

## ISOMERIZAÇÃO DO *n*-HEXANO SOBRE CATALISADORES Pt-Ni / SUPORTADOS NA ZEÓLITA HUSY: INFLUÊNCIA DO TEOR METÁLICO

Carlos M. N. Yoshioka<sup>1</sup>, Marcos R. Monteiro<sup>2</sup>, Teresita Garetto<sup>3</sup>, Dilson Cardoso<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Engenharia Química, Laboratório de Catálise

<sup>2</sup> Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais-CCDM- UFScar/UNESP  
Universidade Federal de São Carlos, CP 676, 13565-905 - São Carlos, Brasil.

\*E-mail: [dilson@power.ufscar.br](mailto:dilson@power.ufscar.br)

<sup>3</sup> Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica  
3000 Santa Fe, Argentina

**Resumo** — Foram preparados catalisadores bifuncionais contendo Ni, Pt ou ambos, suportados na zeólita HUSY, com os seguintes teores de metal: 30, 130 e 180.10<sup>-6</sup> atg metal/g catalisador. Os catalisadores foram obtidos por troca iônica competitiva, utilizando soluções dos complexos [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> e [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. Estes foram caracterizados por redução a temperatura programada (RTP) e submetidos à avaliação catalítica na isomerização do *n*-hexano a 250°C e 1 atm. Nos resultados de RTP, verificou-se uma maior redutibilidade dos cátions Ni<sup>+2</sup>, quando este está na presença da Pt, evidenciado pelo aumento da área de redução, à medida que aumenta o teor de Pt nos catalisadores bimetalícos. Na isomerização do *n*-hexano, observou-se uma rápida desativação dos catalisadores contendo somente Ni. Os catalisadores contendo Pt-Ni apresentam uma menor desativação e uma atividade muito maior, comparados com os catalisadores que possuem só Ni. A seletividade aos hexanos bi-ramificados aumenta linearmente com o teor de Ni.

Palavras-Chave: *n*-hexano, isomerização, octanagem, catalisadores bimetalícos, Pt-Ni

**Abstract** — Bifunctional catalysts supported on HUSY zeolite were prepared, containing Ni, Pt or both metals, with the following metallic content: 30, 130 and 180.10<sup>-6</sup> atg metal/g catalyst. The catalysts were obtained by competitive ion change, using aqueous solutions of [Ni(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>2</sub> and [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Cl<sub>2</sub>. The catalysts were characterized by temperature programmed reduction (TPR) and submitted to catalytic evaluation in the isomerization of *n*-hexane at 250°C and 1 atm. The TPR results showed a larger reducibility of Ni<sup>+2</sup> cations when in presence of Pt. The bimetallic Pt-Ni catalysts present a much higher activity and a smaller deactivation, compared to monometallic Ni catalysts. The selectivity to bi-ramified hexanes increases lineally with Ni content.

Keywords: *n*-hexane, isomerization, octane, bimetallic catalyst, Pt-Ni

## 1. Introdução

A implementação de políticas ambientais que restringem os componentes empregados na formulação dos combustíveis, ocorrida nas últimas décadas, tem obrigado as refinarias a uma constante reformulação da composição da gasolina, na tentativa de manter ou aumentar a sua qualidade, minimizando-se os problemas para o homem e para o meio ambiente.

Essas preocupações motivaram legislações para limitar a quantidade de compostos aromáticos (particularmente de benzeno) e o chumbo tetra-alquila na gasolina. A retirada desses compostos tem impacto negativo no índice de octanagem da gasolina e muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com o intuito de elevar este índice através de outros meios (Arribas et alii, 2000; Serra et alii, 2003).

Gasolinas contendo grande quantidade de compostos de cadeia linear possuem um baixo índice de octanagem. Entretanto, esse número pode ser aumentado se a gasolina for submetida à isomerização, capaz de converter os compostos de cadeia linear em outros contendo ramificações (Benadda et alii, 2003). A fim de viabilizar o processo para a indústria, a isomerização é realizada sobre catalisadores sólidos contendo sítios metálicos e sítios ácidos (catalisadores bifuncionais) (Eswaramoorthi et alii, 2003), tais como catalisadores contendo metais suportados em sílica ou alumina. Entretanto, tem se verificado que a substituição dos suportes por zeólitas, agregam vantagens interessantes aos catalisadores, tais como maior atividade e seletividade.

