

## DESEMPENHO DE CATALISADORES Pt/USY NA REFORMA DE N-OCTANO

<sup>1</sup>Alfredina S. Araujo, <sup>1</sup>Ana C. C. Andrade, <sup>1</sup>Wellington S. Lima <sup>2</sup>Javier M. Grau, <sup>1</sup>Meiry G. F. Rodrigues.

<sup>1</sup>Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Rua Tem. Adelino B. de Melo, 150, Apt. 102- Bl. A-Catolé, CEP 58.105-678, Campina Grande – Paraíba, Brasil. [alfredina\\_anp@yahoo.com.br](mailto:alfredina_anp@yahoo.com.br)

<sup>2</sup>INCAPE, UNL-CONICET, Argentina.

### RESUMO

*A grande variedade de aplicações tecnológicas tem sido responsável pelo crescente interesse nas zeólitas em diversos setores, destacando-se a indústria de petróleo. Os compostos aromáticos contribuem para o aumento do número de octanagem da gasolina e, conseqüentemente, da sua qualidade antidetonante. Dessa forma, o processo de reforma tem por objetivo transformar n-parafinas e cicloalcanos (principais componentes da gasolina) nesses compostos, através do arranjo de suas estruturas moleculares. Neste trabalho, catalisadores bifuncionais suportados na zeólita Y foram preparados contendo 0,7 e 1,5% de platina, as quais foram testadas na reforma do n-octano (450°C, 1 atm, WSHV = 3,4 h<sup>-1</sup>, H<sub>2</sub>/nC<sub>8</sub> = 7,3). Os catalisadores foram obtidos por troca iônica competitiva usando solução aquosa de complexo de platina [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. Os mesmos foram caracterizados por DRX, desidrogenação do ciclohexano e TPR, onde se observou que a redução das espécies de platina se inicia em 230°C e que há um máximo de consumo de hidrogênio em 580°C. A reação de reforma produziu predominantemente compostos aromáticos.*

**Palavras-chave:** zeólita USY, Reforma de n-octano, Pt.

### INTRODUÇÃO

O processo de reforma da nafta visa à produção de combustível de alta qualidade e a produção de compostos aromáticos (benzeno, tolueno e xilenos)<sup>(1)</sup>. As

reações mais importantes que ocorrem durante a reforma catalítica e que contribuem para o aumento da octanagem da gasolina são: desidrogenação de naftenos, isomerização de naftenos, isomerização de parafinas e desidrociclicização. Também ocorrem reações indesejadas que diminuem o rendimento do processo (hidrocraqueamento) e levam à formação de coque, desativando o catalisador.

Na reforma catalítica são utilizados catalisadores do tipo platina/alumina. As reações ocorrem em sítios ácidos ou metálicos, o que exige o uso de um catalisador bifuncional do tipo Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl. O componente metálico promove as reações de hidrogenação e desidrogenação. A reação de isomerização ocorre devido a acidez do suporte (alumina clorada). A ação conjunta dos dois sítios promove outras reações, como exemplo às de desidrociclicização, através de um mecanismo bifuncional <sup>(2)</sup>.

As zeólitas contendo platina têm se mostrado interessantes para utilização como catalisadores de reforma de nafta. O interesse pelo estudo e pelo emprego de zeólitas como catalisadores tem aumentado de modo significativo devido à elevada acidez desses materiais e à sua peculiar estrutura de canais e cavidades. Os catalisadores mais promissores para esta reação são as zeólitas ácidas de poros grandes, devido às suas características texturais que facilitam o acesso dos reagentes aos sítios ativos <sup>(3;4,5)</sup>. Dessa forma, catalisadores à base de mordenita <sup>(6-7)</sup>, faujasita Y <sup>(8,7)</sup>, beta <sup>(9,7)</sup>, L <sup>(10)</sup>, omega <sup>(11)</sup> e SAPO-5 <sup>(12)</sup> apresentam elevada atividade e seletividade nesta reação.

