3 A nova geração de catalisadores de reforma de nafta.....	41
2.9 Desativação dos catalisadores de reforma de nafta.....	54
2.9.1 Sinterização dos catalisadores de reforma de nafta.....	54
2.9.2 Envenenamento dos catalisadores de reforma de nafta.....	55
2.9.3 Volatilização ou arraste do material ativo dos catalisadores de reforma de nafta.....	55
2.9.4 Formação de coque em catalisadores de reforma de nafta.....	56
3. Parte Experimental	59
3.1 Reagentes utilizados.....	59

3.2	Preparação dos catalisadores.....	60
3.2.1	Catalisadores monometálicos.....	61
3.2.2	Catalisadores bi e trimetálicos.....	61
3.3	Caracterização dos catalisadores.....	62
3.3.1	Redução à temperatura programada (TPR).....	62
3.3.2	Espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) de monóxido de carbono adsorvido.....	63
3.3.3	Dessorção à temperatura programada (TPD) de piridina adsorvida.....	63
3.3.4	Avaliação dos sítios metálicos e ácidos.....	64
3.3.4.1	Desidrogenação de cicloexano.....	65
3.3.4.2	Isomerização de n-pentano.....	65
3.3.5	Avaliação em reforma de n-octano.....	66
3.3.6	Oxidação à temperatura programada (TPO).....	67
4.	Resultados e Discussão.....	68
4.1	Redução Termoprogramada (TPR).....	68
4.2	Espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR) de monóxido de carbono adsorvido.....	76
4.3	Dessorção à temperatura programada (TPD) de piridina adsorvida.....	80
4.4	Avaliação Catalítica.....	85
4.4.1	Avaliação dos sítios metálicos.....	85
4.4.2	Avaliação dos sítios ácidos.....	88
4.4.3	Avaliação em reforma de n-octano.....	91
4.5	Oxidação Termoprogramada (TPO).....	97
5.	Conclusões.....	101
6.	Perspectivas.....	104
7.	Referências Bibliográficas.....	105

1. Introdução e objetivos

1.1 Introdução

Em geral, a nafta é composta de aproximadamente 70% de n-parafinas, 25% de compostos naftênicos e pequenas quantidades de compostos aromáticos (PARERA E FÍGOLI, 1995a). Assim, ela apresenta um baixo número de octanagem para ser utilizada como combustível em motores de ignição, sendo necessário melhorar sua qualidade por meio do aumento no número de octanagem (GATES, 1992).

Para aumentar a octanagem da gasolina, foi desenvolvida na década de quarenta a reforma catalítica de nafta, que se tornou um dos principais processos usados nas refinarias e indústrias petroquímicas (EDGARD, 1983). Neste caso, as moléculas de hidrocarbonetos são reconstituídas, ou seja, são reformadas sem alteração do número de carbono, por meio de reações de isomerização e hidrogenação, entre outras. Através da reforma de nafta, os compostos parafínicos e naftênicos são convertidos em isoparafinas e compostos aromáticos, tornando-se adequados para o uso como combustível (GATES, 1992). Um subproduto valioso da reforma catalítica é o hidrogênio, que pode ser purificado para comercialização (EDGARD, 1980). Tal processo posteriormente passou a ser empregado também com o objetivo de produzir compostos aromáticos de alto valor comercial como benzeno, tolueno e xileno (EDGARD, 1983; SATTERFIELD, 1980).

A reforma de nafta requer catalisadores bifuncionais, isto é, sistemas que apresentem dois tipos de funções. Uma delas é responsável pelas reações de

hidrogenação e desidrogenação, conhecida como função metálica e é promovida por alguns metais de transição (platina, rênio e outros), enquanto a outra é responsável pela ciclização e/ou isomerização, promovida por óxidos com propriedades ácidas sendo chamada de função ácida (EMMETT E SABATIER, 1965).

Durante o ciclo de operação, o catalisador sofre modificações que afetam desfavoravelmente sua atividade e seletividade, a exemplo da formação de coque sobre sua superfície, diminuição da dispersão metálica e da acidez do suporte, envenenamento da função ácida por compostos de oxigênio entre outros, e o envenenamento da função metálica por compostos de enxofre (ANABTAWI e colaboradores, 1991).

Buscando melhorar a estabilidade do sistema, em 1968 foi desenvolvido e patenteado um novo catalisador. Este material era constituído por platina e rênio suportados em alumina, onde o segundo metal tinha a função de melhorar o desempenho da platina (KLUKSDAHL, 1968). Desde essa época, um grande número de catalisadores bimetálicos tem sido desenvolvido. Esses sistemas são mais estáveis que os monometálicos, uma vez que seu uso permite operações em baixas pressões, o que aumenta a seletividade a compostos aromáticos assim como o rendimento líquido do reformado (BARBIER e colaboradores, 1990; MACLEOD e colaboradores, 1998; RANGEL e colaboradores, 2000).

No início da década de noventa, esses catalisadores foram otimizados pela adição de um terceiro metal, o que lhe proporcionou um maior desempenho quando comparados aos seus antecessores (ANTOS, 1992). No entanto, a literatura a respeito de informações sobre os sistemas trimetálicos ainda é escassa (SANTOS e colaboradores, 2005). Dessa forma, existe o interesse pelo seu estudo, bem como pelo desenvolvimento de catalisadores alternativos.

Considerando estes aspectos, neste trabalho, foi avaliado o efeito da concentração de irídio sobre as propriedades dos catalisadores do tipo Pt-Ge-Ir/Al₂O₃-Cl, visando ao desenvolvimento de catalisadores trimetálicos destinados à reforma catalítica de nafta.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo geral

- Desenvolver catalisadores trimetálicos do tipo Pt-Ge-Ir/Al₂O₃-Cl para a reforma catalítica de nafta.

1.2.2 Objetivo específico

- Avaliar o efeito da concentração de irídio sobre as propriedades dos catalisadores do tipo Pt-Ge-Ir/Al₂O₃-Cl, destinados à reforma catalítica de nafta de petróleo.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Características e processamento do petróleo

A degradação e a transformação sofrida pelos resíduos de animais e vegetais ao longo de milhões de anos, sob altas pressões e temperaturas, provocaram lentamente a formação de diversos combustíveis fósseis, entre eles o petróleo, que é uma das principais fontes de compostos orgânicos no mundo (ALLINGER e colaboradores, 1978; MORRISON e BOYD, 1996).

O petróleo é uma mistura complexa constituída basicamente de parafinas, compostos naftênicos, compostos aromáticos e de uma pequena quantidade de impurezas, como compostos orgânicos de oxigênio, enxofre e nitrogênio, água, além de componentes metálicos como o vanádio, níquel e sódio. Embora os compostos orgânicos de enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais estejam em pequena quantidade no petróleo, eles influenciam significativamente o desempenho do processo catalítico, uma vez que alguns destes compostos modificam as propriedades físicas do petróleo e outros são considerados venenos para os catalisadores utilizados no processo (PINE, 1987; PARERA E FÍGOLI, 1995a).

Os compostos parafínicos apresentam a fórmula geral C_nH_{2n+2} e podem estar presentes no petróleo tanto na forma de cadeias normais, quanto ramificadas. A estabilidade desses compostos varia inversamente com a massa molecular e com o número de ramificações presentes na cadeia. Os compostos naftênicos são classificados como hidrocarbonetos alicíclicos ou cicloparafinas e são representados

pela fórmula geral C_nH_{2n} . Eles são hidrocarbonetos saturados e estão presentes no petróleo sob a forma de uma estrutura cíclica de cinco ou seis átomos de carbono. Os compostos aromáticos são hidrocarbonetos insaturados que apresentam um ou mais núcleos aromáticos; sua fórmula geral é C_nH_{2n-6} . Eles podem ser encontrados no petróleo ligados a anéis naftênicos e/ou a cadeias parafínicas, numa proporção inferior àquela dos compostos parafínicos e naftênicos. Os compostos aromáticos são os componentes mais importantes da gasolina devido à sua propriedade de resistir à compressão nos motores à combustão sem sofrer ignição espontânea. Além disso, sua presença na gasolina torna possível a construção de pistões mais eficientes, capazes de trabalhar a compressões maiores (ALLINGER e colaboradores, 1978; PARERA E FÍGOLI, 1995a).

Com relação às impurezas, o oxigênio é encontrado nas frações de pontos de ebulição mais elevados e seus compostos estão na forma de ácidos naftênicos, ácidos carboxílicos, compostos fenólicos e asfálticos. O resíduo não volátil do petróleo pode conter cerca de 8% de oxigênio em peso. Os compostos que contêm o heteroátomo de enxofre estão entre as mais importantes impurezas do petróleo. Em geral, encontram-se presentes em todos os óleos crus e sua quantidade pode variar entre 0,05% a 5% em peso, sendo mais acentuada na fração mais densa do óleo. Os compostos de enxofre presentes são: sulfeto de hidrogênio, ácido sulfúrico, tiofenos, alquilsulfatos, alquilmercaptanas e enxofre elementar. Eles são indesejáveis, pois atuam como venenos nos catalisadores usados nos processos de reforma catalítica e promovem a corrosão dos motores de ignição quando presentes nos combustíveis, além de causarem sérios danos ao meio ambiente. Os compostos nitrogenados, presentes no petróleo, estão arbitrariamente classificados como básicos e não básicos. Os principais compostos básicos são a

piridina e as quinolinas que, embora se encontrem nas mais variadas frações do óleo cru, são mais comuns nas frações de pontos de ebulição mais elevados. Os compostos não básicos são o pirrol, o indol, o carbazol e derivados, que estão presentes nas frações de pontos de ebulição mais elevadas do óleo e nos seus resíduos. Embora o percentual de nitrogênio no petróleo seja no máximo 0,1% em peso, a sua presença pode interferir significativamente nas condições de operação do processo de refinaria, pois seus compostos são responsáveis pela contaminação dos catalisadores usados na reforma e no craqueamento catalítico, assim como pela formação de uma espécie de goma em produtos como os óleos combustíveis domésticos (PAREIRA e FÍGOLI, 1995a).

Difícilmente o petróleo é utilizado na forma em que é obtido e, em geral, é convertido nas refinarias em uma série de produtos. O petróleo é constituído principalmente de uma mistura complexa de hidrocarbonetos que apresentam pontos de ebulição próximos, o que faz com que a sua separação em compostos puros não seja possível. O seu processamento, chamado de refino, é uma operação extremamente complexa que se inicia com a separação do petróleo em várias frações por destilação fracionada. Neste processo, o material a ser destilado é submetido à pressão atmosférica e a temperatura é aumentada gradualmente. Desta forma, os constituintes de pontos de ebulição mais baixos são destilados primeiro e são seguidos progressivamente pelos materiais de ponto de ebulição mais elevado, produzindo cortes e resíduos. Quando o petróleo é destilado em colunas de leitos a temperaturas de até 350°C, a destilação é conduzida sob vácuo, pois, sob pressão atmosférica, pode ocorrer o craqueamento do destilado. As frações normalmente destiladas no refino do petróleo estão apresentadas na Tabela 2.1. Pode-se observar que a complexidade das moléculas, o peso molecular e o número de

átomos de carbono aumentam com o ponto de ebulição (ALLINGER e colaboradores, 1978; PARERA e FÍGOLI, 1995a).

Tabela 2.1. Frações do petróleo obtidas por meio da destilação fracionada (CHENIER, 1992).

<i>Ponto de Ebulição</i>	<i>Fração</i>	<i>Composição e uso</i>
< 566°C	Gases	Metano, etano, propano e butano – utilizados como combustíveis e na indústria química
566°C – 696°C	Nafta leve	Formada, predominantemente, por compostos alifáticos e cicloalifáticos
696°C – 746°C	Nafta pesada	Compostos de C ₄ a C ₁₀ , sendo possível a presença de alguns compostos aromáticos. São utilizadas como combustíveis e na indústria química.
721°C – 821°C	Querosene	Contém compostos C ₉ -C ₁₆ , e é usado como combustível em jatos e aviões, e em calefação.
746°C- 946°C	Óleo combustível	Compostos C ₁₅ – C ₂₅ utilizados como diesel e como combustível em calefação
>896°C	Óleo lubrificante	Usado como lubrificante
>896°C	Óleo combustível pesado	Combustível de caldeiras
	Asfalto	Pavimentação, revestimentos e uso estrutural

Os cortes obtidos pelo processo de destilação à pressão atmosférica são, o gás liquefeito de petróleo (GLP), nafta leve, média e pesada, querosene, gás de óleo e óleo combustível. A destilação a vácuo do resíduo resultante da destilação à pressão atmosférica resulta nos seguintes produtos: óleo combustível pesado, óleo lubrificante e asfalto. A quantidade de precursores de gasolina obtida por destilação

é, em geral, menor que aquela requerida pelo mercado e, como consequência, é freqüentemente necessário transformar outros cortes em gasolina. Essa transformação é conduzida por vários processos tais como a isomerização catalítica, craqueamento termocatalítico, hidrocraqueamento e reforma catalítica (SATTERFIELD, 1980; PARERA e FÍGOLI, 1995a).

De modo geral, os produtos oriundos da refinaria são processados para melhorar a sua qualidade por meio do hidrocessamento e da reforma catalítica. No primeiro caso, são removidos compostos indesejáveis como enxofre e compostos nitrogenados. No segundo, se busca uma melhor qualidade da gasolina pelo aumento da octanagem bem como a obtenção de compostos aromáticos de alto valor agregado.

2.2 Características da nafta utilizada na reforma catalítica

Normalmente, a nafta virgem é empregada nas unidades de reforma catalítica para obter cortes de reformado. As frações mais leves, precursoras dos gases, são eliminadas por meio de reações de craqueamento, enquanto a parte mais pesada é eliminada por promover a desativação dos catalisadores, pela formação de coque. Desta forma, o que se utiliza como carga na reforma catalítica é a nafta média (JONES, 1995).

A nafta média utilizada na reforma catalítica deve apresentar, preferencialmente, um ponto de ebulição em torno de 37 - 217°C, pois um valor mais baixo significa que ela contém uma grande quantidade de hidrocarbonetos C5 que podem não aromatizar. Por outro lado, cargas com elevados pontos de ebulição causam transtornos, tais como uma excessiva deposição de coque sobre os catalisadores e a necessidade de um pré-tratamento, já que a utilização dessas

cargas pode gerar como produto uma gasolina com ponto final de ebulição acima das especificações (RAMAGE e colaboradores, 1987; JONES, 1995).

Em geral, para obter benzeno, tolueno e xilenos (BTX) a nafta média deve possuir cerca de 66% de parafinas, 26% de naftênicos e 8% de compostos aromáticos, como mostrado na Tabela 2.2 (PARERA e FÍGOLI, 1995a). Em relação à presença de água, seu conteúdo deve estar abaixo de 10 ppm para prevenir a rápida perda de cloro dos catalisadores (JONES, 1995).

Tabela 2.2 Composição percentual da nafta usada como carga na obtenção de BTX (PARERA e FÍGOLI, 1995).

	% Parafinas	% Naftênicos	% Aromáticos	Total
C6	20	6	2	28
C7	33	12	3	48
C8	13	8	3	24
Total	66	26	8	100

A presença de compostos de enxofre na nafta é considerada como um importante aspecto, visto que eles causam a contaminação e a desativação dos catalisadores. A contaminação por enxofre pode ser prevenida por meio da sua eliminação, que é feita por um processo conhecido como hidrodessulfurização. Neste processo, os compostos de enxofre sofrem hidrogenólise produzindo gás sulfídrico, que é separado em seguida da carga de nafta (JONES, 1995).

Outras classes de compostos prejudiciais aos catalisadores de reforma são os que contêm nitrogênio e oxigênio. O procedimento de retirada dos compostos nitrogenados da carga de nafta é chamado de hidrogenitrogenação, em que os

compostos de nitrogênio insaturados são hidrogenados formando aminas que são convertidas à amônia, que é posteriormente removida do processo. Para a eliminação dos compostos de oxigênio é utilizada uma técnica conhecida como hidrodeoxigenação, em que os compostos de oxigênio são hidrogenados e convertidos em água (SATERFIELD, 1980).

2.3 Número de octanagem

Uma das principais frações do petróleo é a gasolina e, em função de sua importância, alguns estudos têm se concentrado nas suas características de combustão. Assim, em 1927, foi desenvolvido um método para medir quantitativamente a razão de compressão máxima que o combustível pode ser submetido em motores de combustão interna sem que houvesse ignição espontânea da mistura ar-combustível. Através deste método, foi criada uma escala chamada de número de octanagem. Por meio dela, é possível classificar as propriedades antidetonantes da gasolina, ou seja, a sua capacidade de resistir à compressão nos motores sem sofrer ignição espontânea. Para isso, foi escolhido o 2,2,4 trimetilpentano (isooctano) como composto padrão uma vez que, ao ser queimado em um sistema de ignição, ele apresenta as melhores propriedades antidetonantes. Sendo considerado o hidrocarboneto mais adequado para uso como combustível, lhe foi atribuído arbitrariamente o número cem (100) de octanagem. Por outro lado, foi atribuído o número zero de octanagem ao n-heptano, que também é encontrado na gasolina, pelo fato dele apresentar as piores propriedades antidetonantes (STERBA e HAENSEL, 1976, SATERFIELD, 1980).

Como o isooctano e o n-heptano são encontrados na gasolina em diferentes quantidades, são observadas características antidetonantes variadas em função de suas razões na mistura. Ficou estabelecido, por exemplo, que quando a gasolina possui 80% de isooctano e 20% de n-heptano o seu número de octanagem é de 80. Portanto, a octanagem da gasolina está relacionada com o percentual de isooctano presente na mistura (CHENIER, 1992).

Entretanto, com o avanço da tecnologia tem se tornado possível o desenvolvimento de pistões mais eficientes, capazes de trabalhar a compressões internas maiores, como é o caso daqueles usados em aviões. Surge, então, a necessidade de se estender o número de octanagem a uma escala acima de 100. Por esse motivo, a *American Society for Testing and Materials* (ASTM) normalizou duas novas escalas de octanagem, o *research octane number* (RON) e o *motor octane research* (MON). Os valores de RON são aplicados a motores de 600 rpm a 597 °C e de baixa velocidade, enquanto MON é um índice de desempenho para motores com 900 rpm a 695 °C e alta velocidade (SATTERFIELD, 1980; CHENIER, 1992; PARERA e FÍGOLI, 1995a).

O número de octanagem da gasolina aumenta linearmente com o número de ramificações das parafinas presentes e da concentração de compostos aromáticos. Como uma maior octanagem traz uma série de benefícios para o motor, ficou estabelecido que uma gasolina de boa qualidade devesse apresentar as seguintes características: (i) um número máximo de octanagem, para permitir uma elevada razão de compressão e, conseqüentemente, um aumento na eficiência do motor; (ii) mínima capacidade de formar resinas, que são produzidas pela polimerização e oxidação de olefinas, uma vez que estas podem provocar

falhas no motor e (iii) capacidade mínima para produzir fumos, que são gerados por olefinas e compostos aromáticos pesados (PARERA e FÍGOLI, 1995a).

2.4 Reforma catalítica de nafta

A reforma catalítica de nafta é um processo em que moléculas de hidrocarbonetos sofrem uma reorganização originando moléculas com alto número de octanagem, sem que haja uma modificação no número de átomos de carbono (THOMAS, 1970; ANABTAWI e colaboradores. 1991).

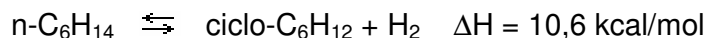
Inicialmente, a reforma catalítica tinha o objetivo de aumentar o número de octanas da nafta de peso médio, por meio de reações de isomerização de parafinas lineares de baixa octanagem em isoparafinas, desidrociclicização de parafinas e desidrogenação de compostos naftênicos a compostos aromáticos de elevado número de octanas, adequando-a para uso como combustível. Posteriormente, ela passou a ser usada também com o objetivo de produzir compostos aromáticos de alto valor comercial como benzeno, tolueno e xilenos (BTX). Estes compostos são utilizados como matéria-prima na indústria de segunda geração, que produz os polímeros *in natura* empregados na indústria de terceira geração, como por exemplo, na transformação de plásticos (EDGARD, 1983; GATES e colaboradores, 1979; EMMETT e SABATIER, 1965). Os subprodutos da reforma são hidrogênio, gás liquefeito de petróleo (GLP), além de gases C1-C4. Os últimos têm baixo valor comercial e, por isso, faz-se necessário que os catalisadores utilizados tenham uma baixa seletividade a estes produtos.

Durante o processo de reforma catalítica de nafta, podem ocorrer várias reações paralelas e sucessivas (SINFELT e HURWITZ, 1960); as mais importantes são mostradas a seguir:

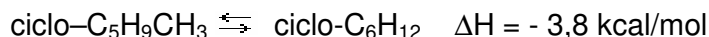
- Isomerização de parafinas lineares de baixa octanagem:



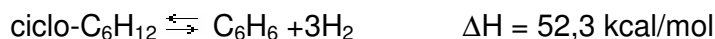
- Desidrociclicização de parafinas:



- Isomerização de compostos naftênicos:



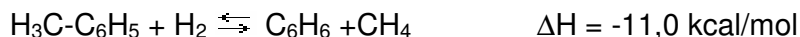
- Desidrogenação de compostos naftênicos:



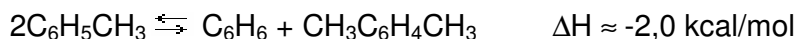
- Isomerização de compostos aromáticos:



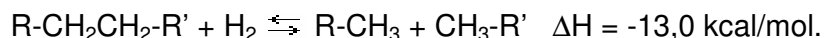
- Dealquilação de compostos aromáticos:



- Desproporcionamento de compostos aromáticos



- Craqueamento de parafinas e compostos naftênicos



A depender da origem do petróleo, a nafta pode apresentar diversas composições; uma nafta típica contém 45-75% de parafinas, 20-50% de compostos naftênicos, 4-14% de compostos aromáticos e 0-2% de olefinas (RAMAGE, e colaboradores, 1987, PAREIRA e colaboradores, 1987). Durante a reforma de nafta, a maior parte dos compostos naftênicos e parafínicos é convertida a compostos aromáticos, mas a aromatização de parafinas é mais difícil e, por esta razão, as naftas com maior percentual de compostos naftênicos são mais facilmente reformadas. Durante o processo, a percentagem de parafinas leves é aumentada, em conseqüência das reações de hidrocraqueamento e hidrogenólise. De modo

geral, durante a reforma, o percentual de compostos aromáticos se eleva para 60-75%, enquanto que os valores de parafinas e compostos naftênicos passam a 20-45% e 1-8%, respectivamente e o teor de olefinas praticamente desaparece (RAMAGE, e colaboradores, 1987, PARERA e FÍGOLI, 1995a).

2.5 Reações químicas envolvidas na reforma catalítica de nafta

As reações que ocorrem na reforma catalítica de nafta exigem que os catalisadores apresentem dois tipos de sítios ativos; por isso eles são chamados de bifuncionais. A primeira função é responsável pelas reações de hidrogenação e desidrogenação e é constituída por platina pura ou combinada com outros metais. A outra é responsável pela ciclização e/ou isomerização e, a depender do mecanismo pode ser promovida por sítios metálicos ou por óxidos com propriedades ácidas como a alumina. Uma proporção adequada entre essas duas funções irá garantir uma seletividade mais alta a compostos aromáticos e maior resistência à desativação por coque (EMMETT e SABATIER, 1965; CIAPETTA e WALLACE, 1971; FÍGOLI e colaboradores, 1983).

O mecanismo das reações envolvidas na reforma consta de várias etapas, que são melhor representadas pelo esquema proposto por MILLS e colaboradores (1953), mostrado na Figura 2.1. Verifica-se que os sítios metálicos são responsáveis pelas reações de hidrogenação e desidrogenação, enquanto que os sítios ácidos são responsáveis pelas reações de isomerização.

Tomando como exemplo a conversão do metilciclopentano a benzeno, de acordo com a Figura 2.1, ocorre inicialmente a desidrogenação do reagente formando o metilciclopenteno nos sítios metálicos do catalisador, seguida de uma

isomerização a cicloexeno apresentada no eixo horizontal indicando que esta reação ocorre no sítio ácido. Na seqüência, o cicloexeno sofre novamente uma ação do sítio metálico, podendo ser hidrogenado a cicloexano ou desidrogenado para formar benzeno. O percentual de cada produto irá depender das condições da reação. As características das principais reações do processo de reforma são descritas nos itens subseqüentes (MILLS e colaboradores, 1953).

