

CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA Pt/X DESTINADA A REFORMA DO N-OCTANO

Bianca Viana de Sousa¹, Marina Dias de Oliveira¹, Otávia Montini dos Santos¹, Meiry Gláucia Freire Rodrigues¹.

¹Universidade Federal de Campina Grande, Departamento de Engenharia Química, Rua Deputado Álvaro Gaudêncio, 319, Centro, CEP 58.100-700, Campina Grande – PB.
biancaviana@ig.com.br, meiry@deq.ufcg.edu.br

Resumo – A reforma catalítica de nafta é um processo industrial utilizado nas refinarias para obtenção de gasolina de alta octanagem e na indústria petroquímica para a produção de aromáticos. Neste trabalho, estudou-se a influência do teor de metal na zeólita X para serem empregados na reforma do n-octano. As amostras foram obtidas por troca iônica competitiva utilizando soluções do complexo de platina $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Os difratogramas mostraram que o processo de troca iônica competitiva e calcinação não provocaram mudanças apreciáveis na cristalinidade. Os resultados de RTP mostraram picos de redução de Pt^{2+} em diferentes posições na zeólita X. A amostra com teor mais elevado de platina (0,7%), provavelmente, será mais promissora na reação do n-octano, uma vez que a mesma mostrou maior facilidade de redução dos íons Pt^{2+} .

Palavras-Chave: Zeólita X, Caracterização, Reforma n-octano, Catálise.

Abstract – The catalytic reform of naphtha is an industrial process used in the refineries for obtaining of high octane gasoline and in the petrochemical industry for the aromatic production. In this work, the influence of metal tear in the X zeolite was studied for they be used in the reforming n-octane. The sample were obtained by competitive ion exchange using aqueous solutions of platinum complex $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. The XRD patterns showed competitive ion exchange and calcinations processes didn't provoke appreciable changes in the crystallinity of the samples. The TPR results showed reduction peaks of Pt^{2+} , which were attributed to the cation location in the different positions inside the X zeolite. The sample containing platinum (0.7%), probably, it will be most promising in the n-octane reaction, since the same showed larger facility of reduction of the ions Pt^{2+} .

Keywords: X Zeolite, Characterization, Reforming n-Octane, Catalysis.

Introdução

A reforma catalítica de nafta é um processo industrial utilizado nas refinarias para obtenção de gasolina de alta octanagem e na indústria petroquímica para a produção de aromáticos (PARERA and FIGOLI, 1992). O termo reforma é usado para definir o processo através do qual cadeias longas de hidrocarbonetos são reformadas, sem que haja alteração no número de átomos de carbono, com o objetivo de aumentar a capacidade antidetonante dos combustíveis (STRERBA and HAENSEL, 1976; PARERA and FIGOLI, 1992).

De acordo com as regulamentações ambientais os combustíveis não devem possuir benzeno, que é um produto altamente cancerígeno, compostos de chumbo que são nocivos ao meio ambiente, aromáticos pesados que formam compostos tóxicos, assim como, enxofre e nitrogênio que provocam a chuva ácida (PRESTVIK, 2004). Sendo assim, tem havido um considerável esforço para se desenvolver tecnologias que possam melhorar a qualidade antidetonante da gasolina levando em consideração as restrições ambientais.

O processo de reforma catalítica de nafta é bastante complexo porque várias reações ocorrem simultaneamente. Através destas reações, os hidrocarbonetos presentes na nafta, são reconstituídos com a finalidade de obter compostos aromáticos e gasolina de alta octanagem.

Durante a reforma catalítica, os hidrocarbonetos de cadeia longa são reconstituídos através de reações de desidrociclicização de parafinas, desidrogenação de naftênicos, isomerização, hidrocrackeamento e hidrogenólise (GATES et al, 1979). Os sítios ácidos da alumina catalisam as reações de isomerização e hidrocrackeamento, enquanto que as reações de hidrogenação e desidrogenação ocorrem nos sítios metálicos. Ambos os sítios catalisam a desidrociclicização (ANABTAWI et al, 1991).

No processo ocorrem também outras reações menos importantes tais como alquilação, transalquilação e deposição de coque, esta última provoca uma queda na atividade catalítica durante a operação. O depósito de coque ocorre em ambas as funções metálica e ácida, sendo mais pronunciado na função ácida (BISWASS et al, 1987). O coque é formado a partir de reações secundárias com o catalisador e pode provocar a desativação.