As zeólitas são aluminosilicatos cristalinos com uma estrutura que forma canais regulares com um diâmetro maior que 1nm. Estes canais contêm cátions (freqüentemente íons Na<sup>+</sup>), que compensam a carga negativa da estrutura e são bastante móveis, e água que desorve com aquecimento sem a destruição da estrutura cristalina<sup>(13)</sup>. Zeólitas tem sido utilizadas principalmente como adsorventes para purificação de gases e como trocadores iônicos em detergentes, mas se mostram extremamente úteis como catalisadores no refino de petróleo, na petroquímica e na síntese de produtos orgânicos<sup>(14)</sup>.

A zeólita Y é um membro altamente versátil da família das faujasitas, tendo um grande papel na indústria petroquímica<sup>(15)</sup>. A estrutura da zeólita Y é composta por tetraedros de silício e alumínio conectados através do oxigênio resultando em prismas hexagonais, cavidades sodalitas e supercavidades com aberturas máximas de 2.6, 2.6, e 7.4Å e de diâmetros de 2.6, 6.6 e 11.8 Å, respectivamente. A carga

negativa introduzida pela substituição do silício tetravalente pelo alumínio trivalente é tipicamente compensada pela presença dos cátions, embora uma exceção importante é fornecida pela compensação com os prótons que rendem uma zeólita fortemente ácida. Os cátions são localizados em posições discretas, nos prismas hexagonais (local I), nas cavidades sodalitas (locais I e II) e nas supercavidades (locais II, III e III'). Geralmente, há uma preferência a usar-se materiais zeolíticos como a Y ultraestabilizada (USY) ou a Y muito ultraestabilizada (VUSY) devido a sua estabilidade térmica e química mais elevada<sup>(16)</sup>.

Este trabalho teve como objetivo a preparação de catalisadores bifuncionais via troca iônica competitiva, com diferentes teores de platina (metal suportado na zeólita) para avaliar a influência do teor de platina sobre a conversão e seletividade dos catalisadores (Pt/USY) utilizando a reforma do n-octano a 450°C. Os catalisadores foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Redução à Temperatura Programada (RTP) e desidrogenação do ciclohexano.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### Preparação dos catalisadores

Os catalisadores foram preparados a partir de uma zeólita na forma amoniacal NH<sub>4</sub>USY fornecida pela ZEOLYST com razão (Si/Al) de 5,8. O processo de dispersão do metal na zeólita foi a troca iônica competitiva envolvendo cátions do complexo de platina [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> e íons NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Para isso foi preparada uma solução com concentração 0,01 mol.L<sup>-1</sup> do complexo [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> de forma que a razão de competição (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>/Pt<sup>2+</sup>) empregada fosse de 10. A solução foi adicionada lentamente sob agitação e à temperatura ambiente, a uma suspensão da zeólita NH<sub>4</sub>USY. Após um período de 70 horas sob agitação, os sólidos foram filtrados e secos a 110°C por 2 horas. Prepararam-se amostras contendo teores de Pt variando de 0,7 e 1,5%. Para suas identificações as amostras foram denominadas como: Pt(0,7)/USY; Pt(1,5)/USY.

O material sólido foi submetido ao processo de calcinação que consiste em aquecer a amostra, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100 mL/gcat.min, da temperatura ambiente até 200°C com uma rampa de aquecimento de 2°C/min permanecendo nesta temperatura pelo período de 1 hora. Após este período o fluxo de nitrogênio foi trocado por ar sintético, sendo a amostra aquecida lentamente com

uma rampa de 10°C/min de 200 até 500°C permanecendo nesta temperatura por 2 horas. Após estarem em temperatura ambiente, foram retiradas amostras calcinadas para análises e realizou-se a redução da fase metálica, para isto aqueceu-se a amostra em fluxo de hidrogênio (40 mL/gcat.min), com rampa de aquecimento de 10°C/min, iniciando em temperatura ambiente até 500°C, permanecendo nesta temperatura por 3 h. O catalisador reduzido foi rapidamente resfriado sob fluxo de hidrogênio, logo após é pastilhado, prensado à 8Tn/cm<sup>2</sup>, durante 5 min e peneirado com tamanho de 35-80 mesh, para serem utilizados na reação.