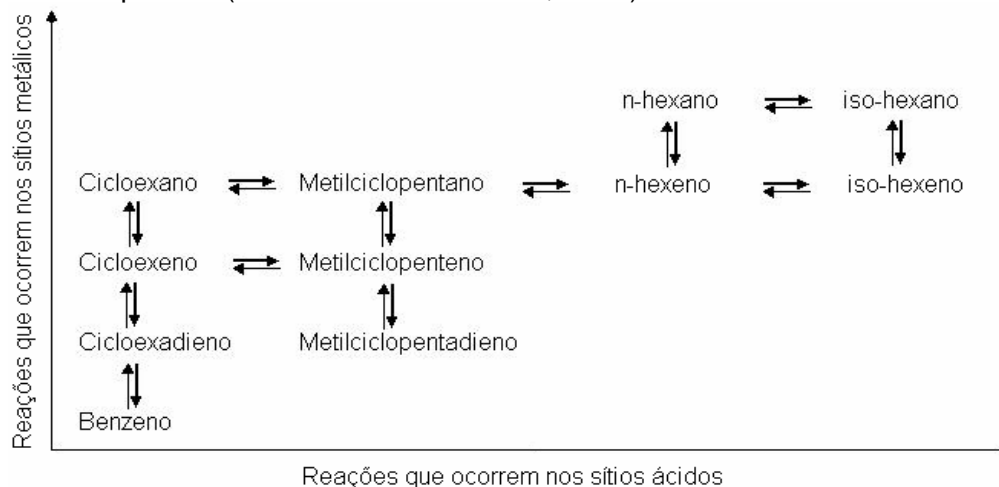


Figura 2.1 – Esquema do mecanismo das reações em reforma catalítica de nafta (MILLS e colaboradores, 1953).

2.5.1 Isomerização e desidrociclicação de parafinas

As parafinas lineares podem ser isomerizadas a parafinas ramificadas ou desidrociclizadas a compostos naftênicos, passando em seguida a compostos aromáticos, o que leva ao aumento do número de octanagem. São exemplos destas reações, a isomerização do n-pentano e a desidrociclicação do n-hexano, apresentadas na Figura 2.2.

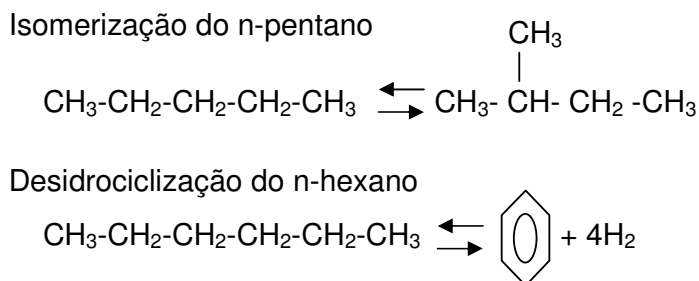


Figura 2.2 Equações das reações de isomerização e de desidrociclicação de parafinas (CIAPETTA e WALLACE, 1971).

A reação de isomerização das parafinas não sofre influência direta da pressão mas, em baixas pressões, o equilíbrio é deslocado para a formação de compostos aromáticos. Sob este ponto de vista, a vantagem de se trabalhar a altas temperaturas e com baixa pressão é a maximização na produção de compostos aromáticos. A desidrogenação do cicloexano e a desidrociclicização de hexano para produzir benzeno, por exemplo, são altamente endotérmicas; desta forma, as elevações da temperatura melhoram significativamente a extensão da conversão a benzeno. Entretanto, a desativação dos catalisadores devido à formação de resíduos carbonáceos na superfície indica que há um limite para o aumento da temperatura e para a diminuição na pressão de hidrogênio (SINFELT e HURWITZ, 1960; DOWDEN, 1978).

A reação de isomerização ocorre em sítios ácidos e/ou em metálicos. Quando ela ocorre em um sítio ácido, a parafina é adsorvida através dos átomos de carbono não adjacentes, podendo ocorrer a formação de espécies cíclicas com anéis de cinco ou seis membros. Se a adsorção ocorre sobre o metal, estão envolvidos dois átomos adjacentes obtendo-se uma espécie olefínica adsorvida que, em seguida, é dessorvida produzindo uma olefina em fase gasosa que é rapidamente protonada sobre a superfície ácida produzindo um íon carbocátion secundário. O rearranjo ocorre com a formação da ligação do carbono da extremidade da molécula, com o íon carbocátion, formando uma espécie terciária que é em seguida hidrogenada sobre a função metálica, dando origem a uma isoparafina ou a um composto naftênico dependendo das condições de temperatura e pressão (GATES e SCHIMIT, 1979).

A desidrociclicização de n-parafinas é uma reação muito importante no processo de reforma de nafta, porque ela aumenta significativamente o número de

octanagem quando a nafta é composta principalmente por n-parafinas. Por exemplo, nas reações de conversão do n-hexano (RON = 19) a benzeno (RON = 99) e n-heptano (RON = 0) a tolueno (RON = 124), observa-se um aumento significativo da octanagem e o mecanismo da reação é similar àquele da isomerização de parafinas, ou seja, as reações podem ocorrer por um mecanismo que envolva somente a função metálica ou por um mecanismo bifuncional, envolvendo as etapas de desidrogenação-hidrogenação pela função metálica e isomerização pela função ácida (Parera e Fígoli, 1995a).

2.5.2 Isomerização e desidrogenação de compostos naftênicos

Os compostos naftênicos ciclopentanos e alquilciclopentanos (hidrocarbonetos saturados com cinco átomos de carbono no anel), cicloexanos e alquilcicloexanos (hidrocarbonetos saturados com seis átomos de carbono no anel), constituem uma importante fonte de produção de compostos aromáticos por meio de reações de desidroisomerização (CIAPETTA e WALLACE, 1971). Exemplos destas reações são apresentados na Figura 2.3 e 2.4, respectivamente.

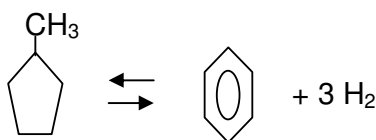


Figura 2.3 Equação da reação de desidroisomerização de alquilciclopentano (CIAPETTA e WALLACE, 1971).

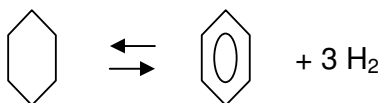


Figura 2.4 Equação da reação de desidrogenação de cicloexano (CIAPETTA e WALLACE, 1971).

KEULEMANS e VOGÉ (1959), em estudos realizados sobre o mecanismo da reação de desidroisomerização de alquilciclopentano, verificaram que ela ocorre

de acordo com as seguintes etapas: (1) desidrogenação do alquilciclopentano no sítio metálico com a conseqüente formação de uma olefina, (2) migração da olefina para um sítio ácido, (3) adição de um próton formando um íon carbocátion, (4) isomerização do íon por rearranjo esquelético, (5) liberação e migração de uma nova olefina e (6) desidrogenação da nova olefina com a formação de um composto aromático no sítio metálico.

Segundo SINFELT e HURWITZ (1960), o cicloexano e o alquilcicloexano são desidrogenados rapidamente sobre o sítio metálico produzindo benzeno e alquilbenzenos, enquanto a isomerização dos naftênicos com cinco átomos de carbono no anel para seis átomos é mais lenta e prejudicada pelo equilíbrio termodinâmico. Por exemplo, a 482°C somente 7% dos compostos naftênicos C6 presentes no equilíbrio é constituída por cicloexano enquanto, no caso dos compostos naftênicos C8, a presença dos alquilcicloexanos alcança 85%. De acordo com esses pesquisadores, este equilíbrio explica a maior dificuldade de aromatização do hidrocarboneto C6 em relação ao C8. Como esta reação é endotérmica, a quantidade de compostos aromáticos no equilíbrio aumenta com a temperatura; além disso, a velocidade da reação também aumenta. Por outro lado, a pressão não afeta o equilíbrio de isomerização dos compostos naftênicos, mas exerce um efeito significativo sobre a relação composto aromático/composto naftênico. Pressões mais baixas favorecem a produção de compostos aromáticos, mas provocam também a formação de coque, que desativa o catalisador.

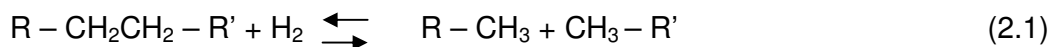
Segundo GERMAIN (1969), o mecanismo da reação envolve a adsorção no metal com a dissociação simultânea de seis átomos de hidrogênio resultando na formação de uma estrutura aromática ligada através de interações de elétrons do hidrocarboneto com orbitais d do metal.

2.5.3 Isomerização de compostos aromáticos

A reação de isomerização também ocorre com os compostos aromáticos C8, formados pelo etilbenzeno e pelos isômeros do xileno. A isomerização de xilenos pode ocorrer via os sítios ácidos e metálicos (mecanismo bifuncional), quando passa por um intermediário naftênico, ou apenas no sítio ácido sem o colapso do anel aromático. Com o etilbenzeno, a isomerização ocorre apenas pelo mecanismo bifuncional com formação do intermediário. Alguns processos industriais são utilizados para produzir m-xileno a partir do etilbenzeno, dentre eles, o *Octafining* da *Engelhard Co.* Neste caso, se emprega um catalisador bifuncional em presença de hidrogênio para minimizar a formação de coque, entre 430 a 480°C e 1 a 2 mPa. O processo envolve a formação do etilcicloexano como intermediário (SATERFIELD, 1980).

2.5.4 Hidrocraqueamento e hidrogenólise

Durante a reforma catalítica os catalisadores promovem, também, reações que causam a ruptura das ligações carbono-carbono acompanhadas de hidrogenação conhecidas como hidrocraqueamento e hidrogenólise, que são responsáveis pela perda de eficiência do processo. A reação de hidrocraqueamento está representada pela Equação 2.1.



O hidrocraqueamento é controlado principalmente pela função ácida do catalisador e consiste na ruptura de parafinas de cadeias longas dando origem a parafinas leves (C1 a C4) com consumo de hidrogênio. Durante o processo, as

olefinas produzidas são imediatamente hidrogenadas devido à presença da função metálica no catalisador. Os sítios metálicos também contribuem para o hidrocraqueamento sobre a função ácida, pois produz olefinas que são mais facilmente craqueadas que as parafinas (PARERA e FÍGOLI, 1995b). A reação de hidrocraqueamento é geralmente indesejável, uma vez que produz uma quantidade elevada de gases, além de causar a diminuição da pressão de hidrogênio, favorecendo a formação de depósitos carbonáceos (EDGARD, 1983). Porém, um moderado nível de hidrocraqueamento é útil no processo de reforma, pois as parafinas com baixos números de octanas são convertidas em produtos com números de octanas mais altos e pontos de ebulição mais baixos (PARERA e FÍGOLI, 1995b).

É uma característica do hidrocraqueamento o fato de que todos os produtos obtidos são saturados. As duas funções do catalisador podem participar da reação, que é altamente exotérmica e favorecida pelo aumento da pressão de hidrogênio. A desativação por coque é muito baixa quando o craqueamento é promovido pela função ácida (PARERA e FÍGOLI, 1995b).

Quando a reação ocorre apenas sobre o componente metálico do catalisador, utiliza-se o termo hidrogenólise para designá-la. Ela envolve a ruptura das ligações C-C terminais da cadeia carbônica e formação da ligação C-H, tendo como produtos, metano e etano. Em geral a reação de hidrogenólise ocorre na seguinte seqüência: (i) adsorção de átomos de carbono adjacentes sobre sítios metálicos vizinhos com a quebra da ligação carbono-carbono; (ii) desidrogenação do hidrocarboneto com formação de múltiplas ligações carbono-metal e (iii) ruptura das ligações carbono - metal e rápida hidrogenação com formação de metano (SINFELT, 1983; PONTES e colaboradores, 1999).

Assim como a reação de hidrocraqueamento, a hidrogenólise é altamente exotérmica e sua velocidade aumenta com a temperatura e com a pressão de hidrogênio. Outro fator importante que contribui para ocorrer a reação é a presença de um arranjo específico de átomos metálicos (*ensembles*). Estes átomos estão localizados em vértices de cristais maiores que aqueles necessários nas reações de isomerização e desidrociclicização (SINFELT, 1983; SHUM e colaboradores, 1986).

2.6 Principais variáveis que afetam o processo de reforma catalítica

As principais variáveis que afetam o processo de reforma são: a temperatura, a pressão, a relação hidrogênio/hidrocarboneto (H/HC) e a velocidade espacial. As variações nesses fatores podem afetar o desempenho do catalisador, modificando a produção e a qualidade do reformado (FIGOLI e colaboradores, 1983; PARERA e FIGOLI, 1992).

Devido às características das reações de reforma, a temperatura é o fator que mais interfere no controle do processo. Alguns estudos têm mostrado que, na maioria das reações, uma elevação na temperatura aumenta significativamente a obtenção dos produtos desejados, mas também aumenta a velocidade das reações de craqueamento e de formação de coque. Por esse motivo, as temperaturas devem ser cuidadosamente selecionadas de forma a otimizar a atividade catalítica sem que haja, no entanto, um aumento na produção de compostos indesejados no processo (DOWDEN, 1978; PARERA e FIGOLI, 1992).

O controle da pressão usada no processo é muito importante, pois quando se trabalha com altas pressões (35-40 atm), há um aumento na velocidade das reações de hidrocraqueamento e redução da velocidade de desativação do catalisador; entretanto, também ocorre a diminuição da conversão a compostos

aromáticos por desidrociclicização e do rendimento de hidrogênio. Por outro lado, baixas pressões (8,5-20,5 atm) reduzem a velocidade do hidrocraqueamento, elevam a conversão a compostos aromáticos e aumentam a produção de hidrogênio. Entretanto, o teor de coque no catalisador aumenta, provocando sua rápida desativação. Com relação à influência da razão H_2/HC , sabe-se que o hidrogênio reage com os precursores do coque removendo-os, antes que se formem quantidades significantes de compostos aromáticos policíclicos e desativem o catalisador. Portanto, o efeito na sua diminuição é igual ao da diminuição na pressão total, ou seja, ocorre o aumento da velocidade de formação de coque, gerando perda da octanagem e da produção de compostos aromáticos (GATES, 1979; FÍGOLI e colaboradores, 1983).

A velocidade espacial é definida como a relação entre a vazão mássica de carga líquida que se deseja processar e a massa de catalisador por unidade de tempo e pode ser expressa como velocidade espacial horária líquida (LHSV) ou velocidade espacial horária em peso (WSHV). Um controle eficaz da velocidade espacial é muito importante visto que, quando se opera em valores baixos, podem ocorrer reações secundárias e hidrocraqueamento, reduzindo a quantidade de produtos desejáveis no reformado. Por outro lado, embora altas velocidades espaciais inibam as reações de hidrocraqueamento, elas limitam a vida útil do catalisador (FÍGOLI e colaboradores, 1983; MURTHY e colaboradores, 1995).

2.7 Aspectos industriais da reforma catalítica de nafta

Industrialmente, um sistema típico de reforma catalítica consiste de um certo número de reatores de leito fixo em série, geralmente quatro. Um fluxograma do processo de reforma é apresentado na Figura 2.5.

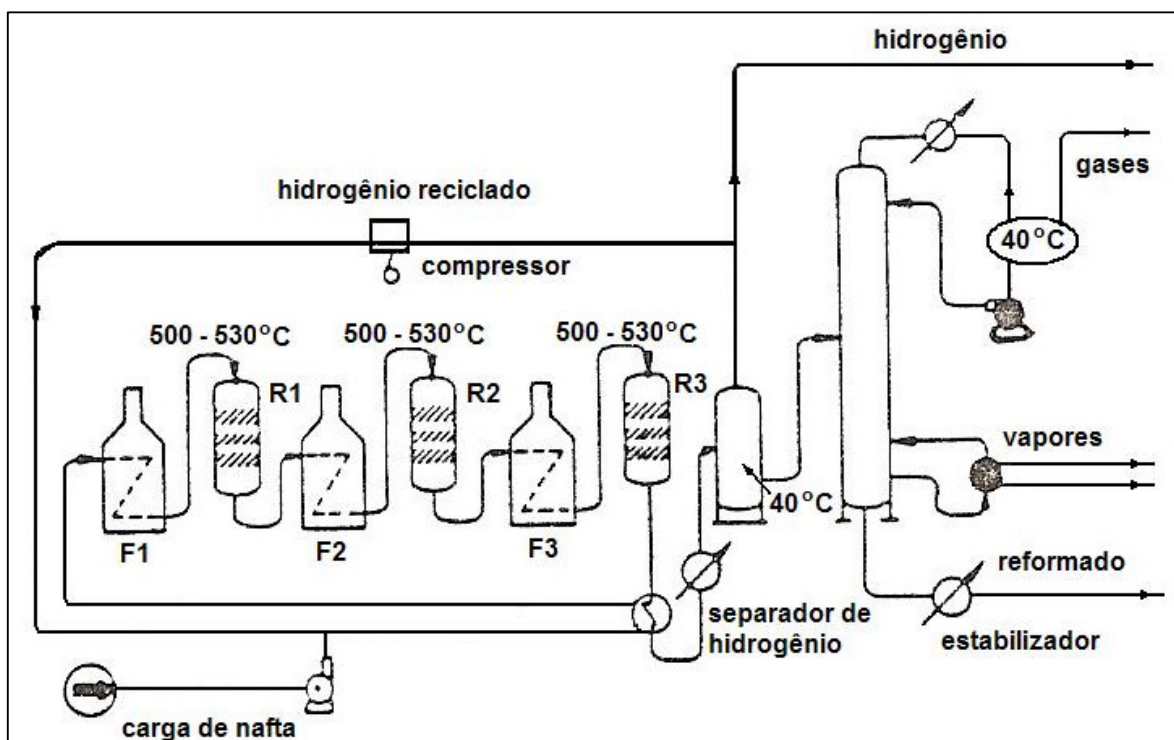


Figura 2.5 - Desenho esquemático do sistema semi-regenerativo de reforma de nafta

No primeiro reator, a nafta é vaporizada e aquecida a uma temperatura ideal para a ocorrência da reação. Como os componentes da nafta sofrem modificações em presença do catalisador, a temperatura no reator sofre um decréscimo, ficando em torno de 70-100°C, o que caracteriza estas reações como de natureza endotérmica. Na primeira etapa, as principais reações que ocorrem são as de desidrogenação de cicloalcanos em compostos aromáticos (ANABTAWI e colaboradores, 1991).

Após a passagem pelo primeiro reator, o efluente é novamente aquecido e introduzido no segundo reator. Ao longo dessas reações, a temperatura novamente volta a diminuir, porém em menor extensão do que no primeiro reator. O processo de reaquecimento é mantido até os hidrocarbonetos passarem por todos

os reatores. No último reator, ocorre uma coleta dos efluentes que são separados em produtos líquidos e gasosos.

Os produtos líquidos do último reator são conhecidos como reformado e consistem tipicamente de hidrocarbonetos, variando de C_5 - C_{10} . Dentre eles, a depender das condições de operação, é possível obter um percentual em peso de compostos aromáticos em torno de 60-70% (ANABTAWI e colaboradores, 1991).

Cerca de 60 a 90% em mols dos produtos gasosos é hidrogênio. O seu fluxo é reciclado no primeiro reator, onde é misturado com a nafta em uma razão de 5-10 mols de gás de reciclo por mol de nafta, aumentando conseqüentemente a pressão parcial de hidrogênio no sistema (ANABTAWI e colaboradores, 1991). O aumento na pressão parcial de hidrogênio é importante para a manutenção da atividade catalítica, uma vez que a pressão retarda o processo de desativação da superfície do catalisador por resíduos de hidrocarbonetos (FÍGOLI e colaboradores, 1983). Como as espécies que se formam sobre a superfície do catalisador são hidrocarbonetos altamente insaturados que sofrem condensação ou reações de polimerização, o hidrogênio atua tanto inibindo a formação de espécies insaturadas quanto removendo os resíduos que, possam vir a se formar através de reações de hidrogenólise (SINFELT e ROHRER, 1961; SINFELT, 1968).

Durante a reforma de nafta, hidrocarbonetos altamente insaturados são depositados sobre a superfície do catalisador, causando decréscimo na sua atividade. Conseqüentemente, para permanecer ativo, o catalisador precisa passar por um processo conhecido como regeneração, que consiste em restaurar ao máximo a atividade inicial do catalisador, através da remoção dos depósitos de coque acumulados sobre o mesmo (SATTERFIELD, 1980). Todos os catalisadores utilizados na reforma de nafta são regeneráveis. O tipo de sistema de regeneração a

ser utilizado depende da qualidade da carga, assim como das condições de operação. Em condições moderadas, quando se usa uma carga com maior percentual de compostos naftênicos do que de parafinas, é mais vantajoso o emprego de um processo conhecido como semi-regenerativo. Para a realização deste procedimento, a planta é parada após um período de operação e os catalisadores presentes nos reatores são regenerados simultaneamente. Quando a carga possui maior quantidade de hidrocarbonetos com pontos de ebulição elevados, muitas vezes se utiliza um reator vazio ou balanceado no ciclo regenerativo. Dessa forma, um reator com catalisador desativado pode ser regenerado sem interromper a operação dos outros reatores (AITANI, 1995).

Além do sistema chamado de semi-regenerativo, caracterizado pela operação contínua por longos períodos com eventuais paradas para regeneração *in situ* do catalisador desativado por coque, há também o sistema contínuo de regeneração, considerado mais avançado. Utilizando-se este processo, caracterizado pela presença de um regenerador contínuo do catalisador, pode-se operar em condições de maior severidade (ou seja, valores mais altos de temperatura, pressão e velocidade espacial) durante todo tempo da campanha, já que o catalisador não apresenta os sintomas de desativação por coque, presentes no sistema semi-regenerativo (WEST, 1987).

2.8 Características dos catalisadores utilizados na reforma catalítica de nafta

2.8.1 Evolução dos catalisadores de reforma de nafta

Os primeiros catalisadores, usados no processo de reforma de nafta, surgiram no final da década de trinta com o ápice da II Guerra Mundial. Estes

sistemas eram utilizados com o objetivo de obter gasolina de alta octanagem, para suprir o abastecimento das aeronaves da guerra e os compostos aromáticos eram utilizados como matéria-prima na produção do explosivo trinitrotolueno (SATTERFIELD, 1980). Esses catalisadores eram baseados em óxido de cromo ou molibdênio suportado em alumina; entretanto, por gerarem grandes quantidades de coque eles se desativavam rapidamente e isto tornava necessário constantes processos de regenerações, o que elevava os custos do processo (GATES e colaboradores, 1979; SATTERFIELD, 1980).

Em 1949, foi desenvolvido um novo catalisador bifuncional composto de platina suportada em alumina, em que a platina atuava como função metálica, promovendo as reações de hidrogenação e/ou desidrogenação e a alumina provia a função ácida, responsável pelas reações de ciclização, isomerização e craqueamento. Esses catalisadores apresentavam a vantagem de promover as reações desejadas com menor formação de coque que o seu antecessor, sendo, portanto, mais estáveis (HAENSEL, 1949).

Em 1968 foi patenteado um catalisador contendo platina e rênio, em que o segundo metal tinha como função promover a atividade da platina. Com este sólido, deu-se início a era dos catalisadores bimetálicos (KLUKSDAHL, 1968). Os sistemas bimetálicos eram mais estáveis que os monometálicos permitindo operações em baixas pressões o que melhorou a seletividade a compostos aromáticos e o rendimento líquido do produto (PARERA e BELTRAMINI, 1988; BARBIER e colaboradores, 1990; MACLEOD e colaboradores, 1998). Atualmente, um grande número de sistemas bimetálicos têm sido utilizados, tais como Pt-Ir, Pt-Ge e Pt-Sn, entre outros, todos empregando a gama-alumina como suporte (MACLEOD e colaboradores, 1998; RANGEL e colaboradores, 2000).

Os catalisadores comerciais de reforma contêm em média 0,2 a 0,4% em peso de platina, podendo ainda conter outros metais, como rênio, estanho, germânio e irídio. A função metálica se apresenta altamente dispersa sobre o suporte (função ácida) que, neste caso, é a alumina clorada, com cerca de 1% de halogênio (BOITIAUX e colaboradores, 1995).

2.8.1.1 Suporte utilizado nos catalisadores de reforma de nafta

A alumina é o suporte mais utilizado nos catalisadores de reforma de nafta. Ela pode ser usada nas fases gama (γ) ou êta (η), sendo a γ -alumina a mais usual (CIAPETTA e WALLACE, 1971; ANABTAWI e colaboradores, 1991).

De acordo com o diagrama de fases da alumina, representado na Figura 2.6 a seguir, nota-se que a γ -alumina pode ser obtida pela calcinação da boemita sob fluxo de ar. A estrutura da boemita define a forma dos cristais e a área superficial específica da γ -alumina. Quando a pseudo boemita é calcinada a 300°C, a γ -alumina apresenta uma área superficial específica relativamente alta (350 m²/g), mas uma forma pouco organizada. Por outro lado, quando a boemita cristalina é calcinada a 500 °C, é possível se obter a gama alumina com área superficial específica de até 250 m²/g (ANABTAWI e colaboradores, 1991). A η -alumina pode ser obtida a partir da calcinação da baierita trihidratada. A sua área superficial específica varia de acordo com a temperatura final da calcinação. Quando se usa uma temperatura na faixa de 350 e 450 °C, obtém-se um sólido com área superficial específica entre 400 a 500 m²/g e, na faixa de 450 a 550 °C, podem-se obter materiais com valores que variam entre 250 a 400 m²/g (BOITIAUX, e colaboradores, 1995).

