

MODELAGEM CINÉTICA DA ISOMERIZAÇÃO DO N-HEXANO USANDO CATALISADORES BIFUNCIONAIS Pt-Ni/HMOR

Karoline Brito¹ (UFCG), Bianca Viana (UFCG), Meiry Gláucia (UFCG), Jailson Alves² (UFCG)

¹58109-970, karoldbrito@yahoo.com.br

²58109-970, jailson@deq.ufcg.edu.br

O n-hexano é um dos constituintes do petróleo e, quando isomerizado, fornece produtos com alto índice de octanagem que tende a melhorar a qualidade da gasolina. Devido ao sistema de canais unidirecionais da zeólita Mordenita, o processo de desativação dos catalisadores é favorecido por bloqueio de poros causando um menor desempenho catalítico. É conhecido que a velocidade de formação do coque, sua composição e seu efeito desativante dependem da estrutura de poros das zeólitas, da acidez e das condições de operação, tais como temperatura, pressão e natureza dos reagentes. Este trabalho tem como objetivo realizar a modelagem cinética da desativação dos catalisadores do tipo Pt-Ni suportados na zeólita Mordenita, avaliados na isomerização de n-hexano. Para obter os catalisadores do tipo Pt/Mordenita, Ni/Mordenita, Pt-Ni/Mordenita foi utilizado o processo de troca iônica competitiva utilizando como materiais precursores os complexos amina $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ com quantidade total de metal de 180 μmol de metal/g_{cat}. Os teores de metais incorporados à zeólita foram: 0%Ni100%Pt, 20%Ni80%Pt, 50%Ni50%Pt, 60%Ni40%Pt, 100%Ni0%Pt. Estes catalisadores foram caracterizados através das técnicas DRX e RTP para correlacionar o comportamento catalítico do material às suas propriedades e avaliados na reação de isomerização do n-hexano. De acordo com a análise de DRX, verificou-se que a introdução dos metais platina e níquel, na estrutura da zeólita mordenita, não alteraram os difratogramas de raios X após o processo de troca iônica competitiva e calcinação dos catalisadores. Os perfis de RTP mostraram picos distintos em diferentes temperaturas. Um modelo cinético foi proposto para a desativação dos catalisadores através dos resultados da avaliação catalítica. Através de duas correlações foram encontrados os parâmetros de desativação, que permitiram conhecer o comportamento da atividade em qualquer instante de tempo, sabendo a composição de um dos metais. Os resultados deste trabalho dão indícios de que o modelo de desativação proposto se dá através da formação de coque.

Isomerização, Mordenita, Cinética, Desativação

1. INTRODUÇÃO

Devido às mudanças na legislação sobre o controle ambiental existente em vários países, a indústria do refino do petróleo tem procurado diversas alternativas que visam o aumento na qualidade da gasolina. Uma dessas alternativas é a substituição de compostos aromáticos (que são cancerígenos) e de chumbo (que é um metal danoso à saúde humana) por hidrocarbonetos com alto índice de octanagem. Os hidrocarbonetos que possuem essa propriedade são os de cadeia ramificada e eles podem ser obtidos por isomerização catalítica de hidrocarbonetos lineares, presentes em grande quantidade na gasolina.

Alumina (Al_2O_3) promovida por ácido é um dos catalisadores utilizados em reações de isomerização. Embora este e outros catalisadores ácidos sejam utilizados em reações de isomerização, descobriu-se que a conversão de parafinas de cadeia normal a isoparafinas é mais fácil quando tanto os sítios ácidos como os de hidrogenação estão presentes, tais como nos catalisadores de Pt suportados em Al_2O_3 . Por outro lado, estudos mostraram que o suporte dos catalisadores contendo platina vem sendo atualmente substituído por zeólitas, devido a sua maior densidade de sítios ácidos, maior concentração de reagentes em torno dos sítios ativos devido à condensação capilar nos poros da zeólita e maior resistência ao envenenamento por enxofre e água.

Em busca de minimizar os custos operacionais e industriais, surge uma nova classe de materiais, os catalisadores bimetalícos. Os catalisadores bimetalícos são materiais de grande interesse, porque um metal pode ajustar e/ou modificar as propriedades catalíticas do outro metal em consequência dos efeitos eletrônicos e estruturais. Estes são influenciados pelo efeito do tamanho da partícula e pela dispersão, como também pela relação entre partículas do metal e o suporte em virtude da deficiência eletrônica do metal devido à interação do metal-suporte. Geralmente, a fase metálica é constituída por um metal nobre (Pt, Pd) e por um metal de transição como níquel, cobalto e estanho, que pode de certa forma aumentar a hidrogenação e desidrogenação.

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo geral avaliar catalisadores zeolíticos do tipo Pt-Ni/Mordenita, como também propor um modelo cinético para a reação, bem como para a desativação dos catalisadores na isomerização de n-parafinas, onde a carga utilizada é o n-hexano.