### Caracterização dos catalisadores

A estrutura cristalina dos catalisadores foi verificada por difração de raios X (DRX). Os difratogramas foram obtidos em um equipamento utilizado foi um *XRD-6000 Shimadzu*. Utilizando as seguintes condições: Range de varredura 2θ (graus) de 2-50, corrente de 30 mA e voltagem de 40Kv.

Para analisar a redutibilidade da fase metálica dispersa na zeólita, as amostras calcinadas foram caracterizadas por Redução à Temperatura Programada (RTP) em um equipamento Micromeritics (ChemiSorb 2705), sob fluxo de uma mistura gasosa H<sub>2</sub>-He (contendo 5% H<sub>2</sub>) a 30 mL.min<sup>-1</sup>. As amostras foram aquecidas de 20°C a 1000°C a uma taxa de 10°C.min<sup>-1</sup>. Antes de se iniciar a aquisição dos dados, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, desde a temperatura ambiente até 200°C, permanecendo a esta temperatura por 1 hora sob vazão de 30 mL.min<sup>-1</sup> de N<sub>2</sub>, fundamentalmente para eliminar a água da estrutura.

### Ensaio Catalítico

A atividade metálica dos catalisadores foi avaliada mediante a reação de deshidrogenação do ciclohexano. Esta reação é insensível a estrutura do sítio ativo, é utilizada para quantificar a capacidade deshidrogenante da Pt suportada. A reação foi realizada em um reator de quartzo, de leito fixo, com 0,1 g de catalisador, a 300°C, sob pressão atmosférica e relação molar H<sub>2</sub>/CH = 14,35 e WHSV = 12,5 h<sup>-1</sup>.

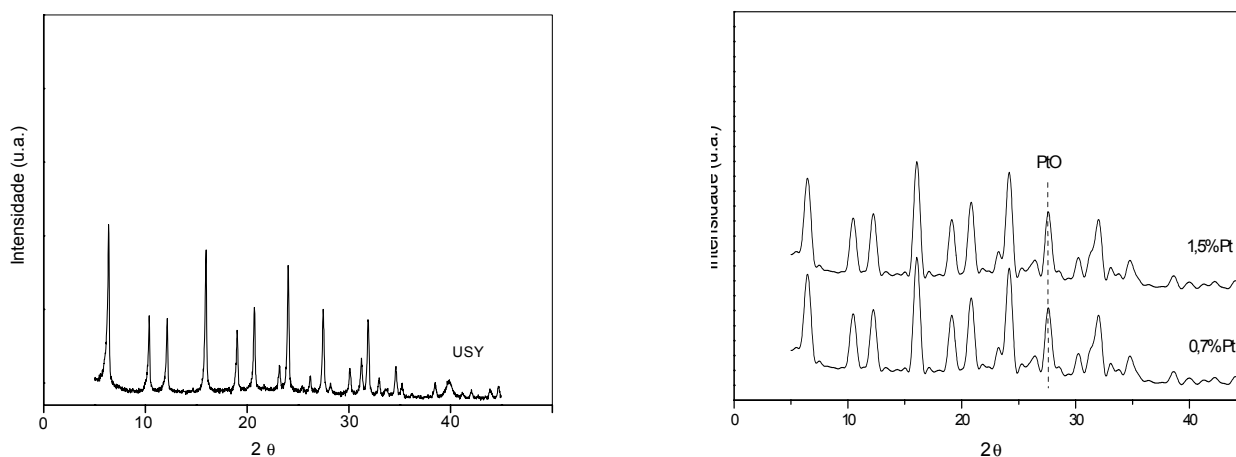
O comportamento bifuncional dos catalisadores foi avaliado na reforma de n-octano (n-C<sub>8</sub>). Estes experimentos também foram realizados em um reator de quartzo, de leito fixo, com 0,16 g de amostra, a 450°C, 1 atm, WSHV = 3,4h<sup>-1</sup> e H<sub>2</sub>/nC<sub>8</sub> = 7,3 mol/mol durante 5 horas.

