



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA**  
**QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DO**  
**TIPO Pt/L NO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO E ISOMERIZAÇÃO DO n-OCTANO**

**MARINA DIAS DE OLIVEIRA**

Campina Grande - PB

Outubro - 2004

---

# DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DO TIPO Pt/L NO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO E ISOMERIZAÇÃO DO n-OCTANO

MARINA DIAS DE OLIVEIRA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, em cumprimento às exigências para obtenção do grau de Mestre.

---

Área de Concentração: **Operações e Processos**

Orientadora: **Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Meiry Gláucia Freire Rodrigues (DEQ/UFMG)**

Colaboradora: **Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo Rangel (IQ/UFBA)**

**Campina Grande - PB**

**Outubro - 2004**



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC**

O48d  
2004 Oliveira, Marina Dias de  
Desenvolvimento de catalisadores do tipo Pt/L no craqueamento catalítico e Isomerização do n-Octano / Marina Dias de Oliveira . — Campina Grande: UFCC, 2004.  
65f.: il. col.

Inclui Bibliografia

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) — Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande.

1— Isomerização 2— Zeólita KL 3— Platina 4—n-Octano 5—Craqueamento catalítico 1— Título


CDU 66.095.21:549.67


# DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES DO TIPO Pt/L NO CRAQUEAMENTO CATALÍTICO E ISOMERIZAÇÃO DO n-OCTANO

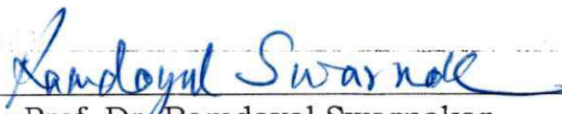
Dissertação em Engenharia Química apresentado no dia: 15 / 10 / 2004

NOTA: \_\_\_\_\_ ( APROVADA )

## BANCA EXAMIDORA:

  
Prof<sup>ª</sup>. Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues  
- Orientadora -

  
Dr. Osvaldo Soares da Silva  
- Examinador Externo -

  
Prof. Dr. Ramdayal Swarnakar  
- Examinador Interno -

Campina Grande - PB  
Outubro - 2004

## APRESENTAÇÃO

Neste trabalho serão apresentadas as atividades desenvolvidas pela aluna de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, **Marina Dias de Oliveira**, tendo como orientadora a **Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Meiry Gláucia Freire Rodrigues** (DEQ/CCT/UFCG) e Colaboradora a **Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo Rangel** (IQ/ UFBA).

***“Conhecimento como meta, resultado como consequência”***

(autor Tássio Pessoa)

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais, **Alirio de Queiroz Oliveira** e **Natércia Dias de Oliveira** (in memoriam), que tudo fizeram para me educar em todos os momentos da minha vida. Eles que foram essenciais para construção desta vitória, eterna saudades.*

*As minhas Irmãs **Vera, Amélia, em especial a Socorro** pela paciência, amor, carinho, confiança, dedicação e incentivo que contribuíram bastante na realização desde trabalho.*

*Aos meus Irmãos **André, Ronaldo, Paulo, Osmar e Pedro** que sempre torceram e incentivaram.*

*Aos meus Sobrinhos em especial a **Fernanda** pelo amor, carinho, amizade e compreensão que sempre tiveram.*

*Aos meus cunhados **Ttibério, Fábio** e em especial a **Genival** pelo carinho, apoio financeiro e contribuição a mim prestada.*

## *AGRADECIMENTOS*

*À Deus, Pai e Criador, sempre presente na minha vida.*

*À Professora Dr<sup>a</sup>. **Meiry Gláucia Freire Rodrigues**, pela orientação, colaboração e compreensão nesse trabalho e como também pela amizade, sinceridade, entusiasmo, conquistas, dedicação, respeito, confiança a mim depositada, e pelo convívio durante estes anos e oportunidades proporcionadas de novas experiências, no ponto de vista profissional e pessoal.*

*À Professora Dr<sup>a</sup>. **Maria do Carmo Rangel Varela** pela colaboração e contribuição na execução desse trabalho através do Instituto de Química (IT) da Universidade Federal da Bahia (UFBA).*

*Ao professor **Hervé Michel Laborde** pelo auxílio e atenção sempre dedicados.*

*Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande pela oportunidade de realizar o curso de mestrado nesta instituição e ao Professor Swarnakar e Dr. Osvaldo por aceitarem a participar da minha banca, em especial ao professor **Luis** pela paciência e dúvidas no decorrer do curso.*

*As minhas amigas **Bianca** e **Alfredina** pela amizade carinhosa, sinceridade, alegria, dúvidas, incentivo, entusiasmo e convívio durante vários anos da minha vida. A **Socorro, Alessandra, Flavia, Adriana, Marta e Andréa** e em especial a **Kleberson** pela amizade e cumplicidade nos momentos de alegrias e tristezas.*

*Aos alunos de graduação do Labnov em especial **Otavia, Arthur, Mitshuia** pelo convívio e ajuda nos momentos difíceis.*



Aos meus amigos do mestrado **Moacir, Renato, Eloi, Andarair, Angélica, Sebastião e especial a Aécio** pela amizade, carinho, e cumplicidade nos momentos de alegrias e tristezas.

A **Lucimar Pacheco** pelas dúvidas e contribuição para realização desde trabalho.

A **Jackeline, Cleide, Shefora, Claudia, Rucilana** e demais colegas do curso de Engenharia Química, e Laboratório de catálise pelo carinho e companheirismo.

A todos **os professores e alunos** do curso de Engenharia Química e Engenharia de Materiais que contribuíram direta e indiretamente para minha formação ética e profissional.

A todos os funcionários desta Universidade e em especial a **Maria José, Maricé, Eranildo, Selma, Sr. João, Ivanildo (Cajá), João e José Felix (Zezinho)** pelo carinho e atenção dedicada.

A Agência nacional de Petróleo (ANP) e ao Programa de Recursos Humanos (PRH-25) pelo apoio financeiro e em especial a **Sandra e Ana** pelo apoio incondicional a mim prestado.

Ao Centro de tecnologias do CTGÁS, UNPA - Unidade de Pesquisa Aplicada Laboratório de Ensaios de Materiais, em especial aos pesquisadores **José Roberto e José Harlem** pela contribuição nesta pesquisa.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram e participaram de minhas alegrias e tristezas na minha formação pessoal e profissional.

## RESUMO

Os hidrocarbonetos são matérias primas para muitos produtos importantes tecnologicamente. Devido a uma grande variedade de conversões de craqueamento e isomerização sobre zeólitas são de uma importância particular para indústria petroquímica, bem como para otimizar a qualidade do combustível. Neste trabalho, a performance do catalisador Pt/zeólita KL (0,3%, 0,5% e 0,7% de Pt) no craqueamento e isomerização do n-octano foi estudada para obter produtos de alto valor agregado utilizados na indústria petroquímica e na proteção ao meio ambiente. Foram preparados catalisadores monometálicos com diferentes teores de platina (0,3%, 0,5% e 0,7% de Pt) suportados na zeólita KL, através da troca iônica competitiva utilizando como material precursor o complexo  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ . Após o processo de troca iônica competitiva, os materiais foram calcinados a 500°C e reduzidos nesta mesma temperatura. Estes catalisadores foram caracterizados através das técnicas: Análise Química (Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva - EDX); Difração de Raios -X (DRX); Análises Térmicas Diferencial e Termogravimétrica ((ATD/ATG); Redução a Temperatura Programada (RTP). e foram avaliados no craqueamento e isomerização do n-octano.

Os perfis de redução a temperatura programada (RTP) dos catalisadores, demonstraram que a temperatura de redução do metal depende da localização do mesmo na estrutura zeolítica.

Através do craqueamento catalítico e isomerização do n-octano foi encontrado que a distribuição de produtos depende da quantidade de platina e da temperatura de reação. O catalisador com baixa qualidade de platina (0,3%) incorporada produziu isopentano e isobutano, o qual é útil para otimizar a qualidade da gasolina. Os outros catalisadores (0,5% e 7%) são úteis para produzir produtos de alto valor agregado como buteno e penteno.

Palavras-Chaves: Zeólita KL, Platina, n-octano , Craqueamento Catalítico e Isomerização

## ABSTRACT

Technologically, hydrocarbons are raw materials to a large number of important products. Due to a great variety of cracking and isomerization conversions on zeolites they importance to petrochemical industry, and to optimization of the fuel. In this research, the performance of catalyts Pt/L zeolite (0,3 % ,0,5% and 0,7% of Pt/KL) in cracking and isomerization of n-octane was studied to obtain products of high aggregate value utilized in petrochemical industry and in the protection of the environment monometallic catalyts with different contents of platinum (0,3 % ,0,5% and 0,7% of Pt) supported on KL zeolite, through competitive ionic exchange, utilizing the complex  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  as precursory material where prepared. After the process of competitive ionic exchange, the materials were calcinated at 500° C and reduced at the same temperature. These catalyts were characterized by the techniques: X-ray spectrometry by dispersive energy (XDE); X-ray difration (XRD); thermodifferential analysis (TDA); thermogravimetric analysis (TGA) and reduction by programmed temperature (RPT) (0,3 % ,0,5% and 0,7% of Pt/KL).

The profiles of reduction by programmed temperature (RPT) of catalyts displayed that the temperature of reduction of the metal depends on the localization of the same zeolite structure.

By the catalytic cracking and isomerization of n-octane it was founded that the distribution of products depends on the quantity of platinum and the temperature of reation. The catalyst with low quantity of platinum (0,3%) incorporated produced isopentane and isobutane, which is useful to optimize the quality of gasoline. The other catalyts (0.5% and 7%) are useful to produce products of high aggregate value like butene and pentene.

**Keywords:** KL zeolite, platinum, n-octane, catalytical cracking and isomerization

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>I</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>II</b>
<b>LISTAS DE EQUAÇÕES.....</b>	<b>III</b>
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>2.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>3</b>
<b>2.1. Catalisadores Zeolíticos.....</b>	<b>3</b>
2.1.1 Histórico.....	3
2.1.2 Definição.....	4
2.1.3 Zeólitas .....	5
2.1.4 Características Gerais.....	6
2.1.5 Estrutura Zeolítica.....	7
<b>2.2. Zeólita L.....</b>	<b>12</b>
2.2.1. Estrutura da Zeólita L.....	13
2.2.2. Propriedades da Zeólita L.....	15
2.2.3. Cristalinidade.....	15
2.2.4. Acidez.....	15
2.2.5. Sítios Metálicos.....	15
<b>2.3 Incorporação de Metais em Zeólitas.....</b>	<b>16</b>
<b>2.4. Histórico da Troca Iônica.....</b>	<b>16</b>
2.4.1. Troca Iônica.....	17
2.4.2 Troca Iônica Competitiva.....	18
<b>2.5.Craqueamento Catalítica e Isomerização.....</b>	<b>20</b>

2.5.1 Mecanismo de reação da isomerização/craqueamento de n- alcanos.....	21
2.5.1.1. Reação de Isomerização de Naftenos.....	23
2.5.1.2. Reação de Isomerização de Parafinas.....	23
<b>2.6. Características da Nafta.....</b>	<b>24</b>

### **CAPÍTULO III**

<b>3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>25</b>
3.1. Materiais .....	25
3.1.1 Troca Iônica da Zeólita Potássica (Zeólita KL) para sua Forma Amoniacal (Zeólita NH <sub>4</sub> L).....	26
3.2. Materiais .....	26
3.2.1 Troca Iônica do Complexo Amoniacal da Platina com a Zeólita NH <sub>4</sub> L.....	27
3.2.1.1. Especificações da zeólita KL Comercial (TSZ-500).....	28
3.3. Processo de Calcinação.....	29
3.4. Caracterização dos Catalisadores Zeolíticos.....	30
3.4.1. Análise Química por Espectrômetro de Raios – X por Energia Dispersiva (EDX).....	30
3.4.2. Difração de Raios – X (DRX).....	31
3.4.3. Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/ATG).....	31
3.4.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	32
3.4.5 – Redução à Temperatura Programada (RTP).....	32
3.5. Avaliação Catalítica.....	33

### **CAPÍTULO IV**

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>35</b>
4.1. Análise Química por Espectrômetro de Raios – X por Energia Dispersiva (EDX).....	35
4.2. Difração de Raios – X (DRX).....	36
4.3. Análise Térmica Diferencial (ATD).....	38

4.4. Análise Termogravimétrica (ATG).....	40
4.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	42
4.6. Redução à Temperatura Programada (RTP).....	43
4.7. Avaliação Catalítica.....	44
4.7.1. Atividade.....	44
4.7.2. Seletividade .....	45

## **CAPÍTULO V**

<b>5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES.....</b>	<b>52</b>
5.1 Conclusões.....	52
5.2 Sugestões.....	54

<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>55</b>
--	-----------

<b>ANEXOS.....</b>	
--------------------	--

---

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Esquema ilustrativo da rede de uma zeólita.....	10
Figura 2 Estruturas Secundárias de Construção.....	11
Figura 3 Alguns Poliedros Presentes em Zeólitas.....	11
Figura 4. Estrutura da Zeólita LTL.....	12
Figura 5.Tetraedros $TO_4$ (Al ou Si) na Zeólita L (T em amarelo e O em Vermelho).....	13
Figura 6. Tamanho do Canal da Zeólita.....	14
Figura 7. Esquema da Troca Iônica nas Zeólitas.....	18
Figura 8. Esquema do Processo de Troca Iônica Competitiva.....	28
Figura 9.Esquema do Processo de Calcinação das amostras.....	29
Figura 10.Escala de Bancada do Craqueamento Catalítico e Isomerização do n-Octano.....	34
Figura 11. Difratoograma Raios-X da amostra (zeólita KL comercial).....	36
Figura 12. Difratoogramas das amostras ((a)0,3% Pt/HL (b) 0,5% Pt/L).....	37
Figura 13. Difratoograma da amostra 0,7% Pt/L.....	37
Figura 14. Análise Térmica Diferencial da amostra (zeólita KL comercial).....	38
Figura 15. Análise Térmica Diferencial das amostras ((a)0,3%, (b)0,5%, e (c) 0,7% Pt/zeólita KL).....	39
Figura 16. Análise Termogravimétrica da amostra (zeólita KL comercial).....	40
Figura 17. Análise termogravimétrica das amostras ((a) 0,3%, (b) 0,5% e (c) 0,7% Pt/ zeólita KL).....	41
Figura 18. Micrografias da amostra (zeólita KL comercial).....	42
Figura 19.Perfis de RTP para Catalisadores monometálicos (0,3% (450°C), 0,5%(500°C) e 0,7%(500°C) Pt/Zeólita KL).....	43