2. REVISÃO DA LITERATURA

As zeólitas oferecem um interesse tanto teórico como industrial. Por um lado permitem o estudo da natureza de seus sítios ativos e de suas reações elementares e por outro lado levam a novos processos mais econômicos no campo petroquímico e na química fina devido a seu comportamento como catalisadores mais seletivos. As investigações fundamentais com respeito a estas sínteses e modificações de zeólitas influenciam grandemente na investigação aplicada e no desenvolvimento de novos processos industriais.

A zeólita mordenita é uma zeólita natural muito rica em silício. Essa zeólita tem mostrado vantagens como catalisador devido às características intrínsecas das zeólitas, e à propriedade de seletividade de forma, a qual está associada às dimensões do seu sistema poroso. No entanto, em consequência do seu sistema poroso unidimensional, a mordenita é particularmente susceptível à desativação devido ao bloqueio dos seus canais pela deposição de coque formado no decorrer da reação (Rabo, 1979).

Há um interesse muito grande em desenvolver novos processos catalíticos com o intuito de aumentar a octanagem da gasolina e com isso aumentar também a eficiência dos motores automotivos. A isomerização de parafinas surge nesse novo cenário como processos eficientes para suprir esta necessidade.

As reações químicas que ocorrem no processo de isomerização de alcanos lineares nas indústrias de refino de petróleo são uma consequência da presença de dois tipos de sítios ativos presentes nos catalisadores. O primeiro tipo de sítio é composto por um metal e tem a função de catalisar as reações de hidrogenação e desidrogenação, enquanto o outro é formado por sítios ácidos ativos para reações de isomerização e craqueamento onde a atividade e seletividade dependem das características destes dois tipos de sítios. Em geral, os catalisadores utilizados para a isomerização de alcanos lineares são bifuncionais, à base de platina suportada em alumina com propriedades ácidas, como a alumina clorada ou fluorada. A introdução de um segundo metal influencia nas propriedades do primeiro metal disperso devido à formação de grupos metálicos (Carvalho, 1999).

Atualmente, questiona-se qual seria a função do segundo metal além de melhorar as propriedades catalíticas da platina. Muitas das explicações propostas baseiam-se em aspectos estruturais do catalisador. Por exemplo, acredita-se que os compostos metálicos formam ligas entre si ou agregados metálicos, que teriam propriedades catalíticas melhores do que a platina pura. Também foi observado que a introdução do segundo metal influencia na propriedade da dispersão do segundo metal, devido à formação de grupos metálicos.

JORDÃO em 2001, nos seus estudos sobre catalisadores bimetálicos na reação de isomerização do hexano, variou os teores de níquel e platina suportada em HUSY. Ele verificou que o sistema de Pt-Ni/HUSY contendo 20 e 30 % de Ni apresentava uma melhor atividade e seletividade aos isômeros biramificados (que apresentam elevada octanagem), quando comparado aos catalisadores contendo somente platina pura.

ESWARAMOORTHY em 2003 mostrou que os catalisadores com baixos teores de níquel apresentaram maiores conversão e seletividade aos dimetil-butanos e alta estabilidade com catalisadores bimetálicos na reação de isomerização do n-heptano utilizando 0,1% de platina e variando as quantidades de 0,1, 0,3 e 0,5 % do Ni suportados em catalizadores de H-beta e de H-mordenita. Para maior teor de níquel foi constatado uma maior tendência para craqueamento. A atividade catalítica elevada melhorada pela adição de pequena quantidade de níquel, pode ser justificada pelo maior sinergismo do metal-ácido entre as partículas bimetálicas que se encontra cataliticamente ativas em escalas nanométricas sobre o suporte.

É sobre catalisadores zeolíticos que os mecanismos de formação de coque, desativação e regeneração melhor se compreendem. Este fenômeno deve-se ao fato de os sítios ativos das zeólitas estarem essencialmente situados em poros (cavidades, canais e interseções de canais) de características perfeitamente definidas e sobretudo de dimensões próximas das moléculas orgânicas. Os poros são portanto verdadeiros nanorreatores nos quais tem, por um lado, a reação desejada e, por outro, a formação de moléculas de coque, cujo crescimento é limitado pelo tamanho dos poros (Fogler, 2002).