Os produtos de reação foram analisados por cromatografia de gasosa utilizando um cromatografo Shimadzu GC 8ª com detector FID acoplado a saída do reator. A separação dos produtos foi feita por meio de uma coluna capilar de cobre de 100 m de comprimento. Previamente a cada ensaio, o catalisador foi reduzido “in situ”, sob fluxo de hidrogênio, a 450°C durante 1 h.

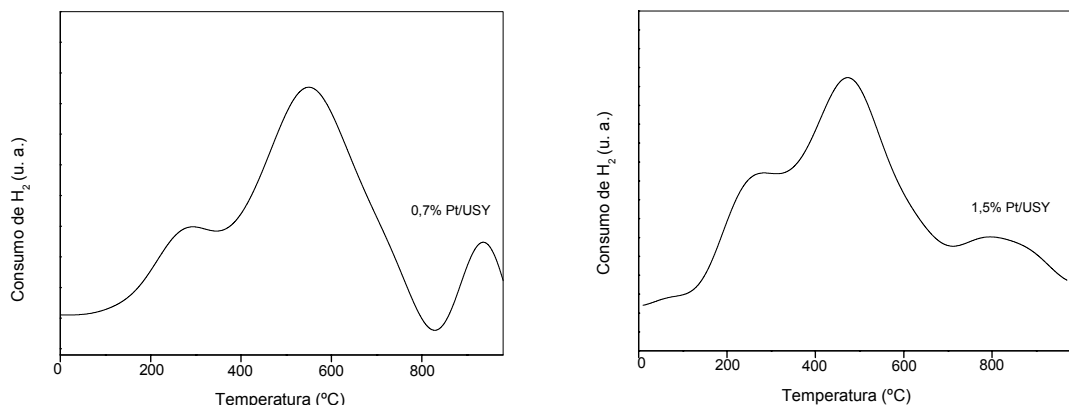
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas apresentados na Figura 1 mostram que os catalisadores preparados (0,7% Pt/USY, e 1,5% Pt/USY) apresentam estrutura FAU típica da zeólita Y.

Pode-se observar na Figura 1 que os picos de difração da platina (PtO, PtO<sub>2</sub>), não aparecem nos difratogramas. O ângulo 2θ, onde se encontram os picos mais intensos dos óxidos da platina está representado por uma linha perpendicular ao eixo X. Segundo Heydorn <sup>(17)</sup> a ausência de picos de difração deve estar relacionada à alta dispersão dos óxidos e/ou ao pequeno tamanho de cristalito, características essas que os tornam amorfos à difração de raios X. Observa-se que a incorporação do metal não alterou a estrutura da zeólita <sup>(18)</sup>.



**Figura 1.** Difratogramas das amostras (a) USY; (b) 0,7% Pt/USY e 1,5% Pt/USY.



**Figura 2.** Perfis de RTP-H<sub>2</sub> das amostras (a) 0,7% Pt/USY; (b) 1,5% Pt/USY.

As Figura 2(a) e 2(b) apresentam curvas de TPR dos catalisadores com platina, com diferentes teores metálicos. Os termogramas dos materiais mostraram um pico à cerca de 230°C, atribuído à redução de espécies oxiclорadas da platina (PtOCl<sub>2</sub>), e outro a aproximadamente 500°C, correspondente à redução da platina em forte interação com o suporte <sup>(19)</sup>.

Baseando-se no trabalho de Tzou <sup>(20)</sup>, atribuiu-se ao pico correspondente a menor temperatura à redução dos íons Pt<sup>2+</sup> localizados na grande cavidade, e o segundo pico à redução dos íons localizados na cavidade sodalita. Observa-se que há uma diminuição da temperatura de redução com o aumento do teor de platina <sup>(9)</sup>. A maior redutibilidade da platina está evidenciada pelo seu pico de redução para temperatura mais baixa, o que pode indicar um início da formação de espécies superficiais de PtO<sub>2</sub> <sup>(21)</sup>.