Figura 20. Conversão global em função do tempo de reação de craqueamento catalítico e isomerização do n-octano dos catalisadores monometálicos (0,3% (450°C), 0,5%(500°C) e 0,7%(500°C) Pt/Zeólita KL).....	43
Figura 21. Seletividade dos gases do craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,3%(450°C) de Pt/Zeólita KL).....	45
Figura 22.. Seletividade das olefinas (C <sub>4</sub> e C <sub>5</sub> ,) do craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,3%(450°C) de Pt/Zeólita KL).....	46
Figura 23.- Seletividade dos produtos aromáticos do craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,3%(450°C) de Pt/Zeólita KL) .....	46
Figura 24. Seletividade dos xilenos totais e aromáticos totais no craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,3%(450°C) de Pt/Zeólita KL). .....	47
Figura 25. Seletividade das olefinas (C <sub>4</sub> e C <sub>5</sub> ,) no craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,5% de Pt/Zeólita KL (500°C))......	48
Figura 26. Seletividade dos aromáticos no craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,5% de Pt/Zeólita KL(500°C))......	48
Figura 27. Seletividade dos gases no craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,7% de Pt/Zeólita KL (500°C))......	49
Figura 28. Seletividade das olefinas (C <sub>4</sub> e C <sub>5</sub> ,), no craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,7% de Pt/Zeólita KL (500°C))......	49
Figura 29. Seletividade aos xilenos totais e aromáticos totais do craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,7% (500°C) de Pt/Zeólita KL).....	50
Figura 30. Seletividade aos xilenos totais e aromáticos totais do craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,7%(500°C) de Pt/Zeólita KL).....	50



---

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação das peneiras moleculares em relação ao tamanho dos poros.....	6
Tabela 2. Características Gerais das zeólitas .....	7
Tabela 3. - Características Físicos -Químicas da Zeólita KL Fornecidas pela Toyo soda.....	28
Tabela 4. Condições de análises do espectrômetro de raios- X por energia dispersiva.....	31
Tabela 5. Composição Química das amostras (zeólita KL comercial e teores de metal 0,3%, 0,5% e 0,7% de Pt/HL).....	35

---

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. A fórmula química por cela unitária pode ser escrita na equação 1	4
Equação 2. Processo de troca iônica pode ser representado pela equação 2....	17
Equação 3. Equação exemplificada para o complexo de platina suportado na zeólita KL em sua forma amoniacal ( $\text{NH}_4\text{L}$ ) a 25 °C, e a equação 3.....	19

# CAPÍTULO I

## 1. INTRODUÇÃO

As zeólitas, em estado puro ou principalmente como suporte para catalisadores metálicos, vêm apresentando uma crescente importância devido à ampliação de suas possibilidades de aplicação em catálise heterogênea, a qual ultrapassou as fronteiras da indústria do petróleo e participa significativamente na indústria química fina (Blackmond *et al*, 1991). Apesar do grande interesse inicial despertado pelas propriedades ácidas das zeólitas, principalmente devido a indústria do petróleo, posteriormente diversos pesquisadores descobriram as notáveis propriedades das zeólitas e sua aplicação catalítica como suporte para metais com propriedades hidrogenante/desidrogenante como a platina e o paládio.

A aplicação de zeólitas em processos industriais tem despertado o interesse em pesquisas para desenvolvimento de novos catalisadores. A relevância destes materiais se deve a sua estrutura de canais e cavidades, que permite o controle do acesso aos microporos, associado às elevadas áreas superficiais. Entre os processos industriais que utilizam zeólitas pode-se destacar o craqueamento catalítico, hidrocraqueamento, hidroisomerização e a isomerização de xilenos (Vaughan, 1988). As aplicações catalíticas das zeólitas englobam a conversão de n-hexano e n-heptano para produção de benzeno e tolueno, isomerização de hidrocarbonetos com cinco ou seis átomos de carbono e redução de óxido de nitrogênio (Chen e Degnan, 1988). Dentre estes processos, ambos craqueamento e isomerização são importantes pois são uma fonte de alto valor agregado, bem como para otimizar a qualidade dos combustíveis. Um dos mais importantes trabalhos no que concerne à conversão de hidrocarbonetos com o uso de platina suportada em zeólitas (Patrigeon *et al*, 2001). As reações ocorrem sobre catalisadores bifuncionais combinando hidrogenação/desidrogenação e funções ácidas de Brønsted. Acredita-se num mecanismo bifuncional, em que ocorrem reações de hidrogenação e

desidrogenação sobre os sítios metálicos nos quais os grupos hidroxil da zeólita catalisa os rearranjos de carbocátions (Blomsa *et al*, 1995).

Este trabalho teve como objetivo geral avaliar as propriedades catalíticas (conversão global e seletividade) dos catalisadores do tipo zeólita KL com diferentes porcentagens de teor em platina (0,3, 0,5 e 0,7%). A zeólita KL comercial fornecida pela Toyo Soda foi caracterizada através das seguintes técnicas: Análise Química (Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva - EDX); Difração de Raios -X (DRX); Análises Térmicas Diferencial e Termogravimétrica (ATD/ATG) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) . O método utilizado para incorporação da platina foi o método de troca iônica competitiva. Após a incorporação os catalisadores obtidos (0,3%, 0,5% e 0,7% de platina) foram caracterizados utilizando as técnicas: Análise Química (Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva - EDX); Difração de Raios -X (DRX); Análises Térmicas Diferencial e Termogravimétrica ((ATD/ATG); Redução a Temperatura Programada (RTP) e avaliação catalítica através da reação de craqueamento catalítico e isomerização do n-octano.

## CAPÍTULO II

### 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### Conceitos Gerais

#### 2.1. Catalisadores Zeolíticos

##### 2.1.1 - Histórico

O reconhecimento das zeólitas como um grupo de minerais foi feito pelo sueco Crosted em 1756 ao descobrir a estibilita. Foi constatado que determinados materiais quando calcinados elevadas temperaturas pareciam, simultaneamente, fundir e ferver com abundante liberação de vapor de água. Foram então designados por zeólitas, por composição das palavras gregas "zein" (ferver) e "lithos" (pedra) (Ribeiro e Ribeiro, 1989).

Em 1845, Way descobriu que determinados tipos de solos tinham a propriedade de reter sais de amônia, e Breck constatou que os silicatos hidratados de alumínio no solo eram os responsáveis pela troca iônica.

Weigel e Steinhof [(1925), notaram que a chabazite adsorvia vapor de água e álcool etílico, mas não a acetona e o benzeno, donde a designação das zeólitas por peneiras moleculares atribuídas a Mcbain, em 1932.

A partir de meados dos anos 30, Barrer iniciou um trabalho pioneiro e sistemático sobre a adsorção e a síntese de zeólitas. A Union Carbide passou a comercializar, em 1959, um processo para separação de parafinas ramificadas, baseado na seletividade de forma das zeólitas e também um catalisador de isomerização aperfeiçoado na zeólita Y.

Devido às suas excepcionais propriedades de atividade, estabilidade e seletividade de forma as zeólitas, são muito utilizadas nos processos catalíticos da refinação de petróleo e petroquímica (Ribeiro e Ribeiro, 1989).

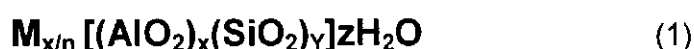
As zeólitas são consideradas os materiais mais promissores na busca da pedra filosofal do químico contemporâneo: o catalisador ideal. O mecanismo desse catalisador onírico funcionaria como uma pinça molecular, imobilizando cada molécula de substrato na posição apropriada para romper somente a ligação química necessária a fim de formar o produto esperado com altíssima atividade e seletividade absoluta.

Portanto, a partir da aplicação pioneira em 1962 em processos de craqueamento de petróleo e devido às suas excepcionais propriedades de atividade, estabilidade e seletividade de forma, as zeólitas assumiram a posição de catalisadores mais importantes e os mais utilizados nos processos catalíticos da refinação de petróleo e petroquímica (Ribeiro e Ribeiro, 1989).

### 2.1.2 – Definição

As zeólitas são definidas como silicatos complexos de sódio e alumínio, com estrutura polimérica microcristalina, identificadas inicialmente por Crossed em 1756, com descoberta da zeólita stilbita (Mumpton, 1973).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos, com uma estrutura baseada numa extensa rede tridimensional de átomos de oxigênio (Breck, 1989). A cela unitária de uma zeólita pode ser definida como a menor estrutura capaz de representar a zeólita, ou seja, é a estrutura básica que se repete em um cristal. A fórmula química por cela unitária pode ser escrita como:



Sendo:

- **M** é o cátion que pode ser trocado, geralmente, são íons dos grupos IA ou IIA. No entanto, outros cátions metálicos, não-metálicos ou orgânicos podem ser usados para balancear a carga da estrutura;
- **n** é a valência do cátion;
- **(x+y)** é o número total de tetraedros por cela unitária;
- **z** representa o número de moléculas de água.

As zeólitas são de grande interesse para indústria petroquímica, mas o que as fazem serem tão especiais se deve a uma combinação de propriedades tais como: o caráter microporoso com dimensões de poros uniformes, as propriedades de troca iônica, habilidade de desenvolver acidez interna, alta estabilidade térmica, o que faz com que sejam materiais interessantes para reações orgânicas catalíticas (Van Bekkun *et al*, 1991).

### 2.1.3 - Zeólitas

O termo engloba um grande número de minerais naturais e sintéticos com características estruturais comuns, significando “pedra que ferve” de acordo com SAND (1978), devido à propriedade característica que esse material apresenta assemelhando-se a uma substância em processo de ebulição quando aquecida.

Na década de 30, as zeólitas começaram a interessar ao meio industrial devido à sua tendência de adsorver seletivamente moléculas, formando o conceito de “peneiras moleculares”, sendo pesquisadas e sintetizadas pela **Union Carbide** a zeólita A, X, Y, como uma nova classe de materiais industriais para os processos de separação e purificação, tornando essa área de pesquisa primordial na indústria (Silva, 2000).

Grande parte do interesse nas zeólitas está relacionada à presença de canais espaçosos. Assim, quando uma zeólita é aquecida, a água nos canais desprende-se fácil e continuamente à medida que a temperatura aumenta, deixando, todavia na maioria dos casos, a estrutura intacta. Este comportamento está em contraste nítido com outros compostos hidratados, nos quais as moléculas de água desempenham um papel estrutural e uma desidratação completa produz um colapso da estrutura.

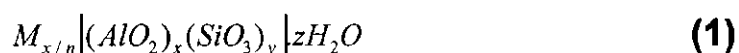
Após a desidratação completa de uma zeólita, os canais podem ser preenchidos novamente com água, amônia ou uma enorme variedade de outras substâncias. Este processo de adsorção é seletivo e depende de sua estrutura e do tamanho das moléculas a serem adsorvidas.

Levando em consideração o número de átomos de oxigênio formadores dos anéis ou poros pelos quais penetram nos espaços intracristalinos, pode-se classificar as peneiras moleculares da seguinte maneira.

**Tabela 1** – Classificação das Peneiras Moleculares em relação ao tamanho dos poros (Giannetto *et al*, 1990).

Tamanho do poro	Átomos de Oxigênio	Diâmetro do poro (Å)	Exemplos
Extra grande	18	$\theta > 9$	MCM-9, VPI-5
Grande	12	$6 < \theta < 9$	$\gamma, \beta, \Omega$
Mediano	10	$5 < \theta < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Pequeno	8	$3 < \theta < 5$	Erionita, A

A fórmula química por cela unitária pode ser escrita na equação 1:



Onde M é um cátion metálico de valência n geralmente dos grupos 1A ou 2A, embora possa haver cátions metálicos, não metálicos ou orgânicos usados para balancear a carga da estrutura; z é o número de moles de água de hidratação e a soma de x com y indica o número total de tetraedros por cela unitária. Dependendo da estrutura zeolítica, a razão y/x varia usualmente entre 1 e 5 (Breck, 1974).

O tamanho do poro, sua acidez, sua alta resistência térmica e hidrotérmica dão as zeólitas pentasil grandes possibilidades de aplicação na indústria petrolífera, que se estendem também às petroquímicas e química fina (Giannetto *et al*, 1990).

#### 2.1.4 - Características Gerais

As características gerais das zeólitas dependem basicamente da estrutura e da composição química de cada sólido. A Tabela 2 abaixo apresenta estas características gerais.



**Tabela 2 – Características gerais das zeólitas. (Giannetto et al, 1990)**

<b>Diâmetro de poro Å</b>	2 a 12
<b>Diâmetro de cavidade Å</b>	6 a 12
<b>Superfície interna m<sup>2</sup>/g</b>	Várias centenas de
<b>Capacidade de troca catiônica meq/100g</b>	0 a 650
<b>Capacidade de adsorção cm<sup>3</sup>/g</b>	< 0,35
<b>Estabilidade térmica °C</b>	Desde 200 até mais de 1000

Analisando a tabela 2 acima é possível verificarmos que o diâmetro do poro das zeólitas varia numa faixa de 2 a 12 Å, sua superfície interna é grande e possui uma alta estabilidade térmica, o que torna a zeólita atrativa tanto no meio acadêmico quanto industrial.

### 2.1.5 – Estrutura Zeolítica

A estrutura das zeólitas apresenta canais e cavidades que podem ser atingidos através de aberturas ou poros característicos de cada material zeolítico. Diz-se que estas aberturas, canais e cavidades são de dimensões moleculares (3-13 Å). As cavidades são ocupadas por íons e moléculas de água com considerável liberdade de movimento, podendo sofrer troca iônica e desidratação reversível. A estrutura é constituída por uma rede de tetraedros SiO<sub>4</sub> e AlO<sub>4</sub><sup>-</sup>, nos quais os átomos de silício e alumínio (ambos denominados T, por possuírem configuração tetraédrica) ocupam o centro dos tetraedros, sendo estes últimos ligados entre si pelo compartilhamento dos átomos de oxigênio (Breck, 1989; Satterfield, 1980). Os íons de carga positiva neutralizam a carga elétrica negativa da rede, resultante da tetracoordenação do átomo de alumínio. Alguns dos cátions típicos encontrados são: cátions de metais alcalinos (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup>) e alcalinos terrosos (Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> (H<sup>+</sup>), TMA<sup>+</sup> (tetra-metil-amônio) e outros cátions nitrogenados, terras raras, metais nobres. Estes cátions de

compensação são passíveis de troca. Para tanto, basta colocar em contato a zeólita com uma solução contendo o cátion de interesse. Devido a esta propriedade de intercâmbio catiônico, as zeólitas possuem uma gama enorme de utilizações seja nas reações catalíticas de craqueamento, seja na remoção de poluentes de solo de águas.