3. METODOLOGIA

3.1 Aparato Experimental

3.1.1 Preparação dos Catalisadores

Os catalisadores mono e bimetálicos foram preparados a partir de uma zeólita na forma amoniacal NH_4^+MOR fornecida pela ZEOLYST com razão (Si/Al) de 10. O processo de dispersão do metal na zeólita foi a troca iônica competitiva envolvendo cátions do complexo de platina $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ e $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ e íons NH_4^+ . Para isso foi preparada as soluções com concentração $0,01\text{mol.L}^{-1}$ e $0,05\text{mol.L}^{-1}$ do complexo $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ e $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$, com razão de competição 10 e 20, respectivamente. A solução foi adicionada lentamente sob agitação e à temperatura ambiente, a uma suspensão da zeólita NH_4^+MOR contendo um volume de água necessário para que atingisse uma concentração final de $0,001\text{ (Pt}^{2+})$ e $0,005\text{ mol.h}^{-1}\text{ (Ni}^{2+})$. Após um período de 70 horas sob agitação, os sólidos foram filtrados e secos a $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Para obtenção dos catalisadores

21-24 de Outubro de 2007

bimetálicos contendo Pt-Ni, as soluções contendo os complexos $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ e $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ foram adicionadas simultaneamente a suspensão da zeólita NH_4^+MOR em água, seguindo o mesmo tempo de agitação e secagem das amostras monometálicas.

Tabela 1. Teores molares dos catalisadores 180 μmol metal/gcat.

Pt (%)	100	80	50	40	0
Ni (%)	0	20	50	60	100

A amostra contendo 1 g de massa foi colocada em um reator de vidro e este colocado em um forno vertical. A temperatura do forno foi controlada por um termopar tipo Chromel-Alumel acoplado a um controlador de temperatura. O processo de calcinação envolveu duas etapas.

A etapa 1 consistiu em aquecer a amostra, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 100 mL/g_{cat}.min, da temperatura ambiente até 200 °C com uma rampa de aquecimento de 10 °C/min permanecendo nesta temperatura durante 60 minutos. Após este período, o fluxo de nitrogênio (etapa 2) 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 120 minutos. Este processo de calcinação foi realizado em todas as amostras após a troca iônica, com o intuito de dessorver o íon NH_3 da zeólita amoniacal (NH_4MOR), obtendo-se assim os sítios de Brönsted e a zeólita na forma protônica (HMOR).

3.1.2 Caracterização – DRX

Para preparação dos catalisadores mono e bimetálicos (Ni, Pt, NiPt) foi utilizado 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 $\text{K}\alpha$ do cobre, tensão de 40KV, corrente de 40 mA, tamanho do passo de 0,0202 Q e tempo por passo de 1,000 s.

3.1.3 Avaliação Catalítica

A atividade, estabilidade e seletividade dos catalisadores monometálicos Pt/HMOR foram avaliadas até 3 horas de reação, na isomerização do n-hexano a temperatura de 250 °C e pressão de 1 atm. Hidrogênio e n-hexano eram alimentados ao reator a 55 mL.min⁻¹ e 2 mL.min⁻¹ (líquido), respectivamente, dando uma razão molar de alimentação de 9:1 hidrogênio:n-hexano. A quantidade de amostra utilizada em cada ensaio catalítico foi de 100 mg.

Após terminar a redução, a temperatura do reator foi diminuída até o valor de 250 °C. Utilizando uma bomba de infusão, n-hexano líquido foi injetado por meio de uma agulha acoplada ao topo do reator, de forma que se vaporizava ao entrar em contato com o reator quente. Ao cair a primeira gota de reagente, se esperava 2 min até se fazer à injeção do efluente gasoso na coluna cromatográfica. Esse tempo era necessário para que o sistema entrasse em regime permanente.

Terminada a primeira injeção de produtos no cromatógrafo, a alimentação de n-hexano líquido no topo do reator foi interrompida em um tempo necessário para a completa análise cromatográfica dos produtos da reação (14 min). Após esse tempo, repetiu-se por mais três vezes o procedimento de alimentação de n-hexano no topo do reator e a injeção de produtos no cromatógrafo com interrupção de alimentação de n-hexano. Com esse procedimento, foi possível fazer, por quatro vezes, a análise cromatográfica dos produtos formados nos primeiros 12 min de reação. Dessa forma, o perfil inicial da curva de atividade em função do tempo de reação foi bem determinado, mesmo no início do uso do catalisador.

Após a análise dos produtos de reação nos 12 minutos iniciais de reação, a alimentação de n-hexano não mais foi interrompida, deixando-se que durante a análise dos produtos no cromatógrafo ocorresse simultaneamente a reação de isomerização do n-hexano até que um tempo total de 3 horas fosse atingido.

3.2 Modelo Cinético

É conhecido que a velocidade de formação do coque, sua composição e seu efeito desativante dependem da estrutura de poros das zeólitas, da acidez e das condições de operação, tais como temperatura, pressão e natureza dos reagentes. É de se esperar, neste caso, que a mordenita seja rapidamente desativada devido à sua estrutura unidimensional. A presença de uma molécula de coque num canal torna inacessíveis os sítios ativos a partir do local onde a molécula está localizada.