Os maiores avanços na reforma de nafta são devido ao desenvolvimento de catalisadores mais resistentes à desativação por coque, favorecendo a maior seletividade para a produção de aromáticos e mantendo a atividade estável por um maior período de tempo (ANABTAWI et al, 1991).

Na reforma de nafta os catalisadores clássicos utilizados são do tipo bifuncional, ou seja, são constituídos por sítios ácidos e metálicos, que consiste em um metal ou na combinação de metais dispersos sobre um suporte ácido como a alumina ou sílica-alumina (PARERA and FIGOLI, 1992).

Zeólitas são importantes como catalisadores sólidos ácidos principalmente em processos de refino devido a sua seletividade de forma (CHRISTENSEN et al, 2004). Porém, as zeólitas contendo platina têm se mostrado eficiente para utilização como catalisadores de reforma de nafta, estes sólidos são capazes de catalisar as reações de reforma através de um mecanismo monofuncional. Este é um aspecto particularmente importante, pois torna viável o emprego de zeólitas não ácidas, minimizando assim a formação de coque e, conseqüentemente aumentando o rendimento do processo.

A zeólita X apresenta dois sistemas de canais tridimensionais interconectados entre si: um formado pela união de supercavidades α ao qual ingressa através de aberturas ou poros delimitados por anéis de 12 átomos de oxigênio com diâmetro livre em torno de 7,4 Å; e o outro, formado pela conexão alternada de cavidades sodalitas e supercavidades α , ao qual se penetra por aberturas formadas por anéis de 6 átomos de oxigênio de diâmetro igual a 2,2 Å. Esta zeólita possui razão silício/alumínio de $1 < \text{Si}/\text{Al} < 1,5$. A. O segundo sistema de canais, devido ao pequeno tamanho do poro, é inacessível para moléculas orgânicas e inorgânicas, enquanto o primeiro é suficientemente grande para permitir o acesso da maioria das moléculas orgânicas comumente utilizadas como reagentes. Isto favorece a grande utilização industrial desta zeólita como catalisador em processos de refinação, especialmente no craqueamento catalítico (GIANNETTO, 1990).

A característica diferencial destes materiais é o caráter alcalino. Ao contrário dos catalisadores bifuncionais convencionais utilizados no processo de reforma, as zeólitas são capazes de catalisar estas reações através de um mecanismo monofuncional. Desta forma, é possível empregar zeólitas não ácidas e, assim, reduzir a formação de coque. A basicidade das zeólitas surge de acordo com a carga negativa gerada devido o alumínio. Então, o elevado teor de alumínio da zeólita X resulta em uma grande quantidade de cargas negativas, fazendo com que a zeólita X seja a mais básica das zeólitas quando na forma contendo um metal alcalino como cátion compensador (KLINOWSKI, 1997).

Este trabalho teve como objetivo a preparação de catalisadores bifuncionais via troca iônica competitiva, com diferentes teores de platina (metal suportado na zeólita) e caracteriza-los para serem avaliados na reforma do n-octano.

2. Etapa Experimental

2.1. Síntese da zeólita X

Para a síntese da zeólita X, preparou-se duas soluções, que denominamos de solução 1 e solução 2, segundo o método descrito por KÜHL (1987). A solução 1 foi preparada utilizando hidróxido de sódio, aluminato de sódio e em seguida a água, mantendo-se em agitação até completa dissolução. A solução 2 foi preparada utilizando hidróxido de sódio, silicato de sódio e água destilada, mantendo-se em agitação constante até completa dissolução. Adicionou-se a

solução 2 na solução 1, lentamente, durante 15 minutos sob agitação intensa até homogenizar a mistura. O material obtido em forma de gel foi transferido para um cadinho de teflon, o qual foi inserido em autoclave de aço inoxidável. As autoclaves foram levadas à estufa quando a temperatura da mesma tinha atingido 95°C para cristalização da zeólita por um período de 16 horas. Após esse período, as autoclaves foram resfriadas em água corrente e o material obtido foi lavado com água deionizada até o filtrado atingir pH igual a 10,5. O precipitado formado (zeólita) foi seco em estufa a 110°C por um período de 4 horas. Dessa forma obteve-se a zeólita na forma sódica.