Na indústria, os catalisadores mais usados para a isomerização das n-parafinas são a base de platina suportada em alumina clorada. Contudo, este processo exige a contínua adição de pequenas quantidades de compostos orgânicos clorados, os quais apresentam problemas de corrosão (Travers et alii, 2001). Por isso, têm-se realizado estudos visando a substituição dos suportes amorfs por zeólitas, que possuem uma densidade de sítios ácidos entre 10 e 1.000 vezes maior que os suportes de alumina ou sílica-alumina amorfs, além de apresentarem expressivos aumentos na atividade para a formação de isômeros ramificados.

Uma das vantagens das zeólitas sobre os catalisadores suportados em zeólitas está relacionada à sua estrutura microporosa cristalina. A variedade estrutural das zeólitas oferece muitas possibilidades para uma grande diversidade de reações químicas (Corma et alii, 1998). Assim sendo, atualmente as pesquisas tem se direcionado para catalisadores suportados em zeólitas aplicadas a estes tipos de processos de refinação (Daí, et alii, 1995).

A combinação zeólita Y / Ni / Pt mostrou-se desta forma uma rota importante e atraente para a reação de isomerização de n-parafinas. Além do vasto conhecimento acumulado na literatura com relação ao comportamento desta zeólita, os catalisadores monofuncionais de platina estão sendo substituídos por outros que exerçam a mesma função e que não tenham as desvantagens descritas anteriormente. Os catalisadores bifuncionais vêm de encontro com estas expectativas, procurando substituir os que apresentam alto custo por outros que sejam viáveis economicamente e que apresentem maior conversão e seletividade aos produtos desejados.

Conforme resultados obtidos neste Laboratório, a inserção de um segundo metal no sólido zeolítico (formando catalisadores bimetalicos) acarreta expressivos acréscimos à atividade dos catalisadores e seletividade à formação de isômeros ramificados. Para identificar as modificações causadas pela inserção de um segundo metal nas propriedades desses sólidos, são usadas técnicas de caracterização que permitem relacionar, direta ou indiretamente, as mudanças dessas propriedades aos desempenhos desses catalisadores. Uma técnica muito utilizada para caracterizar catalisadores contendo metais de transição é a redução a temperatura programada (RTP).

Uma vez que a redutibilidade do cátion na zeólita depende fundamentalmente do seu potencial de redução e de sua interação com a zeólita (Augustibe et alii, 1987), a partir dos perfis de RTP torna-se possível inferir sobre os diferentes graus de redução dos íons metálicos e suas localizações nas cavidades zeolíticas. Nesse sentido, foi observado que em catalisadores Ni-Pt suportados em zeólita Y, os íons localizados nas grandes cavidades se reduzem mais facilmente que os localizados nas pequenas cavidades dessa zeólita (Jordão et alii, 2001). Além disso, ocorre uma maior redutibilidade do Ni na presença da Pt, o que é evidenciado pelo deslocamento dos picos de redução para temperaturas menores.

A maior parte dos estudos com os catalisadores bimetalicos foi realizado a teor mássico constante, o que pode mascarar os resultados, em função de que, no caso do par Pt-Ni, o peso atômico de ambos metais é muito diferente (195,09 versus 58,71). Assim sendo, o objetivo deste trabalho é verificar a influência da Pt na redução e nas propriedades de catalisadores formados por  $\text{Ni}^{+2}$  suportados na zeólita HY comparando, no entanto, catalisadores que contenham um teor atômico constante de metais.

## 2. Experimental

### 2.1 Preparação de Catalisadores Monometálicos Ni e Pt/HUSY.

Como material de partida para a preparação dos catalisadores utilizou-se a zeólita comercial Y ultraestabilizada (HUSY) fornecida pela Engelhard, com razão Si/Al de rede igual a 11 e já utilizada em trabalhos anteriores (Jordão et alii, 2001). A zeólita foi submetida à troca iônica competitiva (Augustine et alii, 1987), a temperatura ambiente, com solução de íons  $\text{NH}_4^+$  para modificação de sua forma protônica (HUSY) para a forma amoniacal ( $\text{NH}_4\text{USY}$ ). Essa troca iônica prévia tem como objetivo aumentar a eficiência durante o posterior processo de troca iônica com os cátions metálicos.