A desativação catalítica adiciona outro nível de complexidade ao problema de se encontrar os parâmetros cinéticos e caminho da reação. Adicionalmente precisamos fazer ajustes para a perda de atividade no projeto de reatores catalíticos. Este ajuste é feito normalmente através da especificação quantitativa da atividade do catalisador, $a(t)$.

A velocidade de consumo do reagente A sobre um catalisador que já foi usado por um tempo t é

$$-r_A = a(t)k(T)fn(C_A, C_B, \dots, C_P) \quad (1)$$

onde,

$a(t)$ = Atividade catalítica, função do tempo.

$k(T)$ = Velocidade específica de reação, função da temperatura.

C_i = Concentração dos reagentes, produtos ou contaminantes, na fase gasosa.

Quando as concentrações dos reagentes e produtos na fase gasosa mudam muito lentamente com o tempo, as formas de regime pseudo-estacionário dos balanços molares podem ser utilizadas. Para uma reação irreversível de ordem n conduzidas em um reator diferencial com massa de catalisador W

$$n - \text{hexano} \rightarrow \text{iso} - \text{hexano} \quad (2)$$

$$F_{AO} - F_{AO} = -r'_A a(t)W \quad (3)$$

Resolvendo para a atividade, $a(t)$, tem-se

$$a(t) = \frac{\vartheta_0 C_{A0} - \vartheta_0 C_A}{W(-r'_A)} = \frac{\vartheta_0}{W} \left(\frac{C_{A0} - C_A}{k C_A^n} \right) \quad (4)$$

onde C_A é a concentração efluente do reagente gasoso no tempo t , ϑ_0 é a vazão volumétrica de entrada no reator e $-r'_A$ é a velocidade de reação supondo não haver desativação.

Em nossos esforços para determinar a ordem de decaimento, assumimos que a ordem da reação principal é uma quantidade conhecida. Se não for, um modelo dual, com solução por tentativa e erro, é necessário. A idéia é encontrar a forma mais simples de modelo que se ajuste aos dados. Se assumirmos decaimento de ordem zero,

$$a(t) = 1 - \beta_0 = \frac{\vartheta_0}{W} \left(\frac{C_{A0} - C_A}{k C_A^n} \right) \quad (5)$$

Substituindo em $k_R = Wk/\vartheta_0$ e reorganizando a equação:

$$\frac{C_{A0} - C_A}{C_A^n} = k_R - k_R \beta_0 t \quad (6)$$

O gráfico de $(C_{A0} - C_A)/C_A^n$ em função de t deveria resultar em uma linha reta. Se o decaimento de ordem zero não se ajustar aos dados, pode-se tentar decaimento de primeira ordem:

$$a(t) = e^{-\beta_1 t} = \frac{\vartheta_0}{W} \left(\frac{C_{A0} - C_A}{k C_A^n} \right) \quad (7)$$

Substituindo em $k_R = Wk/\vartheta_0$ e tomando o log de ambos os lados, obtém-se:

$$\ln \left(\frac{C_{A0} - C_A}{C_A^n} \right) = \ln k_R - \beta_1 t \quad (8)$$

O gráfico de $\ln[C_A^n/(C_{A0} - C_A)]$ em função de t deveria resultar em uma linha reta cuja inclinação é a constante de velocidade de desativação. A constante de velocidade específica da reação, k , pode ser calculada a partir da interseção.

Se o decaimento de primeira ordem não se ajustar aos dados, pode-se tentar decaimento de segunda ordem:

$$a = \frac{1}{1 + \beta_2 t} = \frac{C_{A0} - C_A}{k_R C_A^n} \quad (9)$$

$$\frac{C_A^n}{C_{A0} - C_A} = \frac{1}{k_R} + \frac{\beta_2}{k_R} t \quad (10)$$

Consequentemente, ambos k_R e β_2 podem ser encontrados a partir de um gráfico de $C_A^n/(C_{A0} - C_A)$ em função de t . Continuou-se assumindo ordens de decaimento desta maneira, até que a lei de decaimento seja encontrada. A idéia é encontrar a forma mais simples de modelo que se ajuste aos dados.

É conhecido que a isomerização do n-hexano obedece um mecanismo proposto por Hougen-Watson que pode ser escrito da seguinte forma em termos de equações cinéticas:

$$-r'_A = \frac{k' K_p P_p [P_{H_2}]^\alpha}{1 + K_p P_p + K_{ip} P_{ip}} \quad (11)$$

onde k' é a constant cinética de reação, K_p e K_{ip} são constante cinéticas de adsorção para a parafina e as isoparafinas, respectivamente, α é a ordem da reação com respeito ao hidrogênio e P_p , P_{ip} e P_{H_2} são as pressões parciais da parafina, isoparafina e hidrogênio, respectivamente. Assumindo que $K_p = K_{ip}$, que $1 + K_p P_p + K_{ip} P_{ip}$ deve ser uma constante, e que P_{H_2} também é uma constante, a Equação 11 pode ser simplificada para

$$-r'_A = k'' P_p \quad (12)$$

Portanto, a equação acima tem ordem 1 e no decorrer deste trabalho será expressa em termos de concentração.