Os canais e cavidades conferem às zeólitas uma estrutura microporosa, que faz com que estes materiais apresentem uma superfície interna extremamente grande, quando comparada com sua superfície externa. A microporosidade destes sólidos é aberta e a estrutura permite a transferência de matéria entre o espaço intracristalino e o meio que a rodeia. Entretanto, esta transferência é limitada pelo diâmetro dos poros da zeólita, já que somente poderão ingressar ou sair do espaço intracristalino aquelas moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um certo valor crítico, o qual varia de acordo com o tipo de zeólita.

Uma das principais características da estrutura zeolítica é a uniformidade do tamanho de seus poros, em virtude de apresentarem um elevado grau de cristalinidade.

Os adsorventes e materiais trocadores de íons, usualmente empregados, são sólidos amorfos, possuindo uma estrutura caótica e com poros de diâmetro variável. Assim, por exemplo, alumina, carvão ativo e sílica gel têm poros entre diâmetros pequenos (20 a 30 Å) e diâmetros grandes (500 a 1500 Å). Logo, esta propriedade resulta em uma maior seletividade, em relação ao tamanho para as zeólitas em comparação com outras peneiras moleculares disponíveis comercialmente.

Na forma hidratada, todas as cavidades contêm moléculas de água. No estado anidro, que se obtém pelo aquecimento sob vácuo e a uma temperatura de cerca de 350 °C, as mesmas cavidades podem ser ocupadas por outras moléculas colocadas em contato com a zeólita, desde que estas possam migrar dos poros e canais que ligam as cavidades. As moléculas das cavidades são mantidas por forças de atração do tipo eletrostáticas e de Van der Waals. Por isso, a zeólita será capaz de adsorver e de reter, firmemente, moléculas

suficientemente pequenas que possam entrar nas cavidades e não adsorver nada das moléculas muito grandes. Por exemplo, dependendo da estrutura zeolítica, hidrocarbonetos de cadeia linear podem ser adsorvidos, mas os de cadeia ramificada ou aromática não podem.

De forma geral, as zeólitas possuem dois tipos de estruturas: o primeiro tipo proporciona um sistema de poros internos contendo vasos interconectados; o segundo proporciona um sistema de canais uniformes, os quais, em alguns casos, são unidimensionais e em outros interseccionam-se com canais similares, proporcionando sistemas de canais bi ou tridimensionais por proporcionarem difusão intracristalina.

A estrutura confere a zeólita uma capacidade reacional particular, em função da uniformidade de distribuição de seus componentes, dos sistemas de canais e dos poros. As principais propriedades que são decorrentes das estruturas das zeólitas são as seguintes (Breck, 1974):

- Baixa densidade e um grande volume de vazios quando desidratada
- Alto grau de hidratação
- Alta estabilidade da estrutura cristalina, mesmo quando desidratada
- Propriedades de troca catiônica
- Canais de dimensões uniformes nos cristais desidratados
- Propriedades catalíticas
- Adsorção seletiva de gases e vapores.

Numerosos processos industriais de refinação, petroquímica e química fina utilizam catalisadores à base de zeólitas. As zeólitas são aluminossilicatos, que representam uma classe de material cristalino, microporoso, e têm sido extensivamente estudadas e utilizadas em processos químicos e físicos, como em separação de gases e catálise heterogênea (Pinna *et al*, 1997). As zeólitas são de grande interesse para indústria petroquímica, mas o que as fazem serem tão especiais se deve a uma combinação de propriedades tais como: o caráter microporoso com dimensões de poros uniformes, as propriedades de troca iônica,

habilidade de desenvolver acidez interna, o que faz com que sejam materiais interessantes para reações orgânicas catalíticas e também suas altas estabilidades térmicas (Shereve e Brink, 1980). A descoberta das propriedades das zeólitas acarretou importantes conseqüências tanto para indústria como para novos conceitos de reações químicas, ou seja, através de sistemas microporosos tornou-se possível a formação de determinados produtos não só em função da velocidade de reação (limitação cinética, ou da energia de ativação), da estabilidade (menor energia de ativação), mas também em função das dimensões da molécula envolvida no processo (difusão para o exterior dos poros) (Rabo, 1981).

Zeólitas são estruturas cristalinas formadas por uma combinação tridimensional de tetraedros  $AlO_4^-$  e  $SiO_4$  ligados entre si pelos átomos de oxigênio que ocupam os vértices. Quando o Si, que possui valência  $4^+$ , é substituído pelo Al que possui valência  $3^+$ , ocorre um desbalanceamento de carga, que é neutralizada por um cátion (Breck, 1964), como está indicado esquematicamente na Figura 1.

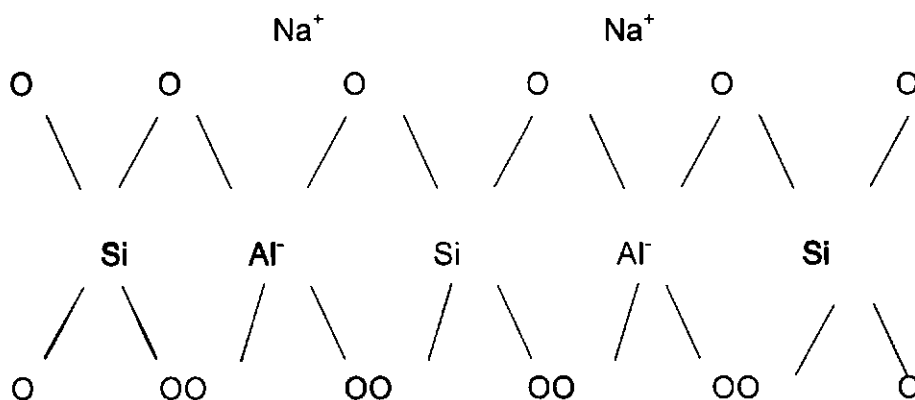


Figura 1 - Esquema ilustrativo da rede de uma zeólita (Giannetto *et al*, 1990).

A estrutura cristalina das zeólitas é constituída por uma rede tridimensional de tetraedros do tipo " $TO_4$ ", que representam a unidade primária de construção. Estes átomos "T" compartilham átomos de oxigênio resultando numa estrutura contínua, sendo que os átomos de silício ou alumínio ocupam os centros dos

tetraedros e os átomos de oxigênio seus vértices. Dessa forma, os tetraedros ligam -se formando unidades secundárias de construção (Figura 2), que pela combinação destas unidades formam-se poliedros (Figura 3), gerando as diferentes estruturas cristalinas das zeólitas contendo canais e cavidades regulares e uniformes (Sivasanker, *et al*, 1988).

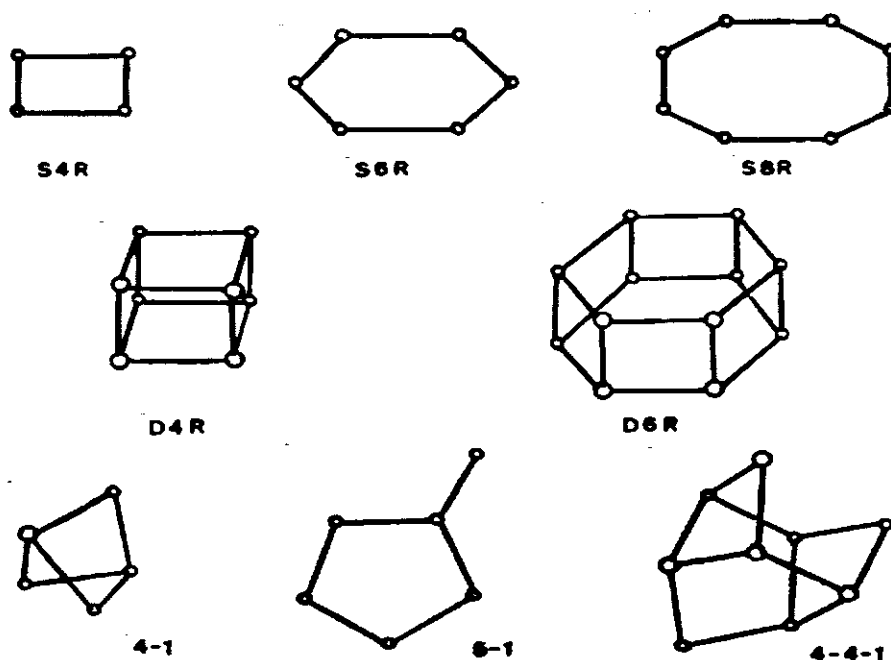


Figura 2 - Estruturas secundárias de construção (Giannetto *et al*, 1990).

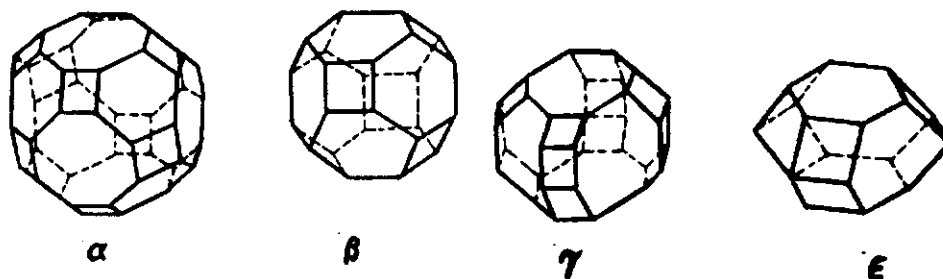


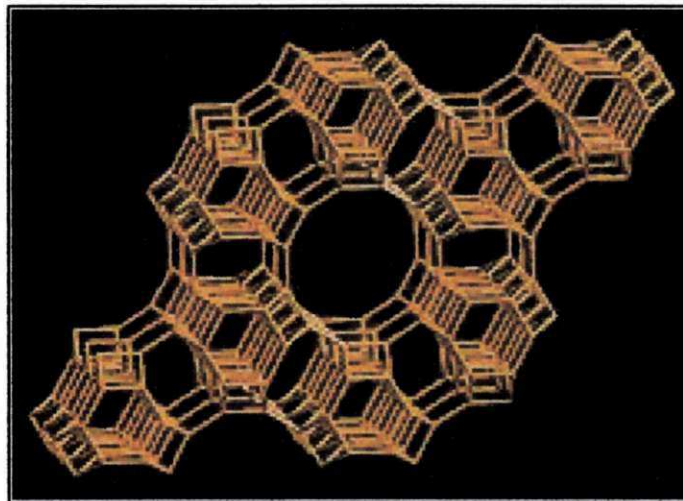
Figura 3 - Alguns poliedros presentes em zeólitas (Giannetto *et al*, 1990).

Apesar das pequenas diferenças de entalpias livres entre os diversos aluminossilicatos susceptíveis de formarem, as diversas zeólitas são obtidas de maneira reprodutível e com pureza ao redor de 100 % (Meier e Olson, 1992).

## 2.2 - Zeólita L

A zeólita L tem seu nome originado de Linde (pois foi sintetizada originalmente pela Linde Division da companhia Union Carbide) e o grupo topológico ao qual pertence recebe o código de tipo estrutura LTL, que deriva de Linde Type L, tendo sido sintetizada pela primeira vez em 1958.

O uso mais comum da zeólita L, em catálise, é como suporte para metais com capacidade hidrogenante/desidrogenante como a platina. A estrutura porosa desempenha papel de grande importância neste contexto, pois a zeólita L não possui papel catalítico direto em sua forma sintetizada KL, por não fornecer os sítios ativos, porém influencia de forma marcante o estado eletrônico das partículas metálicas e restringe a formação de determinados produtos devido a sua geometria de poro característica (Valadares, 1999).



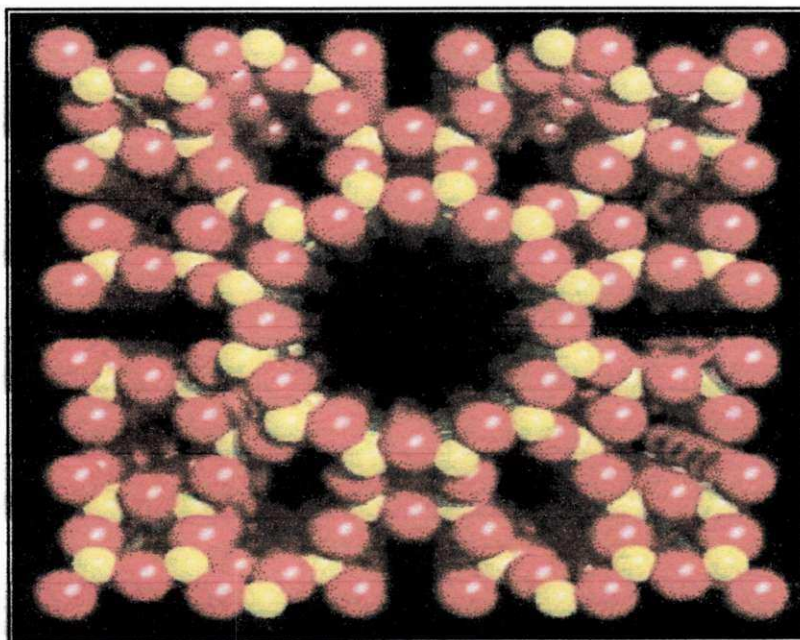
**Figura 4** - Estrutura da zeólita LTL ([www.iza-structure.org/databases](http://www.iza-structure.org/databases)).

### 2.2.1 - Estrutura da zeólita L

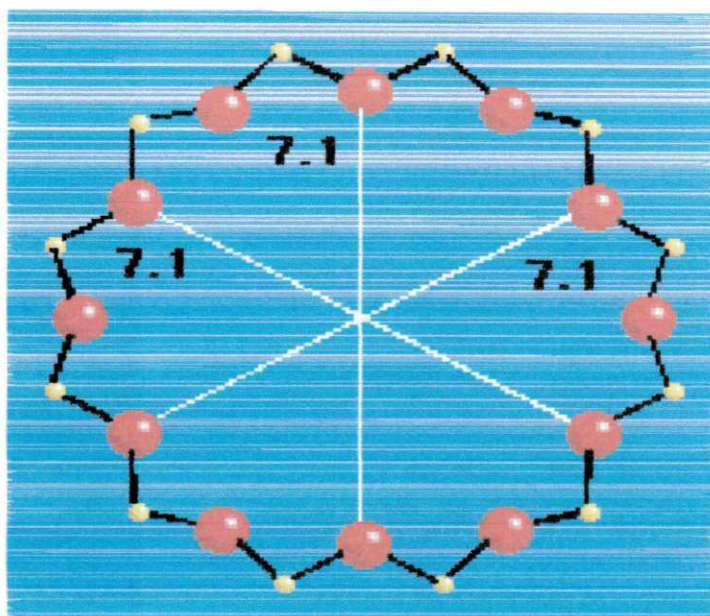
A zeólita L é sintética e consiste de colunas paralelas de jaulas cancrinitas e prismas hexagonais conectados lateralmente por pontes de oxigênio de tal maneira a formar o canal principal com anéis de 12 membros,

A Figura da zeólita L está ilustrada em diferentes representações gráficas. A Figura 5 é uma representação da estrutura da zeólita L que evidencia os átomos formadores dos tetraedros  $TO_4$ , onde os átomos T (Al ou Si) estão representados pelas esferas amarelas e os átomos de oxigênio estão representados pelas esferas vermelhas

A Figura 6 mostra o raio da grande cavidade formada pela interseção de 4 células unitárias cuja dimensão é de 7,1 Å.