Os precursores dos catalisadores contendo Ni suportado na  $\text{NH}_4\text{USY}$  foram obtidos mediante troca iônica competitiva envolvendo cátions do complexo metálico  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  e íons  $\text{NH}_4^+$ . Para isso, foi preparada uma solução  $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$  do complexo  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  contendo íons  $\text{NH}_4^+$  de forma a que se tivesse uma razão molar  $\text{NH}_4^+ / [\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  igual a 20. Para efetuar a troca, essa solução foi adicionada lentamente ( $0,2 \text{ mL.min}^{-1}$ ) sob agitação e à temperatura ambiente, a uma suspensão da zeólita  $\text{NH}_4\text{USY}$  contendo um volume de água necessário para que se atingisse uma concentração final de  $0,005 \text{ mol.L}^{-1}$  do cátion  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ . Após um período de 70 horas de troca sob agitação, os sólidos foram filtrados, lavados com água desionizada e secos a  $110^\circ\text{C}$  por 2 horas. A fim de se conhecer o teor real de metais no sólido, o filtrado obtido na troca de cada catalisador foi recolhido e então se procedeu à análise de metais nessa solução, por espectrofotometria de absorção atômica.

Para os precursores contendo somente Pt suportada na  $\text{NH}_4\text{USY}$  foi utilizada a mesma metodologia descrita para a obtenção dos catalisadores contendo Ni, com a diferença que se utilizou uma solução contendo íons  $\text{NH}_4^+$  e  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  com uma razão molar  $\text{NH}_4^+ / [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  igual a 10. A seguir, empregou-se mesma metodologia empregada no caso do Ni.

## 2.2. Preparação de Catalisadores Bimetálicos Pt-Ni/HUSY.

Para a obtenção dos precursores dos catalisadores bimetalícos contendo Pt-Ni, inicialmente foram preparadas duas soluções idênticas às anteriormente descritas, uma contendo o complexo  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  e outra com o complexo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , as quais foram adicionadas simultaneamente à suspensão da zeólita  $\text{NH}_4\text{USY}$  em água, seguindo a mesma metodologia usada para a obtenção dos catalisadores monometálicos, já descrita. Após um período de agitação de 70 horas, o sólido foi filtrado, lavado com água desionizada e seco a  $110^\circ\text{C}$  por 2 horas.

## 2.3. Calcinação

Após o preparo dos precursores, estes foram calcinados para se remover os ligantes coordenados ao metal, bem como decompor os cátions  $\text{NH}_4^+$  da zeólita amoniacal ( $\text{NH}_4\text{USY}$ ) e assim obter sítios ácidos de Brönsted (HUSY). As amostras foram aquecidas a uma velocidade de  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ , da temperatura ambiente até  $100^\circ\text{C}$  sob fluxo de  $\text{N}_2$  ( $100 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}.\text{gcat}^{-1}$ ), permanecendo nessa temperatura por 1 h. Em seguida foram submetidas a uma vazão de ar comprimido ( $100 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}.\text{gcat}^{-1}$ ), tendo sua temperatura elevada de  $100^\circ\text{C}$  até  $500^\circ\text{C}$ , a uma velocidade de  $2^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Atingida a temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , as amostras permaneceram aquecidas nesse valor sob fluxo de ar por um período de 2 horas, para que o processo de calcinação fosse concluído.

## 2.4. Redução à temperatura Programada (RTP).

As amostras calcinadas foram caracterizadas por RTP em um equipamento Micromeritics (ChemiSorb 2705), sob fluxo de uma mistura gasosa  $\text{H}_2\text{-N}_2$  (contendo 5%  $\text{H}_2$ ) a  $30 \text{ mL.min}^{-1}$ . Cerca de 150 mg da amostra foram aquecidas a uma taxa de  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ , sendo o intervalo de temperatura considerado para análise de  $20^\circ\text{C}$  a  $1000^\circ\text{C}$ . Antes de se iniciar a aquisição dos dados, as amostras foram submetidas a um pré-tratamento, aquecendo-as a uma velocidade de  $10^\circ\text{C.min}^{-1}$  desde a temperatura ambiente até  $200^\circ\text{C}$ , permanecendo a esta temperatura por 1 h sob vazão de  $30 \text{ mL.min}^{-1}$  de  $\text{N}_2$ .

## 2.5. Quimissorção e Avaliação Catalítica

Previamente aos ensaios catalíticos e com a finalidade de obter a função metálica, os catalisadores foram secos sob fluxo de  $32 \text{ mL.min}^{-1}$  de nitrogênio a  $200^\circ\text{C}$  por 60 min e submetidos à redução in situ sob fluxo de hidrogênio de  $55 \text{ mL.min}^{-1}$ . Para a redução, os catalisadores foram aquecidos à velocidade de  $2^\circ\text{C.min}^{-1}$ , da temperatura ambiente, até cerca de  $500^\circ\text{C}$ , permanecendo aquecidos nessa temperatura durante 6 horas para que o processo de redução dos íons dos metais fosse concluído.