4. RESULTADOS

4.1 Caracterização – DRX

Através dos difratogramas apresentados na Figura 1, verifica-se que não houve deslocamento dos picos em relação a zeólita NH_4^+MOR fornecida pela ZEOLYST após o processo de troca iônica competitiva e calcinação. Foi observado para todas as amostras que não foi detectado nenhum pico indicando a formação de espécies de óxidos, visto que, se formados estão em pequenas quantidades ou são formados por partículas muito pequenas que não provocam novas fases.

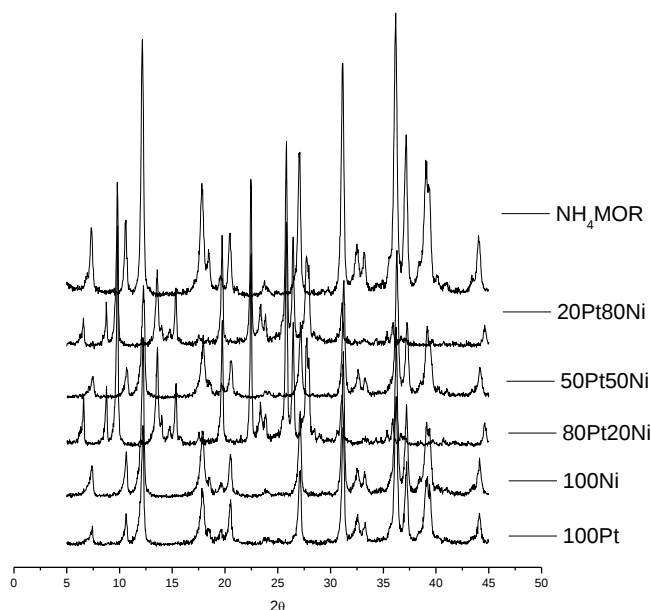


Figura 1. Difratogramas de Raios-X dos catalisadores mono e bimetalicos contendo diferentes proporções de Ni e Pt/HMOR com 180 μ moles de Me/gcat..

4.2 Avaliação Catalítica

A Figura 2 mostra a evolução da atividade em função do tempo de reação de isomerização do n-hexano dos catalisadores contendo diferentes proporções de Ni e Pt/HMOR com 180 μ moles de Me/gcat.

É possível perceber na Figura 2 que o catalisador monometálico de níquel (100Ni) apresenta uma baixa conversão na isomerização do n-hexano. Esse fato pode ser explicado, considerando, primeiramente, a dificuldade de redução dos íons de Ni^{2+} , ou seja, nas condições em que a redução prévia à avaliação catalítica é realizada, sítios ou partículas metálicas de Ni podem não estar sendo formados em uma quantidade suficiente, justificando assim, um baixo desempenho desse catalisador. Outro ponto que poderemos considerar é o fato de que as partículas metálicas de níquel não possuem grande capacidade desidrogenante e hidrogenante, e a reação de isomerização possui uma etapa de desidrogenação o que torna desfavorável ao catalisador.

21-24 de Outubro de 2007

Outro aspecto importante a ser analisado nos resultados de atividade catalítica refere-se à estabilidade dos catalisadores em relação ao tempo de reação. Comparando-se as curvas de atividade catalítica dos catalisadores bimetálicos presentes na Figura 2, observa-se um aumento da estabilidade conforme se tem uma maior presença da platina no sólido, o que indica que a platina tende a aumentar a estabilidade, devido a sua facilidade em hidrogenar, quando comparado com o catalisador contendo níquel, que tendem a polimerizar e devido a sua maior tendência a formação de coque.

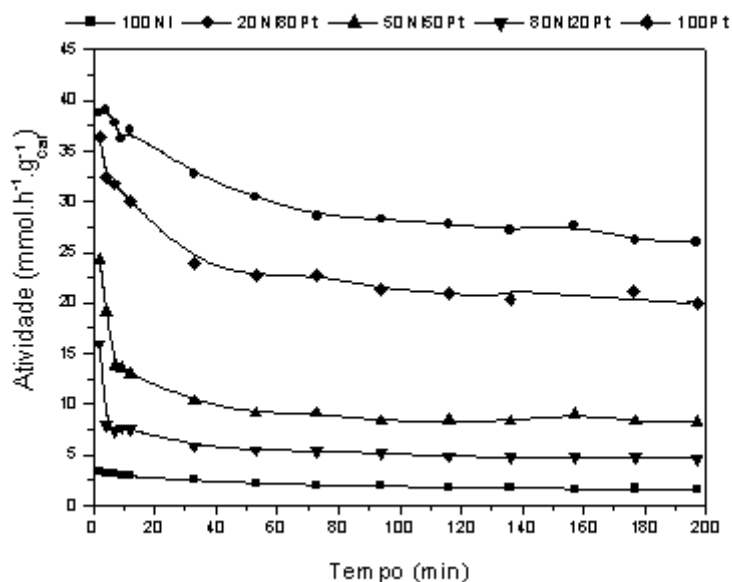


Figura 2. Atividade do n-hexano em função do tempo para os catalisadores mono e bimetálicos contendo diferentes proporções de Ni e Pt/HMOR com 180 μ moles de Me/gcat.