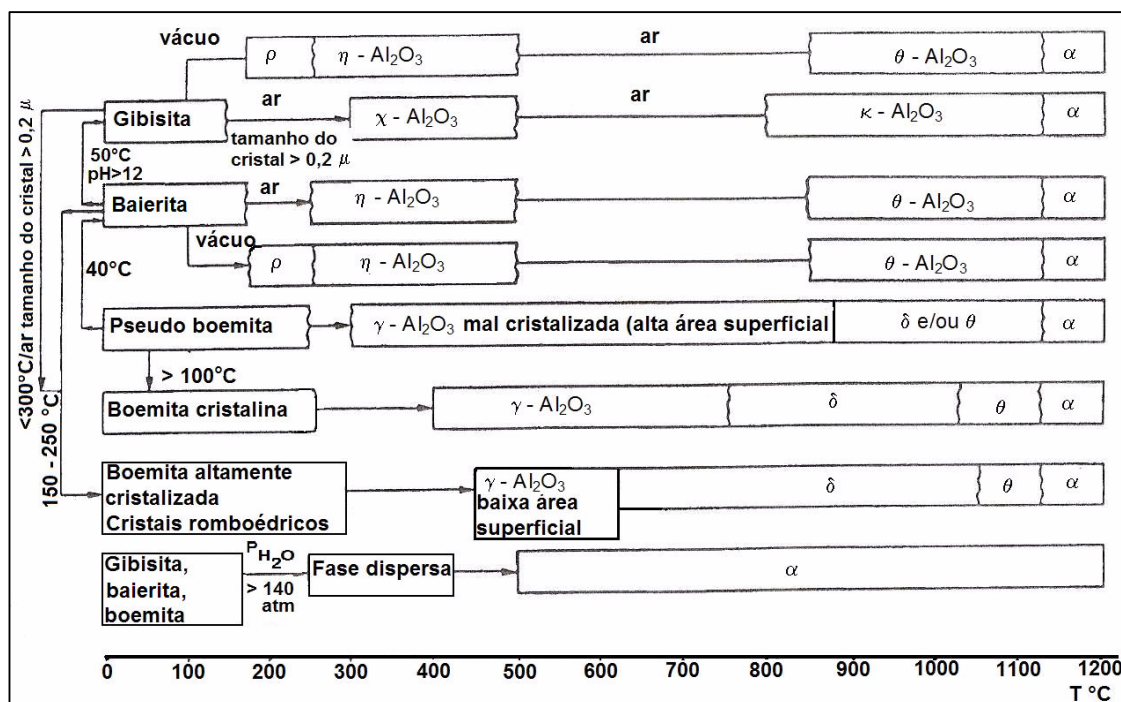


Figura 2.6. Diagrama de Fases da Alumina (BOITIAUX, e colaboradores, 1995).

De acordo com informações da literatura (ANABTAWI e colaboradores, 1991), a alumina apresenta a acidez necessária para catalisar as reações de hidrocrackeamento, alquilação e isomerização. Esse sólido apresenta uma pequena quantidade de sítios ácidos de Brønsted e, por meio da calcinação ou pela adição de uma quantidade adequada de ácido clorídrico, exibe uma considerável acidez de Lewis. Se ela apresentar apenas sítios ácidos de Lewis, torna-se muito ativa na reação de craqueamento de n-alcanos, mas se desativa rapidamente. Este fato indica que a acidez de Brønsted é necessária para manter a atividade e se considera, desta forma, que a alumina deve ser clorada apenas parcialmente quando destinada aos processos de reforma de nafta. Neste caso, supõe-se que os sítios ácidos de Lewis operam indiretamente, aumentando a acidez dos sítios adjacentes de Brønsted e causando uma remoção de grupos hidroxila (ANABTAWI e colaboradores, 1991).

A gama alumina apresenta uma estabilidade térmica superior e uma menor acidez que a γ alumina e sua acidez é aumentada pelo ajuste da quantidade de cloro. O controle do nível de cloro no suporte é um fator muito importante visto que, em quantidade excessiva, ele causa um aumento acentuado da acidez da alumina provocando a ocorrência de craqueamento e uma rápida formação de coque, desativando o suporte. Por outro lado, sua falta na estrutura leva a uma diminuição no número de sítios ácidos, o que provoca uma redução considerável nas velocidades das reações de isomerização e ciclização catalisadas por esse tipo de sítio. Como consequência, há uma diminuição na produção de compostos aromáticos (ANABTAWI, 1991; PONTES e colaboradores, 1999).

2.8.1.2 Propriedades dos catalisadores bimetálicos

Os efeitos de melhoria no desempenho dos catalisadores de reforma de nafta, com a adição de um segundo metal, foram mostrados através de vários estudos realizados por diversos grupos de pesquisa.

Em um desses estudos, comparou-se o desempenho de sistemas bimetálicos baseados em platina e irídio com aquele apresentado por um catalisador Pt/Al_2O_3 . Foi empregado um corte de nafta venezuelana e as seguintes condições de reação: 487°C, 14,6 atm, velocidade espacial igual a 2,1 e razão hidrogênio/nafta de 6,0. A nafta utilizada continha 47,3% de alcanos, 42,2% de cicloalcanos e 10,5% de compostos aromáticos. Os resultados mostraram que o número de octanagem obtido com o catalisador bimetálico foi substancialmente maior que com o monometálico. Além disso, foi observado que o declínio na atividade foi menor com o bimetálico, indicando que estes sistemas apresentavam maior estabilidade (CARTER e colaboradores, 1982).

Uma outra investigação, realizada com catalisadores bimetálicos contendo irídio e rênio, mostrou que o sistema do tipo Pt-Ir/Al₂O₃ apresentava uma atividade mais elevada que o Pt-Re/Al₂O₃. Isso foi atribuído à elevada atividade de hidrogenólise e à baixa formação de coque apresentadas pelo sistema contendo platina e irídio (CARTER e colaboradores, 1982).

A partir da avaliação da adição de germânio ou de estanho ao catalisador de platina, foi notado o aumento na atividade e seletividade do sistema além desse segundo metal prevenir o rápido declínio na atividade catalítica. Quando se adiciona o germânio ao catalisador ocorre uma grande diminuição na atividade de hidrogenólise, o que pode ser devido a efeitos geométricos. Esses efeitos podem ser ocasionados pela presença de espécies GeO_x, que atuam diluindo os *ensembles* (grupos contíguos de átomos) de platina, provocando o envenenamento dos sítios ativos nas reações de hidrogenólise e de formação de coque da função metálica (MACLEOD e colaboradores, 1998).

Embora os catalisadores bimetálicos sejam muito utilizados, ainda existe discussão a respeito do efeito da presença do segundo metal nas propriedades catalíticas desses sistemas (MACLEOD e colaboradores, 1998). Nos catalisadores do tipo Pt-Ge, Pt-Re e Pt-Sn, o estado de oxidação do segundo elemento não é conhecido com precisão. Sabe-se, apenas, que o estado de oxidação do metal adicional é dependente de um grande número de fatores, incluindo o tipo de material impregnado, a quantidade de metal, as temperaturas de calcinação e redução e o suporte utilizado (MIGUEL e colaboradores, 1988; PIECK e colaboradores, 1995; CARVALHO e colaboradores, 2001). No caso do catalisador baseado em platina e irídio, o estado de oxidação do segundo elemento está mais bem definido pois,

como o irídio é mais facilmente reduzido que a platina, ele se encontra presente na estrutura em sua forma metálica (SINFELT e colaboradores, 1982).

De forma geral, a maioria das idéias propostas para explicar a melhoria das propriedades dos catalisadores Pt/Al₂O₃, com a adição dos metais promotores, leva a crer que os efeitos responsáveis por tais modificações sejam de natureza eletrônica e/ou geométrica. Uma modificação eletrônica dos átomos de platina pode ser induzida pela interação com um certo promotor ou pela formação de ligas, o que pode resultar, por exemplo, no enfraquecimento de ligações do tipo Pt-C, durante a adsorção de alcanos e, conseqüentemente, alterar a seletividade e a atividade do catalisador. Esta interação também torna o catalisador menos susceptível à desativação pela deposição de coque na sua superfície (BURCH e GARLA, 1981; BETIZEAU e colaboradores, 1976). Com relação ao efeito geométrico, este está relacionado com as diferentes estruturas sensíveis às reações que ocorrem na reforma. Por exemplo, a ocorrência de reações indesejáveis como a hidrogenólise e a formação de coque está associada à existência de grande quantidade de conjuntos de átomos adjacentes (*clusters* ou *ensembles*), enquanto que reações desejáveis, como a isomerização e a aromatização, ocorrem sobre átomos isolados. Desta forma, alguns estudos têm permitido concluir que a presença de irídio ou rênio na superfície metálica melhora as propriedades desses catalisadores, por meio da destruição de sítios favoráveis à hidrogenólise ou à formação de precursores de coque reduzindo, assim, a desativação do catalisador (MACLEOD e colaboradores, 1998).

Os catalisadores bimetálicos contendo rênio ou irídio são muito reativos e propiciam a hidrogenólise, com o conseqüente aumento na produção de gases e redução na obtenção de produtos líquidos. Além disso, como a reação de

hidrogenólise é altamente exotérmica, a grande elevação na temperatura produzida poderia tornar o processo incontrolável e extremamente perigoso (PARERA e FÍGOLI, 1995b). Por este motivo, faz-se necessário bloquear os sítios ativos na reação de hidrogenólise por meio de uma técnica denominada de sulfetação, em que se adiciona cerca de 0,06% de enxofre sobre a função metálica, tornando o catalisador passivo à atividade hidrogenolítica. Para este fim, emprega-se normalmente o sulfeto de dimetila como agente sulfetante (BOITIAUX e colaboradores, 1995; EDGARD, 1983).

2.8.1.3 A nova geração de catalisadores de reforma de nafta

Há algumas décadas, os sistemas bimetálicos vêm sofrendo modificações pela adição de um terceiro metal, que proporcionou um melhor desempenho ao catalisador de reforma de nafta, quando comparados aos seus antecessores monometálicos. Entretanto, as informações e o conhecimento desses novos sistemas encontram-se, principalmente, restritos aos fabricantes que as mantêm sob sigilo. Dessa forma, os métodos de obtenção desses materiais, assim como suas propriedades e condições de aplicação, são poucos conhecidos. (WILHELM, 1971; MITCHELL e HAYES, 1974; CARVALHO e colaboradores, 2005; SANTOS e colaboradores, 2005).

Entre os estudos realizados na busca de informações acerca dos sistemas trimetálicos, encontram-se aqueles conduzidos por MACLEOD e colaboradores, (1998). Estes pesquisadores adicionaram germânio a catalisadores do tipo Pt-Ir e observaram que o principal efeito causado era a redução da atividade hidrogenolítica, por efeito geométrico. Porém, no caso da combinação Pt-Ir-0,3Ge, a liga formada entre os três metais contribuía para a desativação, de modo similar ao

que ocorria com os catalisadores Pt-Ge e Pt-Sn. Quando a concentração de germânio foi reduzida a 0,03%, inicialmente a atividade de hidrogenólise foi muito alta e apresentou tendência a diminuir com o passar do tempo. Uma explicação para este fato é que, inicialmente, uma pequena quantidade de germânio, provavelmente em forma de óxido, estava altamente dispersa sobre o suporte. Com o decorrer do tempo, a quantidade de óxido de germânio em contato com as partículas metálicas aumentou. Isto pode ocorrer pela migração das espécies de óxido de germânio do suporte para as partículas metálicas, possibilitado sua redução, ou ainda, pela migração da espécie Ge^0 que pode ter se formado pelo fenômeno de *spillover* de hidrogênio (adsorção de hidrogênio seguida de difusão de superfície); desta forma, como o germânio estava diluído na superfície metálica a sensibilidade da estrutura na reação de hidrogenólise diminui e a seletividade nas reações remanescentes aumentou. No entanto, mesmo após 140 h de uso, a atividade e a seletividade para compostos aromáticos do catalisador Pt-Ir-0,03Ge/ Al_2O_3 foi muito elevada.

Outras pesquisas foram realizadas acerca das propriedades dos sistemas trimetálicos. CARVALHO e colaboradores, (2004a), estudaram a influência da ordem de adição dos precursores nas propriedades da função metálica de catalisadores do tipo Pt-Re-Sn, suportados em alumina clorada. Os sistemas foram preparados por impregnação sucessiva dos metais, modificando a ordem de adição dos precursores metálicos e avaliados por meio da reação de desidrogenação de cicloexano, FTIR, TPR, medidas dos valores de energia de ativação e estudos de envenenamento por enxofre. Além dos catalisadores trimetálicos, foram testados também catalisadores bimetálicos de Pt-Sn e Pt-Re, ambos suportados em alumina clorada. Com os catalisadores bimetálicos, os resultados mostraram que a interação entre o estanho e a platina era maior do que entre o rênio e a platina. Como consequência, a

atividade da função metálica do catalisador Pt-Sn/Al₂O₃ foi mais baixa que a do Pt-Re/Al₂O₃ e o envenenamento por enxofre foi mais intenso no primeiro. Quanto aos catalisadores trimetálicos, estes foram ainda menos ativos na reação de desidrogenação que os sistemas bimetálicos. Com relação à influência causada pela ordem de adição dos precursores, os autores mostraram que, quando o estanho foi adicionado primeiro, ele interagiu mais fortemente com o suporte e, quando adicionado por último, a interação ocorreu principalmente com a platina. Assim, o catalisador trimetálico com melhor desempenho na reforma de n-octano foi o sistema Sn-Pt-Re. Na desativação dos sistemas trimetálicos por envenenamento com enxofre, foi observado que ela ocorre de forma semelhante à dos respectivos sistemas bimetálicos. Esses pesquisadores concluíram que as características dos catalisadores estudados estavam relacionadas à transferência eletrônica do rênio e do estanho para a platina. Os resultados de FTIR mostraram que os sítios de platina, nos catalisadores trimetálicos, possuíam uma elevada densidade eletrônica, o que modificou a interação da platina com hidrogênio e com os hidrocarbonetos. Os autores salientaram que o efeito geométrico também não pode ser ignorado, sendo possível que ele estivesse também afetando o desempenho na atividade catalítica.

A fim de estudar as propriedades da função ácida e a influência da ordem de adição dos precursores metálicos no desempenho de catalisadores do tipo Pt-Re-Sn/ γ -Al₂O₃-Cl em reforma de n-octano, CARVALHO e colaboradores, (2004b) prepararam, pelo método de impregnações sucessivas, uma série de catalisadores mono, bi e trimetálicos. Os resultados mostraram que o rênio e o estanho modificavam a função ácida, uma vez que somente uma pequena parte deles era reduzida ao estado metálico, ficando o restante na forma de óxido. Quando o estanho era adicionado primeiro, ele atuava de forma benéfica, ou seja, diminuía a

acidez total do suporte bloqueando os sítios fortemente ácidos responsáveis pelas reações de craqueamento e de formação de coque, enquanto conservava os sítios responsáveis pela isomerização e ciclização. Dessa forma, o catalisador que mostrou o melhor desempenho nas reações de isomerização de n-pentano e de n-octano foi o sistema Sn-Pt-Re/Al₂O₃. Com relação ao rênio, ele influenciava principalmente a atividade da platina. Desta forma, os autores concluíram que a presença do rênio e do estanho modificava benéficamente ambas as funções do catalisador, ou seja, a seletividade da função ácida a produtos da isomerização aumentava, enquanto a seletividade da função metálica a precursores de coque e produtos de craqueamento diminuía.

Em outro trabalho, CARVALHO e colaboradores (2004c) também estudaram o envenenamento por enxofre da função metálica de catalisadores bi e trimetálicos baseados em platina, rênio e estanho suportados em alumina. Os pesquisadores verificaram que o envenenamento por enxofre era mais forte com os catalisadores trimetálicos. O decréscimo na atividade da função metálica, produzido pela adição de rênio e estanho, e a susceptibilidade ao envenenamento por enxofre, foram mais evidentes nos catalisadores preparados por co-impregnação do que naqueles preparados por impregnações sucessivas. Esse fato foi atribuído à maior interação entre platina, rênio e estanho nos catalisadores co-impregnados.

Em outra investigação sobre o preparo de catalisadores, foram avaliados os sistemas Pt-Sn/Al₂O₃ e Pt-Ir-Sn/Al₂O₃ preparados pelo método de redução catalítica (CARNEVILLIER e colaboradores, 2004). Os autores concluíram que o estanho pode ser depositado na superfície dos catalisadores pela reação redox entre o hidrogênio e o catalisador de referência e que a reação de deposição competia com a adsorção do sal de estanho sobre o suporte. Por meio da técnica de

TPR foi observado que, nos catalisadores modificados de estanho, a fase metálica e o estanho adicionado encontravam-se em forte interação, o que foi comprovado pela forte inibição do efeito da fase metálica na atividade catalítica na desidrogenação de ciclopentano.

Um estudo também relacionado com a influência do método de preparação nas propriedades dos catalisadores trimetálicos (do tipo: Pt-Re-Ge/Al₂O₃ e Pt-Ge-Ir/Al₂O₃) usados em reforma catalítica de nafta foi realizado por BOUTZELOIT e colaboradores, (2006). Neste caso, os métodos de preparação empregados foram a redução catalítica, a impregnação sucessiva e a co-impregnação. Com os catalisadores trimetálicos, obteve-se um percentual de 0,3% de cada metal no sólido do tipo Pt-Re-Ge/Al₂O₃ e com o sistema Pt-Ir-Ge/Al₂O₃ o percentual de cada metal foi de 0,55%, 0,05% e 0,3%, respectivamente. Os resultados de redução termoprogramada mostraram que os perfis de redução dos catalisadores preparados por co-impregnação e impregnações sucessivas foram típicos desse tipo de material, ou seja, não houve variação em decorrência do método de preparação. Entretanto, com o catalisador preparado por redução catalítica, notou-se que o pico de redução da platina sofreu um aumento de área e um deslocamento para temperaturas mais elevadas, indicando que a platina deveria estar interagindo mais fortemente com os outros metais. Os resultados de desempenho na desidrogenação de cicloexano e hidrogenólise de ciclopentano mostraram que o germânio inibia a atividade de hidrogenação dos catalisadores. Isto se tornou mais evidente com o catalisador contendo irídio, indicando uma maior interação do germânio com o irídio quando comparada com o rênio, ou ainda, um envenenamento da estrutura sensível à reação no catalisador baseado em irídio e platina. Com relação à ordem de adição dos precursores, com a co-impregnação, foi

observado que o germânio causava leve inibição nas propriedades catalíticas do sólido contendo rênio, quando comparado com os resultados dos catalisadores preparados pelos outros métodos. Foi notado, ainda, que a redução na atividade hidrogenolítica dos catalisadores foi maior quando eles foram preparados por impregnações sucessivas.

A atividade e seletividade de catalisadores do tipo Pt/ Zeólita L na reforma de n-octano, visando à obtenção de insumos petroquímicos, foi avaliada por LIMA e colaboradores, (2005). Neste caso, os autores utilizaram três percentuais de platina no sólido, sendo eles: 0,3, 0,5 e 0,7%. Os resultados de DRX mostraram que a adição do metal não modificou a estrutura da zeólita. Os perfis de TPR revelaram que o incremento no teor de platina deslocou os picos de redução do metal para temperaturas mais baixas. Com relação à conversão de n-octano, verificou-se que a variação no percentual de platina não causou mudança significativa na conversão do reagente. Os autores concluíram que a amostra com o teor mais baixo de platina foi a mais atrativa, em decorrência do baixo custo de produção quando comparada com os outros materiais.

Outra pesquisa buscando o desenvolvimento de catalisadores, com o objetivo de produzir compostos para a indústria petroquímica, foi desenvolvida por OLIVEIRA e colaboradores, (2005). Para isto, foram preparados por co-impregnação, os catalisadores: Pt/Al₂O₃; Pt-Re/Al₂O₃, Pt-Ni/Al₂O₃ e Pt-Re-Ni/Al₂O₃, sendo que as concentrações da platina e do rênio foram de 0,3%, enquanto a do níquel variou de 0,04% a 0,5%; após o preparo, todos os catalisadores foram sulfetados. A análise da acidez total e da força ácida foi conduzida por dessorção de piridina à temperatura programada e as atividades dos sólidos foram avaliadas na reação de reforma de n-octano. Os resultados mostraram que a adição de rênio ao

catalisador de platina aumentava a acidez total e a força dos sítios ácidos, embora a adição de níquel em pequena quantidade (0,08%) tivesse maior efeito sobre o aumento da acidez do que o rênio. Entretanto, quando sua concentração foi aumentada, a força dos sítios ácidos sofreu um decréscimo. Com relação à reforma de n-octano, foi observado que a conversão e a estabilidade foram mais elevadas com os sistemas com acidez mais alta, ou seja, os que continham concentrações de níquel mais baixas. Os autores sugeriram que altas concentrações de níquel, e de seu óxido, possivelmente cobriam os sítios ativos do catalisador. Com respeito ao rendimento, foi observado que o sólido contendo 0,085 de níquel foi o que apresentou atividade mais alta e maior rendimento de isômeros C8 e compostos aromáticos.

As modificações causadas nas funções dos catalisadores baseados em platina, em consequência da ordem de adição de estanho e rênio ao sistema, foram estudadas por CARVALHO e colaboradores, (2005). Nesses estudos, foram preparados os seguintes sólidos: Pt-Re/Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃, Pt-Re-Sn/Al₂O₃ e Pt-Sn-Re/Al₂O₃ (todos com percentual em massa de 0,3% de cada metal). Os resultados de redução à temperatura programada revelaram que, com o catalisador Pt-Re/Al₂O₃, quase todo rênio foi reduzido a Re(0) enquanto que, no Pt-Sn/Al₂O₃, a maior parte do estanho foi reduzida a Sn(II) e somente uma pequena fração a Sn(0). Os dados de quimissorção mostraram que a capacidade da platina quimissorver hidrogênio foi diminuída com a adição dos outros metais. Com relação à ordem de adição nos sistemas trimetálicos notou-se que, quando se adicionou o rênio logo após a platina, ocorreu um decréscimo na acessibilidade ao hidrogênio (H/Pt) comparado ao que ocorreu com o sólido bimetálico Pt-Re/Al₂O₃; quando se adicionou o estanho após a platina, esse efeito tornou-se ainda mais pronunciado.

Os autores concluíram que isto pode estar relacionado com a interação entre a platina e o metal adicionado. Os resultados de termodesorção de piridina mostraram que, quando a alumina foi clorada, houve um considerável aumento no número de sítios ácidos. Por outro lado, com a adição dos metais foram observadas duas situações: com o rênio, ocorreu a formação de novos sítios de elevada força ácida e com o estanho ocorreu uma redução no número de sítios ácidos, principalmente os fracos; assim, os autores concluíram que o estanho neutralizava a superfície do sólido e o rênio melhorava sua força ácida.

Nos sistemas trimetálicos, a adição de rênio ao Pt-Sn favoreceu a formação de sítios de maior força ácida, enquanto a adição de estanho ao Pt-Re causou uma diminuição no número de sítios ácidos indicando que a presença desses metais modificava significativamente a acidez do suporte. Quando os sistemas foram avaliados por meio de reações modelos, os autores observaram que a modificação da função ácida promovida pelo estanho era mais conveniente que a do rênio no catalisador bimetálico, pois favorecia as reações de isomerização e ciclização. Com relação à ordem de adição nos sistemas trimetálicos, notou-se que o sistema Pt-Re-Sn/Al₂O₃ levava a uma atividade mais alta de isomerização em consequência da acidez total mais elevada e, por outro lado, uma atividade de desidrogenação mais baixa do que a do sistema Pt-Sn-Re/Al₂O₃. Este catalisador apresentou o melhor desempenho na reforma de n-octano. Os dados de oxidação termoprogramada mostraram que, quando o estanho era adicionado primeiro, ele era capaz de reduzir a desativação do sólido, sendo mais benéfico ao catalisador.