Para a quimissorção, após a redução do catalisador este foi esfriado até a temperatura ambiente sob vácuo de  $5 \times 10^{-5}$  torr e realizada a primeira isoterma no intervalo de 0-100 torr de  $\text{H}_2$ . A seguir a amostra foi submetida a vácuo por 2 horas e realizada a segunda isoterma no intervalo de 0-100 torr de  $\text{H}_2$ . A quantidade  $Q_1$  de  $\text{H}_2$  quimissorvido foi calculado subtraindo-se a 2ª. isoterma (fisissorção) da 1ª. isoterma (quimissorção + fisissorção).

A atividade e estabilidade dos catalisadores foram avaliadas por 6 horas de reação, na isomerização do *n*-hexano à temperatura de  $250^\circ\text{C}$  e pressão de 1atm. Hidrogênio e *n*-hexano foram alimentados ao reator a  $55 \text{ mL.h}^{-1}$  e  $2 \text{ mL.h}^{-1}$ , respectivamente, dando uma razão molar de alimentação de 9:1 hidrogênio:*n*-hexano. Os produtos contidos no efluente gasoso do reator foram analisados por cromatografia gasosa em um cromatógrafo Varian modelo STAR 3400.

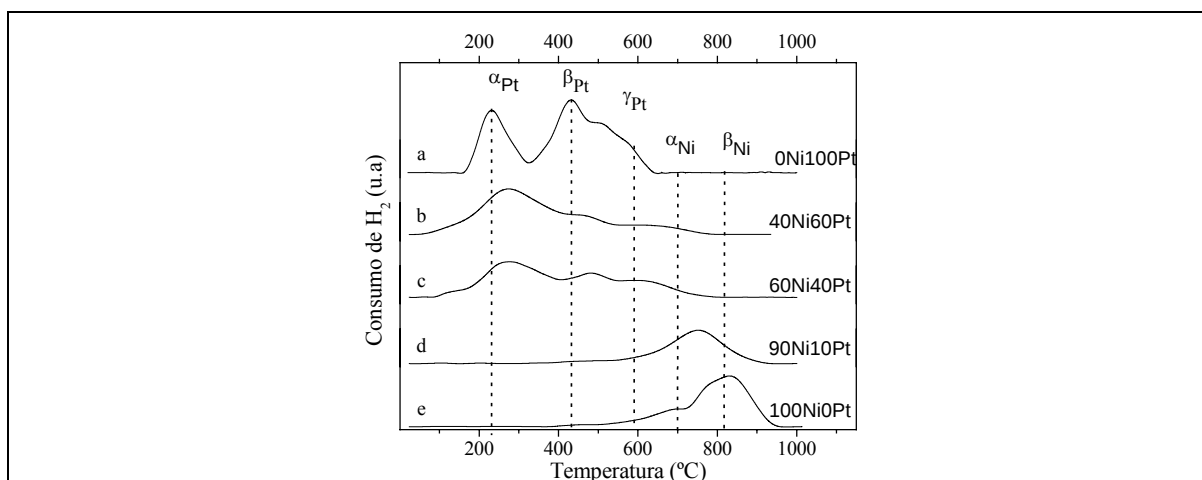
# 3. Resultados e Discussões

## 3.1. Redução a Temperatura Programada (RTP)

A Figura 1 apresenta os perfis de RTP dos catalisadores monometálicos, formados só por Ni ou Pt/HUSY, e dos catalisadores bimetalícos Pt-Ni/HUSY.

Os picos de redução do  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Pt}^{2+}$  foram atribuídos (Zhang e Sachteler, 1990) à localização dos cátions nas diferentes posições da zeólita Y, sendo que os formados a uma temperatura de redução mais baixa ( $\alpha$ ) significa que os estes estão localizados na grande cavidade e os formados a maiores temperaturas os cátions estão nas cavidades sodalita ( $\beta$ ) ou prismas hexagonais ( $\gamma$ ).

Os íons presentes nas pequenas cavidades têm uma interação maior com a estrutura zeolítica e estão em uma posição em que as moléculas de  $H_2$  têm maior dificuldade de acesso. Portanto, apresenta maior dificuldade em se reduzir apresentando pico de redução a uma temperatura maior.