**Figura 5** – Tetraedros  $TO_4$  ( Al ou Si) na zeólita L (T em amarelo e O em vermelho) ([www.iza-structure.org/databases](http://www.iza-structure.org/databases)).



**Figura 6** – Tamanho do canal da zeólita L ([www.iza-structure.org/databases](http://www.iza-structure.org/databases)).

Caracterizam a zeólita L como tendo uma estrutura pertencente ao sistema cristalográfico hexagonal onde as relações axiais ( entre os eixos cristalográficos  $a$ ,  $b$ , e  $c$ ) para a cela unitária são  $a = b$  (18,40 Å)  $\neq c$  ( 7,52 Å) e as relações angulares são  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ . Seu grupo espacial é P6/mmm (Nº191). Sua composição teórica é dada pela fórmula  $(\text{Na}_3 \text{ K}_6) (\text{Si}_{27} \text{ Al}_9 \text{ O}_{72}) 21\text{H}_2\text{O}$  podendo também encontrar-se na forma potássica  $(\text{K}_9) (\text{Si}_{27} \text{ Al}_9 \text{ O}_{72}) 21\text{H}_2\text{O}$  ou composições intermediárias entre as duas formas apresentadas. Outros materiais que possuem o mesmo tipo de topologia LTL são: gálio-silicato L; (K, Ba) –GL; LZ-212 e perialita (Barrer, 1969).

Zeólitas de poros grandes (diâmetro efetivamente de poro de 6 a 15 Å) e baixa acidez têm sido propostas como suporte em catalisadores de reforma. Essas zeólitas apresentam poros grandes o suficiente para que hidrocarbonetos da faixa de ebulição da gasolina passem através deles (Bernard, 1980). Entre estas, a zeólita L tem apresentado resultados melhores nas reações de aromatização que as faujazitas quando usadas como suporte de metais, como por exemplo, a platina.



### 2.2.2 - Propriedades da Zeólita L

As propriedades da zeólita L com relação a sua estrutura, grupos OH superficiais, propriedades adsorptivas, são importantes no desempenho do catalisador de reforma e variam de acordo com fatores como: grau de troca, tratamento térmico, teor de alumínio, cristalinidade.

### 2.2.3 – Cristalinidade

Foi observado que na zeólita L comercial da Linde, de fórmula:  $K_8 NaO_{0,15} (AlO_2)_{8,4} (SiO_2)_{27} \times H_2O$ , a cristalinidade diminui com o aumento da temperatura e do grau de troca. As mudanças de cristalinidade foram confirmadas por espectroscopia de infravermelho e raio -X (Parra *et al*, 1975).

### 2.2.4 – Acidez

A acidez é um fator importante a ser considerado com relação a catalisadores de reforma. Nos catalisadores zeolíticos, a atividade catalítica na aromatização aumenta com a redução dos sítios ácidos já que estes favorecem a reação de craqueamento. O tratamento térmico assim como a presença de metais alcalinos, em geral, diminui a acidez da maioria desses catalisadores (Wallace e Ciapetta, 1971).

### 2.2.5 – Sítios Metálicos

Investigações têm sido realizadas no sentido de obter-se informações sobre dispersão da platina, tamanho dos cristalitos, área metálica disponível ao adsorbato e outras determinações. É desejável obter-se a platina sobre o suporte a forma mais dispersa possível com cristalitos bem pequenos, pois a dispersão está diretamente relacionada com a atividade e estabilidade dos catalisadores metálicos.

### 3.3- Incorporação dos Metais em Zeólitas

A incorporação de metais em zeólitas é extremamente importante, pois além de ativar os sítios, é fundamental para as reações que ocorrem tanto na presença de sítios ácidos como metálicos requerendo assim um catalisador bifuncional. Como a zeólita muitas vezes só possuem sítios ácidos é necessária à impregnação de um metal em sua estrutura para desenvolver a parte metálica. No entanto para que isso seja possível é necessária à neutralidade elétrica nas zeólitas que é conseguida pela presença de cátions colocados em posições definidas dentro de sua estrutura. Estes cátions podem ser trocados com íons dos metais de transição, os quais são precursores de espécies metálicas de elevada dispersão e, por conseguinte, possuem uma alta atividade catalítica.

Os procedimentos de preparação do sistema metal-zeólita são vistos de forma bastante ampla na literatura especializada. Entre os mais importantes podemos citar (Townnsend, 1986):

- Troca iônica
- Impregnação
- Adsorção em fase gasosa de compostos voláteis de metal
- Adsorção em fase líquida de compostos organometálicos
- Incorporação de compostos do metal durante a síntese da zeólita.

### 2.4 – Histórico da Troca Iônica

A propriedade de troca iônica nas zeólitas minerais foi descoberta há mais de 100 anos atrás, e a primeira utilização comercial foi o abrandamento de águas industriais e domésticas por meio da utilização da zeólita, que recebia o nome de "Permutita" (Sherman, 1984).

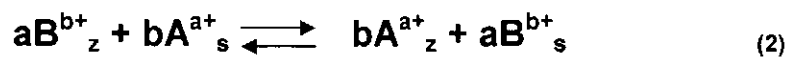
Com aparecimento das resinas orgânicas trocadoras de íons a utilização das zeólitas foi abandonada, devido à performance técnica destas resinas ser superior (Townnsend, 1986). Então, a capacidade de troca iônica das zeólitas

começaram a ser utilizada, como intuito de suas propriedades serem transformadas para aplicações nos processos de adsorção e/ou catálise. Contudo, o uso da zeólita como trocadora iônica só ocorreu recentemente, com o desenvolvimento de novas aplicações industriais, com a descoberta de novas jazidas minerais e com um aumento dos processos de síntese das zeólitas (Goffman *et al*, 1992).

#### 2.4.1 -Troca Iônica

Uma das características mais importantes das zeólitas está na sua capacidade de trocar total ou parcialmente seus cátions de compensação. A partir deste intercâmbio, surgem modificações na acidez, na capacidade de adsorção e na estabilidade térmica das zeólitas.

O processo de troca iônica pode ser representado pela equação abaixo:



**z:** zeólita

**s:** solução

**B:** cátion vinculado à zeólita

**A:** cátion em solução

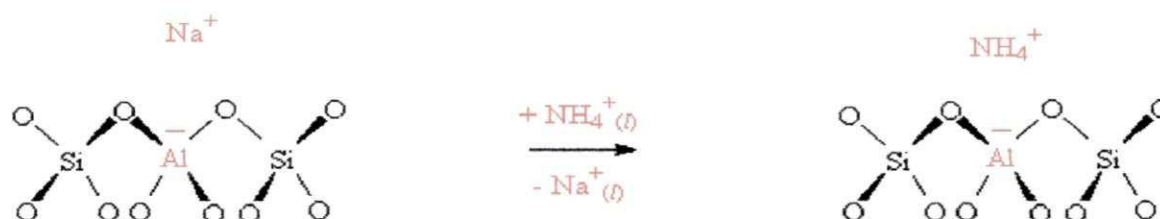
**a, b:** carga dos cátions de troca A e B.

Há vários fatores que influenciam o processo de troca iônica (Sherman, 1984): natureza, tamanho e carga do cátion; temperatura; pH; concentração do cátion em solução e quantidade do alumínio presente na estrutura.

A função ácida de uma zeólita pode ser obtida, preferivelmente, por troca iônica indireta, onde se trocam os cátions de compensação por íons  $NH_4^+$ , que por aquecimento se decompõem originando prótons na zeólita. A vantagem da troca iônica indireta é que a probabilidade de danificar a estrutura zeolítica é diminuída, como ocorreria em uma troca direta com ácido (Giannetto, 1990).

A função hidrogenante/desidrogenante é conferida por um metal em catalisador bifuncional. É muito importante que sejam empregadas técnicas para a dispersão do metal que promovam uma boa homogeneidade em sua distribuição. Para isto, foi desenvolvida uma técnica denominada troca iônica competitiva (LePage, 1976; Ribeiro e Marcily, 1979), que permite uma distribuição homogênea quando comparada ao método de troca iônica convencional.

A troca iônica nas zeólitas ocorre pela substituição direta dos cátions de compensação, como o sódio, que neutraliza a carga negativa que aparece associada aos íons de alumínio tetracoordenados da estrutura zeolítica, por cátions da solução. A Figura 7 mostra como acontece a troca iônica para alguns tipos de zeólitas. Essa troca iônica é necessária para obter-se a zeólita na forma ácida, por isso, utiliza-se o método indireto que implica na permuta da zeólita com determinados íons (por exemplo  $\text{NH}_4^+$ ), o qual por aquecimento se decompõe originando a zeólita na forma ácida.



**Figura 7** - Esquema da troca iônica nas zeólitas.

Devido a limitações esféricas, a troca iônica na zeólita atinge cerca de 70 % dos cátions de  $\text{Na}^+$ . Os cátions não trocados estão localizados nos prismas hexagonais DR6, pois os cátions  $\text{NH}_4^+$  não conseguem penetrar nestes prismas (Breck, 1984).

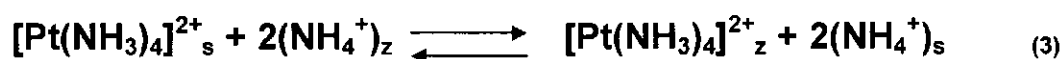
#### 2.4.2 - Troca Iônica Competitiva

Este método consiste em introduzir na fase líquida um grande excesso de íons de competição (íons  $\text{NH}_4^+$ , por exemplo), com os íons do metal desejado, o

que permite uma distribuição mais homogênea dos metais na zeólita quando comparado ao método de troca iônica convencional.

Para os metais do Grupo VIII, ligantes neutros dos metais – como  $\text{NH}_3$  – no qual são coordenativamente mais fortes que a água, podem ser utilizados para prevenir a hidrólise dessas soluções (Sachtler e Zhang, 1993). Por este motivo, neste trabalho foi utilizado o complexo  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{Cl}_2$  para a troca dos íons  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$

A reação para este processo, exemplificada para o complexo de platina suportado na zeólita KL em sua forma amoniacal ( $\text{NH}_4\text{L}$ ) a  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , está esquematizada na seguinte equação:



O excesso de íons  $\text{NH}_4^+$  de competição, presentes na solução desloca o equilíbrio da reação para a esquerda, permitindo uma alta concentração de íons metálicos na solução de  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{Cl}_2$  e conseqüentemente, favorecendo sua difusão e migração para dentro do suporte.

O fator de competição a ser empregado (razão entre concentração do cátion de competição e do metal  $\text{NH}_4^+/\text{Metal}$ ) depende de fatores, tais como: natureza da zeólita (tamanho de poro, razão Si/Al), afinidade do cátion do metal a ser disperso pela zeólita, concentração inicial do metal na solução competitiva e quantidade do metal a ser introduzida na zeólita.

O intercâmbio catiônico realiza-se geralmente com zeólita em estado finamente dividido, apesar da difusão dos cátions trocáveis se fazer no interior dos cristais da zeólita ser mais lenta do que o processo de troca iônica. Nestas condições é obtida uma distribuição não homogênea do cátion, com concentrações elevadas nas proximidades da superfície externa do cristal. Esse fenômeno pode ser retificado empregando a *troca iônica competitiva* (Cordero, 1995).

## 2.5 – Craqueamento Catalítico e Isomerização

A hidroisomerização e craqueamento de longas e pesadas cadeias de n-alcanos ( $n-C_8^+$ ) sobre catalisadores zeolíticos ácidos e bifuncionais metal – ácido tem sido freqüentemente estudadas. Estas reações produzem uma importante fonte de isoparafinas leves. Atualmente, a obtenção de i-C4 a partir de  $n-C_8^+$  é uma interessante alternativa para cobrir a demanda de isobuteno, matéria prima para a produção de metil – terc – butil éter (MTBE), o mais importante não contaminante e elevador do número de octanagem da gasolina, cuja demanda é continuamente crescente no mundo inteiro (Grau *et al*, 1997).

A isomerização de alcanos pesados, como n-heptano e n-octano, é uma reação industrialmente importante, pois os alcanos ramificados correspondentes são úteis como combustíveis limpos de alta octanagem. Muitos trabalhos têm descrito a isomerização do n-heptano na presença de hidrogênio sobre catalisadores bifuncionais como Pt ou Pd/H-zeólita (Miyaji, 2004).

No entanto, as especificações atuais para gasolinas devido às restrições ambientais pressionaram as refinarias para substituir aromáticos de alta octanagem por outros aditivos de similar número de octanagem e menor efeito poluente. A opção escolhida até pouco tempo era a adição de MTBE. Porém, recentes preocupações sobre a contaminação de fontes naturais de água através de MTBE contido em águas provenientes de derramamentos de tanques de armazenamento podem conduzir a uma proibição gradual deste aditivo (Grau *et al*, 2002; Jiménez *et al*, 2003).

Como resultado, a necessidade para manter números de octano elevados tem despertado muito interesse em processos de isomerização que envolvem alcanos, particularmente alcanos lineares como n-hexano e n-heptano. Alcanos podem ser isomerizados usando vários tipos de catalisadores entre os quais os superácidos têm a vantagem de serem razoavelmente ativos em reações a baixas temperaturas e conseqüentemente favorecem a obtenção de produtos multi-ramificados. Porém, tais catalisadores apresentam desvantagens a serem usados em escala industrial, pois são altamente sensíveis a água e envenenamento por

agentes como compostos contendo enxofre. Também é um problema o caso dos catalisadores que consistem de Pt suportada em alumina clorada, que apresentam corrosão adicional além de problemas ambientais derivados da necessidade de usar cloro. Por conseguinte, catalisadores zeolíticos bifuncionais constituem uma escolha efetiva para uso nestes processos de isomerização (Jiménez *et al*, 2003).