O preparo dos catalisadores Pt-Re/Al₂O₃, Pt-Sn/Al₂O₃, Pt-Re-Sn/Al₂O₃ e Pt-Sn-Re/Al₂O₃, pelas técnicas de co-impregnação e de impregnações sucessivas, com e sem a etapa de sulfetação, também foi avaliado por CARVALHO (2003). A

não sulfetação do catalisador trimetálico co-impregnado não comprometeu significativamente seu desempenho em relação àquele sulfetado. A conversão a partir do catalisador co-impregnado, $(\text{Pt}+\text{Re}+\text{Sn})/\text{Al}_2\text{O}_3$, permaneceu alta, inclusive mais elevada que aquela obtida com o sistema bimetálico $(\text{Pt}+\text{Sn})/\text{Al}_2\text{O}_3$. Por outro lado, o desempenho dos sistemas trimetálicos, preparados por impregnações sucessivas, foi comprometido quando a sulfetação não foi realizada. A conversão e estabilidade foram reduzidas, além de um elevado aumento em suas atividades de hidrogenólise e hidrocraqueamento. Comparando-se os catalisadores trimetálicos não sulfetados e preparados por impregnações sucessivas entre si, o sistema obtido por co-impregnação, $\text{Pt-Sn-Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$, foi o que apresentou o melhor desempenho. Isso pode ser explicado considerando-se que a interação mais forte entre platina e estanho tenha conduzido a um catalisador com comportamento mais próximo ao do sistema bimetálico $\text{Pt-Sn}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Comparando os desempenhos dos sistemas preparados sem a etapa de sulfetação na reação de reforma de n-octano, com os dos catalisadores convencionais baseados em rênio, cuja sulfetação é indispensável na obtenção de catalisadores com propriedades melhoradas em relação ao catalisador de platina pura, o catalisador $(\text{Pt}+\text{Sn}+\text{Re})/\text{Al}_2\text{O}_3$ mostrou ser o mais vantajoso. A sulfetação deste sistema não causou mudanças significativas na atividade, estabilidade e seletividade a compostos aromáticos, em relação ao sistema não sulfetado.

Também com a intenção de avaliar alterações nas funções dos catalisadores trimetálicos alguns pesquisadores (MAZZIERI e colaboradores, 2005a), realizaram estudos com sólidos do tipo $\text{Pt-Re-Ge}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cl}$ em que, as concentrações de platina e rênio foram mantidas constantes, enquanto a de germânio foi variada. Nestes sólidos, a percentagem em massa de platina e rênio foi

de 0,3% e a de germânio variou entre 0,1; 0,3; 0,6 e 0,9%. Os resultados de quimissorção de monóxido de carbono mostraram que ele é adsorvido seletivamente pela platina e que a presença de germânio causava uma perda de 21% da capacidade de adsorção. Na reação de desidrogenação de cicloexano, foi observado que o germânio causava uma diminuição de 40% na capacidade desidrogenante da função metálica e 70% de sua atividade de hidrogenólise. Com o aumento do conteúdo de germânio para 0,3% a hidrogenólise, uma reação sensível à estrutura, praticamente se anulava. Em contrapartida, a reação de desidrogenação, que é insensível e proporcional à superfície metálica exposta, continuava decaindo. Segundo os autores, isto pode ser justificado pela diminuição da área metálica, em decorrência da presença de uma maior quantidade de germânio sobre a superfície do catalisador, ou ainda, por uma modificação eletrônica da platina em função da presença de óxido de germânio. Isto foi mais evidente com o aumento da quantidade de germânio no catalisador. Os resultados de dessorção da piridina mostraram que os sólidos com menores quantidades de germânio causavam uma diminuição dos sítios ácidos fortes, enquanto aumentava a acidez média e fraca. Esse fato foi comprovado pelo aumento da seletividade a isoparafinas e na estabilidade do catalisador, já que sua capacidade coqueante e polimerizante era diminuída. Os autores concluíram, ainda, que os catalisadores trimetálicos, com pequenas quantidades de germânio, apresentavam uma grande vantagem ambiental com relação aos bimetálicos, visto que sua utilização levava a uma menor produção de compostos aromáticos e maior de isoparafinas.

MAZZIERI e colaboradores, (2005b) estudaram, ainda, a influência do estanho sobre as propriedades de catalisadores do tipo Pt-Re-Sn/Al₂O₃-Cl. Os sólidos foram preparados por co-impregnação e os percentuais de platina e de rênio

foram fixados em 0,3%, enquanto que o de estanho variou de 0,0 a 0,9%. Foi observado que a presença de estanho diminuía a quantidade de sítios ácidos fortes da alumina, o que levou o catalisador a apresentar uma baixa atividade na reação de craqueamento. Com os catalisadores trimetálicos, a adição de estanho diminuiu a atividade hidrogenolítica do catalisador e, por outro lado, aumentou a atividade de isomerização e a atividade do catalisador, quando comparado com os outros sistemas. Os autores observaram, ainda, que a adição de estanho ao sistema levou a um decréscimo na produção de compostos aromáticos e a um aumento nos produtos da isomerização, o que caracteriza este catalisador como benéfico do ponto de vista ambiental.

O efeito da adição de rênio e germânio, nas propriedades dos catalisadores do tipo Pt/Al₂O₃, foi investigado por SANTOS e colaboradores, (2005). Eles prepararam um catalisador monometálico de referência (Pt/Al₂O₃), dois bimetálicos (Pt-Re/Al₂O₃ e Pt-Ge/Al₂O₃) e o trimetálico Pt-Re-Ge/Al₂O₃, com a concentração dos metais de 0,3%. Foi empregado o método de co-impregnação na obtenção dos sistemas bi e trimetálicos. Os resultados de espectroscopia fotoeletrônica de raios X revelaram que o rênio se encontrava nos poros do catalisador, devido à competitividade pela adsorção entre o rênio e a platina no suporte. Com a presença de germânio no catalisador bimetálico, os átomos de platina apresentaram maior deficiência eletrônica do que no catalisador monometálico; outro fator importante foi a diminuição na relação Pt/Al causada pela presença dos outros dois metais. Os autores propuseram que isto se devia provavelmente a três fatores: (a) à mudança na distribuição dos átomos de platina no catalisador; (b) os outros metais podiam ter coberto os sítios de platina ou (c) os metais teriam favorecido a formação de grandes aglomerados de platina. Os

resultados de quimissorção de monóxido de carbono mostraram que, nos catalisadores bimetálicos, o rênio transferia elétrons para a platina, enquanto que o germânio atuava como um receptor de elétrons, diminuindo a densidade eletrônica da platina. Com o sistema trimetálico, o espectro mostrou que platina interagia fracamente com os outros metais. Os autores consideraram que as ligas formadas entre os três metais causavam a desativação do catalisador na desidrogenação de cicloexano. Na reação de isomerização, a adição de germânio aos catalisadores bi e trimetálicos aumentava a atividade e reduzia a aromatização e a hidrogenólise; a presença de rênio e de germânio levava a um acréscimo na produção de o - xileno, um importante insumo petroquímico. Na reação de reforma de n-octano, os catalisadores se mostraram muito ativos e estáveis durante o tempo de corrida e a seletividade a compostos aromáticos e isômeros mostrou-se muito similar a do catalisador bimetálico de germânio e platina.

A dispersão metálica e a atividade catalítica do sistema trimetálico Pt-Re-Sn/Al₂O₃ na reforma catalítica de nafta foram avaliadas por PIECK e colaboradores, (2005). Os catalisadores analisados foram preparados por co-impregnação e por impregnações sucessivas e o teor de cada metal no sólido foi fixado em 0,3%. Foi observado que uma parte de rênio e de estanho, na forma de óxidos, não interagiam com a platina, formando agregados, que eram reduzidos a temperaturas elevadas. Verificou-se também que era possível determinar a dispersão metálica do catalisador monometálico de platina e o mesmo método podia ser usado para medir os átomos de platina expostos nos sistemas estudados. Os autores consideraram, também, que os metais adicionados ao sólido interagiam com a platina diminuindo sua atividade na reação de desidrogenação, assim como sua capacidade de quimissorver monóxido de carbono.

As propriedades catalíticas, dos sistemas Pt-Sn e Pt-Ir-Sn/Al₂O₃ preparados por reação redox, na reforma de n-heptano foram estudados por EPRON e colaboradores, (2005). No preparo dos catalisadores, o sistema monometálico e o bimetálico de Pt-Ir/Al₂O₃ foram impregnado e co-impregnado respectivamente pelos precursores metálicos, enquanto que o bimetálico Pt-Sn/Al₂O₃ e o trimetálico Pt-Ir-Sn/Al₂O₃ foram preparados pelo método da redução catalítica. Os pesquisadores concluíram que a presença de cloro na alumina aumentava significativamente a quantidade de sítios de ácidos de Brønsted; entretanto, a adição de estanho no catalisador bimetálico levava a um decréscimo na quantidade desses sítios, que não era balanceado pelo efeito promotor do cloro na superfície da alumina, confirmando que o estanho era depositado tanto na fase bimetálica quanto no suporte. Com relação ao ácido cítrico, sua adição levava a um decréscimo no conteúdo de ácido clorídrico induzindo à diminuição dos sítios de Brønsted e a um decréscimo na atividade de conversão de n-heptano, mas aumentava a estabilidade dos sistemas trimetálicos, quando comparados com o sólido preparado com ácido clorídrico; isto era conseqüência da maior interação estanho-fase metálica e do decréscimo dos sítios de Brønsted. Entretanto, o rendimento de tolueno era aumentado devido à diminuição da atividade na reação de craqueamento e de hidrogenólise. Ao longo do tempo, a deposição de coque diminuiu a quantidade de sítios ácidos de Lewis e isto levou a um aumento no rendimento de produtos de isomerização. Desta forma, os autores concluíram que a adição de um promotor inativo no sistema Pt-Ir podia substituir a etapa de sulfetação necessária para o decréscimo da atividade de hidrogenólise destes tipos de catalisadores.

2.9 Desativação dos catalisadores de reforma de nafta

Durante o processo de reforma catalítica, o catalisador sofre uma série de modificações físico-químicas que afetam desfavoravelmente sua atividade e seletividade. Entre as causas que produzem tais modificações as mais comuns são: formação e deposição de coque sobre sua superfície, sinterização do metal e/ou do suporte, diminuição da acidez do suporte, envenenamento da função ácida por compostos de oxigênio, halogênios e nitrogênio ou pelo envenenamento da função metálica por compostos de enxofre (ANABTAWI e colaboradores, 1991).

2.9.1 Sinterização dos catalisadores de reforma de nafta

Como nos catalisadores suportados as partículas metálicas se encontram altamente dispersas, com elevada área metálica, o sólido apresenta uma situação termodinâmica desfavorável, visto que uma aglomeração desses cristais proporciona uma significativa diminuição na energia livre da superfície. Assim, com o aumento da temperatura, há uma tendência de recristalização do catalisador seguida de perda de área superficial específica e conseqüentemente de atividade. Nos óxidos utilizados como suporte, na alumina, por exemplo, o fenômeno se dá de forma lenta e irreversível; no caso dos metais, se processa de forma rápida, mas, é possível a realização de procedimentos visando à sua redispersão (FÍGOLI e PARERA, 1996; FRANCK e MARTINO, 1987).

Na alumina, os principais fatores que influenciam a sinterização são a temperatura, a presença de vapor d'água e o tempo de operação. A temperatura é a variável mais importante, pois seu aumento leva a uma rápida diminuição da área de superfície. Os poros menores são sinterizados mais rapidamente, visto que a estabilidade é favorecida com o aumento do diâmetro do poro. O vapor d'água

causa o desaparecimento dos poros menores com o surgimento de poros maiores. Com relação ao tempo, tem-se que quanto maior o tempo de operação maior será a sinterização do material (FÍGOLI e PARERA, 1996).

No que diz respeito aos metais, os catalisadores novos apresentam uma elevada dispersão metálica. Entretanto, durante seu uso, os cristais sofrem um crescimento, causando perda de área metálica. A velocidade com que se processa essa sinterização depende da temperatura, do ambiente reacional e do tipo de suporte (FÍGOLI e PARERA, 1996).

2.9.2 Envenenamento dos catalisadores de reforma de nafta

O envenenamento de catalisadores é considerado um dos maiores problemas das plantas de reforma catalítica, visto que é comum se encontrar impurezas de difícil remoção na nafta utilizada no processo. Essas impurezas podem ser adsorvidas de modo irreversível nos centros ativos do catalisador causando a diminuição na sua atividade e/ou a mudança na seletividade aos produtos da reação (SATTERFIELD, 1980).

2.9.3 Volatilização ou arraste do material ativo dos catalisadores de reforma de nafta

Nos catalisadores utilizados na reforma de nafta, o cloro é utilizado para promover a função ácida do suporte. Entretanto, ele é eliminado pelo aumento na temperatura ou é arrastado por vapor d'água durante o processo, causando a desativação da função. Uma das soluções para esse problema é o uso de compostos clorados na alimentação para manter constante a concentração de cloro no catalisador, principalmente em operações industriais (FÍGOLI e PARERA, 1996).

2.9.4 Formação de coque em catalisadores de reforma de nafta

Na maioria dos processos de conversão de hidrocarbonetos, ocorre a produção de um depósito de carbono que é conhecido comumente como coque. Ao longo das reações que ocorrem durante a reforma, ele cobre e torna inativa a superfície do catalisador (SATTERFIELD, 1980).

O coque é produzido pela desidrogenação de hidrocarbonetos, que se condensam dando origem ao naftaleno e antraceno, entre outros compostos policíclicos. Ele se deposita sobre as funções metálica e ácida do catalisador. Inicialmente, sua velocidade de formação é rápida sobre o metal e depois diminui sendo, em seguida, depositado na função ácida durante a corrida (QUERINI e colaboradores, 1989; MARÉCOT e BARBIER, 1995). A formação prolongada desses compostos policíclicos gera uma estrutura de grafite que cobre totalmente a superfície do catalisador, ocasionando a desativação da função ácida e levando a mudanças importantes na seletividade. O processo só é inibido por meio de reações competitivas, que possam impedir a formação dessas estruturas (QUERINI e colaboradores, 1989; PARERA e FÍGOLI, 1992).

As reações que inibem o coque são promovidas pelo hidrogênio, a exemplo da hidrogenação de compostos insaturados, craqueamento, hidrocraqueamento de compostos policíclicos e vaporização de compostos policíclicos médios. Pode-se, também, controlar a formação do coque pelo ajuste da temperatura e da pressão (FÍGOLI e PARERA, 1996).

O processo de formação e deposição de coque sobre a superfície do catalisador, durante o ciclo operacional, pode ser observado industrialmente pela diminuição da octanagem e da concentração de compostos aromáticos e de hidrogênio nos produtos da reação. Isto torna o fenômeno um importante problema

tecnológico para pesquisadores e profissionais da área da reforma catalítica de nafta (ANTOS e colaboradores, 1995). Um meio de diminuir a formação de coque é a adição de um segundo metal ao catalisador de Pt/A₂O₃, a exemplo do rênio ou irídio (BARBIER e colaboradores, 1985; BARBIER, 1986; ANABTAWI et al., 1991).

Em consequência da desativação, torna-se necessário eliminar o coque formado, buscando a recuperação total ou parcial do catalisador. O procedimento de regeneração é complexo e são várias as soluções propostas para a sua realização. Uma delas é o uso de reatores de leito fluidizado, onde o catalisador circula continuamente desde o reator até o regenerador que irá queimar o coque. No entanto, a queima do coque pode modificar significativamente tanto o suporte quanto a fase metálica, que poderão sofrer sinterização.

Nos catalisadores bifuncionais o coque ocorre tanto na função metálica como na função ácida. Quando depositado sobre a função metálica, ele causa principalmente a redução da atividade de hidrogenólise e, se a deposição se dá na função ácida, ocorre uma inibição das reações de dehidrociclicização e isomerização de n-alcanos (MARÉCOT e BARBIER, 1995).

Para avaliar a formação e a deposição de coque nos catalisadores utilizados em reforma de nafta PARERA e colaboradores (1983), realizaram estudos com um catalisador Al₂O₃-Cl que apresentava apenas a função ácida e um catalisador Pt/SiO₂ com apenas a função metálica. Estes sistemas foram submetidos a uma oxidação por temperatura programada (TPO) e os resultados mostraram que o coque depositado sobre a função metálica queimava a uma temperatura mais baixa que aquele depositado sobre a função ácida. Outros estudos (ANTOS e colaboradores, 1995; PARERA e colaboradores, 1991; MARGITFALVI e GÖBÖLÖS, 1988), realizados com catalisadores contendo ambas as funções, mostraram que o

coque mais hidrogenado encontrava-se depositado sobre o metal, enquanto o mais polimerizado se depositava no suporte. Dessa forma, concluiu-se que o coque mais hidrogenado queimava a temperaturas mais baixas, indicando que ele é mais facilmente removido da função metálica quando comparado com a função ácida.

3. Parte Experimental

3.1 Reagentes utilizados

No desenvolvimento deste trabalho, foram utilizados os reagentes descritos a seguir.

- Gama-alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Foi utilizada uma gama-alumina (CK-300), de procedência da Cyanamid Ketjen, com área superficial específica de $180 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ e volume de poros de $0,49 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$, como suporte dos catalisadores. As principais impurezas contidas na alumina são ferro (150 ppm), sódio (5 ppm) e enxofre (50 ppm).

- Ácido hexacloroplatínico hexahidratado ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Empregou-se o ácido hexacloroplatínico, de pureza 99,999 % e de procedência da Merck, como precursor de platina.

- Ácido hexacloroirídico hexahidratado ($\text{H}_2\text{IrCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

Usou-se o ácido hexacloroirídico, de pureza 99,999 % e de procedência da Aldrich, como precursor de irídio.

- Cloreto de germânio (GeCl_4)

Foi utilizado o cloreto de germânio, de pureza 99,999 % e de procedência Merck, como precursor de germânio.

- Ácido clorídrico (HCl)

O ácido clorídrico P.A. (37 % v/v), de procedência da Aldrich, foi usado na preparação dos catalisadores para promover a acidez da alumina e aumentar a dispersão metálica.

- Cicloexano (C₆H₁₂), n-Pentano (C₅H₁₂) e n-Octano (C₈H₁₈).

Os reagentes utilizados nos testes catalíticos foram P.A., de procedência da Merck.

- Gases: ar sintético, hidrogênio (H₂), nitrogênio (N₂) e hélio (He).

Nos experimentos, os gases usados foram P.A., fornecidos pela AGA.

- Mistura de gases: 5% H₂/N₂ e 2,5 % O₂/N₂.

As misturas de gases utilizados nos experimentos foram P.A., de procedência da AGA.

- Piridina

Para as análises de dessorção à temperatura programada, utilizou-se piridina P.A, de procedência da VETEC.

3.2 Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados por impregnação úmida (com excesso de solução) da alumina com as soluções dos precursores metálicos, de modo a obter sistemas catalíticos monometálicos, bimetálicos e trimetálicos.

Antes da impregnação, a alumina foi triturada e peneirada em 35-80 mesh, uma vez que nessa faixa de granulometria não há limitações difusionais, nas condições de operação empregadas neste trabalho (SUBRAMANIAN e SCHWARZ, 1991). Em seguida, a alumina foi calcinada a 650 °C, por 3 h, sob fluxo de ar sintético (100 mL.min⁻¹).

3.2.1 Catalisadores monometálicos

No preparo dos catalisadores monometálicos, uma massa de 4 g de gama-alumina foi, previamente, mantida por 24 h em um dessecador contendo água para que fosse umedecida com o vapor d'água do recipiente, e, em seguida, impregnada com 5,6 mL de solução do precursor metálico de platina, irídio ou germânio (1,4 mL de solução/ g de alumina). À solução impregnante adicionou-se ácido clorídrico ($0,6 \text{ mol.L}^{-1}$), que foi usado como agente competidor dos íons metálicos, de modo a melhorar a sua dispersão no suporte (BARBOSA e Colaboradores, 2001; BARBIER e Colaboradores, 1991). Em seguida, o sistema foi mantido sob agitação em rotavapor por 24 h, à temperatura ambiente, filtrado a vácuo e seco em estufa a $120 \text{ }^\circ\text{C}$, por 15 h. Depois de seco, o material foi calcinado por 3 h, sob fluxo de ar (100 mL.min^{-1}), em $500 \text{ }^\circ\text{C}$, no caso das amostras contendo platina e germânio; e em $300 \text{ }^\circ\text{C}$, no caso dos sólidos com base em irídio (MARECOT e Colaboradores, 1990).

3.2.2 Catalisadores bi e trimetálicos

Os catalisadores bi e trimetálicos foram preparados pelo método da co-impregnação. Neste caso, utilizou-se 4,0 g de gama-alumina tratada da mesma forma que no preparo dos catalisadores monometálicos. A alumina foi impregnada com 5,6 mL de solução dos precursores contendo $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ de ácido clorídrico. As amostras foram mantidas sob agitação em rotavapor por 24 h, lavadas, filtradas, secas e calcinadas nas mesmas condições descritas na preparação dos catalisadores monometálicos.

Os catalisadores obtidos e os seus códigos de identificação estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Simbologia e composição química das amostras obtidas.

<i>Amostra</i>	<i>Composição química</i>
P	0,3% Pt/Al ₂ O ₃
G	0,3% Ge/Al ₂ O ₃
I03	0,03% Ir/Al ₂ O ₃
I06	0,06% Ir/Al ₂ O ₃
I09	0,09% Ir/Al ₂ O ₃
I15	0,15% Ir/Al ₂ O ₃
PG	0,3%Pt-0,3%Ge/Al ₂ O ₃
PI03	0,3%Pt -0,03%Ir/Al ₂ O ₃
PI06	0,3%Pt-0,06% Ir/Al ₂ O ₃
PI09	0,3%Pt-0,09% Ir/Al ₂ O ₃
PI15	0,3%Pt-0,15% Ir/Al ₂ O ₃
GI03	0,3%Ge-0,03% Ir/Al ₂ O ₃
GI06	0,3%Ge-0,06% Ir/Al ₂ O ₃
GI09	0,3%Ge-0,09% Ir/Al ₂ O ₃
GI15	0,3%Ge-0,15% Ir/Al ₂ O ₃
PGI03	0,3%Pt-0,3%Ge-0,03%Ir/Al ₂ O ₃
PGI06	0,3%Pt-0,3%Ge-0,06%Ir/Al ₂ O ₃
PGI09	0,3%Pt-0,3%Ge-0,09%Ir/Al ₂ O ₃
PGI15	0,3%Pt-0,3%Ge-0,15%Ir/Al ₂ O ₃

3.3 Caracterização dos catalisadores

3.3.1 Redução à temperatura programada

Este método se baseia na medida do consumo de hidrogênio, ou outro agente redutor, durante a redução de espécies de óxidos presentes na amostra, quando a mesma é submetida a um aquecimento com programação de temperatura (HUST e Colaboradores 1982).

Os perfis de redução termoprogramada (TPR) dos catalisadores foram obtidos utilizando-se um equipamento TPD/TPR 2900 da Micromeritics. Nos experimentos, empregou-se uma massa de 300 mg da amostra e as reduções foram conduzidas com uma mistura de 5% H₂/N₂, numa faixa de temperatura de 30-700 °C e com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

3.3.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de monóxido de carbono adsorvido

A influência da presença dos outros elementos no estado eletrônico da platina foi estudada por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) de monóxido de carbono adsorvido, à temperatura ambiente. Os experimentos foram realizados com amostras selecionadas: 0,3% Pt/Al₂O₃ (P), 0,3% Ge/Al₂O₃ (G), 0,3% Pt-0,03% Ir/Al₂O₃ (PI03), 0,3% Pt-0,15% Ir/Al₂O₃ (PI15), 0,3% Pt-0,3% Ge-0,03% Ir/Al₂O₃ (PGI03), 0,3% Pt-0,3% Ge-0,06% Ir/Al₂O₃ (PGI06), 0,3% Pt-0,3% Ge-0,09% Ir/Al₂O₃ (PGI09) e 0,3% Pt-0,3% Ge-0,15% Ir/Al₂O₃ (PGI15). Os espectros foram obtidos na faixa de 4000–450 cm⁻¹, em um equipamento Spectrum One da Perkin Elmer, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 32 varreduras. Antes dos experimentos os catalisadores, em forma de pastilhas, foram reduzidos, sob fluxo de hidrogênio, a 500 °C por 30 min. Em seguida, o sistema foi mantido sob vácuo (10⁻⁶ mbar), por 30 min, em temperatura ambiente, para eliminar o excesso de hidrogênio. Foi, então, obtido o primeiro espectro (I). Após esta etapa, a amostra foi mantida em contato com monóxido de carbono (50 mbar) durante 5 min e, em seguida, um novo espectro foi obtido (II). A banda de absorção devida ao monóxido de carbono quimissorvido foi obtida após subtração dos dois espectros (II-I).

3.3.3 Dessorção à temperatura programada de piridina adsorvida

A natureza e a quantidade dos sítios ácidos na superfície das amostras foram determinadas através de experimentos de dessorção à temperatura programada (TPD) de piridina. Cerca de 200 mg do catalisador foram, primeiramente, imersos por 4 h em um recipiente fechado contendo piridina pura.