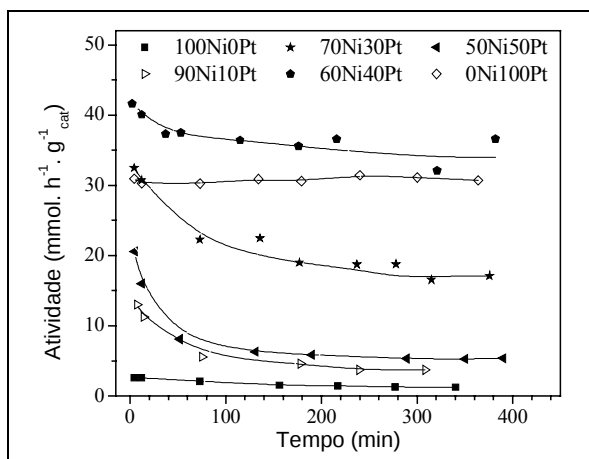
**Figura 1:** RTP dos precursores dos catalisadores (a, b, c) com  $130.10^{-6}$  atg de Me/g cat e (d, e) com  $180.10^{-6}$  atg de Me/g cat.

Pode-se observar também que o catalisador que contém somente Ni possui menos cátions redutíveis, e a redução ocorre a temperaturas acima de 700°C. Embora o número de cátions redutíveis seja constante em todas as amostras, o aumento da intensidade dos picos a baixa temperatura, e a diminuição da intensidade dos picos a altas temperaturas, à medida que se adiciona a Pt, indica que esta ajuda na redução dos cátions  $Ni^{2+}$ . Resultados similares com sistemas bimetálicos foram obtidos por outros autores (Jao et alii, 1996). O metal que é mais facilmente reduzido age como sítio de dissociação do  $H_2$  e de nucleação para a formação do segundo cátion (Augustine, 1987). Para o sistema bimetálico Re-Pt suportado na zeólita Y, observou-se o mesmo efeito, ou seja, na presença de Pt, o Re pode ser reduzido a temperaturas mais baixas (Moretti, et alii, 1989).

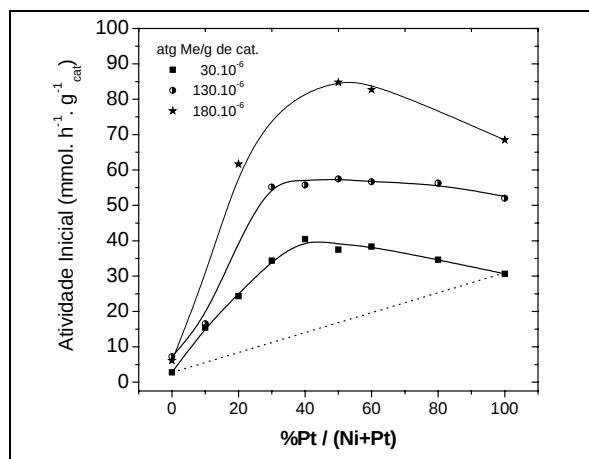
### 3.2. Avaliação Catalítica

A Figura 2 mostra o comportamento da atividade dos catalisadores contendo  $30.10^{-6}$  atg Me/g cat, com diferentes proporções dos metais Pt-Ni, em função do tempo de reação. Como podemos verificar, o catalisador contendo somente Ni (ou seja, 100Ni0Pt) não tem praticamente atividade. No entanto, a substituição de 10% dos seus átomos por Pt melhora sensivelmente a atividade do catalisador (90Ni10Pt). A figura mostra também que a estabilidade desse último catalisador não é muito boa, sofrendo forte desativação nas primeiras horas de reação. A substituição de 30 ou 40% dos átomos de Ni por Pt (ou seja, 70Ni30Pt e 60Ni40Pt) promovem ainda mais tanto a atividade como a estabilidade do catalisador resultante. Curiosamente, uma maior substituição dos átomos de Ni por Pt (40Ni60Pt e 0Ni100Pt) aumentam a sua estabilidade mas diminuem a atividade do catalisador na isomerização do n-hexano. Resultados similares aos da figura 3 foram obtidos com os catalisadores com maior teor metálico, ou seja, contendo 130 e  $180.10^{-6}$  atg Me/g cat.