Nas curvas de TPR observa-se que a redução das espécies de platina se inicia em 230°C e que há um máximo de consumo de hidrogênio em 580°C, assim segundo Gomes <sup>(21)</sup>, na região de 580°C ocorre à redução do óxido de platina disperso, interagindo com a zeólita. Para todas as amostras a maior temperatura de redução foi de 600°C.

**Tabela I.** Desempenho dos catalisadores na desidrogenação de ciclohexano.

Catalisador	Benzeno (%)	
	Inicial	Final
USY	0	0
0,7%Pt/USY	11,88	14,26
1,5%Pt/USY	29,45	21,73

Na Tabela I está apresentado o desempenho catalítico da função metálica no qual foi utilizada a reação teste de desidrogenação do ciclohexano como reação modelo. Todos os catalisadores apresentaram-se seletivos e estáveis ao longo da corrida, formando apenas o benzeno. Dessa forma é esperado um aumento da seletividade para a reação de desidrogenação (formação de benzeno) com o aumento da dispersão da fase metálica <sup>(22)</sup>.

**Tabela II.** Tamanho do cristalito, área superficial específica, volume de microporo, conversão, seletividade e rendimento dos catalisadores USY, 0,7% Pt/USY e 1,5% Pt/USY.

Catalisador	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volume de microporo (cm <sup>3</sup> /g)	Conversão (%)	Seletividade (%) (aromáticos totais)	Rendimento (%) (aromáticos totais)
USY	848	0,354	83,54	3,54	2,96
0,7% Pt/USY	524	0,228	92,77	28,51	27,59
1,5% Pt/USY	618	0,236	93,31	34,81	32,48

A zeólita Y apresentou uma área superficial BET de 848 m<sup>2</sup>/g. Observando os valores das áreas antes e após a incorporação da Pt, por troca iônica, percebe-se uma diminuição da área superficial e do volume de poros, de acordo com a literatura <sup>(23)</sup> A adição de Pt ao suporte acarreta uma perda em termos de área superficial em relação ao suporte zeolítico. Sugerindo que o metal depositou-se no suporte e nos poros. Este fato provocou a redução da área superficial e do volume de poros do suporte.

Com a adição de platina aos catalisadores a base de zeólita USY, houve um aumento da conversão em relação a zeólita pura, e da seletividade a compostos aromáticos.

Através dos resultados observa-se que o aumento do teor de platina nos catalisadores provocou o aumento da desidrociclicização do n-octano, produzindo mais compostos aromáticos.

## CONCLUSÃO

A análise de difração de Raios-X da zeólita USY comercial apresenta o padrão de estrutura cristalina. Foi observado que a incorporação da platina não alterou a estrutura da zeólita.

A reação de desidrogenação do ciclohexano mostrou que todos os catalisadores apresentaram-se seletivos e estáveis ao longo do experimento, formando apenas o benzeno.

Os catalisadores a base de platina promoveram o aumento da desidrociclicização do n-octano, produzindo mais compostos aromáticos.

## REFERÊNCIAS

- (1) CARVALHO, L.S.; PIECK, C.L.; PARERA, J.M.; FÍGOLI, N.S.; RANGEL, M.C., In: Congresso Brasileiro de Catálise, Angra dos Reis, 2003. Anais..., Rio de Janeiro, p.443-448.
- (2) CARVALHO, L.S.; PIECK, C.L.; RANGEL, M.C.; FÍGOLI, N.S.; PARERA, J.M., *Inglês Chem Res.* 43, p.1222-1226.2004.
- (3) M. H. JORDÃO; V. SIMÕES; A. MONTES; D. CARDOSO, *Elsevier Science* 13, p.2387- 2392, 2000.
- (4) M. H. JORDÃO, E. VALENCIA, V. SIMÕES, D. CARDOSO; *Journal: Materials Research*, 2, p.219-223, 1999.
- (5) A. C. OLIVEIRA, M.C. RANGEL, J. L. G. FIERRO, P. REYES, M. OPORTUS, *Química Nova*, 28, 2005.
- (6) L. FORNI; G. CREMONA; F. MISSINEO; G. BELLUSI; C. PEREGO; G. PAZZUCONI *Appl. Catal. A-Gen* 121, p.261, 1995.
- (7) S. MIKHAIL; S. M. AYOUB; Y. BARAKAT *Zeolites* 7, p.231, 1987.