Após esse tempo, o sólido foi retirado do recipiente e o excesso de piridina foi removido por evaporação, em temperatura ambiente, até que a superfície das partículas estivesse seca. As amostras foram, então, colocadas em um microrreator de quartzo e suportadas sobre lã de quartzo. Foi mantido um fluxo constante de nitrogênio ($40 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) sobre a amostra durante todo o experimento. A primeira etapa, de dessorção de piridina fracamente adsorvida e estabilização, foi efetuada por meio de aquecimento da amostra a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h. Em seguida, a temperatura do forno foi elevada até $600 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Os gases efluentes foram analisados por um detector de ionização de chama.

3.3.4 Avaliação dos sítios metálicos e ácidos

Uma vez que as reações na reforma de nafta ocorrem sobre diferentes sítios do catalisador, torna-se necessária a sua avaliação. Neste trabalho, foram usadas as reações modelo de desidrogenação de cicloexano, para avaliar os sítios metálicos e de isomerização de n-pentano, empregada na caracterização dos sítios ácidos.

Na avaliação catalítica das amostras foi utilizado um teste microcatalítico contendo um reator de leito fixo que operava com fluxo contínuo dos reagentes. O reator era preenchido com esferas de quartzo acima e abaixo do leito catalítico, situado à altura do termopar. A unidade encontrava-se acoplada em linha com um cromatógrafo a gás, equipado com um detector de ionização de chama. Um diagrama simplificado da unidade de avaliação catalítica utilizada é apresentado na Figura 3.1.

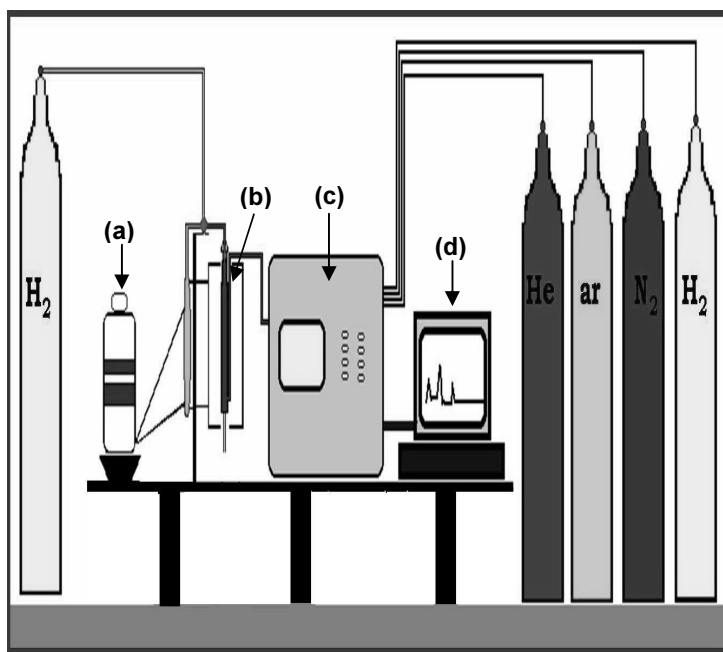


Figura 3.1 Unidade de avaliação catalítica utilizada nos experimentos. (a) Banho termostático; (b) reator; (c) cromatógrafo; (d) computador.

3.3.4.1 Desidrogenação de cicloexano

A reação foi conduzida a 350 °C e pressão atmosférica, utilizando-se uma massa de 100 mg de catalisador, previamente reduzida sob fluxo de hidrogênio (50 ml.min⁻¹), a 500 °C por 2 h. O cicloexano foi introduzido no reator através da passagem de uma corrente de hidrogênio (50 mL.min⁻¹) por um saturador, contendo o reagente (cicloexano) a 20 °C. O efluente do reator foi analisado em um cromatógrafo a gás VARIAN 3600 CX, provido de detector de ionização de chama.

3.3.4.2 Isomerização de n-pentano

Os experimentos foram realizados usando uma massa de 150 mg de catalisador, que foi previamente reduzido *in situ*, sob fluxo de hidrogênio (50 mL.min⁻¹) a 500 °C por 2 h.

O n-pentano foi introduzido no reator pela passagem de hidrogênio (7,8 ml.min⁻¹) por um saturador contendo o reagente a 0,6 °C. A razão molar

hidrogênio/ n-pentano utilizada foi igual a 3,0 e a velocidade espacial (WHSV) foi de 3 h⁻¹. A reação foi conduzida à pressão atmosférica e 500 °C. Cada corrida durou 4 h.

3.3.5 Avaliação em reforma de n-octano

Antes de serem usados na reação de reforma de n-octano, os catalisadores (180 mg) foram previamente reduzidos a 500°C, por 2h, sob fluxo de hidrogênio. As condições de reação empregadas nos experimentos foram: temperatura igual a 500°C, pressão atmosférica, velocidade espacial (WHSV) igual a 1,0 h⁻¹, razão molar hidrogênio/n-octano igual a 10. O reagente n-octano era conduzido ao reator por uma corrente de hidrogênio (10,7 mL.min⁻¹) que passava por um saturador mantido a 56,6 °C. O efluente do reator era analisado em um cromatógrafo VARIAN 3600 CX, com detector de ionização de chama. Cada corrida durou 6 h.

A conversão de n-octano e a seletividade dos catalisadores a um determinado produto foram calculadas utilizando-se as Equações (1) e (2), respectivamente.

$$\chi_{(nC_8)} = [N(nC_8)_O - N(nC_8)] \cdot 100 / N(nC_8)_O \quad (1)$$

$$S = N_y / [N(nC_8)_O - N(nC_8)] \quad (2)$$

em que:

χ = conversão

S = seletividade

$N(nC_8)_O$ = números de mols de n-octano introduzidos

$N(nC_8)$ = números de mols de n-octano não reagidos

N_y = números de mols de n-octano que formaram um determinado produto

3.3.6 Oxidação à temperatura programada

A fim de determinar a natureza e a quantidade de coque depositado sobre os catalisadores foi utilizada a técnica de oxidação à temperatura programada (TPO). Os experimentos foram realizados em um equipamento munido de metanador e detector de ionização de chama (FID), empregando-se uma massa de 60 mg de amostra, que foi aquecida sob fluxo de uma mistura 2,5 % O₂/N₂, de 30 a 700 °C. O teor de coque nos catalisadores foi determinado através de uma curva de calibração, construída com amostras de conteúdo de coque conhecido.

Os experimentos de TPO foram realizados por meio de colaboração com o *Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica* (INCAPE), Santa Fe, Argentina.

4. Resultados e Discussão

4.1 Redução Termoprogramada

Os perfis de TPR obtidos com os catalisadores monometálicos de platina e de irídio são apresentados na Figura 4.1. A curva do catalisador P3, mostrada na Figura 4.1(a), apresenta dois picos de redução distintos. O primeiro, em 269 °C é

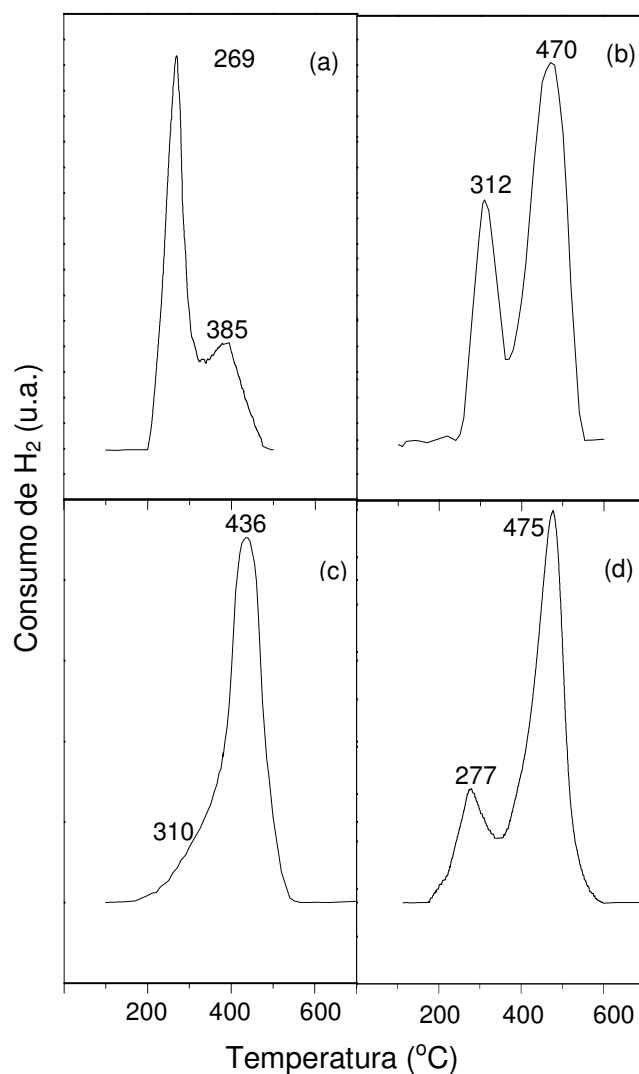


Figura 4.1. Perfis de TPR do catalisador monometálico de platina, P3 (a) e dos monometálicos de irídio: I03 (b), I09 (c) e I15 (d).

atribuído à redução de espécies oxiclорadas e/ou hidroxiclорadas de platina presentes na superfície do sólido (CARNEVILLIER e colaboradores, 2004) e o segundo, em 385 °C, é procedente da redução da platina em forte interação com o suporte, sob a forma de espécies Pt_xAlO_x , ou como uma liga Pt_3Al (Mariscal e colaboradores, 2007).

Nos perfis de redução dos catalisadores de irídio, apresentados nas Figuras 4.1(b), (c) e (d), são verificadas duas zonas de redução. A primeira foi atribuída à redução de partículas bem dispersas de óxido de irídio e a segunda, à redução espécies de irídio em forte interação com o suporte (CARNEVILLIER e colaboradores, 2004; BENITEZ e colaboradores, 2007). A temperatura correspondente à primeira zona de redução diminuiu com o aumento da concentração de irídio, sendo igual a 312 °C, 310 °C e 277 °C nas Amostras I03, I09 e I15, respectivamente. Observou-se que os perfis das amostras com 0,03 e 0,15 % em peso de irídio (I03 e I15) foram similares entre si, mas distintos daquele obtido com a amostra contendo 0,09% em peso de irídio (I09). Neste caso, a interação do irídio com o suporte parece ser mais fraca que nos demais sólidos, de modo que a redução das espécies de irídio ocorreu em temperatura mais baixa.

No caso do catalisador monometálico de germânio, não se observou nenhum pico de redução nas condições experimentais empregadas, o que está de acordo com os resultados obtidos por GOLDWASSER e colaboradores (1986). Estes autores não identificaram picos de redução em catalisadores com teores de germânio iguais ou inferiores a 0,3%, indicando que ele permanecia na forma oxidada, como Ge^{+4} . Por outro lado, outros autores (SANTOS e colaboradores, 2001; MARISCAL e colaboradores, 2007; BENITEZ e colaboradores, 2007) verificaram a presença de um pico acima de 597 °C, correspondente à redução do

óxido de germânio em um catalisador monometálico com, aproximadamente, 0,3% do metal. As diferenças encontradas nos resultados podem ser justificadas pelos diferentes métodos de preparo dos catalisadores empregados.

O perfil de redução do catalisador bimetálico platina-germânio é mostrado na Figura 4.2. Observou-se a presença de três picos nas seguintes temperaturas: 281, 444 e 625°C. Quando se compara esta curva com aquela obtida com o catalisador monometálico de platina, que é mostrada na Figura 4.1(a) nota-se que o

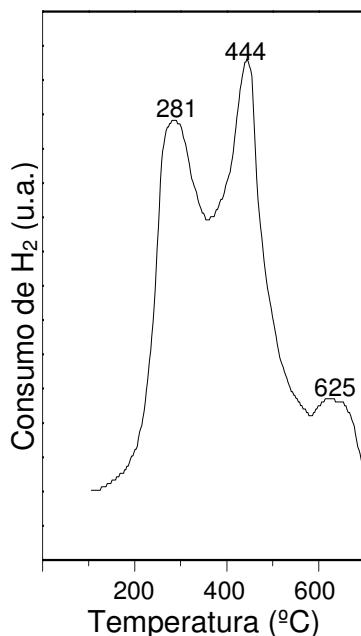


Figura 4.2. Perfil de TPR do catalisador bimetálico PG.

pico referente à redução da platina foi deslocado para uma temperatura mais elevada. Este fenômeno é característico de uma forte interação Pt-Ge ou do encobrimento das partículas de platina pelas partículas de germânio, inibindo sua redução. O segundo pico está relacionado à redução simultânea dos óxidos de platina e de germânio. Embora a amostra monometálica G não tenha apresentado curva de redução, no sólido bimetálico PG o efeito catalítico da platina promoveu a

redução dos íons Ge^{4+} em temperaturas mais baixas. O terceiro pico observado, em 625°C , foi atribuído à redução das espécies de germânio segregado em interação com a alumina (SANTOS e colaboradores, 2005; MARISCAL e colaboradores).

As curvas de redução dos sólidos bimetálicos contendo platina e irídio são apresentadas na Figura 4.3. Na curva obtida com o sistema PI03, apresentada na Figura 4.3(a), observa-se a presença de um ombro em 250°C , resultante da

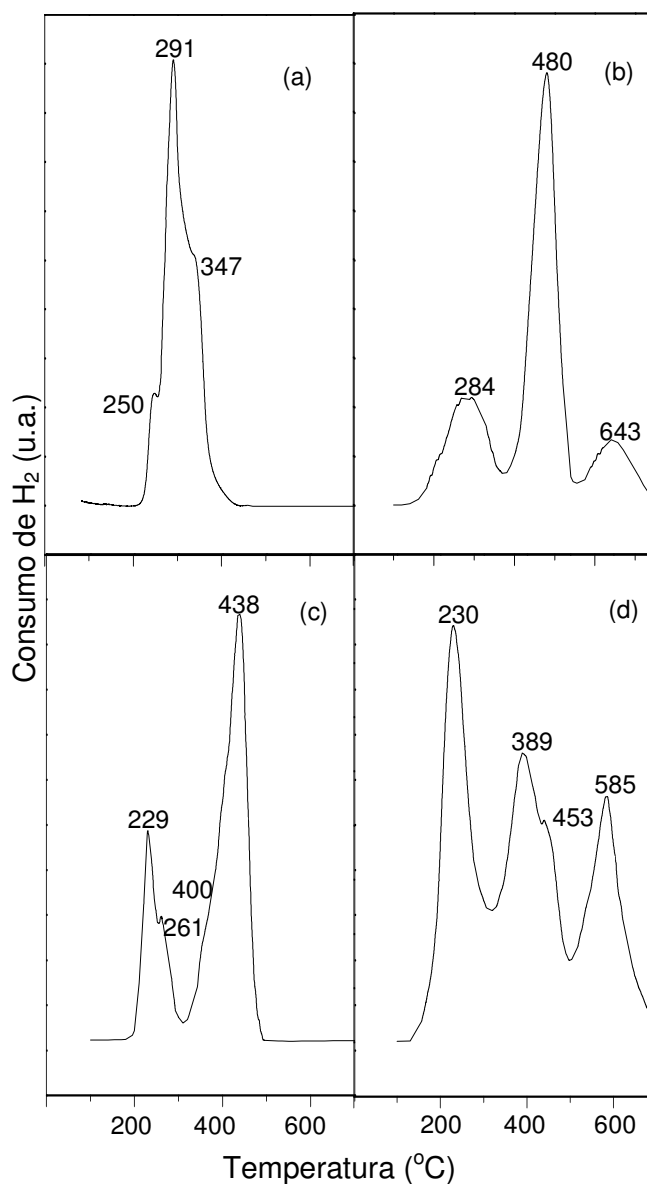


Figura 4.3. Perfis de TPR dos catalisadores bimetálicos do tipo PI: PI03 (a); PI06 (b); PI09 (c) e PI15 (d).

redução dos cristais maiores de platina, um máximo em 291 °C referente à redução concomitante da platina e do irídio e um outro ombro situado em 347°C indicativo da redução de irídio situado nas vizinhanças da platina (BENITEZ e colaboradores 2007). Comparando o termograma do PI03 na Figura 4.3(a) com o do catalisador monometálico de irídio mostrado na Figura 4.1(b), observa-se o desaparecimento do pico em 470 °C, atribuído à redução das espécies de irídio em forte interação com o suporte. Desse modo, a platina modificou a interação irídio-suporte, exercendo um efeito catalítico na redução do irídio.

No perfil de redução do catalisador PI06, mostrado na Figura 4.3(b), observa-se um primeiro pico, em 284 °C, devido à redução da platina. Comparando-se esta curva com a do catalisador PI03 e a do monometálico de platina (Figura 4.1 (a)), observou-se um deslocamento dos dois primeiros picos para valores de temperatura mais altos. Isto sugere que, com o aumento na concentração de irídio, as espécies metálicas passaram a interagir mais fortemente entre si e com o suporte. O último pico, que aparece em 643 °C, pode ser atribuído à redução de espécies oxidadas de irídio segregadas, em forte interação com o suporte. Analisando os termogramas dos catalisadores PI09 e PI15, nas Figuras 4.3(c) e (d), respectivamente, verificou-se que, com o aumento na concentração do segundo metal, os picos de redução foram deslocados para valores de temperatura mais baixos. Este fato pode estar relacionado ao aumento da interação entre as espécies de platina e irídio, causando uma diminuição da interação dos metais com o suporte. No caso do catalisador com concentração mais alta de irídio (PI15), o pico em 389 °C e o ombro em 453 °C podem estar associados, à redução de espécies Pt-Ir mais ricas em platina e mais ricas em irídio, respectivamente. Por outro lado, o último pico, em 585 °C, foi atribuído à redução de óxidos de platina e irídio em forte

interação com o suporte (BENITEZ e colaboradores, 2007).

As curvas mostradas na Figura 4.4 correspondem aos perfis de redução dos catalisadores bimetálicos de germânio e irídio. Comparando a curva do catalisador bimetálico contendo germânio e 3% de irídio (Amostra GI03), na Figura 4.4(a), com a amostra monometálica contendo o mesmo teor de irídio (I03), na Figura 4.1(b), nota-se que o primeiro pico referente à redução do óxido de irídio foi

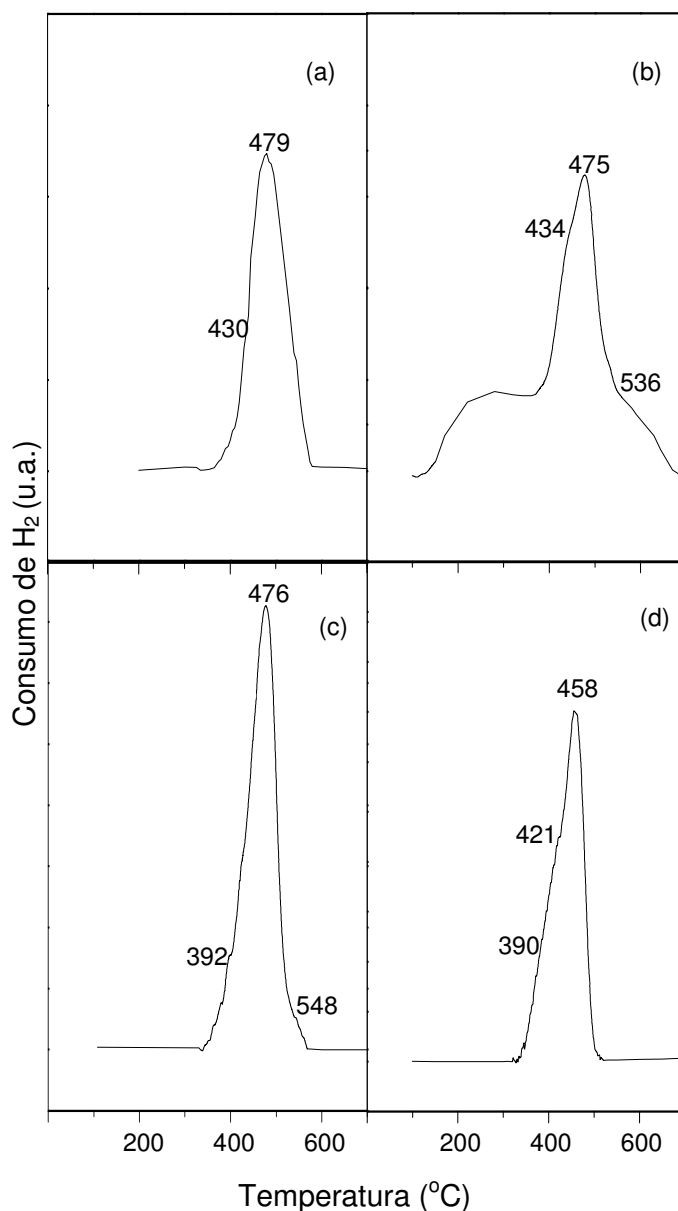


Figura 4.4. Perfis de TPR dos catalisadores bimetálicos do tipo GI: GI03 (a); GI06 (b); GI09 (c) e GI15 (d).

deslocado para uma temperatura mais alta, surgindo como um ombro em 430 °C. Desta forma, é provável que as partículas de germânio tenham interagido com as de irídio, modificando sua interação com o suporte. O pico em 479 °C corresponde à redução concomitante das espécies de germânio e irídio.

O perfil de redução da Amostra GI06, apresentado na Figura 4.4(b), é distinto daquele do catalisador GI03, com um pico largo em 434 °C e uma cauda em 536 °C, correspondente à redução de germânio segregado em interação com a alumina (BOUTZELOIT e colaboradores, 2006).

A curva obtida com a Amostra GI09 é mostrada na Figura 4.4(c). Neste caso, o aumento na concentração de irídio para 0,09% compensou o efeito inibidor do germânio sobre a redução de irídio. Desta forma, a primeira zona de redução surge em 392 °C, temperatura inferior àquela observada nos perfis das Amostras GI03 e GI06. O pico em 476 °C e a cauda em 548 °C também estão relacionados à redução dos óxidos de irídio e germânio e à redução de espécies de germânio nas vizinhanças das partículas de irídio, que encontram-se em mais forte interação com o suporte. Com o aumento na concentração de irídio, o efeito catalítico do mesmo na redução do germânio também aumenta. Como conseqüência, os picos de redução no perfil do catalisador GI15 foram deslocados para valores de temperatura mais baixos.

As curvas de TPR dos catalisadores trimetálicos de platina, germânio e irídio (PGI) são mostradas na Figura 4.5. No caso da Amostra PGI03, cujo perfil é mostrado na Figura 4.5(a), observou-se que a presença de irídio ocasionou um decréscimo na temperatura do primeiro pico de redução da platina, observado com a Amostra P e PG (Figuras 4.1 e 4.2), de 269 e 281 respectivamente, para 243 °C. Este pico foi atribuído à redução simultânea da platina e do irídio, enquanto o pico e

o ombro observados em 443 e 624 °C estão relacionados à redução do germânio em forte interação com partículas de platina e irídio, ricas no último metal e à redução de germânio segregado, respectivamente (BENITEZ e colaboradores, 2007). Comparando-se o ombro em 624 °C na Figura 4.5(a) com aquele da Amostra PG na Figura 4.2, nota-se que com o catalisador trimetálico a área sob o pico é menor, ou seja, parte do óxido de germânio não foi reduzida. Isto sugere que o irídio atenuou o efeito retardador do germânio na redução da platina, embora não tenha catalisado a redução do óxido de germânio.

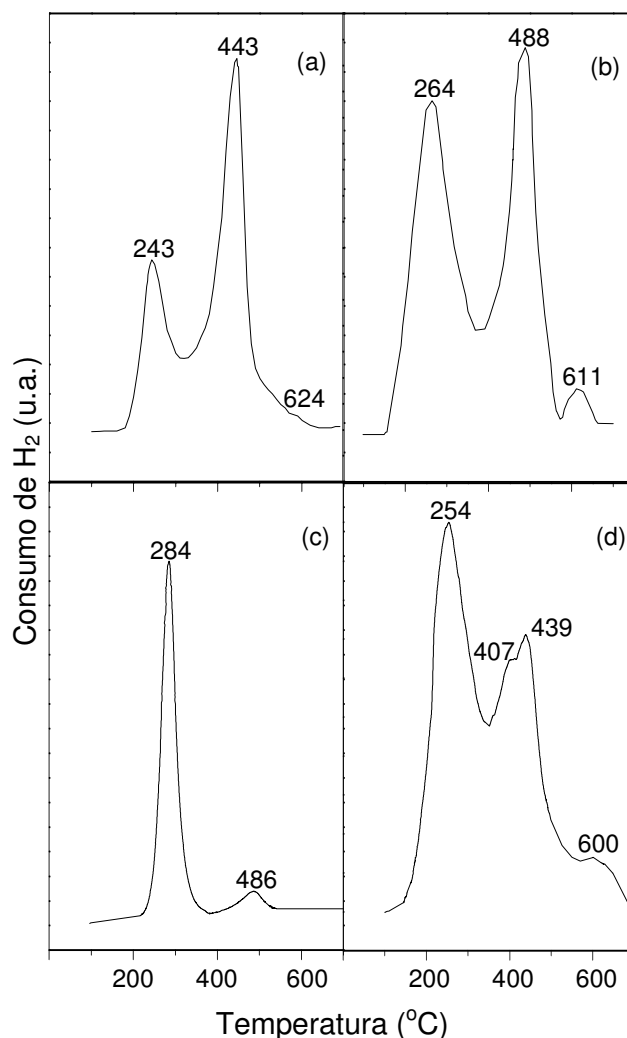


Figura 4.5. Perfis de TPR dos catalisadores trimetálicos: PGI03 (a); PGI06 (b); PGI09 (c) e PGI15 (d).