Na Figura 3 são apresentados os resultados da atividade inicial dos catalisadores mono e bimetálicos Ni-Pt/HUSY, obtidos por extrapolação das curvas de atividade (como as da figura 3) a tempo zero de uso do catalisador. Os ensaios foram realizados com três teores totais de metal ( $30.10^{-6}$ ,  $130.10^{-6}$  e  $180.10^{-6}$  atg Me/g cat). Os resultados mostram que os catalisadores com maior teor metálico são mais ativos e, para explicar esse aumento, trabalhos anteriores (Jordão et alii, 2001 e Jordão et alii, 1999) sugerem que há uma grande quantidade de sítios ácidos disponíveis na zeólita HUSY, de forma que os sítios metálicos passam a ser os limitantes na atividade dos catalisadores. Sendo assim, é de se esperar esse aumento na atividade dos catalisadores, quando se aumenta o teor de metal no sólido. A Figura 3 mostra também que, nos catalisadores com baixa proporção de Pt, a atividade aumenta com a porcentagem desse metal no sólido. Esse comportamento foi observado em todos os teores metálicos ( $30.10^{-6}$ ,  $130.10^{-6}$  e  $180.10^{-6}$  atg Me/g cat, respectivamente) e se deve, certamente, à maior atividade da Pt, comparada ao Ni, para a isomerização do n-hexano. No entanto, se a atividade fosse resultado simplesmente da soma das propriedades do Ni e da Pt, ela deveria percorrer a linha pontilhada como é mostrado na Figura 3.



**Figura 2:** Atividade dos catalisadores monometálicos e bimetálicos com  $30.10^{-6}$  atg Me/g de cat total durante 6h de reação



**Figura 3:** Atividade inicial dos catalisadores bimetálicos Ni-Pt em função dos cátions totais e % de Pt.

A Tabela 1, por sua vez, mostra a quantidade de hidrogênio quimissorvido nos catalisadores que contem  $130.10^{-6}$  atg Me/g cat e observamos que, como esperado, há um aumento da quimissorção **Q1** com o teor de Pt visto que a quimissorção sobre o Ni nessas condições é baixa. No entanto a relação entre o  $H_2$  quimissorvido e a %Pt (**Q2**) passa por um máximo, comportamento similar à atividade desse catalisador. Há, portanto, outro fator participando da atividade catalítica e na quimissorção dos catalisadores bimetálicos, que deve estar relacionado com o grau de dispersão da Pt, como observado por Microscopia Eletrônica de Transmissão (Jordão et alii, 2001 e Jordão et alii, 1999).

Tabela 1. Quimissorção de  $H_2$ ; **Q1** = cc de gas / g cat (CNPT), **Q2** = cc de gas / %Pt

| Catalisador | Q1    | Q2    |
|-------------|-------|-------|
| 70 Ni 30 Pt | 0,061 | 0,203 |
| 60 Ni 40 Pt | 0,311 | 0,778 |
| 40 Ni 60 Pt | 0,387 | 0,645 |
| 0 Ni 100 Pt | 0,461 | 0,461 |

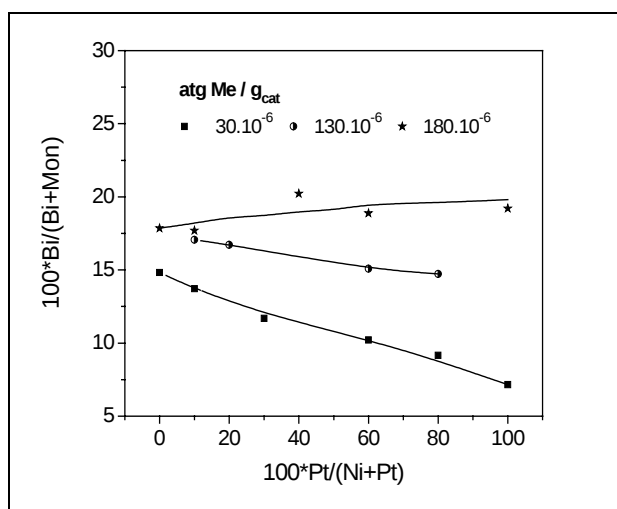
### 3.3. Seletividade dos Catalisadores.

A Figura 4 mostra a relação entre os isômeros mono-ramificados (Mon) e bi-ramificados (Bi) em função do teor de platina para os catalisadores com o menor teor metálico ( $30.10^{-6}$  atg Me/g cat) como para os de maior teor ( $130.10^{-6}$  atg Me/g cat). O estudo da distribuição desses produtos é importante porque os isômeros bi-ramificados possuem números de octanas mais alto (RON = 92 ou 102) quando comparados com os mono-ramificados (RON ~ 74).