As zeólitas são importantes como catalisadores sólidos ácidos em muito processo onde existem exigências especiais de seletividade de forma. Dentre estes processos, ambos, craqueamento e isomerização são de significativa importância social. Craqueamento é responsável pela produção de gasolina de baixos valores de frações pesadas e a isomerização é importante para a produção de iso-alcanos, ou para remoção de alcanos normais ou levemente ramificados indesejáveis, por exemplo no diesel (Christensen *et al*, 2004).

Quando uma função metálica é adicionada a um suporte ácido e o catalisador bifuncional obtido combina funções de hidrogenação – desidrogenação e função ácida de Brønsted, os mesmos são largamente usados em processos de hidrocrackeamento de frações de petróleo. Em formulações típicas de catalisadores, o metal nobre catalisa as reações de hidrogenação – desidrogenação e os grupos hidroxilas da zeólita catalisam o rearranjo do carbocátion. Dessa forma, catalisadores são particularmente úteis para a isomerização de n-alcanos com o objetivo de aumentar o número de octanagem de combustíveis automotivos. Em contraste com os catalisadores monofuncionais, existe um sinergismo entre os dois grupos de sítios no catalisador bifuncional, direcionando para um aumento da atividade catalítica, minimizando a desativação e aumentando a formação de produtos com átomo de carbono terciários e quaternários (Grau *et al*, 1997; Blomsma *et al*, 1995).

### **2.5.1- Mecanismo de reação da isomerização/craqueamento de n-alcanos**

O mecanismo de uma reação de isomerização em um catalisador bifuncional zeolítico envolve algumas etapas. O alcano é primeiramente desidrogenado a um alceno no sítio do metal nobre, em seguida esse alceno

migra para um sítio ácido de Brønsted, onde é adsorvido para formar um íon alquilcarbênio por protonação. O íon alquilcarbênio sofre um rearranjo estrutural (isomerização de cadeia ou divisão -  $\beta$ ), desdobra-se como um iso-alceno e migra para o sítio metálico onde é hidrogenado passando a iso-alcano, o produto final da reação.

A hidrogenação dos alcenos formados nos sítios metálicos leva a vários tipos de produtos de reação. A reação de isomerização ocorre através de sucessivas formações de intermediários, mono-, di- e tri-ramificados, seguindo tanto um mecanismo A (arranjo de metil), o qual não altera o número de ramificações do reagente, como um mecanismo B (envolvendo a migração canto-a-canto de um próton, antes de divisão da estrutura protonada) o qual muda a extensão das ramificações.

O hidrocraqueamento clássico ocorre quando íons alquilcarbênios secundários e terciários ramificados, derivados das moléculas de alimentação são quebrados por uma simples partição -  $\beta$  em íons alquilcarbênios menores e em alcenos. A formação de íons alquilcarbênios primários é indesejada e o número de fragmentos de um alcano  $C_nH_{2n+2}$  estão dentro da faixa de 3 a  $n - 3$ . O processo de craqueamento pode seguir vários caminhos de  $\beta$ -divisão, ou seja, A, B1, B2, C e D que envolvem íons carbênios, terciário - terciário, secundário - terciário, terciário - secundário, secundário - secundário e secundário - primário, respectivamente. O número mínimo de átomos de carbono, que o carbocátion deve possuir para sofrer estes tipos de  $\beta$ -divisão é 8 (A), 7 (B1 e B2) e 6 (C), respectivamente. A taxa dos processos de craqueamento aumenta com o aumento da ramificação do carbocátion intermediário tanto quanto a  $\beta$ -divisão produz carbocátions terciário e secundário, que são mais estáveis. Isto inevitavelmente resulta na presença de compostos de craqueamento não desejados entre os produtos de isomerização.

A reação modelo clássica assume um eficiente transporte entre os sítios metálicos e ácidos. A separação espacial média dos dois tipos de sítios pode ser estimada usando o critério de Weisz. A distribuição dos sítios metálicos e ácidos na superfície do catalisador não somente influencia na atividade catalítica, como



atividade catalítica, como também tem uma forte influência sobre a seletividade dos produtos (Blomsma *et al*, 1995; Jiménez *et al*, 2003).

#### 2.5.1.1 - Reação de Isomerização de Naftenos

A isomerização de naftenos ocorre por ação de ambas funções do catalisador de reforma, sendo assim a velocidade controlada pela função ácida. Através dessa reação rápida, a molécula de cicloparafina é rearranjada, sem haver perda ou adição de átomos de hidrogênio à mesma. A elevação de temperatura promovida por essa reação exotérmica e tão pequena, que normalmente ela é detectada em unidades comerciais (Edgar, 1983).

#### 2.5.1.2- Reação de Isomerização de Parafinas

A isomerização de parafinas é uma reação relativamente rápida, com a etapa mais lenta sendo catalisada pela função ácida do catalisador (Edgar, 1983). Essa reação é muito importante na reforma, pois contribui para o aumento de octanas do produto ao transformar uma parafina de cadeia linear, com baixo número de octanas, em cadeia ramificadas, com elevado número de octanas. No mecanismo da reação de isomerização de parafinas, os sítios catalíticos atuam da seguinte forma: a parte metal catalisa a desidrogenação de n-parafinas a olefinas; em seguida, as olefinas formadas são isomerizadas sobre os sítios ácidos fortes e, por fim, as isoolefinas são hidrogenadas a isoparafinas novamente sobre a função metálica. As etapas de hidrogenação e desidrogenação ocorrem mais rapidamente, enquanto a isomerização de olefinas é a etapa mais lenta, que controla a velocidade de reação (Parera e Figoli, 1995).

A reação de isomerização não é possível sem a presença do metal, pois a função ácida não é forte o suficiente para promovê-la por um mecanismo monofuncional. Por outro lado, a isomerização esquelética de parafinas pode ocorrer sem a participação da função ácida, através de um mecanismo monofuncional sobre o metal (Parera e Figoli, 1995). Entretanto, sob as condições de reforma, as reações catalisadas apenas pelo metal trazem pouca contribuição

para a reação global que ocorre em sistemas catalíticos bifuncionais. A presença da função ácida é essencial para a obtenção de uma boa atividade e seletividade.

## 2.6 - Características da Nafta

Na indústria petroquímica, nafta originária da destilação do petróleo (nafta bruta) é submetida a um fracionamento para se obter uma nafta de corte média, apropriada para produção de compostos aromáticos, por meio da reforma catalítica. O processo produz três frações: (1) nafta leve (corte C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>, contendo compostos com ponto de ebulição na faixa de 40 a 80 °C); (2) Nafta média (corte C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>, 80 a 130 °C); e (3) nafta pesada (corte C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> 150 a 200 °C).

Uma carga de nafta típica pode conter 45 – 70 % de parafinas, 20 – 40 % de naftenos, 4-10 % de compostos aromáticos e 0,2 % de olefinas. Na saída da unidade de reforma, a concentração de aromáticos aumenta para 45-70 % (dependendo das condições de operação), a concentração de parafinas diminui para 30-50 %, a de naftenos para 4-8 % e as olefinas praticamente desaparecem. Por outro lado, o conteúdo de parafinas leves aumenta, devido às reações de hidrocraqueamento.

A conversão de naftenos a aromáticos é mais fácil que a dos demais hidrocarbonetos; em cada serie, são obtidos valores mais altos de octanagem com compostos de maior massa molecular. Dessa forma, prefere-se geralmente naftas ricas em naftenos; se o processo visa o aumento da octanagem, é mais conveniente usar cortes pesados (Edgar, 1983).

Entretanto, quando benzeno, tolueno e xileno são os produtos desejados, o mais conveniente é usar um corte que contém compostos com pontos de ebulição na faixa de 80 a 120 °C em algumas plantas petroquímicas, usa-se a fração C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>, obtendo tolueno e xilenos; neste caso, o benzeno é obtido pela desalquilação do tolueno ou compostos aromáticos de massa moleculares mais elevadas ou através de outros processos como, por exemplo, a pirólise de naftas (Nunes, 1999).

## CAPÍTULO III

### 3. MATERIAIS E METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Como material de partida utilizou-se a zeólita KL fornecida pela Companhia Toyo Soda em sua forma potássica. Realizaram-se as trocas iônicas sucessivas. As amostras obtidas foram caracterizadas e avaliadas através da reação do craqueamento catalítico e isomerização do n-octano.

#### 3.1 - Materiais

Os materiais utilizados na realização da troca iônica dos ions potássio por amônio são descritos a seguir.

- Água deionizada
- Cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) P.A. - Sigma-Aldrich<sup>®</sup>
- Solução de ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ; 0,1M) P.A. - Vetec
- Solução de nitrato de prata ( $\text{AgNO}_3$ ; 0,1M) - Vetec
- Solução de cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) P.A. - Vetec
- Zeólita L na forma potássica (KL)
- Aquecedor magnético RH-KT/C - IKA<sup>®</sup>
- Bomba à vácuo – Primar, modelo 141
- Funil de Büchner
- Papel de pH - Merck
- Papel de filtro, tamanho 12,5cm – Framex
- Termômetro
- Vidrarias (Becker, balão volumétrico, pipeta, bastão de vidro).

### 3.1.1 - Troca Iônica da Zeólita Potássica (zeólita KL) para sua Forma Amoniacal (zeólita NH<sub>4</sub>L)

Para realização da troca iônica, inicialmente pesou 10,000 g da massa da zeólita KL e 5,625 g de cloreto de amônio; e mediu-se 17,6 mL de água deionizada. Após misturar os reagentes em um becker de 250 mL, foi adicionado a solução de ácido clorídrico de concentração 0,1M com o objetivo de diminuir o pH para 4,0. Em seguida, a solução foi levada para o aquecedor durante 30 minutos, onde manteve-se a temperatura na faixa de 60 °C. Depois do decorrido tempo, filtrou-se a amostra em um funil de büchner acoplado a uma bomba à vácuo. Logo após, iniciou a lavagem com a solução de cloreto de amônio para melhorar a fixação dos íons amônio e facilitar a eliminação dos cloretos, tomando o cuidado de não rachar a torta (zeólita KL) devido à formação de canais preferenciais. Posteriormente, recolheu o primeiro filtrado para analisar a presença de potássio e, em seguida, lavou-se com água deionizada (aproximadamente 600 mL), retirando alíquotas do filtrado e fazendo testes com a solução de nitrato de prata para verificação da presença dos íons cloreto. Após a eliminação dos cloretos, levou-se a torta (zeólita KL) para a estufa numa temperatura de 110 °C durante 4 horas.

### 3.2 - Materiais

Os materiais utilizados durante a realização da troca iônica competitiva dos íons amônio pelo metal platina (Pt), em diferentes percentagens (0,3 %, 0,5 % e 0,7 %), estão descritos a seguir.

- Água deionizada
- Complexo de Platina (Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>) P.A. – Aldrich
- Solução de nitrato de prata (AgNO<sub>3</sub>; 0,1M) - Vetec
- Zeólita L na forma amoniacal (NH<sub>4</sub>L)
- Agitador magnético RH-KT/C - IKA®
- Bomba a vácuo - Primar, modelo 141
- Funil de Buchner

- Papel de filtro, tamanho 12,5cm - Framex
- Vidrarias (Becker, balão volumétrico, pipeta, bastão de vidro, bureta, imã).

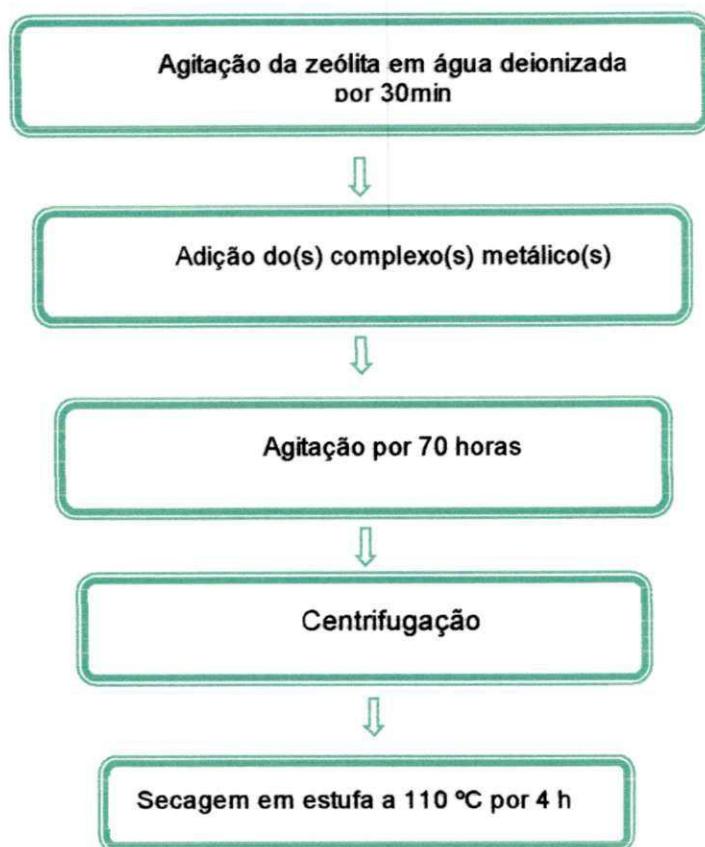
### 3.2.1 - Troca iônica do complexo amoniacal da platina com a zeólita $\text{NH}_4\text{L}$

Para realização da Troca Iônica Competitiva, foi utilizada uma planilha eletrônica (Anexo A), onde eram manipulados os valores das variáveis: massa do catalisador, teores e concentrações do metal (Pt), razão de competição ( $\text{NH}_4^+/\text{Pt}$ ), consideradas variáveis independentes. A partir destas variáveis, eram fixadas as variáveis dependentes: volume de água deionizada e do complexo de platina a serem utilizados durante a troca (Yoshioka, 2003).

Foi pesada, então, a massa da zeólita ( $\text{NH}_4^+/\text{L}$ ) e junto com o volume de água deionizada, colocou-se para agitar durante 30 minutos (fase de homogeneização); seguido a este tempo adicionou-se o volume do complexo de platina ou níquel com a razão de 0,2 mL/minuto, ambos à temperatura ambiente. Após um período de 70 horas de troca sob agitação, os sólidos foram filtrados, lavados com água deionizada e secos a 110 °C por 4 horas.

A fim de se conhecer o teor real de metal no sólido, recolheu o primeiro filtrado de cada catalisador para se proceder à análise de metais nessa solução, por espectrofotometria de absorção atômica.

O material sólido submeteu-se, aos processos de ativação (calcinação e redução).