Aumentando a concentração de irídio para 0,06%, o grau de interação dos metais com o suporte foi maior. Conforme observado na Figura 4.5(b), ocorreu um deslocamento dos dois picos referentes à redução da platina e do irídio para valores de temperatura mais altos que aqueles observados no perfil do sistema PGI03. O terceiro pico, referente à redução do óxido de germânio, apareceu em 611°C indicando que o aumento da concentração de irídio facilitou a redução das espécies de germânio.

A curva obtida para a Amostra PGI09, apresentada na Figura 4.5(c), mostrou um pico de redução em 284°C, relacionado à redução simultânea das espécies óxidas dos três metais. Neste caso, a interação dos três metais entre si e com o suporte foi mais forte que nos sólidos PGI03 e PGI06. Foi observado, ainda, um pequeno pico em 486°C atribuído à redução dos óxidos metálicos em interação com o suporte.

O perfil da Amostra PGI15 mostra que com o aumento na concentração de irídio ocorre uma diminuição nas temperaturas de redução das espécies metálicas. O primeiro pico em 254°C é decorrente da redução da platina e do irídio nas suas proximidades, enquanto aquele em 407°C refere-se à redução da platina e dos outros metais em suas vizinhanças. Os dois últimos picos, um em 439°C e o outro em 600°C, estão associados à redução do germânio em forte interação com partículas Pt-Ir ricas em irídio e à redução de germânio segregado, respectivamente (BENITEZ e colaboradores, 2007; SANTOS e colaboradores, 2005).

4.2 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de monóxido de carbono adsorvido

A fim de estudar a influência do germânio e do irídio, no estado eletrônico

da platina nas amostras, foram realizados experimentos de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier de monóxido de carbono adsorvido FTIR/CO. O monóxido de carbono pode ser adsorvido pela platina de forma linear ou em ponte e a região correspondente ao número de onda da interação linear fornece informações sobre as variações eletrônicas na superfície metálica (SANTOS e colaboradores, 2005; MARISCAL e colaboradores, 2007)

A Figura 4.6 mostra os espectros obtidos com as Amostras P03, PG, PI03 e PI15. O espectro de absorção obtido com a Amostra P03, mostrado em 4.6(a), apresentou uma banda em 2080 cm^{-1} , que corresponde à adsorção linear do monóxido de carbono sobre a platina ($\text{Pt}^0\text{-CO}$). Foi observado ainda, um ombro na região de 2123 cm^{-1} , atribuído a espécies de platina deficientes de elétrons ($\text{Pt}^{\delta+}$), devido à presença de cloro residual (ARCOYA e colaboradores, 2003).

No espectro do catalisador bimetálico de platina e germânio (PG), apresentado na Figura 4.6(b), nota-se a presença de uma banda de absorção com frequência máxima em 2077 cm^{-1} , região próxima àquela observada com o catalisador monometálico, indicando que a adição de germânio não ocasionou deslocamento significativo da banda de absorção principal da platina. Com relação ao ombro oriundo do CO ligado à $\text{Pt}^{\delta+}$, esse foi deslocado para frequências mais altas (2128 cm^{-1}). Desta forma, o germânio pode está atuando como um receptor de elétrons, o que causa a diminuição da densidade eletrônica nos átomos de platina e, conseqüentemente, faz com que a interação Pt-CO seja mais forte (SANTOS e colaboradores 2005; GUILLON e colaboradores 2001).

No caso da Amostra PI03, cujo espectro pode ser visto na Figura 4.6(c), nota-se que a banda de absorção correspondente à ligação $\text{Pt}^0\text{-CO}$ ocorreu na mesma frequência obtida com a amostra monometálica de platina, ou seja, a

presença de pequenas quantidades de irídio não promoveu mudanças eletrônicas significativas na platina no que se refere à interação $\text{Pt}^0\text{-CO}$.

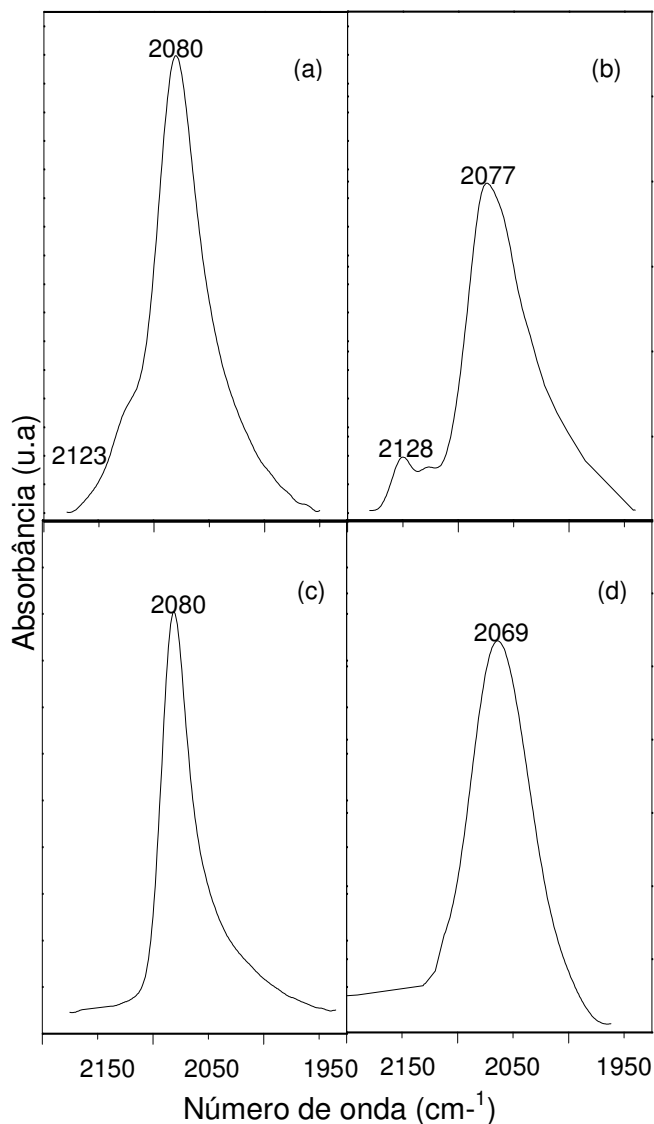


Figura 4.6. Espectros de FTIR de CO linearmente adsorvido sobre a platina nos catalisadores: (a) P3; (b) PG; (c) PI03 e (d) PI15.

O espectro da Amostra PI15 é mostrado na Figura 4.6(d). Observou-se um deslocamento da banda de absorção principal para uma frequência de 2069 cm^{-1} , que é inferior àquela obtida com o catalisador P03. Isso mostra que o irídio atuou como um doador de elétrons à platina e, como consequência, a

interação $\text{Pt}^0\text{-CO}$ tornou-se menos intensa do que no catalisador monometálico.

Os espectros obtidos com os catalisadores trimetálicos são apresentados na Figura 4.7. No caso da Amostra PGI03 (Figura 4.7(a)), a banda de absorção referente à ligação $\text{Pt}^0\text{-CO}$ ocorreu na mesma frequência observada com a Amostra PG. O efeito doador do irídio foi notado pelo deslocamento da banda em 2128 cm^{-1} para 2117 cm^{-1} , indicando uma alteração do estado eletrônico da platina, que se tornou menos deficiente de elétrons. No espectro de absorção da Amostra PGI06, a banda referente à ligação $\text{Pt}^0\text{-CO}$ também aparece em 2077 cm^{-1} . Além disso, se observou um ombro em 2000 cm^{-1} , relacionado às vibrações da molécula de monóxido de carbono ligado à platina sob influência do irídio, $\text{Pt}^{\delta-}\text{-CO}$. O espectro do catalisador PGI09 foi similar àquele obtido com as Amostras PGI03 e PGI06. Por outro lado, no espectro obtido com o catalisador PGI15, mostrado na Figura 4.7(d), observou-se um deslocamento da banda de absorção mais intensa de 2077 para 2092 cm^{-1} . Isto indica que o germânio exerceu um efeito mais intenso sobre a platina neste sólido do que nos demais, causando uma diminuição da densidade eletrônica da platina. Este fenômeno pode ser explicado admitindo-se que, quando o irídio se encontra em concentrações mais elevadas ele pode, em conjunto com a platina, facilitar a redução do germânio, como observado pelos resultados de TPR para este sólido. Desse modo, o germânio é capaz de interagir mais com a platina formando ligas e influenciando-a eletronicamente. Além da banda em 2092 cm^{-1} , se observa no espectro um ombro em 2008 cm^{-1} , referente às vibrações da molécula de monóxido de carbono ligado à platina sob influência do irídio ($\text{Pt}^{\delta-}\text{-CO}$), que torna a platina mais rica em elétrons. Também foi observada a banda correspondente à platina deficiente de elétrons ($\text{Pt}^{\delta+}\text{-CO}$) em 2127 cm^{-1} .

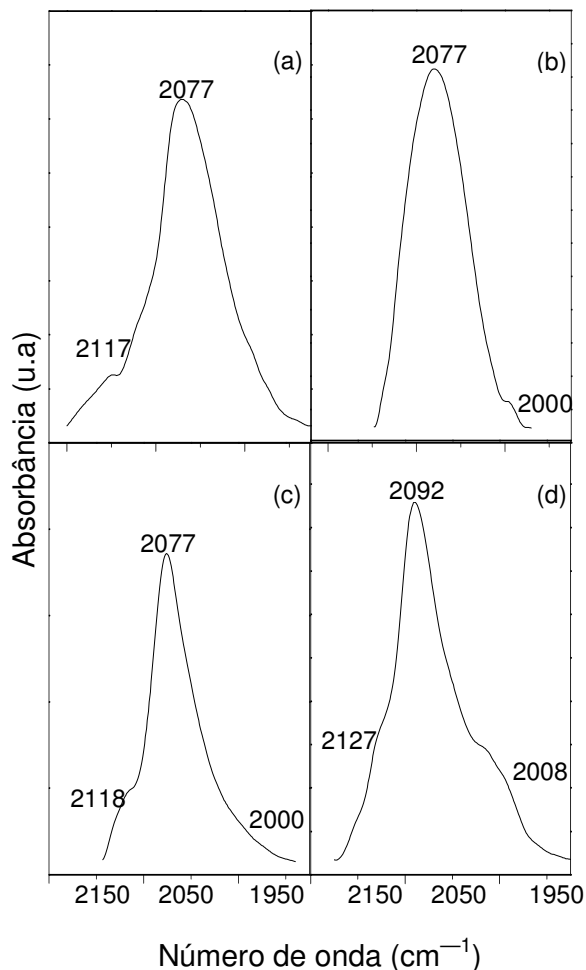


Figura 4.7. Espectros de FTIR de CO linearmente adsorvido sobre a platina nos catalisadores trimetálicos: (a) PGI03; (b) PGI06; (c) PGI09 e (d) PGI15.

4.3 Dessorção à temperatura programada (TPD) de piridina adsorvida

É conhecido que a piridina pode ser adsorvida por superfícies ácidas e que as temperaturas em que ocorre sua dessorção estão relacionadas com a natureza dos sítios ácidos presentes nos sólidos (Carvalho et al. 2004; Mazzieri et al. 2005). Desse modo, utilizou-se a técnica de dessorção à temperatura programada de piridina adsorvida para avaliar a natureza e a concentração dos sítios ácidos dos catalisadores em estudo.

Nas Figuras 4.8(a) e 4.8(b) são apresentados o perfis de dessorção das

Amostras P3 e PG, respectivamente. Após a deconvolução da curva obtida com a Amostra P3 (Figura 4.8(a)), observa-se a presença de três picos nas temperaturas de 178 °C, 235 °C e 318 °C. Considerando que, nos sítios de força ácida mais forte a interação com a piridina ocorre de maneira mais intensa, temperaturas mais altas serão necessárias para provocar sua dessorção. Portanto, de acordo com a temperatura observada, pode-se inferir que os sítios de força mais fraca são representados pelo pico I, que ocorre na temperatura de 178 °C e que os sítios de força ácida moderada e forte estão relacionados aos picos II e III, que ocorrem em 235 °C e 318 °C, respectivamente.

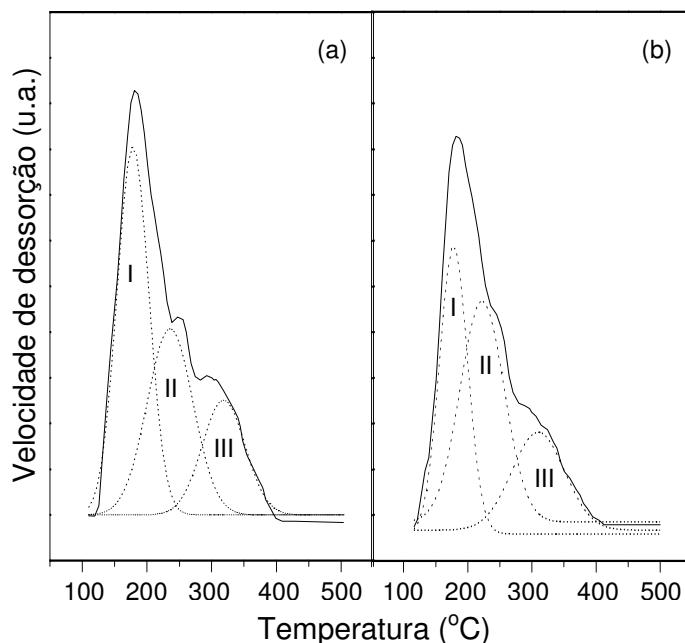


Figura 4.8. Perfis de TPD dos catalisadores: (a) P3 e (b) PG.

No perfil obtido com o catalisador PG (Figura 4.8(b)), observa-se que a curva é semelhante àquela do sistema P3 e que a dessorção ocorreu nas temperaturas de 178 °C no caso do pico (I), 222 °C no caso do (II) e 319 °C no caso do (III).

A concentração dos sítios ácidos foi determinada a partir da relação entre

a área total e a área correspondente a cada pico nas curvas de TPD. Os resultados obtidos com o sistema monometálico P3 e com os catalisadores bimetálicos dos tipos PG e PI são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Distribuição dos sítios ácidos presentes nos catalisadores: P3, PG, PI03, PI06, PI09 e PI15.

Catalisador	Distribuição dos sítios ácidos (%)		
	Fraco	Moderado	Forte
P3	46,2	34,0	19,8
PG	35,0	42,3	22,7
PI03	27,7	47,7	24,6
PI06	35,1	39,4	25,5
PI09	35,1	49,7	15,2
PI15	54,7	35,9	9,4

Analisando-se os dados da Tabela 4.1, observou-se que a adição do germânio ao catalisador de platina levou à diminuição na concentração de sítios fracos ao mesmo tempo em que promoveu os de acidez moderada e forte. Nota-se ainda que a adição de irídio em baixas concentrações (amostra PI03), também favoreceu o aumento da concentração dos sítios ácidos moderados e fortes. Entretanto, as amostras com teor mais elevado de irídio apresentaram características diferenciadas. Na amostra PI06 o irídio favoreceu os sítios de acidez fraca e forte. Em PI09, o irídio promoveu a acidez fraca e moderada, em detrimento dos sítios ácidos fortes. Já na amostra PI15, o irídio agiu de forma contrária aumentando a concentração dos sítios fracos.

Os perfis de dessorção dos sólidos contendo platina e irídio são apresentados na Figura 4.9. Analisando as curvas após a deconvolução, nota-se

que todas apresentam três picos, com exceção daquela da Amostra PI06, que apresenta um quarto pico na temperatura de 328°C. Nesses sistemas, o terceiro pico, referente à dessorção de piridina sobre os sítios ácidos fortes, ocorreu em temperaturas inferiores às observadas para os sólidos P3 e PG, indicando que a interação entre os metais e deles com o suporte favoreceu uma diminuição da força ácida destes sítios.

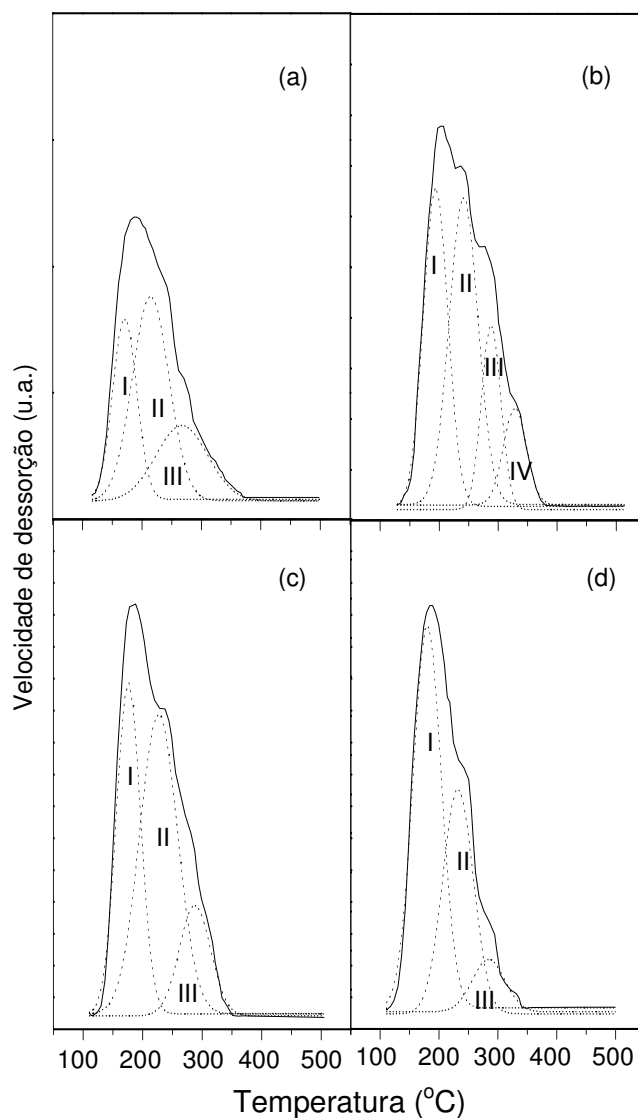


Figura 4.9. Perfis de TPD dos catalisadores bimetálicos de irídio: (a) PI03; (b) PI06; (c) PI09; (d) PI15.

Com relação ao sistema de platina contendo 0,06 % de irídio, a adição do

irídio favoreceu os sítios de acidez fraca e forte, sendo que a presença dos últimos foi detectada em duas regiões de temperatura: 286 e 328 °C. Para o sólido PI09, houve um incremento na concentração de sítios de acidez fraca e moderada e, no caso do sólido de maior concentração de irídio, PI15, apenas a acidez fraca foi favorecida.

Os perfis de dessorção de piridina obtidos a partir dos sólidos trimetálicos podem ser vistos na Figura 4.10. As curvas dos trimetálicos são semelhantes as dos demais sólidos e, do mesmo modo que nos sistemas bimetálicos contendo platina e irídio, o terceiro pico, referente à dessorção sobre os sítos ácidos fortes, ocorreu em temperaturas inferiores às observadas com os sólidos P3 e PG.

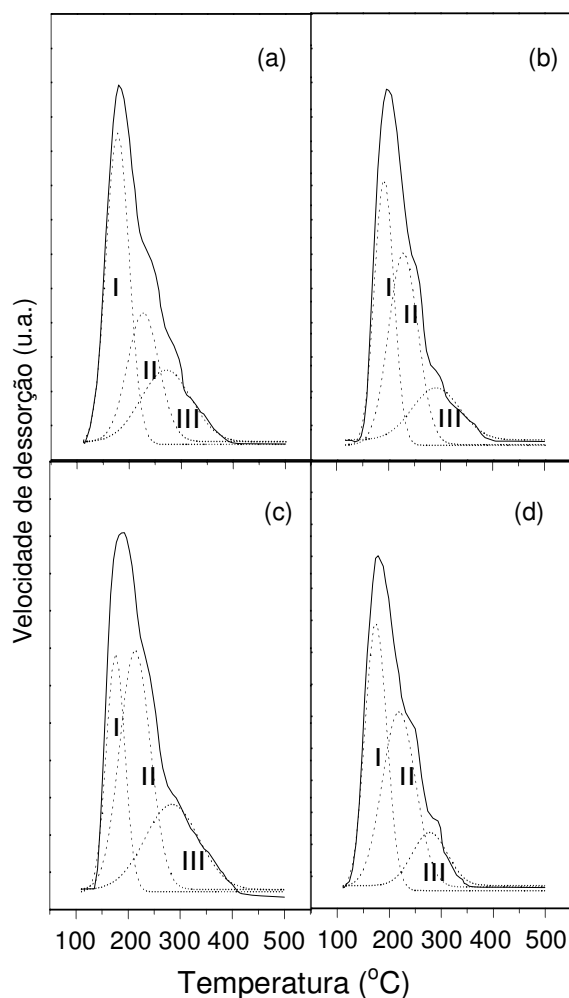


Figura 4.10. Perfis de TPD de piridina dessorvida dos catalisadores trimetálicos: (a) PGI03; (b) PGI06; (c) PGI09; (d) PGI15.

Na Tabela 4.2 pode ser observada a distribuição dos sítios ácidos nos sistemas trimetálicos. No caso da Amostra PGI03, ocorreu um incremento no percentual dos sítios fracos e fortes, em comparação com os dados das Amostras PI03 e PG. No caso da Amostra PGI06, os valores percentuais dos sítios fracos e moderados aumentaram em comparação com o correspondente bimetálico. Considerando os dois últimos trimetálicos, PGI09 e PGI15, em comparação com seus correspondentes bimetálicos contendo platina e irídio, houve um aumento no percentual dos sítios de maior força ácida.

Tabela 4.2. Distribuição dos sítios ácidos presentes nos catalisadores: PGI03, PGI06, PGI09 e PGI15.

Catalisador	Distribuição dos sítios ácidos (%)		
	Fraco	Moderado	Forte
PGI03	48,1	27,9	24,0
PGI06	39,0	42,0	19,0
PGI09	26,9	45,2	27,9
PGI15	43,2	43,1	13,7

4.4.Avaliação Catalítica

4.4.1. Avaliação dos sítios metálicos

Os valores de conversão de cicloexano a benzeno, obtidos sobre todos os catalisadores estudados, são apresentados na Tabela 4.3. Nas condições de operação empregadas, essa reação foi seletiva a benzeno e a conversão permaneceu estável durante toda a corrida. Pôde-se observar que a Amostra P3

apresentou melhor desempenho que o catalisador de platina e germânio (PG), indicando que a adição do germânio modifica a atividade dos sítios do catalisador de platina.

Tabela 4.3 Valores de conversão de cicloexano a benzeno obtidos na reação de desidrogenação de cicloexano com os catalisadores estudados.

Catalisador	Conversão (%)
P3	9,7
PG	8,5
PI03	6,0
PI06	11,6
PI09	32,5
PI15	28,4
PGI03	7,4
PGI06	8,0
PGI09	17,0
PGI15	10,8

Os catalisadores contendo platina e irídio, com exceção daquele com concentração mais baixa de irídio, mostraram um melhor desempenho que as Amostras P3 e PG. Isto pode ser explicado pelo fato de que o irídio também é ativo nessa reação. De modo geral, pôde-se observar que um aumento na concentração de irídio levou a um acréscimo na atividade do catalisador. O valor de conversão diminuiu quando o teor de irídio no catalisador foi de 0,15 % em peso (Amostras

PI15 e PGI15). Provavelmente, nestes casos, a menor deficiência eletrônica da platina, decorrente da maior interação Pt-Ir, como visto pelos resultados de TPR e FTIR, levou a um decréscimo de sua atividade desidrogenante.

Quando se compara os resultados das amostras trimetálicas com aqueles das respectivas bimetálicas contendo platina e irídio, observa-se que com a Amostra PGI03 ocorreu um pequeno aumento na atividade, enquanto que, com os três sólidos de concentração mais elevada, PGI06, PGI09 e PGI15, há uma significativa redução na conversão do reagente. Este fato está associado ao efeito simultâneo da adição dos dois metais, que podem estar formando ligas com a platina e/ou encobrindo seus sítios ativos diminuindo, portanto, sua atividade de desidrogenação.