4.3 Seletividade

A Figura 3 apresenta a seletividade a produtos de isomerização em função da conversão para os catalisadores mono e bimetálicos contendo diferentes proporções de Ni e Pt/HMOR com 180 μ moles de Me/gcat.

De acordo com os resultados apresentados verifica-se que a seletividade esteve sempre acima de 65% para todos os catalisadores mono e bimetálicos. O catalisador monometálico de níquel é menos seletivo a isomerização, confirmando mais uma vez o seu fraco poder desidrogenante. À medida que aumenta o teor de Pt dentro da quantidade de metal total, maior se torna a conversão do reagente e maior a seletividade à isomerização se aproxima de 100%.

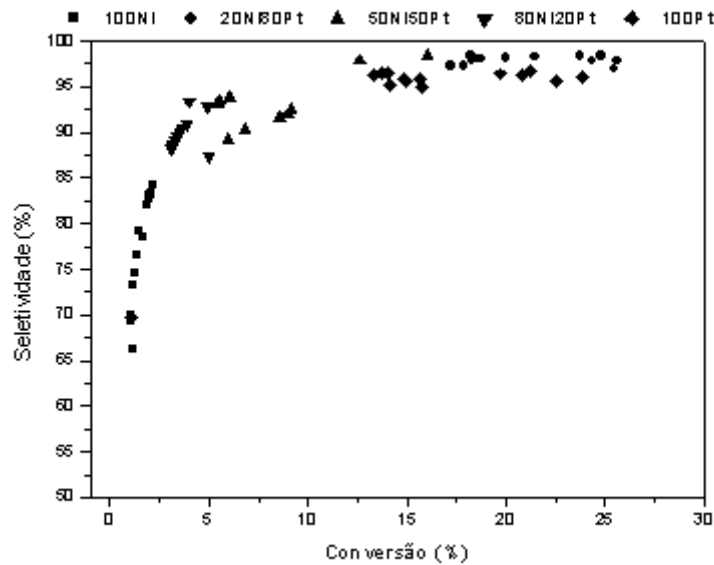


Figura 3. Seletividade a produtos de isomerização em função da conversão para os catalisadores mono e bimetalícos com teor de metal total no sólido de 180 μ moles de Me/gcat.

4.4 Modelo Cinético

Com o objetivo de encontrar parâmetros de reação e de desativação, diversos modelos foram testados, mas foi o modelo empírico proposto por Voorhies que representou de forma satisfatória a desativação nos catalisadores. Desta forma:

$$a(t) = A_0 t^{-\beta} \quad (13)$$

onde A_0 e β são parâmetros de desativação. Assim:

$$a(t) = \frac{\vartheta_0}{W} \left(\frac{C_{A0} - C_A}{k C_A^n} \right) = A_0 t^{-\beta} \quad (14)$$

Substituindo em $k_R = Wk/v_0$:

$$\left(\frac{C_{A0} - C_A}{C_A^n} \right) = A_0 k_R t^{-\beta} \quad (15)$$

A ordem de desativação é calculada através da expressão abaixo:

$$\frac{\beta + 1}{\beta} \quad (16)$$

Para exemplificar o comportamento satisfatório do modelo de Voorhies, é mostrado na Figura 4, diversos modelos testados para o catalisador de 50%Ni50%Pt. É possível verificar que as ordens de desativação 0, 1 e 2 (Figuras 4A, B e C) não satisfazem o modelo cinético para ordem 1 de reação, pois não obedecem ao comportamento previsto pelas Equações 6, 8 e 10. Verifica-se que na Figura 4D que os dados experimentais seguem o modelo de Voorhies, representado matematicamente pela Equação 15. A ordem de desativação obtida através da Equação 16 foi de 5,35. Desta forma, a Equação 15 para o catalisador de 50%Ni50%Pt pode ser representada por:

$$\frac{C_{A0} - C_A}{C_A} = 0,069 t^{-0,23} \quad (17)$$

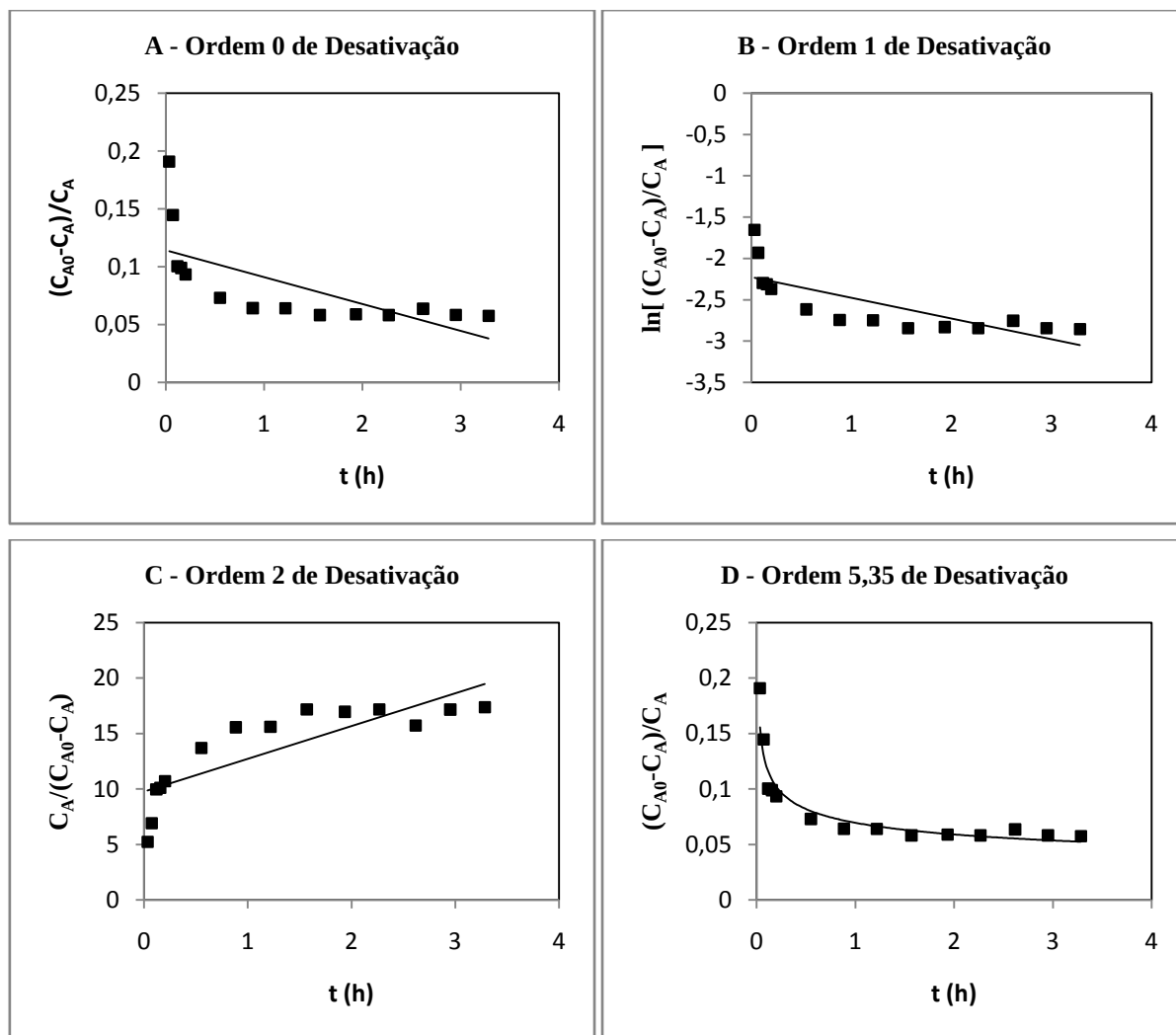


Figura 4. Modelos cinéticos testados para diversas ordens de desativação para o catalisador 50%Ni50%Pt.

Como o modelo proposto por Voorhies para a amostra de 50%Ni50%Pt foi satisfatório, os parâmetros A_0k_R e β da Equação 16 foram calculados para os demais catalisadores (0%Ni100%Pt, 20%Ni80%Pt, 60%Ni40%Pt, 100%Ni0%Pt). Além disso, calculou-se também a ordem de desativação para cada catalisador. Voorhies representou um mecanismo de desativação por formação do coque, já que este é comum à reações que envolvem hidrocarbonetos. A Tabela 2 mostra os parâmetros de ajuste da Equação 16 para todos os catalisadores.

Tabela 2. Parâmetros cinéticos para os diversos catalisadores preparados.

Parâmetros	0%Ni100%Pt	20%Ni80%Pt	50%Ni50%Pt	60%Ni40%Pt	100%Ni0%Pt
A_0k_R (ml/h)	0,179	0,244	0,069	0,039	0,013
β	0,16	0,12	0,23	0,25	0,17
Ordem de Desativação	7,25	9,33	5,35	5,00	6,88

5. CONCLUSÃO

A introdução dos metais platina e níquel, na mordenita, não alteraram os difratogramas de raios X após o processo de troca iônica competitiva e calcinação dos catalisadores.