2.2. Troca Iônica da forma sódica para forma amoniacal

A zeólita NaX obtida foi submetida à troca iônica, para transformar a zeólita na sua forma sódica (NaX), para a forma amoniacal (NH₄X), a fim de aumentar a eficiência durante o posterior processo de troca iônica com cátions metálicos. Este processo foi conduzido dispersando-se a zeólita (10g) em solução de cloreto de amônio (5,2g de cloreto de amônio em 17 mL de água) mantendo-se a suspensão em repouso, a 60°C, por 30 minutos. Após esse período, o sólido foi separado por filtração e seco a 110°C, por 4 horas.

2.3. Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores foram preparados utilizando a zeólita na forma amoniacal NH₄⁺X. O processo de dispersão do metal na zeólita foi a troca iônica competitiva envolvendo cátions do complexo de platina [Pt(NH₃)₄]²⁺ e íons NH₄⁺. Para tal finalidade foi preparada uma solução com concentração 0,01 mol.L⁻¹ do complexo [Pt(NH₃)₄]Cl₂ de forma que a razão de competição (NH₄⁺/Pt²⁺) empregada fosse de 10. A solução foi adicionada lentamente sob agitação e à temperatura ambiente, a uma suspensão da zeólita NH₄⁺X. Após um período de 70 horas sob agitação, os sólidos foram filtrados e secos a 110°C por 2 horas. O material sólido foi submetido ao processo de calcinação sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100 mL/gcat.min, da temperatura ambiente até 200°C com uma rampa de aquecimento de 10°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 2°C/min de 200 até 500°C permanecendo nesta temperatura por 2 horas.

2.4. Caracterização

A análise química através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX) consiste em determinar a quantidade de platina no sólido. O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva - EDX-700 Shimadzu.

Os difratogramas foram obtidos utilizando o método de varredura, que consiste na incidência dos raios X sobre uma amostra em forma de pó, compactado sobre um suporte. O aparelho utilizado é da marca Philips X'PERT MPD com radiação K α do cobre, tensão de 40KV, corrente de 40mA, tamanho do passo de 0,020 2 θ e tempo por passo de 1,000s.

As amostras calcinadas foram caracterizadas por Redução à Temperatura Programada (RTP) em um equipamento Micromeritics (ChemiSorb 2705), sob fluxo de uma mistura gasosa H₂-He (contendo 5% H₂) a 30 mL.min⁻¹. As amostras foram aquecidas de 20°C a 1000°C a uma taxa de 10°C.min⁻¹. 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⁻¹ de N₂.

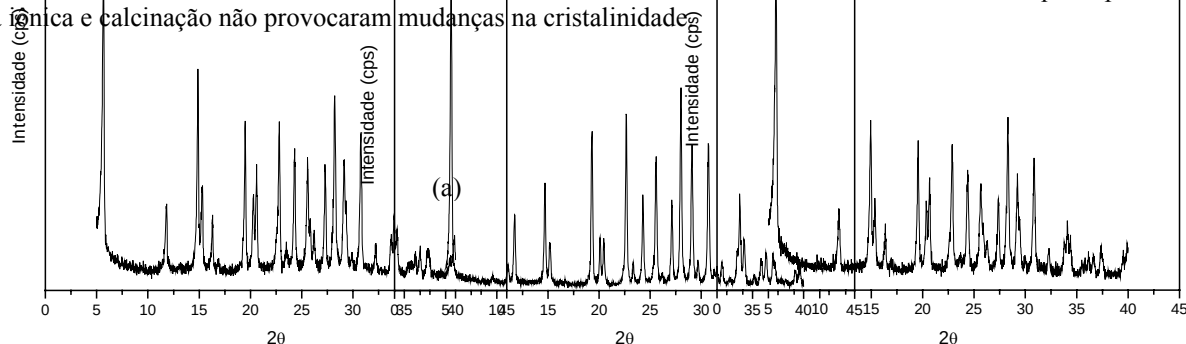
3. Resultados e Discussão

Os resultados de análise química dos catalisadores contendo platina (0,5 e 0,7%) estão apresentados na Tabela I. Pode-se observar que os teores de platina obtidos (0,48 e 0,73%) estiveram próximos dos valores nominais pretendidos (0,5 e 0,7% de Pt), indicando que o processo de troca iônica competitiva mostrou-se eficiente para todos os catalisadores.