A Figura 4.11 mostra a conversão de cicloexano em função do tempo com os catalisadores P3, PG, PI15 e PGI15. É possível verificar que, em todos os casos, a conversão manteve-se constante ao longo da reação. O melhor desempenho foi mostrado pelos catalisadores contendo irídio em sua formulação, devido à capacidade desidrogenante que este metal apresenta.

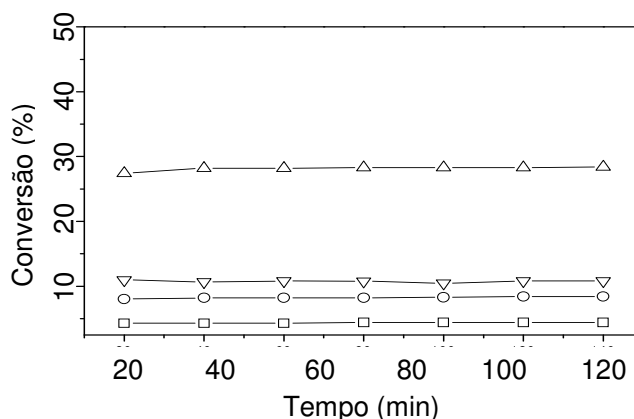


Figura 4.11. Conversão do cicloexano a benzeno em função do tempo com os catalisadores P3 (□), PG (○), PI15 (Δ) e PGI15 (▽).

4.4.2. Avaliação dos sítios ácidos

Os valores de conversão e a seletividade aos produtos da isomerização de n-pentano obtidos a partir do catalisador monometálico de platina e com os sistemas bimetálicos de platina e germânio e de platina e irídio são apresentados na Tabela 4.4. Nessa reação, verificou-se que o catalisador de platina contendo 0,03% de irídio conduziu a uma conversão inferior àquela apresentada pelos sólidos bimetálicos.

Os dados da Tabela 4.4 mostram que o catalisador monometálico de platina é altamente seletivo à produção de iso-parafinas, propriedade que é melhorada com a adição de germânio ao sistema (Amostra PG).

Tabela 4.4 Valores de conversão e seletividades aos produtos da isomerização de n-pentano sobre os catalisadores P3, PG, PI03, PI06, PI09 e PI15.

Catalisador	Conversão (%)		Seletividade (%) [*]				
	20 min	240 min	C ₄ ⁻	i-p	olef ₅₋₆	cp	C ₁ /C ₃
P03	20,9	24,9	7,6	82,9	3,5	6,0	0,23
PG	49,1	39,3	6,2	83,9	3,9	3,0	0,07
PI03	31,0	27,6	19,9	64,3	7,5	9,0	0,13
PI06	46,5	43,2	11,3	81,1	2,1	4,5	0,14
PI09	68,7	81,9	12,8	81,9	2,4	2,4	0,15
PI15	39,0	31,3	12,3	80,1	2,6	5,0	0,15

C₄⁻ = ∑ metano, etano, propano e butano; i-p = iso-pentano; olef₅₋₆ = olefinas C₅ e C₆; cp = ciclo pentano; C₁/C₃ = relação metano/propano.

Desta forma, como a reação de isomerização ocorre sobre sítios ácidos, a presença

do germânio favorece a modificação dos sítios ácidos do catalisador. Em relação à seletividade a gases (C_4^-), o valor mais baixo foi obtido com o sistema contendo platina e germânio (PG). Considerando que a formação de gases é principalmente decorrente da reação de hidrogenólise, catalisada pela função metálica, o germânio presente na amostra atuou inibindo a atividade dos sítios metálicos de platina do catalisador (BOUTZELOIT e colaboradores, 2006).

A razão metano/propano (C_1/C_3) indica o balanço entre a função metálica e a ácida do catalisador. A primeira é responsável pela reação de hidrogenólise, que é caracterizada pela obtenção de metano (C_1), enquanto na segunda ocorre a reação de craqueamento, que dá origem ao propano (C_3) como subproduto. Com o sólido baseado em platina e germânio (PG) essa relação foi mais baixa do que com o sistema monometálico de platina, ou seja, com a adição de germânio ocorre a redução da atividade de hidrogenólise da platina, enquanto a atividade da função ácida é incrementada, como visto pelos resultados de TPD de piridina.

Os dados da reação de isomerização de n-pentano sobre os sólidos contendo platina e irídio, mostrados na Tabela 4.4, indicam que a adição de irídio ao sistema monometálico de platina também conduz à melhoria da atividade da função ácida.

Em comparação com o sistema de platina e germânio, a seletividade a iso-pentano das Amostras PI03, PI06, PI09 e PI15 diminuiu, enquanto a seletividade a gases aumentou. Isto pode ser explicado considerando-se que a adição de irídio aumenta a atividade hidrogenolítica da platina, principalmente se houver formação de liga entre esses metais. Como consequência do aumento na atividade de hidrogenólise, há o decréscimo na seletividade a produtos isômeros. Com isso, a relação C_1/C_3 obtida com os catalisadores de platina e irídio é mais alta que aquela

obtida com o catalisador de platina e germânio.

Na Tabela 4.5 são apresentados os valores de conversão e seletividade obtidos com os catalisadores trimetálicos, na reação de isomerização de n-pentano. Não se observou nenhuma correlação entre a conversão de n-pentano e o teor de irídio no catalisador. Os sistemas que apresentaram os mais altos valores de conversão foram as Amostras PGI06 e PGI15.

Tabela 4.5 Valores de conversão e seletividade aos produtos da isomerização de n-pentano com catalisadores trimetálicos: PGI 03, PGI06, PGI09 e PGI15

Catalisador	Conversão (%)		Seletividade (%) *				
	20 min	240 min	C ₄ ⁻	i-p	ol _{C₅-C₆}	cp	C ₁ /C ₃
PGI03	9,8	12,1	8,2	83,7	6,1	2,1	0,17
PGI06	53,7	49,5	7,4	86,0	6,5	0,1	0,14
PGI09	11,2	21,1	8,9	82,3	5,0	3,8	0,12
PGI15	47,9	41,7	9,7	82,5	4,3	3,5	0,16

C₄⁻ = Σ metano, etano, propano e butano; i-p = iso-pentano; ol_{C₅-C₆} = olefinas C₅ e C₆; cp = ciclo pentano; C₁/C₃ = relação metano/propano.

Os valores de seletividade a gases com as amostras trimetálicas foram mais altos do que com a Amostra PG e mais baixos do que aqueles obtidos com os sistemas contendo irídio. Esses valores intermediários sugerem que o germânio atua modificando a função metálica do sistema, diminuindo sua atividade de hidrogenólise. Com relação à razão C₁/C₃, mostrada na Tabela 4.5, observou-se que o balanço das funções dos catalisadores trimetálicos é semelhante ao dos sistemas bimetálicos do tipo PI.

4.4.3 Avaliação em reforma de n-octano

As Tabelas 4.6 e 4.7 apresentam os valores de conversão e a seletividade aos produtos obtidos a partir da reforma de n-octano com os catalisadores obtidos. O catalisador com 0,03 % de platina (P3) conduziu a um elevado valor de conversão e apresentou uma seletividade a compostos isômeros mais baixa do que a compostos aromáticos. Dentre estes últimos (benzeno, tolueno e xilenos), o sólido foi mais seletivo a xilenos, principalmente a meta-xileno.

Tabela 4.6. Valores de conversão e seletividade aos compostos obtidos na reforma de n-octano, sobre os catalisadores P3, PG, PI03, PI06, PI09 e PI15.

Catalisador	Conversão (%)		Seletividade (%)				
	60 min	360 min	C ₄ ⁻	p	ip C ₄ -C ₉	C ₁ /C ₃	ar
P03	81,9	69,9	5,8	1,4	37,9	0,17	53,2
PG	60,9	40,0	4,4	-	42,0	0,19	42,0
PI03	76,9	49,6	11,0	2,1	40,6	0,17	42,8
PI06	87,8	73,3	4,0	-	30,9	0,15	58,6
PI09	73,8	94,3	6,2	1,5	32,7	0,36	80,4
PI15	90,0	90,6	8,5	1,9	16,9	0,18	70,8

C₄⁻ = Σ metano, etano, propano e butano; p = pentano; ipC₄-C₉ = iso-parafinas C₄ - C₉; C₁/C₃ = relação metano/propano, ar = compostos aromáticos totais.

Os dados da Tabela 4.6 mostram que o sistema de platina e germânio (PG) apresenta uma conversão mais baixa do reagente do que aquele de platina suportada em alumina (P3). Quanto à seletividade, o uso do catalisador de platina e

germânio aumentou a produção de compostos isoparafínicos e diminuiu a de compostos aromáticos, quando comparado ao catalisador de platina (P3). Este comportamento também foi observado por outros autores (SANTOS e colaboradores, 2005). A seletividade a gases do catalisador de platina suportada em alumina (P3) também foi reduzida com a adição de germânio, resultados que concordam com aqueles obtidos na reação de isomerização de n-pentano.

Tabela 4.7. Distribuição dos compostos aromáticos obtidos durante a reforma de n-octano com os catalisadores P3, PG, PI03, PI06, PI09 e PI15.

Catalisador	Seletividade (%)						
	b	t	eb	m-x	p-x	o-x	C ₈
P03	0,5	1,7	11,8	19,3	5,5	14,4	51,0
PG	0,1	0,7	12,5	10,2	5,8	12,7	41,1
PI03	0,8	2,5	11,6	11,2	4,8	11,9	39,5
PI06	0,7	2,3	11,5	21,8	7,8	14,5	55,6
PI09	0,7	2,6	9,9	23,4	6,4	14,1	75,2
PI15	0,9	2,4	14,5	24,6	8,4	20,0	67,5

* b = benzeno; t = tolueno; eb = etilbenzeno; m-x = m-xileno; p-x = p-xileno; o-x = o-xileno; C₈ = compostos aromáticos C₈;

Quanto à seletividade a compostos aromáticos (Tabela 4.7), o catalisador de platina e germânio produziu principalmente etilbenzeno e isômeros do xileno. Em comparação com o catalisador monometálico, ele elevou a produção de etilbenzeno e diminuiu a dos isômeros de xileno.

Os dados de conversão de n-octano obtidos com os catalisadores contendo irídio (PI03, PI06, PI09 e PI15), na Tabela 4.6, mostram que os valores foram elevados sobre estes sistemas. No entanto, a produção de gases foi mais elevada do que sobre as Amostras P3 e PG, em decorrência da alta atividade do irídio na reação de hidrogenólise. Os catalisadores que apresentaram seletividades a gases mais altas foram as Amostras PI03 e PI15. Em relação à produção de compostos isoparafínicos, essa foi em geral mais baixa sobre os catalisadores contendo irídio do que sobre os catalisadores de platina (P3) e de platina e germânio (PG). O catalisador menos seletivo da série foi aquele com o percentual mais elevado de irídio (PI15). Os sistemas se mostraram altamente seletivos a produtos aromáticos e a seletividade variou de acordo com o conteúdo de irídio na seguinte ordem: PI03 < PI06 < PI09 > PI15.

Observando-se os dados da Tabela 4.7, verifica-se que a presença do irídio nos catalisadores favoreceu a produção principalmente de etilbenzeno e isômeros de xileno, sendo que tanto a obtenção de etilbenzeno como de meta-xileno foram mais significativas sobre o catalisador contendo teor mais elevado de irídio (PI15).

Os valores de conversão e seletividade obtidos com os catalisadores trimetálicos são mostrados na Tabela 4.8.

A seletividade a gases, C_4^- (metano, etano, propano e butano), dos sistemas trimetálicos, quando comparada com os dados das amostras bimetálicas de platina e irídio, sofreu de forma geral uma significativa redução. Entretanto, quando a comparação é feita com o sistema de platina e germânio, os valores obtidos com os sistemas trimetálicos aumentaram. Assim, a exemplo do que ocorreu na reação de desidrogenação de cicloexano, pode-se admitir que a presença do

germânio diminui a atividade hidrogenolítica do irídio.

Tabela 4.8. Valores de conversão e seletividade aos compostos obtidos durante a reforma de n-octano, com os catalisadores PGI03, PGI06, PGI09 e PGI15.

Catalisador	Conversão (%)		Seletividade (%)				
	60 min	360 min	C ₄ ⁻	p	ip C ₄ -C ₉	C ₁ /C ₃	ar
PGI03	61,1	79,7	7,4	1,8	32,3	0,10	56,2
PGI06	82,8	62,6	5,2	-	42,6	0,10	41,5
PGI09	54,4	54,8	4,6	1,3	49,3	0,13	42,5
PGI15	51,7	52,4	9,7	3,2	54,4	0,16	29,7

C₄⁻ = Σ metano, etano, propano e butano; p = pentano; ipC₄- C₉ = iso-parafinas C₄ - C₉; C₁/C₃ = relação metano/propano; ar = compostos aromáticos totais.

Com relação à produção de iso-parafinas, a seletividade a esses compostos aumentou com o conteúdo de irídio no catalisador. Um comportamento inverso foi observado com relação à seletividade a compostos aromáticos. Com exceção do catalisador com mais baixo teor de irídio (PGI03), a seletividade a compostos aromáticos dos catalisadores trimetálicos foi inferior àquela obtida com os catalisadores bimetálicos.

A distribuição dos compostos aromáticos observada com os catalisadores trimetálicos (Tabela 4.9) foi semelhante àquela dos sistemas bimetálicos avaliados, ou seja, houve um favorecimento na produção de etilbenzeno e xilenos. No entanto, no caso dos catalisadores trimetálicos, o isômero de xileno mais favorecido foi o orto-xileno, diferentemente do que ocorreu com os outros catalisadores.

Tabela 4.9. Distribuição dos compostos aromáticos obtidos durante a reforma de n-octano com os catalisadores PGI03, PGI06, PGI09 e PGI15.

Catalisador	Seletividade (%)						
	b	t	eb	m-x	p-x	o-x	C ₈
PGI03	0,3	0,4	10,3	18,2	7,5	19,5	55,5
PGI06	0,4	0,1	8,0	13,2	6,9	12,9	41,0
PGI09	0,2	1,0	9,2	12,5	5,2	14,4	41,3
PGI15	-	0,9	8,2	7,9	3,7	9,0	28,9

* b = benzeno; t = tolueno; eb = etilbenzeno; m-x = m-xileno; p-x = p-xileno; o-x = o-xileno; C₈ = compostos aromáticos C₈.

A conversão de n-octano, em função do tempo, obtida sobre as Amostras P3, PG, PI15 e PGI15 é mostrada na Figura 4.12. Observou-se que a adição de germânio ao sistema monometálico levou a uma diminuição da atividade e

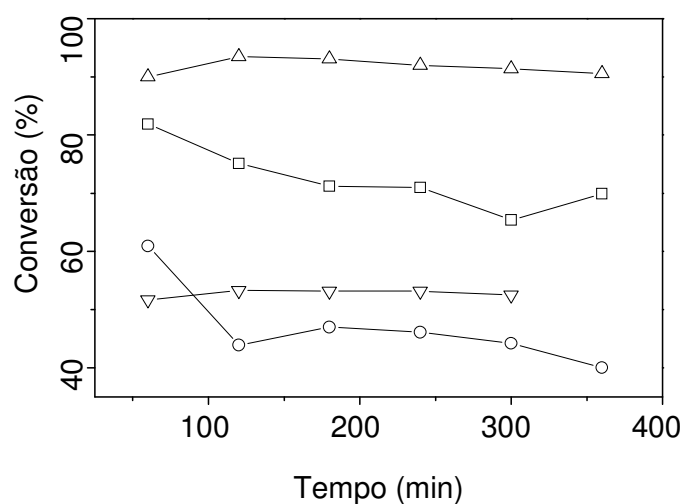


Figura 4.12. Conversão do n-octano em função do tempo, com os catalisadores P3 (□), PG (○), PI15 (Δ) e PGI15 (▽).

estabilidade. Por outro lado, quando o metal adicionado é o irídio, observa-se que o efeito é contrário ao do germânio, ou seja, há um aumento considerável na atividade e estabilidade do catalisador. Quando o sistema é trimetálico, embora a atividade seja mais baixa que o sistema monometálico de platina e o catalisador bimetalúco contendo 15 % de irídio (PI15), ele é estável ao longo da reação e apresenta um melhor desempenho que o catalisador bimetalúco de platina e germânio (PG). Isto indica que a presença do irídio contribui para aumentar a estabilidade do catalisador.

Os valores de seletividade dos catalisadores trimetálicos, a diferentes produtos, em função da concentração de irídio e a razão entre as seletividades a compostos isômeros e aromáticos são apresentados nas Figuras 4.13(a) e (b).

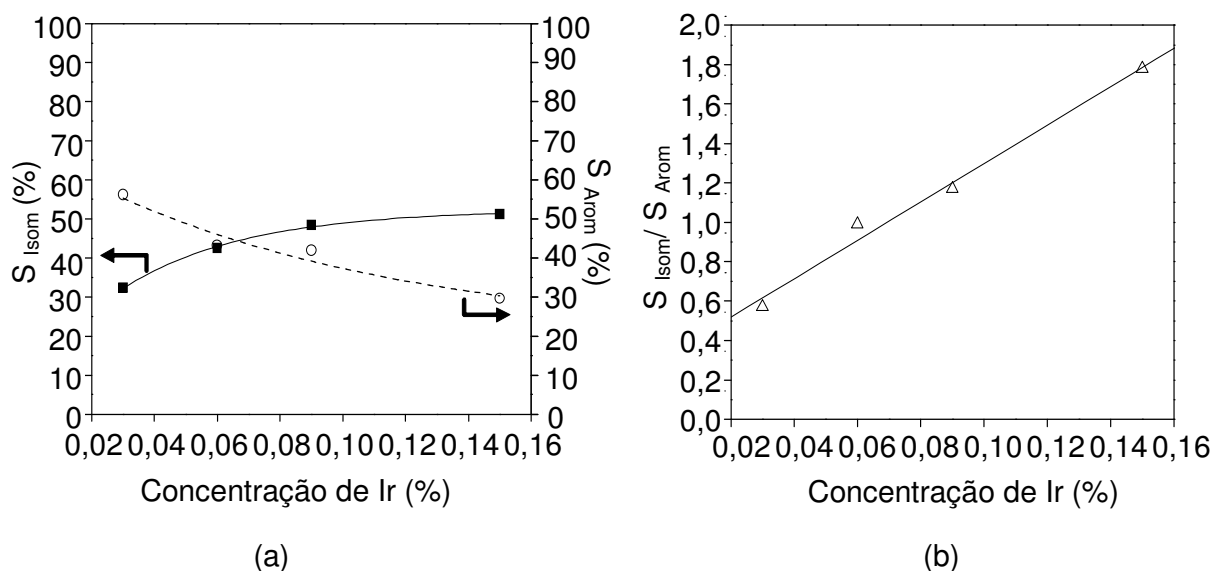


Figura 4.13. Seletividade a compostos isômeros (S_{isom}) e aromáticos (S_{arom}) (a) e razão $S_{\text{isom}}/S_{\text{arom}}$ (b), em função da concentração de irídio nos catalisadores trimetálicos, após 6 h de reação.

De acordo com a Figura 4.13(a), a produção de compostos aromáticos diminui com o aumento do teor de irídio no catalisador, enquanto um comportamento inverso é observado com relação à seletividade a produtos isômeros. No catalisador

com 0,07 % de irídio, as duas seletividades se igualam. Através da Figura 4.13(b) observa-se, também, que a razão entre as seletividades a compostos isômeros e aromáticos ($S_{\text{Isom}}/S_{\text{Arom}}$) cresce com o conteúdo de irídio, de modo que se um reformado mais rico em compostos aromáticos é desejado, deve-se usar um catalisador com baixos teores de irídio. Por outro lado, uma composição com concentração de irídio mais alta produz um reformado mais rico em compostos isômeros (maior $S_{\text{Isom}}/S_{\text{Arom}}$) e, portanto, mais adequado ao uso como combustível.

4.5 Oxidação Termoprogramada

A partir da técnica de oxidação termoprogramada (TPO) buscou-se avaliar a quantidade e a natureza do coque formado sobre os catalisadores usados na reação de reforma de n-octano. As curvas obtidas com estas amostras são apresentadas na Figura 4.14.

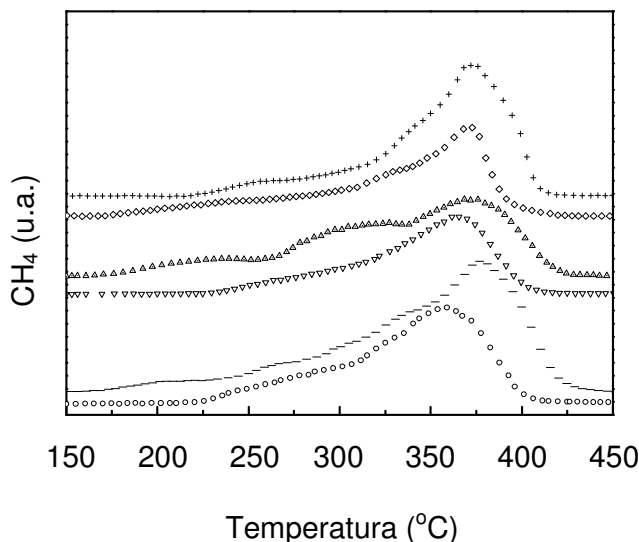


Figura 4.14. Perfis de oxidação dos catalisadores: (+) P3; (◇) PG; (Δ) PI03; (▽) PGI03; (-) PGI06 e (o) PGI09.

Na curva obtida para a amostra P3, observou-se um ombro em 345 °C

correspondente à queima do coque depositado sobre a função metálica, e um pico em 371 °C referente à queima do coque sobre a função ácida do catalisador (CARVALHO e colaboradores, 2004).

No perfil de oxidação obtido com a Amostra PG, observa-se que a maior parte do coque queimou em 370 °C, estando localizado principalmente sobre a função ácida do catalisador. O catalisador contendo 0,03 % de irídio (PI03) foi o que apresentou maior quantidade de coque sobre a função metálica, que queimou em mais baixa temperatura, cerca de 299 °C, por ser menos polimerizado.

Comparando-se os perfis de TPO dos sistemas trimetálicos, observa-se que o coque é mais facilmente queimado no catalisador com o teor mais elevado de irídio (PGI09). Neste caso, o pico referente à oxidação do coque sobre a função metálica aparece em cerca de 270 °C, enquanto o pico devido ao coque depositado sobre a função ácida é deslocado a um valor de temperatura inferior ao dos demais, aproximadamente 350 °C. Não se observou picos no perfil de TPO da Amostra PGI15 nas condições experimentais empregadas. Nos catalisadores trimetálicos a quantidade de coque depositado sobre a função metálica foi maior que aquela detectada nos catalisadores de platina (P3) e platina-germânio (PG), mas inferior à presente no bimetálico platina-irídio (P3). Isto pode ser atribuído a efeitos eletrônicos e/ou geométricos do germânio, que por formar ligas ou encobrir os sítios de platina e de irídio, inibe as atividades de desidrogenação e formação de precursores de coque desses metais.

A percentagem de coque depositado sobre os catalisadores analisados pode ser vista na Tabela 4.10. No catalisador de platina (Amostra P3), a percentagem de coque foi de 0,28% e, com a adição de germânio ao sistema, obtendo-se a Amostra PG, ocorreu uma diminuição no teor de coque para 0,22%.

Tabela 4.10. Percentagem de coque depositado sobre os catalisadores.

Amostra	Coque (%)
P3	0,28
PG	0,22
PI03	0,32
PGI03	0,19
PGI06	0,35
PGI09	0,22
PGI15	0,00

A Amostra PI03 apresentou 0,32% de coque, valor superior aos determinados para as amostras P3 e PG. Entretanto, conforme se observou na Figura 4.13, o tipo de coque formado em PI03 é mais facilmente removido do que aquele depositado sobre as amostras mencionadas.

Com os sistemas trimetálicos, os resultados apresentados na Tabela 4.10 revelam que, exceto para o PGI06, ocorreu uma redução na quantidade de coque depositado sobre o catalisador. O sistema PGI03 apresentou teor de coque mais baixo que os subseqüentes PGI06 e PGI09, resultado que está de acordo com os mais altos valores de conversão de n-octano e de seletividade a gases, que podem ser provenientes de reações de hidrogenólise do coque e de seus precursores sobre os sítios de platina e platina-irídio. Quando a concentração de irídio foi de 0,06%, a quantidade de coque foi a mais alta dentre todos os sistemas analisados.

Nos dois últimos catalisadores da série, o aumento na concentração de irídio resultou na diminuição na quantidade de coque. No sólido PGI09 o percentual de coque foi de 0,22%, enquanto nenhum coque se depositou sobre o catalisador

PGI15. Isso indica que quando presente em mais altas concentrações o irídio atua inibindo a deposição do coque na superfície do catalisador, provavelmente devido à sua atividade de hidrogenólise e hidrogenação dos precursores de coque.