**Figura 8** - Esquema do processo de troca iônica competitiva

### 3.2.1.1 -Especificações da Zeólita KL Comercial (TSZ-500)

A zeólita KL, da Toyo Soda, utilizada neste trabalho, apresenta as seguintes características, de acordo com dados fornecidos pelo fabricante, apresentadas a seguir:

**Tabela 3** - Características Físicos -Químicas da Zeólita KL Fornecidas pela Toyo soda.

<b>Características Físicos- Químicas da Zeólita KL da Toyo Soda</b>				
<b>Zeólita L</b>	<b>Composição Química</b>	<b>Tamanho de poro (Å)</b>	<b>Área da Superfície (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>TSZ-500</b>	$K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$	8	340	0,65

### 3.3 - Processo de Calcinação

Na calcinação de íons precursores amínicos, a baixa taxa de aquecimento, bem como alto fluxo de oxigênio são procedimentos recomendados para se evitar a auto-redução dos íons do metal pelos ligantes  $\text{NH}_3$  (Gallezot, 1979), e assim evitar a subsequente migração do metal para as cavidades sodalita ou prismas hexagonais (Coughlan, 1992), (pela formação de complexos instáveis de grande mobilidade) ou a formação de grandes partículas metálicas (Reagan *et al*, 1989 ; Exner *et al*, 1988).

O processo de calcinação foi dividido em duas etapas conforme apresenta a Figura 9.

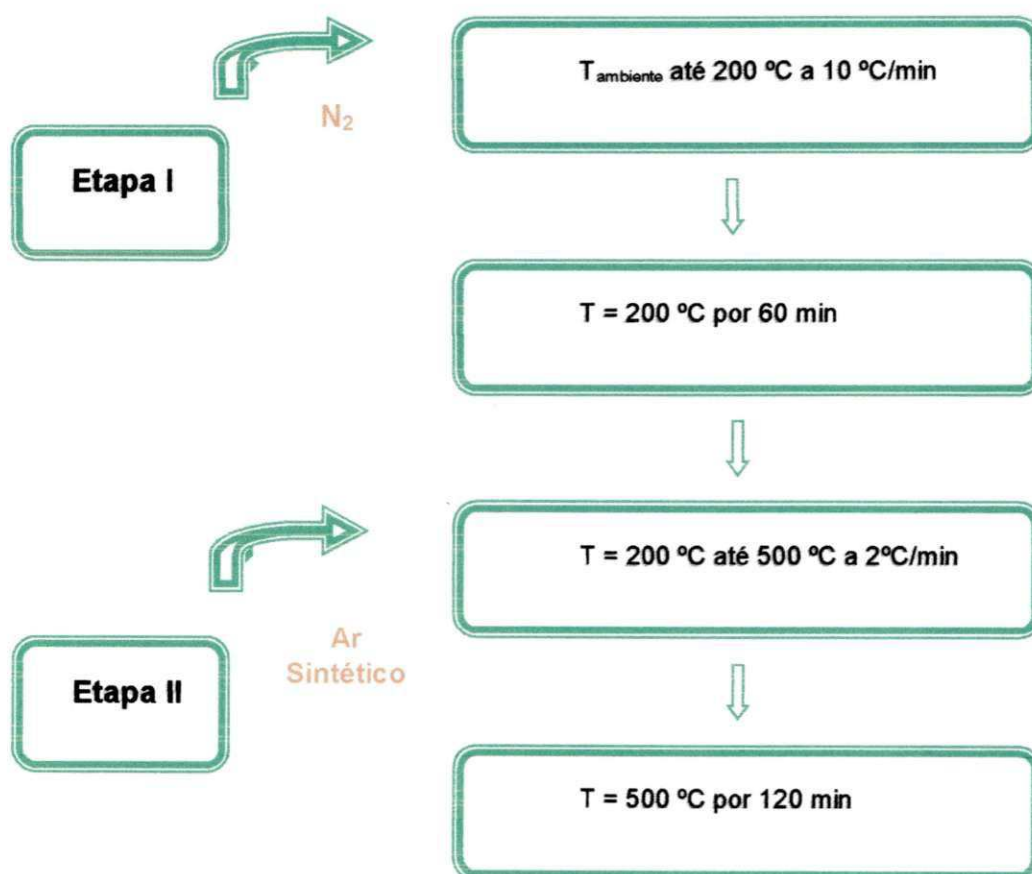


Figura 9 -. Esquema do processo de calcinação das amostras

A amostra contendo 2 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.

A Etapa I consiste em aquecer a amostra sob fluxo de nitrogênio pelo período de 60 min. Após este período o fluxo de nitrogênio foi trocado para ar sintético na temperatura de 200 °C, (Etapa II). A amostra foi aquecida lentamente até 500 °C permanecendo nesta temperatura por 2 horas.

Este processo de calcinação foi realizado em todas as amostras de acordo com o procedimento descrito na literatura (Jordão, 2001). A temperatura de redução de 500 °C foi escolhida em função da decomposição dos cátions  $\text{NH}_4^+$  da zeólita.

### **3.4 – Caracterização dos Catalisadores Zeolíticos**

#### **3.4.1 – Análise Química por Espectrômetro de Raios– X por Energia Dispersiva (EDX)**

A análise química a partir do espectrômetro de raios-X por energia dispersiva (EDX) permite identificar e quantificar a composição química global de um sólido. A amostra a ser analisada deve ser homogênea, daí a necessidade de se fundir as amostras zeolíticas antes de análise.

O equipamento utilizado foi um Espectrômetro de Raios-x por Energia Dispersiva - *EDX-700 Shimadzu*. Os elementos com número atômico abaixo de 11 (Na) não podem ser detectados por limitação do método. O ensaio foi realizado no CENTRO DE TECNOLOGIAS DO CTGÁS, UNPA - Unidade de Pesquisa Aplicada Laboratório de Ensaio de Materiais - Natal/RN.

Os parâmetros de análise estão apresentados na Tabela 4:



**Tabela 4-** Condições de análises do espectrômetro de raios-X por energia dispersiva (EDX).

<b>Método:</b>	<b>Qual-Quant</b>
<b>Atmosfera:</b>	He
<b>Canais:</b>	Na-Sc, Ti-U
<b>Amostra:</b>	Pó
<b>Forma do Resultado</b>	<b>Elemento</b>

### 3.4.2 - Difração de Raios -X (DRX)

A difração de raio-X é uma técnica que permite o estudo da estrutura de um sólido a nível atômico. A rede cristalina fornece um máximo de intensidade de difração para comprimento de onda de sinal monocromático  $\lambda$ , apenas para ângulos de incidência específicos.

Neste trabalho, 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  $K\alpha$  do cobre, tensão de 40 KV, corrente de 40 mA, tamanho do passo de 0,020  $2\theta$  e tempo por passo de 1,000 s. O ensaio foi realizado no CENTRO DE TECNOLOGIAS DO CTGÁS, UNPA - Unidade de Pesquisa Aplicada - Laboratório de Ensaio de Materiais - Natal/RN.

### 3.4.3 - Análise Térmica Diferencial e Análise Termogravimétrica (ATD/ATG)

A análise térmica é composta por um grupo de técnicas, na qual as propriedades físicas e químicas de uma substância ou de um produto são medidas como função do tempo ou da temperatura, enquanto a mesma é submetida a um programa controlado de temperatura e atmosfera definida. A análise Termogravimétrica (ATG) é a técnica através da qual obtém-se ganho ou perda de massa em função. A análise Térmica Diferencial (DTA) fornece uma diferença de

temperatura de uma amostra ( $T_a$ ) comparada à de um material termicamente inerte de referencia (Padrão) ( $T_r$ ).

Os ensaios solicitados foram o de Termogravimetria (TG) e o de Análise Termodiferencial (DTA). Para o ensaio de Termogravimetria foi utilizado um *Thermogravimetric Analyzer TGA-51 Shimadzu* acoplado a um computador monitorado pelo software *TA-60 WS Collection Monitor* e para o ensaio de Análise Termodiferencial foi utilizado um *Differential Thermal Analyzer DTA-50 Shimadzu* acoplado a um computador monitorado pelo software *Collection Monitor*. O ensaio foi realizado no CENTRO DE TECNOLOGIAS DO CTGÁS, UNPA - Unidade de Pesquisa Aplicada - Laboratório de Ensaio de Materiais - Natal/RN.

#### 3.4.4 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é amplamente utilizado devido ao seu alto poder de resolução, da ordem de 3,0 nm, e a grande profundidade de foco (300 vezes maior que o microscópio óptico). É a técnica mais utilizada atualmente para visualização microscópica tridimensional. A amostra na forma de pó foi recoberta com uma fina camada de ouro (por ser bom condutor de elétrons) por um metalizador, fixada ao um porta amostra por uma fita adesiva de carbono. O equipamento utilizado foi um *Scanning Electron Microscope (MEV) SSX-550 SUPERSCAN Shimadzu*. Para a microanálise foi utilizado um sistema EDS acoplado ao MEV. O ensaio foi realizado no CENTRO DE TECNOLOGIAS DO CTGÁS, UNPA - Unidade de Pesquisa Aplicada - Laboratório de Ensaio de Materiais - Natal/RN.

#### 3.4.5 – Redução à Temperatura Programada (RTP)

Inicialmente, carrega-se reator de quartzo com 150 mg da amostra calcinada e, em seguida, este é colocado no equipamento a ser utilizado, MICROMERITICS (TPD/TPR 027 Option for Pulse Chemiorb 2705) com Detector de Condutividade Térmica (DCT) e a aquisição de dados é obtida através de um programa de computação (TPD/TPR V. 1.02 da OMS TECH, INC. 1992).

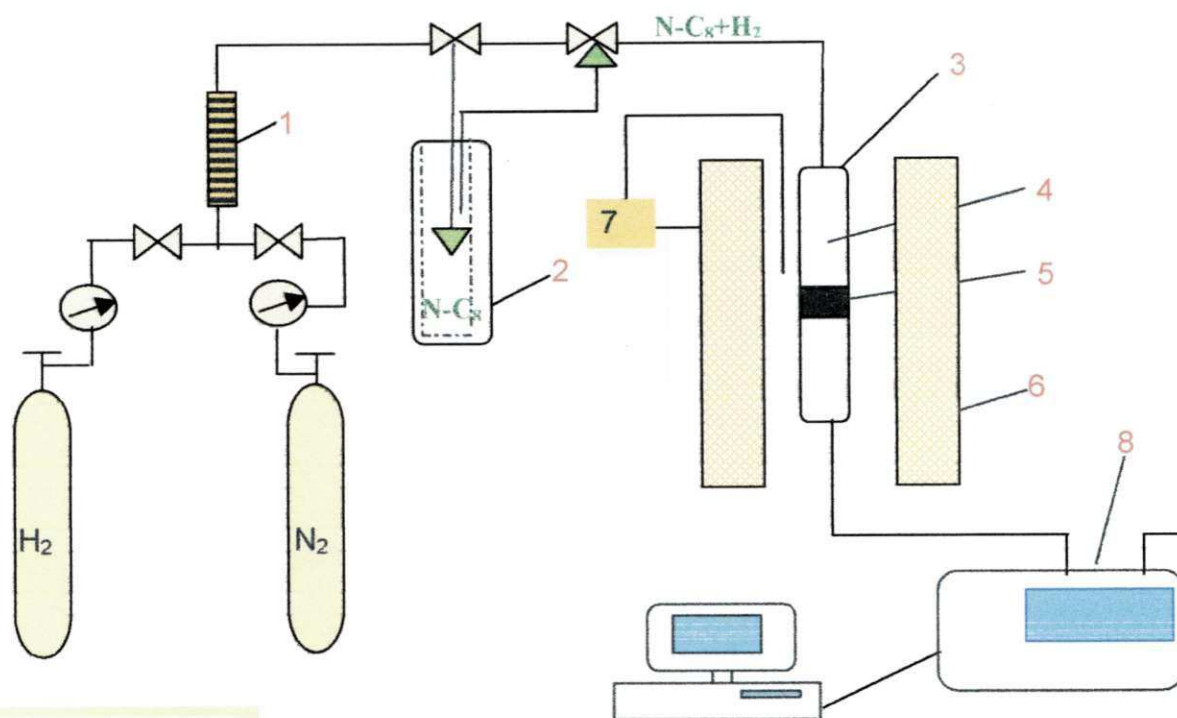
Dado início a análise, as amostras passarão por um pré-tratamento, onde, serão secas "in situ" a 200°C por 1 hora sobre fluxo de He (40 cm<sup>3</sup>/min) e taxa de aquecimento de 10°C/min. Condições a serem utilizadas:

- Mistura: 5% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>
- Fluxo de mistura no reator: 40 mL/min
- Temperatura Final: 1000°C
- Velocidade do gráfico: 0,06 cm/min.

### 3.5 - Avaliação Catalítica

A reação do craqueamento catalítico e isomerização do n-octano dos catalisadores (0,5% e 0,7%) Pt/zeólita L foi realizada em um reator de aço, de fluxo contínuo, operando em modo integral, à pressão atmosférica e a temperatura de 500 °C e 450°C para o catalisador (0,3%Pt/zeólita L). Uma massa de 180 mg de catalisador foi empregada nos experimentos, que duraram 6 horas. As amostras foram reduzidas "in situ", à temperatura de reação, sob fluxo contínuo de H<sub>2</sub> (10,7 cm<sup>3</sup>/min) por 2 horas. O n-octano foi conduzido ao meio reacional através da passagem de gás hidrogênio por um saturador, contendo o reagente mantido a 56,6°C (relação molar H<sub>2</sub>/n-octano =10). A velocidade espacial (WHSV) empregada nos experimentos foi de 1,5h<sup>-1</sup>. O efluente do reator foi analisado por um cromatógrafo Varian star 3600 CX, equipamento com coluna capilar PETRO 50 e detector de ionização de chama (FID). O processamento dos dados foi efetuado em um microcomputador acoplado ao sistema. A identificação dos compostos foi efetuada através de comparação dos cromatográficos obtidos com um cromatograma de referência fornecido pela BRASKEM Petroquímica Brasileira S.A. Os testes catalíticos foram realizados no Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia.

Na Figura 10 apresenta-se um esquema do sistema utilizado na reação do craqueamento catalítico e isomerização do n-octano.



#### Legenda

- 1-Rotâmetro
- 2-Saturador
- 3-Reator
- 4-Esferas
- 5-Catalisador
- 6-Forno elétrico
- 7-Termopar
- 8-Cromatográfico

**Figura 10** - Escala de Bancada do Processo de craqueamento catalítico e isomerização do n-octano.

## CAPÍTULO IV

### 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo tem como finalidade a apresentação dos resultados de determinações das características da zeólita KL comercial (fornecida pela Toyo Soda), bem como após a troca iônica com sal de platina para sua utilização na craqueamento catalítico e isomerização.