Tabela I. Teores mássicos obtidos dos catalisadores de Pt.

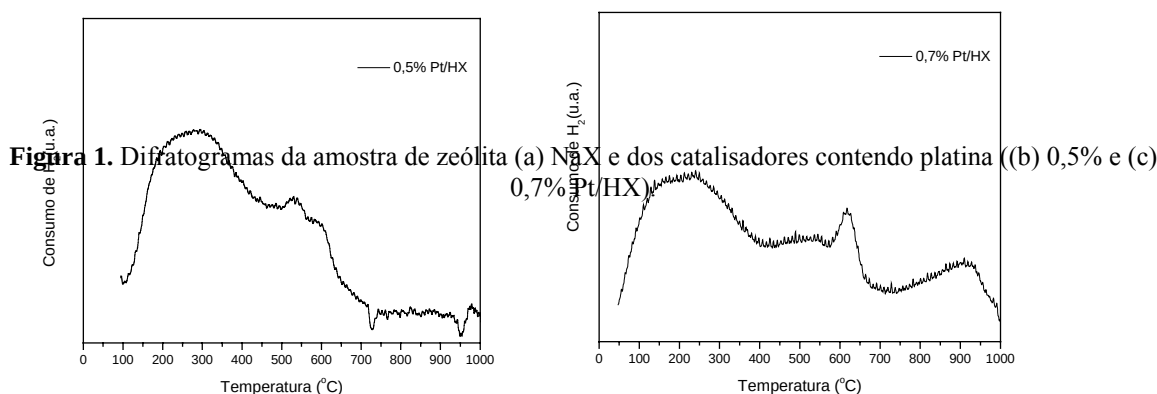
Amostras (Pt/HX (%))	0,5	0,7
Pt (%)	0,48	0,73

Os resultados de difração de raios-X da amostra de zeólita NaX e os catalisadores contendo platina (0,5% e 0,7% Pt/HX) apresentados na Figura 1 (a,b,c) mostraram que a introdução de metal não provocou deslocamento dos picos em relação a zeólita NaX e não alterou a estrutura da zeólita mantendo sua cristalinidade. Isto indica que o processo de troca iônica e calcinação não provocaram mudanças na cristalinidade.



A Figura 2 e 3 apresentam os perfis de RTP dos catalisadores Pt/HX, respectivamente, com teor molar de metal no sólido de 0,5 e 0,7%. Os picos de redução da Pt^{2+} foram atribuídos à localização dos cátions nas diferentes posições na zeólita X. Observa-se, nestes perfis, a presença de três picos de redução em diferentes temperaturas, sendo que os íons reduzidos a temperatura mais baixa significa que estes estão localizados nas grandes cavidades (α) e os picos formados em temperaturas maiores foram atribuídos à redução dos íons localizados na cavidade sodalita (β) ou prismas hexagonais (γ). 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, tendo então maior dificuldade em se reduzir apresentando o pico a uma temperatura maior.

Observa-se que ambos catalisadores, 0,5 e 0,7% Pt/HX, apresentaram pico mais intenso na grande cavidade (α), em aproximadamente, a 280 e 220°C, devido à redução de espécies de Pt^{2+} . Isto se deve a facilidade de redução do cátion Pt^{2+} , por ser um cátion grande e possuir uma baixa mobilidade térmica quando submetida à etapa de ativação (calcinação e redução). Percebe-se que o aumento do conteúdo de platina nos sólidos deslocou o pico para temperaturas mais baixas. A partir desses resultados, pode-se concluir que o aumento do teor de platina, na zeólita NaX, facilita a redução desse metal.