Os resultados obtidos da avaliação catalítica na isomerização do n-hexano mostraram que o catalisador monometálico Pt/MOR apresenta alta atividade nessa reação. Entretanto, a incorporação de pequenas quantidades de Ni ao sólido contendo Pt, gerando assim os catalisadores bimetalícos, a atividade aumenta.

A partir dos resultados de seletividade a isomerização, notou-se que quanto maior o teor de Pt nos catalisadores bimetalícos Pt-Ni/HMOR maior é a seletividade dos catalisadores à isomerização.

A presença de duas espécies metálicas nos catalisadores bifuncionais leva à obtenção de sólidos com diferentes propriedades daqueles que contêm apenas um metal. Dessa forma, torna-se possível obter catalisadores bimetalícos que são mais ativos que catalisadores contendo apenas um metal, mesmo que este metal seja nobre, tal como a Pt. Isto indica que os catalisadores bimetalícos apresentam um grande potencial de aproveitamento industrial por serem mais barato que o catalisador composto só de metal nobre.

Foi possível perceber que o modelo cinético proposto por Voorhies corresponde aos dados experimentais da reação. Encontraram-se os parâmetros cinéticos de reação e desativação. Embora existam várias formas de desativação, é provável que este decaimento na atividade seja explicado através da formação de coque e consequente entupimento dos poros.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores deste trabalho agradecem ao PRH-25 pelo apoio financeiro e ao Laboratório de Catálise da UAEG – UFSCAR pela realização dos testes catalíticos.

7. REFERÊNCIAS

- RABO, J. A. Zeolite chemistry and catalysis. **American Chemical Society**. 2 ed. Series : ACS Monograph 171. United States of America: American Chemical Society, 1979.
- CARVALHO, L. S., **Comparação do Desempenho de Catalisadores Pt-Sn/Al₂O₃ e Pt-W/Al₂O₃ na Reforma de n Octano**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal da Bahia/UFBA, Instituto de Química, Salvador, 1999.
- YASHIMA, T.; WANG, Z.B.; KAMO, A.; YONEDA, T.; KOMATSU, T., Isomerization of n-hexane over platinum loaded zeolite catalysts. **Catalysis Today**. V.29, p.279-283, 1996.
- RUNSTRAAT, A.; KAMP, J. A.; STOBELAAR, P. J.; GRONDELLE, J.; KRIJNEN, S.; SANTEN, R. A. Kinetics of hydro-isomerization of n-hexane over platinum containing zeolites. **Journal of Catalysis**. V.171, P.77-84, 1997.
- CORMA, A.; CHICA, A.; MIGUEL, P. J. Isomerization of C₅-C₇ n-alkanes on unidirectional large pore zeolites: activity, selectivity and adsorption features. **Catalysis Today**. P. 101-110, 2001.
- HOLLÓ, A.; HANCSÓK, J.; KALLÓ, D., Kinetics of hydroisomerization of C₅-C₇ alkanes and their mixtures over platinum containing mordenite. **Applied Catalysis A: General**, p.93-102, 2002.
- ESWARAMOORTHY, I.; GEETHA, A.; LINGAPPAN, N. Activity, selectivity and stability of Ni-Pt loaded zeolite-β and mordenite catalysts for hydroisomerization of n-heptane. **Applied Catalysis A: General**. Chennai:253, p.469-486, July 2003.
- NIEMINEN, V.; Kangas, M.; Salmi, T.; and Murzin., D, Y. Kinetic study of n-butane isomerization over Pt H-Mordenite. **Industrial and Engineering Chemistry Research** . P.471-484, 2005.
- JORDÃO, M. H.; CARDOSO, D. **Studies in Surface Science and Catalysis**. SBCAT, 2001, São Carlos, p.357.
- FOGLER, S. H. **Elementos de Engenharia das Reações Químicas**. Terceira Edição. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 892p.

KINETIC MODELING OF THE ISOMERIZATION OF N-HEXANE CATALYSED BY Pt-Ni/MOR

Paraffins isomerization may be used to supply branched-chain hydrocarbons with high-octane motor fuel. In the petrochemical industry, the formation of coke on the catalysts is the most common type of catalyst deactivation. In this case, during the conversion of hydrocarbons, the carbonaceous materials are deposited on the surface of catalysts. The mordenite is a zeolite that has a unidimensional microporous framework, and for this reason is beased toward formation of coke. The purpose of this investigation was to study the extent of isomerization of n-hexane and the activity of Pt-Ni/MOR and to propose kinetic equations for this reaction with these catalysts. Another purposed is available if the result about selectivity, activity and stability in bimetallic catalysts is better than monometallic catalysts.

Isomerization, Mordenite, Kinetics, Deactivation

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.