(8) E. DUMITRIU; V.HULEA; S.KALIAGUINE; M. M. HUANG *Appl.Catal. A-Gen.* 135,p. 57.1996.

(9) A. B. HALGERI; J. DAS *Appl.Catal. A:Gen.* 181, p.347, 1999.

(10)J. CEJKA; A. KREIJCI; J. HANIKA, IN: A. GALARNEAU, F. DI RENZO; F. FAJULA; J. VEDRINE in Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Zeolite Conference on the Zeolites and Mesoporous . Materials at the Dawn of 12st Century, Montpellier, France, vol. 25, 135, p.281, 2001.

(11) V. HULEA; N. BILBA; M. LAPASCU; E. DIMITRIU; D. NIBOU; S. LEBAILI; H. KESSLER *Micropor. Mater.* 8, p.201, 1997.

(12) M. S. RAMOS, S. T. GRECCO, L. P. GOMES, A. C. OLIVEIRA, P. REYES, M. OPORTUS AND M. C. RANGEL *Stu. Surf. Sci.* (in press).

(13) WEITKAMP, J. Zeolites and catalysis. *Solid state Ionics*, V.131, p. 175-188, 2000.

(14) LUNA, *Química Nova*, V.24, p. 885-892, 2001.

(15) SANG, *Materials Letters*, V.60, p.1131-133, 2006.

(16) HENSEN, E.J.; VEEN, J.A.; *Catalysis Today*, V.86, p.87-109, 2003.

(17) P. CONCEPCION-HEYDORN; C. JIA; D. HEREIN; N. PFANDER; H.G. KARGE; F.C. JENTOFT *Journal of Molec. Catal.s A: Chemical* 162, 2000, 227–246.

(18) A. HAGEN; E. SCHNEIDER; A. KLEINERT; AND F. Roessner *Journal of Catal.* 222, 2004, 227–237.

(19) D. L. HUANG; H. PREISS; B. PARLITZ; F. KRUMEICH; H. LIESKE *Applied Catal. A: General*, 182, p.247-257, 1999.

(20) M. S. TZOU, B. K. TEO; W. M. H. SACHTLER, *Journal of Catalysis*, 113, p.220-235, 1988.

(21)V.C. GOMES; J.M. SILVA; H.J.I. FILHO; G.M. CRUZ E M.N.S.C. ROMA; in Anais do 11Congresso Brasileiro de Catálise, Bento Gonçalves, 2001, 491.

(22) S.A. EL-HAKAM, A.A. EL-KHOULY E A.A. KHDER *Journal of Catalysis*, 166, 1997, 229.

## PERFORMANCE OF Pt/USY IN THE N-OCTANE REFORMING

## ABSTRACT

The great variety of technological applications has been responsible for the increasing interest in zeolites in diverse sectors, being distinguished it oil industry. The aromatic composites contribute for the increase of the number of octane from gasoline and, consequently, its antiknock quality. The reform process has for objective to transform n-paraffins and cycloalkanes (main components of the gasoline) into these composites, through the arrangement of its molecular structures. In this work, supported bifunctional catalysts in zeolite Y had been prepared contend 0,7 and 1.5% of platinum, which had been tested in the reforming of n-octane (450°C, 1 atm, 3,4 WSHV = h-1, H<sub>2</sub>/nC<sub>8</sub> = 7,3). The catalysts had been gotten by competitive ionic exchange using watery solution of platinum complex [Pt (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>] Cl<sub>2</sub>. The same ones had been characterized by DRX, cyclohexane dehydrogenation and TPR, where if it observed that the reduction of the platinum species if initiates in 230°C and that has a maximum of hydrogen consumption in 580°C. The reforming reaction produced composites predominantly aromatic.

Key-words: Zeolite USY, Reforming of n-octane, Pt.