4. Conclusões

Foi possível avaliar, a partir da análise de Espectrometria de Raios-X por Energia Dispersiva, que o método de troca iônica competitiva mostrou-se eficiente para todos os catalisadores. Os resultados de Difração de Raios-X mostraram que foi possível verificar que o método de síntese empregado foi efetivo na obtenção da zeólita NaX, além de que o processo de dispersão do metal na zeólita não afetou sua cristalinidade. Através dos perfis de RTP para os catalisadores de Pt/HX, verifica-se que à medida que o conteúdo de platina aumenta, ocorre uma diminuição na temperatura de redução. Isto indica que para maiores teores de platina existe a facilidade de redução desse metal. Pode-se concluir que a amostra com teor mais elevado de platina (0,7%) em estudo, provavelmente, será mais promissora na reação do n-octano, ou seja, apresentará uma melhor atividade, seletividade e estabilidade, uma vez que a mesma mostrou maior facilidade de redução dos íons Pt^{2+} , resultando dessa forma maior número de sítios metálicos.

Figura 2. Perfil de RTP para o catalisador 0,5% Pt/HX.

Figura 3. Perfil de RTP para o catalisador 0,7% Pt/HX.

5. Agradecimentos

Agradecemos ANP/PRH-25 pelo apoio financeiro para realização deste trabalho.

6. Referências Bibliográficas

- ANABTAWI, J. A.; REDWAN, D.S. et al. *Fuel Science and Tecnology International*, 9(1), 1-23, 1991.
- BISWASS, J.; GRAY, P. G; DO, D. D. *Appl. Catal.*, 32, 249, 1987.
- CHRISTENSEN, C., SCHMIDT, I., CHRISTENSEN, C. H. Improved performance of mesoporous zeolite single crystals in catalytic cracking and isomerization of n-hexadecane. *Catalysis Communications*. 543–546, 2004.
- GATES, B. C. et al. *In: Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill Book Co, N. Y., 184, 1979.
- GIANNETTO P. G., *Zeolitas: Características, Propiedades y Aplicaciones Industriales*. Editorial Innovación Tecnológica, Caracas, 1990.
- GUINET, M.; MAGNOUX, P.; *Studies in Surface Science and Catalysis*; Delmon, B.; Froment, G., eds; Elsevier: Amsterdam, 1994.
- HOLLÓ, A., HANCÓSÓK, J., KALLÓ, D. Kinetics of hydroisomerization of C5–C7 alkanes and their mixtures over platinum containing mordenite. *Applied Catalysis*. 229, 93–102, 2002.
- JIMÉNEZ, C.; ROMERO, F. J.; ROLDÁN, R.; MARINAS, J. M.; GÓMEZ, J. P., Hydroisomerization of a Hydrocarbon Feed Containing n-Hexane, n-Heptane and Cyclohexane on Zeolite-Supported Platinum Catalysts. *Applied Catalysis A: General* 249, 175–185, 2003.
- KLINOWSKI, J.; *Cur. Opin Solid State & Mat. Sci.* 3, 79, 1998.
- PARERA, J. M.; FIGOLI, N. S.; *Specialist Periodical Reports in Catalysis*, published by Royal Society of Chemistry, vol. 9, Cap. 2, 1992.
- PARERA, J. M.; FIGOLI, N. S. Reactions in the Commercial Reformer. *In: Catalytic Naphta Reforming – Science and Tecnology*. George J. Antos et. al.(ed.) Marcel Dekker, Inc., (s. d.), 45, 1995.
- PATRIGEON, A.; BENAZZI, E.; TRAVERS, Ch; BERNHARD, J. Y., Influence of the Zeolite Structure and Acidity on the Hydroisomerization of n-Hexane. *Catalysis Today* 65, 149–155, 2001.
- PRESTVIK, R.; MOLJORD, K.; GRANDE, K.; HOLMEN, A. *In: Antos, G. J.; Aitani, A. M. (Ed.). Catalytic Naphatha Reforming*. New York: Marcel Dekker Inc., Cap.1, 2004.
- STRERBA, M. J.; HAENSEL, V. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 15, 3-17, 1976.
- YASHIMA, T.; WANG, Z.B.; KAMO, A.; YONEDA, T.; KOMATSU, T., Isomerization of n-Hexane over Platinum Loaded Zeolite Catalysts. *Catalysis Today* 29, 279-283, 1996.
- YUVARAJ, S., CHANG, TSONG-HUEI, AND YEH, CHUIN-TIH. Segregation of platinum from mordenite channels on calcination and reduction pretreatments. *Journal of Catalysis*, 221, 466–473, 2004.