#### 4.1. Análise Química por Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva

As amostras (zeólita KL comercial e com teores de platina 0,3%, 0,5% e 0,7% de Pt/ZEÓLITA KL) foram analisadas com a finalidade de determinar a composição química das amostras. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

**Tabela 5** - Composição Química das amostras (zeólita KL e teores de metal 0,3%, 0,5% e 0,7% de Pt/ZEÓLITA KL).

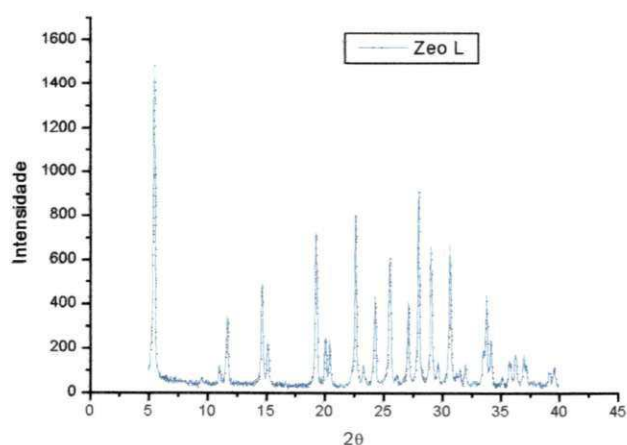
Amostra	Composição Química (%)								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	PtO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	ZrO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Zeólita (KL)	46,64	17,92	34,33	-	0,18	0,15	0,04	0,03	2,60
0,3% Pt/ZEÓLI TA KL	60,35	25,78	12,97	0,51	0,15	0,15	0,04	0,02	2,34
0,5% de Pt/ZEÓLI TA KL	60,81	24,99	12,98	0,81	0,15	0,16	0,05	0,02	2,43
0,7% de Pt/ZEÓLI TA KL	59,96	25,00	13,41	1,11	0,15	0,20	0,10	0,03	2,40

A partir dos resultados da análise química apresentados na Tabela 5, acima, verifica-se que a amostra em estudo (zeólita KL comercial) apresenta um alto teor de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) 46,64%, e óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 17,92% e óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ). Os demais óxidos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  e  $\text{ZrO}_2$ ) com teores abaixo de 1% na composição da zeólita não provocam mudanças significativas em suas propriedades. Foi confirmada a eficiência da troca iônica com o complexo  $([\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}\text{Cl}_2)$  a partir do aparecimento elemento Platina. O referido elemento aumenta proporcionalmente ao aumento do teor da platina inserido nas amostras.

#### 4.2 - Difração de Raios – X (DRX)

A técnica de Difração de Raios – X foi utilizada com o objetivo de observar a cristalinidade da zeólita KL comercial (fornecida pela Toyo Soda, e comparar este difratograma com os difratogramas das amostras (teores de metal 0,3%, 0,5% e 0,7% de Pt/ZEÓLITA KL).

A Figura 11 apresenta o difratograma de raios-X da amostra de zeólita KL.

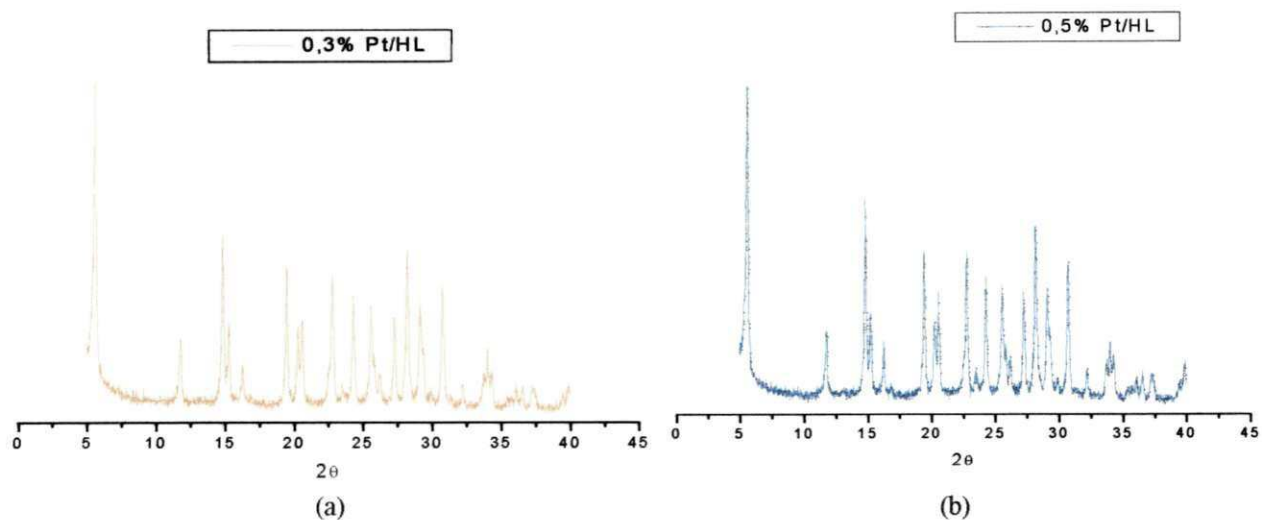


**Figura 11.** Difratograma Raios-X da amostra (zeólita KL comercial)

A partir do difratograma apresentado na Figura 11, verifica-se que a amostra cristalina apresentou o pico característico do potássio localizado em  $2\theta = 5,5$  caracterizando a zeólita em estudo como potássica (KL), sendo do grupo LTL. De acordo com o difratograma padrão (Anexo, ([www.iza-structure.org/databases](http://www.iza-structure.org/databases)), a zeólita KL não apresenta alteração ou variação de seus picos, visto que os picos

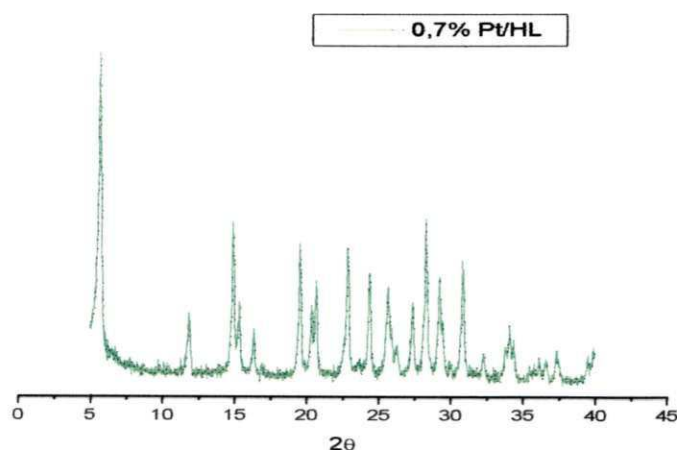
localizados em  $2\theta = 11,8; 14,7; 19,3; 22,6; 24,2; 25,6; 27,1; 28,1; 30,1; 33,2$ ; não tiveram afastamento.

Na Figura 12 estão representados os difratogramas das amostras calcinadas (contendo (a) 0,3% e (b) 0,5% de platina respectivamente).



**Figura 12.** Difratogramas das amostras ( a)0,3% e (b) 0,5% de Pt/Zeólita KL)

Na Figura 13 está representado o difratograma da amostra calcinada contendo 0,7% de platina.

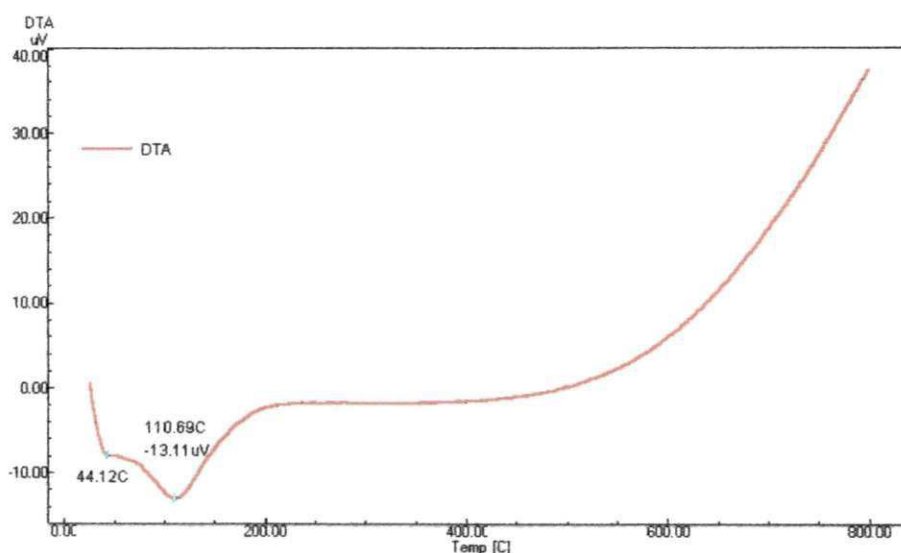


**Figura 13.** Difratograma da amostra 0,7% Pt/Zeólita KL.

Através dos difratogramas mostrados nas Figuras 11, 12 e 13, referentes às amostras de 0,3%, 0,5% e 0,7% de Pt/Zeólita KL, foi possível observar que as apresentaram o padrão de estrutura cristalina (Anexo, ([www.iza-structure.org/databases](http://www.iza-structure.org/databases))), não apresentando a formação de óxidos de metais, o que indica que estas espécies não existem, ou os cristais formados são muito pequenos.

### 4.3 – Análise Térmica Diferencial (ATD)

A Figura 14 apresenta a análise térmica diferencial da amostra (zeólita KL comercial).

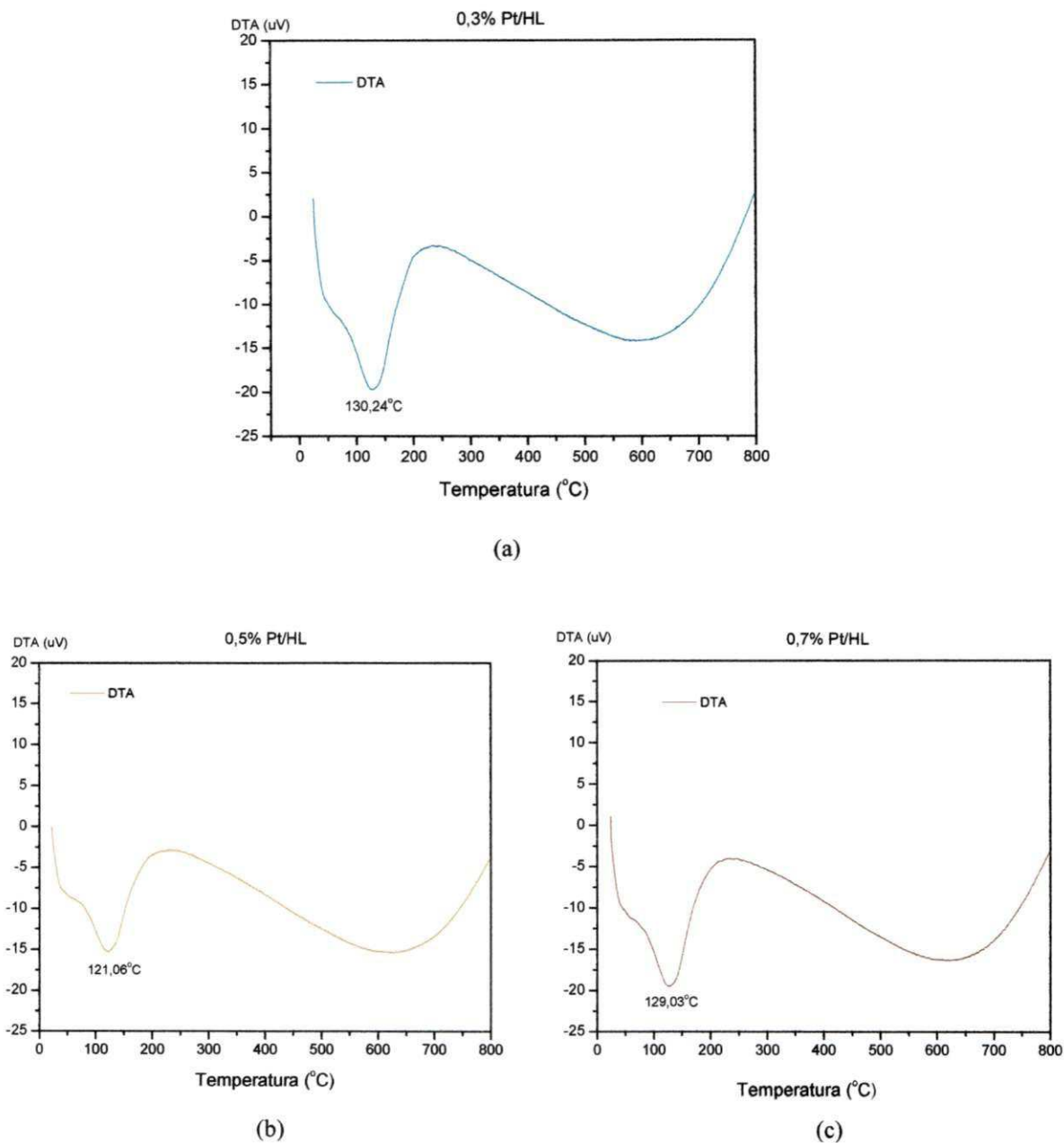


**Figura 14.** Análise Térmica Diferencial da amostra (zeólita KL comercial)

Analisando a curva térmica diferencial (ATD) da Figura 14, verifica-se um pico endotérmico em 122,87°C correspondente à presença de água adsorvida. Essa perda se dá devido à retenção de água presente nas cavidades zeolítica e que pode ser removida pelo aquecimento entre 100 e 200°C.



A Figura 15 apresenta a análise Térmica Diferencial das amostras ((a) 0,3%, (b) 0,5% e (c) 0,7% de Pt/Zeólita KL).