5. Conclusões

A partir dos resultados obtidos, pode-se chegar às seguintes conclusões:

1. O comportamento redutor do irídio suportado em alumina depende do seu teor (0,03; 0,06; 0,09 e 0,15 %) nos sólidos. Em presença de platina, esse metal apresenta propriedades redutoras distintas e também altera o comportamento redutor da platina. Esse efeito depende do teor de irídio, devido às diferentes interações entre os metais e com o suporte. Quando adicionado a catalisadores monometálicos de germânio suportado em alumina, o irídio torna esses sólidos redutíveis. Por outro lado, a presença do germânio torna os catalisadores de irídio menos redutíveis, aumentando a sua interação com o suporte. Nos catalisadores trimetálicos de platina, germânio e irídio suportados em alumina, o irídio atenua o efeito inibidor do germânio sobre a redução da platina, favorecendo a redução de ambos os metais. O aumento do teor de irídio causa um aumento da interação dos metais entre si e com o suporte, diminuindo a quantidade de germânio segregado.

2. Em catalisadores bimetálicos de platina, o germânio atua como receptor de elétrons, causando uma diminuição da densidade eletrônica nos átomos de platina. Por outro lado, o irídio age como doador de elétrons, independente do seu teor, aumentando a densidade eletrônica da platina. Esses efeitos também são observados nos catalisadores trimetálicos; neste caso, o efeito do germânio só se torna significativo em concentrações mais elevadas de irídio (0,15 %), que promove

a redução do germânio, gerando sólidos com espécies de platina em diferentes estados eletrônicos.

3. A adição do germânio ao catalisador de platina suportada em alumina leva à diminuição na concentração de sítios fracos e aumento naqueles de acidez moderada e forte. A adição de irídio a catalisadores de platina sobre alumina provoca alterações na concentração de sítios de diferentes forças ácidas, dependendo do seu teor nos sólidos. A mesma tendência é observada nos catalisadores trimetálicos.

4. A adição de germânio, ao catalisador de platina suportada em alumina, causou uma diminuição da atividade catalítica dos sítios metálicos, na desidrogenação do cicloexano, enquanto o irídio (em teores superiores a 0,03 %) causou um aumento, devido à sua atividade dedidrogenante. Este efeito aumentou com o teor de irídio nos sólidos. Nos catalisadores trimetálicos a atividade dos sítios metálicos é mais baixa que no sistema monometálico de platina, devido ao efeito simultâneo dos dois metais, que podem estar formando ligas com a platina e/ou encobrendo seus sítios ativos diminuindo, portanto, sua atividade de desidrogenação.

5. A adição de irídio (em diferentes quantidades) e de germânio a catalisadores de platina suportada em alumina aumenta a sua atividade na isomerização do n-pentano e diminui a atividade de hidrogenólise. O mesmo comportamento é observado nos catalisadores trimetálicos.

6. A adição de germânio ao catalisador de platina suportada em alumina leva a uma diminuição na conversão do n-octano e na produção de compostos aromáticos e de gases e a um aumento na produção de iso-parafinas. Por outro lado, a adição de diferentes quantidades de irídio provoca diferentes efeitos sobre a

conversão no n-octano, dependendo do teor desse metal; a produção de gases é mais elevada, devido à atividade do irídio na reação de hidrogenólise e seletividade a iso-parafinas foi diminuída e a seletividade a compostos aromáticos foi aumentada, numa tendência geral.

7. Em catalisadores trimetálicos de platina, irídio e germânio suportados em alumina, a presença do germânio diminui a atividade hidrogenolítica do irídio. A seletividade a compostos aromáticos é inferior àquela dos sistemas bimetálicos correspondentes e o orto-xileno é o isômero mais favorecido. O germânio aumenta a estabilidade enquanto o irídio exerce um efeito inverso. A produção de compostos aromáticos diminui com o aumento do teor de irídio no catalisador, enquanto um comportamento inverso é observado com relação à seletividade a produtos isômeros. A razão entre as seletividades a compostos isômeros e aromáticos cresce com o conteúdo de irídio, de modo que se um reformado mais rico em compostos aromáticos é desejado, deve-se usar um catalisador com baixos teores de irídio. Por outro lado, uma composição com concentração de irídio mais alta produz um reformado mais rico em compostos isômeros e, portanto, mais adequado ao uso como combustível.

8. Nos catalisadores de platina, irídio e germânio suportados em alumina, o irídio atua inibindo a deposição do coque na superfície do catalisador, provavelmente devido à sua atividade de hidrogenólise e hidrogenação dos precursores de coque.

6. Perspectivas

A partir dos resultados obtidos neste trabalho pode-se propor os seguintes trabalhos futuros.

1. Uma investigação sobre as mudanças na atividade e seletividade dos sistemas trimetálicos durante a reação de reforma de n-octano, a partir da variação de alguns parâmetros operacionais, tais como, velocidade espacial e relação hidrogênio/n-octano.
2. Estudo da influência da ordem de adição dos precursores metálicos no desempenho dos catalisadores na reforma de n-octano, a partir do preparo de catalisadores pela técnica de impregnações sucessivas, com a mesma composição dos trimetálicos utilizados neste trabalho.
3. Simulações e testes com sistemas trimetálicos apresentando teores de irídio próximos a 0,15% em massa, com o intuito de determinar a melhor formulação para a obtenção de compostos iso-parafínicos, mais apropriados para o emprego como combustível, de acordo com as legislações ambientais.
4. Simulações e testes com sistemas trimetálicos apresentando teores de irídio próximos a 0,03% em massa, para determinar a melhor formulação para a obtenção de compostos aromáticos, para a utilização na indústria petroquímica.

7. Referências Bibliográficas

1. AITANI, A. M. Catalytic Reforming Processes In: **Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology**. Antos, G. J.; Aitani, A. M.; Parera, J. M., (Ed.). Marcel Dekker, Inc., New York (1995) 409-436.
2. ALLINGER, N. L., CAVA, M. P., JONGH, D. C., JHONSON, C. R., LABEL, N. A., STEVENS, C. L. **Química Orgânica**, 2^a ed., LTC Editora, Rio de Janeiro – RJ, 1978.
3. ANABTAWI, J. A., REDWAN, D. S., AL-JARALLAH, A. M., AITANI, A. M. Advances in The Chemistry of Catalytic Reforming of Naphtha. **Fuel Sci. and Tec. Int.** 9 (1), (1991) 1-23.
4. ANTOS, G. J. U.S. Patent 4 312 788, 1992; UOP.
5. ANTOS, G. J., AITANI, A. M., PARERA, J. M., Catalytic Reforming Processes In: **Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology**. George Antos (Ed) et al., Marcel Dekker, Inc, New York, (1995) 279 – 287.
6. ARCOYA, A., SEOANE, X. L., GRAU, J. M. Surface Characterization and Dehydrocyclization Activity of Pt/KL Catalysts Prepared by Different Methods. **Appl. Sur. Sci.** 205 (2003) 206–211.
7. BARBIER, J. Deactivation of Reforming Catalysts by Coking – A Review. **Appl. Catal.** 23 (1986) 225-243.
8. BARBIER, J., BAHLOUL, D., MARECOT, P. Efect of Chloride on Sintering of Pt/Al₂O₃ Catalysts. **Catal. Lett.** 8 (1991) 327-334.
9. BARBIER, J., CHURIN, E., MARECOT, P. Coking of Pt-Ir/Al₂O₃ and Pt-Re/Al₂O₃ Catalysts in Different Presures of Cyclopentane. **J. Catal.** 126 (1990) 228-234.
10. BARBIER, J., CORRO, G., ZHANG, Y. Coke Formation on Bimetallic Platinum/Rhenium and Platinum/Iridium Catalysts. **Appl. Catal.** 16 (1985) 169 – 177.
11. BARBOSA M. N. M., GANGEMI, G., ARANDA, D. A. G., RANGEL, M. C. Influência da Natureza de Agentes Competidores nas Propriedades dos Catalisadores Metálicos. **Anais da Assoc. Bras. Quí.** 50 (2001) 145.

12. BENITEZ, V., BOUTZELOIT, M., MAZZIERI, V. A., ESPECEL, C., EPRON, F., VERA, C. R., MARÉCOT, P., PIECK, C. L. Preparation of Trimetallic Pt–Re–Ge/Al₂O₃ and Pt–Ir–Ge/Al₂O₃ Naphtha Reforming Catalysts by Surface Redox Reaction. **Appl. Catal. A: General** 319, (2007), 210–217.
13. BETIZEAU, C., LERERCQ, B., MAUREL, R., BOLIVAR, C., CHARCOSSET, H. TOURNAYAN, L. **J. Catal.** 45 (1976) 179.
14. BOITIAUX, J. P., DEVÈS, J. M., DIDILLON, B., MARCILLY, R. Catalyst Preparation, In: **Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology**. Antos, G. J.; Aitani, A. M.; Parera, J. M., (Ed.). Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
15. BOUTZELOIT, M., BENITEZ, V. M., MAZZIERI, V. A., ESPECEL, C., EPRON, F., VERA, C. R., PIECK, C. L., MARÉCOT, P. Effect of the Method of Addition of Ge on the Catalytic Properties of Pt–Re/Al₂O₃ and Pt–Ir/Al₂O₃ Naphtha Reforming Catalysts. **Catal. Comm.** 7 (2006) 627–632.
16. BURCH, R., GARLA, L. C. **J. Catal.**, 71 (1981) 360.
17. CARNEVILLIER, C., EPRON, F., MARECOT, P. Controlled Preparation and Characterization of Plurimetallic Pt–Sn and Pt–Ir–Sn/Al₂O₃ Reforming Catalysts. **Appl. Catal. A: General** 275 (2004) 25–33.
18. CARTER, J. L., McVICKER, WEISSMAN, W., KMAK, W. S., SINFELT, J. H. Bimetallic Catalysts: Application in Catalytic Reforming. **Appl. Catal.** 3 (1982) 327–346.
19. CARVALHO L. S. Avaliação do Desempenho de Catalisadores do Tipo Pt–Re–Sn/Al₂O₃ na Reforma do n-octano. **Tese de Doutorado**, UFBA, 2003.
20. CARVALHO L. S., PIECK, C. L., PARERA, J. M., FÍGOLI, N. S., VERA, C. R., RANGEL, M. C. Avaliação do Desempenho de Catalisadores Pt/Al₂O₃ Modificados por Rênio e Estanho na Reforma de n-octano. **Anais do 13º Congr. Bras. de Cat./ 3º Congr. de Cat. do Mercosul**, 2005.
21. CARVALHO, L. S., PIECK, C. L., RANGEL, M. C., FÍGOLI, N. S., GRAU, J. M., REYES, P., PARERA, J. M. Trimetallic Naphtha Reforming Catalysts. I. Properties of the Metal Function and Influence of the Order of Addition of the Metal Precursors on Pt–Re–Sn/γ–Al₂O₃–Cl. **Appl. Catal. A: General** 269 (2004) 91–103 (a).
22. CARVALHO, L. S., PIECK, C. L., RANGEL, M. C., FÍGOLI, N. S., VERA, C. R., PARERA, J. M. Trimetallic Naphtha Reforming Catalysts: II. Properties of the Acid Function and Influence of the Order of Addition of the Metallic Precursors on Pt–Re–Sn/γ–Al₂O₃–Cl. **Appl. Catal. A: General** 269 (2004) 105–116 (b).

23. CARVALHO, L. S., PIECK, C. L., RANGEL, M. C., FÍGOLI, N. S., PARERA, J. M. Sulfur Poisoning of Bi- and Trimetallic γ -Al₂O₃- Supported Pt, Re, and Sn Catalysts. **Ind. Eng. Chem. Res.** 43 (2004) 1222-1226 (c).
24. CARVALHO, L. S., REYES, P., PECCHI, G., FÍGOLI, N., PIECK, L. C., RANGEL, M. C. Effect Of The Solvent Used During Preparation On The Properties Of Pt/Al₂O₃ and Pt-Sn/ Al₂O₃ Catalysts. **Am. Chem. Soc.** (2001), 6-8.
25. CHENIER, PHILIP J., **Survey of Industrial Chemistry**, 2nd Revised Edition. VCH Publishers, 1992.
26. CIAPETTA, F. G., WALLACE, D. N. Catalytic Naphtha Reforming. **Cat. Reviews** 5 (1) (1971) 67-158.
27. DAVIES, E. E., ELKINS, J. S., PITKETHLY, R. C. French Patent, BP (1971).
28. DOWDEN, D. A. Reactions of Hydrocarbons on Multimetallic Catalysts". In **Catalysis**, Vol. 2, The Chemical Society, Burling House, London, (1978) 1-27.
29. EDGARD, M. D, **Catalytic Reforming Naphtha in Petroleum Refinerie**, in: LEACH, E., Ed. Applied in Industrial Catalysis, vol. I, Academic Press, New York, 1983, 12-48.
30. EDGARD, M. D., Catalytic Reforming of Naphtha in Petroleum Refineries in : LEACH, e., Ed. **Applied in industrial Catalysis**; Academic Press. New York, 1980.
31. EMMETT, P. H., SABATIER, P. **Catalysssis Then and Now**. Frankein Publishing Company, inc. New York, (1965) p. 143-153.
32. EPRON, F., CARNEVILLIER, C., MARÉCOT, P. Catalytic Properties in n-heptane Reforming of Pt-Sn and Pt-Ir-Sn/Al₂O₃ Catalysts Prepared by Surface Redox Reaction. **Appl. Catal.** 295 (2005) 157-169.
33. FIGOLI, N. S., BELTRAMINI, J. N., MARTINELLI, M. R. S., PARERA, J.M. Operational Conditions and Coke Formation on Pt-Al₂O₃ Reforming Catalyst. **Appl. Catal.**, 5 (1983) 19-32.
34. FIGOLI, N. S., PARERA, J. M. Caderno de Curso: **Desactivacion y Regeneracion de Catalizadores de Reformacion de Naftas**. Segunda parte: Desactivacion, Regeneracion, Reactores. UFBA-IQ, Salvador, 1996, p.10-12
35. FRANCK, J. P., MARTINO, G. Deactivation and Regeneration of Catalytic Reforming Catalysts. In: **Progress in Catalyst Deactivation**. Figueredo J. L. (Ed), The Hague: Martinus Nijoff, 1982.

36. GATES, B. C., SCHIMIT, G. C., **Chemistry of Catalytic Process**, McGraw-Hill, New York, 1979.
37. GERMAIN J. E. **Catalytic Conversion of Hydrocarbons**. Academic Press, London (1969) p.162-215.
38. GOLDWASSER, G., ARENAS, B., BOLIVAR, C., CASTRO, G., RODRIGUEZ, A., FLEITAS, A., Giron, J. J. **Catal.** 100 (1986) 75.
39. GUILLON, E., LYNCH, J., UZIO, D., DIDILLON, B. Characterisation of Bimetallic Platinum Systems: Application to the Reduction of Aromatics in Presence of Sulfur. **Catal. Today**, 65 (2001) 201–208.
40. HAENSEL, V., U.S. Patent 2,479,109 and 2,479,110, (1949).
41. HURST, N. W., GENTRY, S. J., JONES, A., McNICOL, B. D. Temperature Programmed Reduction. **Cat. Rev. –Sci. Eng.**, 24(2) (1982) 233-309
42. JONES, D. S. J. **Elements of Petroleum Processing**, John Wiley & Sons, Chichester, 1995.
43. KEULEMANS, A. I. M., VOGEL, H. H. **J. Phys. Chem.**, 63 (1959) 476.
44. KLUKSDAHL, H. E., U.S. Patent 3,415,737 (1968).
45. LIMA, S. P., GOMES, L. P., OLIVEIRA, M. D., SANTOS, O. M., RODRIGUES, M. G. F., RANGEL, M. C. Avaliação de Catalisadores do Tipo Pt/L na Reforma de n-octano. **Anais do 13º Congr. Bras. de Cat./ 3º Congr. de Cat. do Mercosul**, 2005.
46. MACLEOD, N., Fryer, J. R., Stirling, D., Webb, G. Deactivation of bi- and Multimetallic Reforming Catalysts: Influence of Alloy Formation on Catalyst Activity. **Catal. Today** 46 (1998) 37-54.
47. MARÉCOT, P., BARBIER, J. Deactivation by Coking, In: **Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology**. Antos, G. J.; Aitani, A. M.; Parera, J. M., (Ed.). Marcel Dekker, Inc., New York, 1995.
48. MARISCAL, R., FIERRO, J. L.G., YORI, J. C., PARERA, J. M., GRAU, J. M. Evolution of the Properties of PtGe/Al₂O₃ Reforming Catalysts with Ge Content. **Appl. Catal. A: General** 327, (2007), 123-131.
49. MATGITFALVI, J., GÖBÖLÖS, S., **App. Catal.**, 36 (1988) 331.
50. MAZZIERI, V. A., PIECK, C. L., VERA, C. R., YORI, J. C., PARERA, J. M., GRAU, J. G. Efecto del Contenido de Germânio Sobre las Propiedades de las

- Funciones Metálica e Ácida del Catalizador PtReGe/Al₂O₃-Cl. **Anais do 13º Congr. Bras. de Cat./ 3º Congr. de Cat. do Mercosul**, 2005 (a).
51. MAZZIERI, V. A., GRAU, J. M., VERA, C. R., YORI, J. C., PARERA, J. M., PIECK, C. L. Role of Sn in Pt-Re-Sn/Al₂O₃-Cl Catalysts for Naphtha Reforming. **Catal. Today**. 107-108 (2005) 643-650 (b).
52. McVICKER, G. B., ZIEMIAK, J. J. Effect of Iridium Agglomeration on the Performance of Platinum-Iridium Bimetallic Catalysts: Model Compound and Naphtha Reforming Studies. **Appl. Catal.**, 14 (1985) 229-243.
53. MIGUEL, S. R., SCELZA, O. A., CASTRO, A. C. **Appl. Catal.**, 44 (1988) 23.
54. MILLS, G. A., HERNEMANN, T. H., OBLAD, A. G. *Ind. Eng. Chem.* 45, 134 (1953).
55. MITCHELL, H. L., HAYES, J. R. French Patent 2249161, Exxon (1974).
56. MORRISON, R. T., BOYD, R. N. **Química Orgânica**, 13ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1996.
57. MURTHY, K. R.; SHARMA, N., GEORGE, N. **Structure and Performance of Refoming Catalysts**, In: *Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology*: Antos, G. J.; Aitani, A. M.; Parera, J. M., (Ed.). Marcel Dekker, Inc., New York 1995.
58. OLIVEIRA, A., GRAU, J. M., PIECK, C. L., RANGEL, M. C., PARERA, J. M., FÍGOLI, N. S. Reformado de n-octano Sobre Catalisadores Pt-Re-Ni/Al₂O₃. **Anais do 13º Congr. Bras. de Cat./ 3º Congr. de Cat. do Mercosul**, 2005.
59. PARERA, J. M., BARTHOLOMEW, C. H., BUTT, J. B. (Eds). **Catalyst Deactivation. Studies in Sur. Sci. and Cat.** 68 (1991) 103.
60. PARERA, J. M., BELTRAMINI, J. N. Stability of Bimetallic Reforming Catalysts. **J. Catal.** 112, (1988) 357 - 365.
61. PARERA, J. M., FÍGOLI, N. S. **Chemistry and Processing of Petroleum**, In: *Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology*. Antos, G. J.; Aitani, A. M.; Parera, J. M., (Ed.). Marcel Dekker, Inc., New York, 1995 (a).
62. PARERA, J. M., FÍGOLI, N. S. **Reactions in the Commercial Reformer**, In: *Catalytic Naphtha Reforming Science and Technology*. Antos, G. J.; Aitani, A. M.; Parera, J. M., (Ed.). Marcel Dekker, Inc., New York, 1995 (b).
63. PARERA, J. M., FÍGOLI, N. S., TRAFFANO E. M., BELTRAMINI, J. N., MARTINELLI, E. E. The Influence of Coke Deposition on the Functions of a Pt/Al₂O₃-Cl Bifunctional Catalyst. **Appl. Catal.** 5 (1983) 33-41.

64. PARERA, J. M., VERDERONE, R. J., QUERINI, C. A. **Coking on bifunctional Catalysts**, In: Catalyst. Deactivation, B. Delmon and G. F. Froment (Ed.), Amsterdam, (1987), p. 135- 145.
65. PARRERA, J. M., FÍGOLI, N. S., **Deactivation and Regeneration of Naphtha Reforming Catalysts**. In: Catalysis, vol. 09, A Review of Recent Literature. Spivey, J. J. (Ed.). Great Britain by Bookcraft (Bath) Ltd., Cambridge, 1992.
66. PIECK, C. L., MARECOT, P., QUERINI, C. A., PARERA, J. M., BARBIER, J. **Appl. Catal.** 133 (1995) 281.
67. PIECK, C. L., VERA, C. R., PARERA, J. M., GIMÉNEZ, G. N., SERRA, L. R., CARVALHO, L. S. RANGEL, M. C. Metal Dispersion and Catalytic Activity of Trimetallic Pt-Re-Sn/Al₂O₃ Naphtha Reforming Catalysts. **Catal. Today**, 107–108 (2005) 637-942.
68. PINE, S. H. **Organic Chemistry**, 5^a ed., McGraw Hill Book Company, New York, 1987.
69. PONTES, L. A. M., RANGEL, M. C., MENDES, M. J. Reforma Catalítica de Nafta. **Anais da Assoc. Bras. Quím.** 48(3) (1999) 169-179.
70. QUERINI, C. A., FIGOLI, N. S, PARERA, J. M. Activity and Selectivity Modifications Produced by Coke Deposition on Mono- and Bimetalic Reforming Catalysts. **Appl. Catal.** 53 (1989) 53-61.
71. RAMAGE, M. P., GRAZIANI, K. R., SCHIPPER, P. H., KRAMBECK, F. J., CHOI B. C. KINPTR (Mobil's Kinetic Reforming Model): A Review of Mobil's Industrial Process Modeling Philosophy. **Advances in Chemical Engineering**, vol. 13, (1987) 193-265.
72. RANGEL, M. C., CARVALHO, L. S., REYES, P., PARERA, J. M., FÍGOLI, N. S. n-Octane Reforming Over Alumina-Supported Pt, Pt-Sn, and Pt-W Catalysts. **Catal. Lett.** 64 (2000) 171-178.
73. SANTOS, M. C. S., GRAU, J. M., PIECK, C. L., PARERA, J. M., FIERRO, J. L. G., FÍGOLI, N. S., RANGEL, M. C. The Effect of the Addition of Re and Ge on the Properties of Pt/Al₂O₃. **Catal. Lett.** 103, (2005), 229-237.
74. SANTOS, M. C. S., RANGEL, M. C., GRAU, J. M., PIECK, C. L., PARERA, J. M., FÍGOLI, N. S. Efeito do Estanho e Germânio nas Propriedades de Catalisadores do Tipo Pt-Re/Al₂O₃. **Anais do 11^o Cong. Bras. Cat. e 1^o Cong. Cat. Mercosul.** (2001).
75. SATERFIELD, C. N., **Heterogeneous Catalysis in Practice**. McGraw – Hill, Boston, (1980) p. 247-277.

-
76. SHUM, V. K., BUTT, J. B., SACHTLER, W. M. H. **Appl. Catal.** 99 (1986)126.
77. SINFELT, J. H. A Simple Experimental Method for Catalytic Kinetic Studies. **Chem. Eng. Sci.** 23 (1968) 1181 – 1184.
78. SINFELT, J. H. Bimetallic Catalysts. Discoveres, Concepts, and Applications. **An Exxon Monograph**, New York, 1983.
79. SINFELT, J. H., HURWITZ, H. J. **J. Phys. Chem.**, 64 (1960) 1559.
80. SINFELT, J. H., ROHRER, J. C. Kinetics of the Catalytic Isomerization – Deisomerization of Methylcyclopentene. **J. Phys. Chem.** 65 (1961) 978-981.
81. SINFELT, J. H., VIA, G. H., LYTLE, F. W. **J. Chem. Phys.**, 76 (1982) 2779.
82. STERBA, M. J., VLADIMIR, HAENSEL. Catalytic Reforming. **Ind. Chem.**, Prod. Res. Dev. Vol. 15 N^o 1 (1976) 2-17.
83. SUBRAMANIAN, S., SCHWARZ, J. A. Stoichiometric Composition of Platinum, Iridium and Platinum-iridium Catalytic Precursors. **Appl. Catal.** 68 (1991) 131-147.
84. THOMAS, C. L. **Catalytic Processes and Proven Catalysts**. Academic Press, New York, (1970) p. 54-63.
85. WEST, B. F., Reforming for BTX, SRI International, 129 (1987).
86. WILHELM, F. C. French Patent 2081634, UOP (1971).