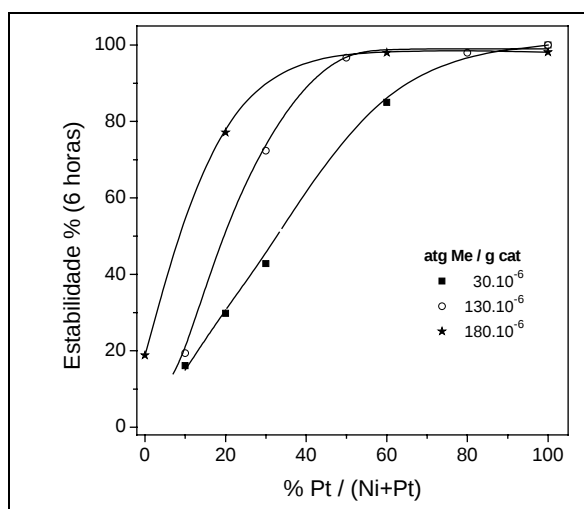
Como vemos na Figura 4, os catalisadores mono-metálicos que contêm somente Ni são mais seletivos aos isômeros bi-ramificados que os que contem somente Pt e a seletividade aos isômeros de interesse diminuiu linearmente, ao adicionar platina. Essa influência da Pt diminuiu, no entanto, ao se aumentar o teor total de metal no catalisador. A seletividade aos isômeros bi-ramificados é acentuada quando aumenta-se o teor metálico de 30 para  $130.10^{-6}$  atg Me/g cat, obtendo-se, ao mesmo tempo, catalisadores com maior atividade inicial (Figura 4) e seletividade.

Para o catalisador com  $180.10^{-6}$  atg Me/gcat, o catalisador monometálico de platina é mais seletivo aos isômeros bi-ramificados quando comparado com o catalisador monometálico de níquel e a seletividade aos isômeros de interesse aumenta linearmente com o aumento do teor de platina.

A Figura 5 mostra, finalmente, a estabilidade dos catalisadores, definida como a relação entre a atividade após 6 horas de reação, com a atividade inicial. Como podemos observar, os catalisadores contendo somente Ni tendem a se desativar completamente, e a estabilidade aumenta com o aumento da porcentagem de Pt. A estabilidade aumenta com o teor total de metal, atingindo, neste caso, uma boa estabilidade ( $E \sim 100\%$ ) quando a porcentagem de Pt está em torno de 50%.



**Figura 4:** Seletividade aos produtos bi-ramificados em função dos cátions totais e % Pt.



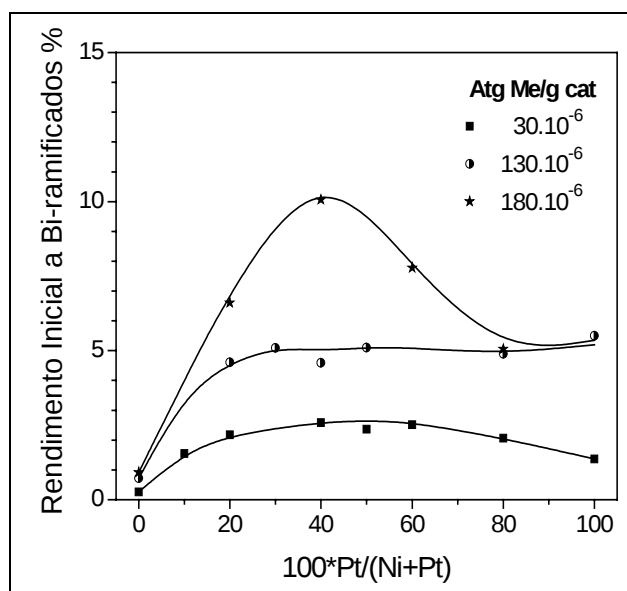
**Figura 5:** Estabilidade dos catalisadores em função dos cátions totais e % Pt.

### 3.4. Rendimento aos isômeros.

Na Figura 6 são apresentados os resultados de rendimento aos isômeros bi-ramificados com catalisadores mono e bimetalicos Pt-Ni/HUSY, a tempo zero de reação. Os ensaios foram realizados com três teores totais de metal 30, 130 e 180.10<sup>-6</sup> atg Me/gcat. O rendimento a isômeros está em função do teor de platina presente no sólido.

Como pode ser visto, rendimento a bi-ramificados depende da carga total de metal e do teor de platina, sendo maior quando contém ambos metais com proporções similares.

O catalisador com 180.10<sup>-6</sup> atg Me/gcat possui maior rendimento e isso se deve a grande quantidade sítios metálicos disponíveis na zeólita HUSY, de forma que os sítios ácidos passam a ser os limitantes na atividade, estabilidade e rendimento. Sendo assim, é de se esperar esse aumento no rendimento dos catalisadores, quando se aumenta o teor de metal no sólido.



**Figura 6:** Rendimento a bi-ramificados em função dos cátions totais e % Pt ( $t_{\text{reação}} = 0$ ).

## 4. Conclusão

Os perfis de RTP para os catalisadores monometálicos apresentam picos cujo valor de temperatura indica o provável posicionamento dos cátions em diferentes cavidades da zeólita. Resultados de RTP mostraram que a redução de catalisadores contendo Ni foi facilitada pela presença de Pt, ocasionando a diminuição da temperatura de redução dos cátions de Ni<sup>2+</sup>. Esse comportamento pode ser explicado pela maior facilidade da Pt em dissociar o hidrogênio, facilitando dessa forma sua reação com o cátion metálico.

A presença da platina nos catalisadores contendo Ni favoreceu o aumento da atividade catalítica na isomerização do n-hexano, passando por um máximo quando o teor de Pt é maior ou igual a 40%. Então, trabalhar com catalisadores bimetalícos é mais vantajoso em relação aos catalisadores monometalícos, pois as atividades daqueles catalisadores são maiores.

Os catalisadores mono-metálicos de níquel são mais seletivos aos isômeros bi-ramificados porém, apresentam pouca atividade catalítica. Mas quando adicionamos pequenas quantidades de platina obtém-se uma atividade máxima e uma boa seletividade aos isômeros bi-ramificados. Comportamento similar foi observado com relação à estabilidade, obtendo-se catalisadores estáveis quando a proporção de Pt está na ordem de 50%.

O catalisador com  $180.10^{-6}$  atg Me/gcat possui maior rendimento a alcanos bi-ramificados e isso se deve a grande quantidade sítios metálicos disponíveis na zeólita HUSY, de forma que os sítios ácidos passam a ser os limitantes na atividade, estabilidade e rendimento.

Portanto, os catalisadores bi-metálicos Pt-Ni são melhores que os mono-metálicos contendo somente Pt, para a isomerização do n-hexano, visto que possuem maior atividade, maior seletividade aos hexanos bi-ramificados e uma boa estabilidade.

Avaliações de sistemas multicomponentes, com e sem a presença de contaminantes (compostos de enxofre), estão sendo programadas para a verificação da atividade e seletividade destes catalisadores com matrizes mais complexas.

## 5. Agradecimentos

Agradecemos ao PRONEX pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

## 6. Referências

- ARRIBAS, M. A., et alli., *J. Catal.*, 2000, 190, 309-319.  
 AUGUSTINE, S. M.; SACHTLER, W. M. H., *J. Phys. Chem.*, 1987, 91, 5953.  
 BENADDA, A., et alii., *Applied Catalysis A*, 2003, 251, 93-105.  
 CORMA, A., et alii., *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 7085-7090.  
 DAI, P. S. E., *Catalysis Today*, 1995, 26 (1), 3-11.  
 ESWARAMOORTHY, I., et alii., Eswaramoorthi et alii. *Applied Catalysis A*, 2003, In Press.  
 JAO, R. M.; LIN, T. B.; CHANG, J.R., *Journal of Catalysis*, 1996, 161, 222-229.  
 JORDÃO, M. H., CARDOSO, D., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2001, 135, 357.  
 JORDÃO, M. H., VALENCIA, E., SIMÕES, V., CARDOSO, D., *Materials Research*, 1999, 2, 1-6.  
 MORETTI, G.; SACHTLER, W. M. H., *Journal of Catalysis*, 1989, 115, 205.  
 SERRA, J. M. et alii., *Applied Catalysis A*, 2003, 239, 35-42.  
 TRAVERS, C., et alii., *Catalysis Today*, 2001, 65, 355-361.  
 ZHANG, Z.; SACHTLER, W. M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1990, 86 (12), 2313-2319.