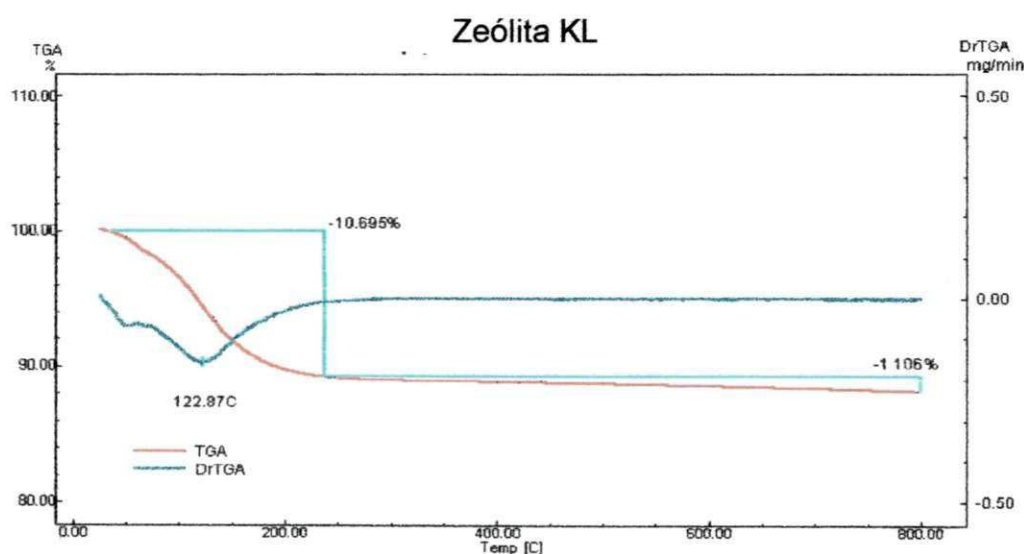
**Figura 15.** Análise Térmica Diferencial das amostras ((a) 0,3% (b) 0,5% e (c) 0,7% de Pt/Zeólita KL)

Analisando as curvas de ATD (Figura 15 a-c), verifica-se um primeiro pico endotérmico apresentado em 130,24, 121,06 e 129,03°C, para respectivamente 0,3%, 0,5% e 0,7% de Pt/Zeólita KL, correspondente a perda de água localizada nas cavidades da zeólita e outras espécies voláteis, se presentes. Esse pico vai depender da relação Si/Al que caracteriza a hidrofobicidade da superfície. Quanto maior a relação Si/Al, maior será a hidrofobicidade e o pico tenderá para temperaturas mais baixa (Martins, 1995).

O segundo pico endotérmico largo e mal definido, compreendido entre 400 e 800°C está associado provavelmente à decomposição dos íons amônio e a eliminação dos grupos hidroxilas, na estrutura da zeólita.

#### 4.4 – Análise Termogravimétrica (ATG)

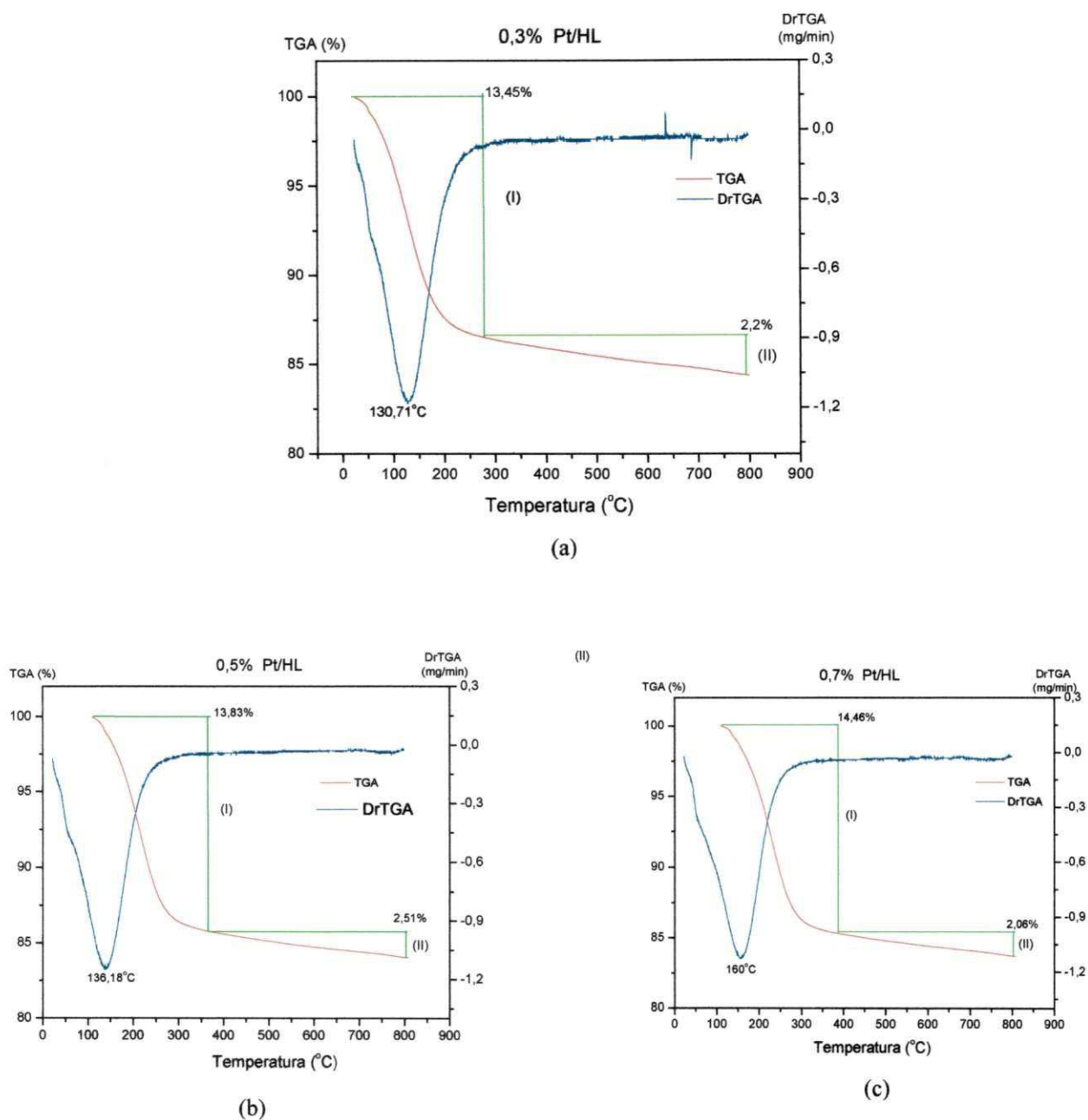
A Figura 16 apresenta a análise termogravimétrica da amostra (zeólita KL comercial).



**Figura 16.** Análise Termogravimétrica da amostra (zeólita KL comercial).

Analisando a curva termogravimétrica (ATG) da figura 16, verificou-se as seguintes inflexões: até aproximadamente 122,87°C, ocorreu uma perda de massa de 10,7%, correspondente a perda de água livre e coordenada; entre 235 e 800°C, perda de massa de 1,1% correspondente a perda de hidroxilas. A perda de massa total apresentada pela amostra (zeólita KL comercial) foi de 11,08%.

A Figura 17 apresenta a análise termogravimétrica das amostras (a) 0,3%, (b) 0,5% e (c) 0,7% de Pt/Zeólita KL.

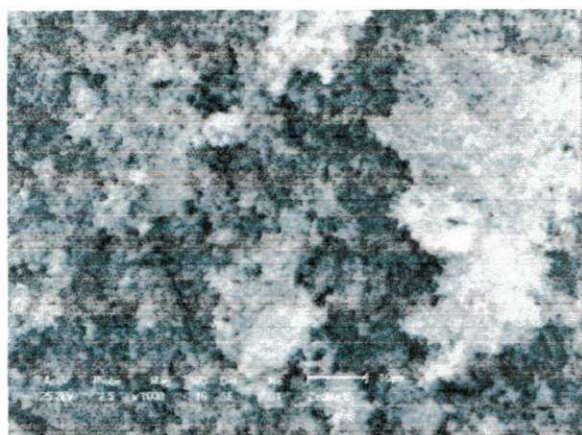


**Figura 17.** Análise termogravimétrica das amostras (a) 0,3%, (b) 0,5% e (c) 0,7% de Pt/Zeólita KL.

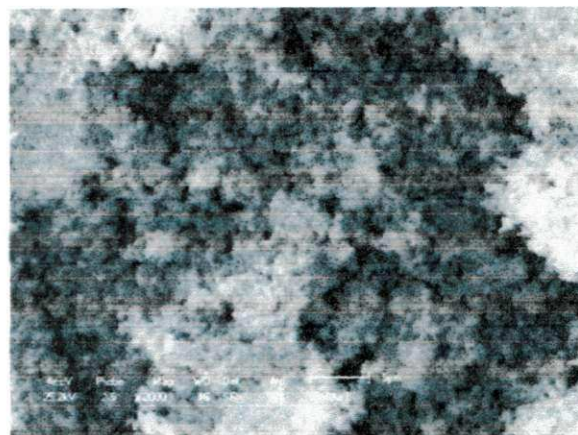
Através das curvas termogravimétricas (ATG), observam-se as seguintes inflexões: a primeira até 400°C ocorreu uma perda de massa de X, Y, Z e W atribuído a perda de água fisissorvida e provavelmente a oxidação da amina

#### 4.5 - Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Figura 18 mostra as micrografias da amostra (zeólita KL comercial), com resoluções de 5  $\mu\text{m}$  e 10  $\mu\text{m}$ , respectivamente, obtidas através do microscópio eletrônico de varredura (ampliada 1000 e 2000 vezes).



(a)



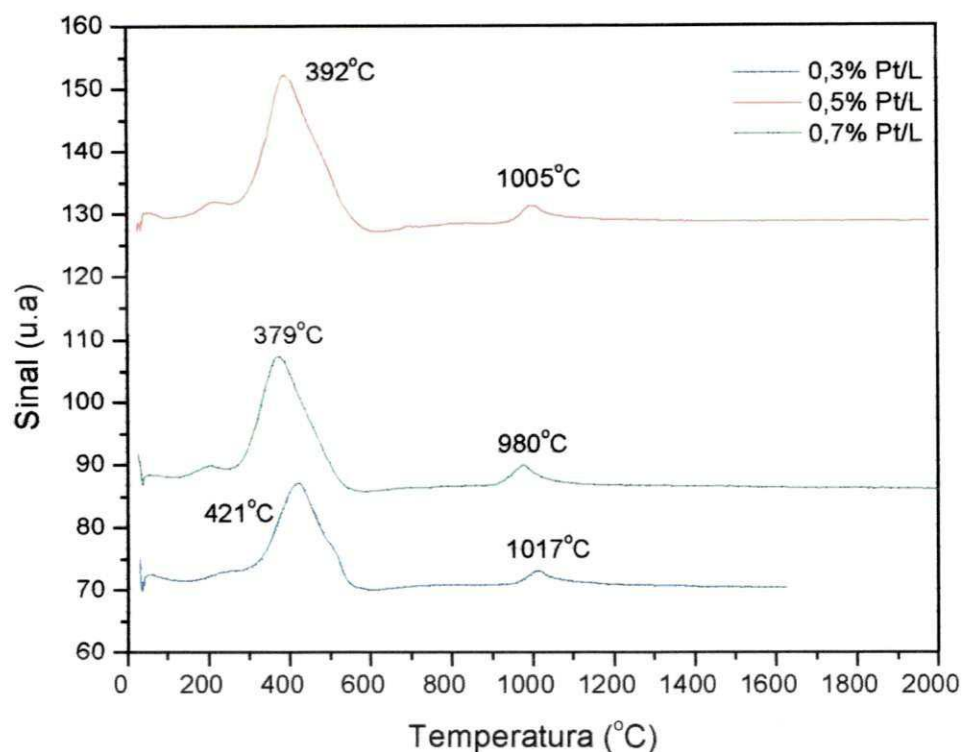
(b)

**Figura 18.** Micrografias da amostra (zeólita KL comercial)

Ao analisamos a Figura 18(a), verificamos que a mesma apresenta espaços vazios, com uma estrutura mais aberta, mostrando uma morfologia irregular com dimensões variáveis. A micrografia apresentada na Figura 18(b) apresenta as mesmas características da micrografia apresentada na Figura 18(a).

#### 4.6- Redução a Temperatura Programada (RTP)

A Figura 19 apresenta os perfis de redução à temperatura programada (RTP) do catalisador monometálico com diferentes teores molares de metal no sólido (0,3% (450°C), 0,5%(500°C) e 0,7%(500°C) Pt/Zeólita KL).



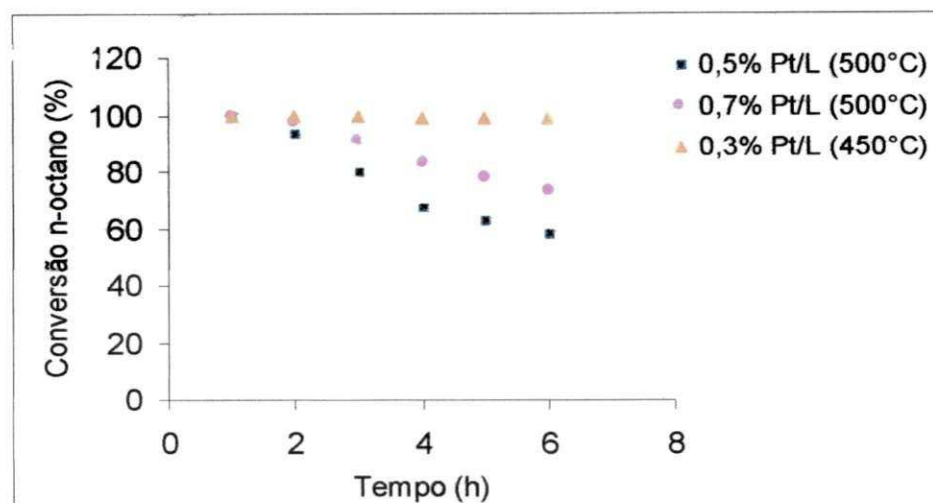
**Figura 19.** Perfis de RTP para catalisadores monometálicos (0,3% (450°C), 0,5%(500°C) e 0,7%(500°C) Pt/Zeólita KL).

Nos perfis de RTP para dos catalisadores (0,3; 0,5 e 0,7 % Pt/KL) identifica-se à presença de dois picos de redução em alta temperatura. O primeiro pico mostrado com máximo em 421, 392 e 379°C, respectivamente, pode ser atribuído à redução de espécies de platina em distintos estados de oxidação nos canais da zeólita. O segundo pico mostrado em temperaturas mais altas 1017, 1005 e 980°C para os catalisadores com diferentes teores de metal no sólido foram atribuídos à redução dos íons de platina nas pequenas cavidades da zeólita, onde os íons localizados apresentam maior dificuldade de redução por estarem estabilizados pela maior densidade de átomos de oxigênio.

## 4.7- Avaliação Catalítica

### 4.7.1 - Atividade

A Figura 20 mostra a conversão global em função do tempo de reação de craqueamento catalítico e isomerização do n-octano para os catalisadores monometálicos (0,3%, 0,5% e 0,7% de Pt/Zeólita KL).



**Figura 20.** Conversão global em função do tempo de reação de craqueamento catalítico e isomerização do n-octano dos catalisadores monometálicos (0,3% (450°C), 0,5%(500°C) e 0,7%(500°C) Pt/Zeólita KL).

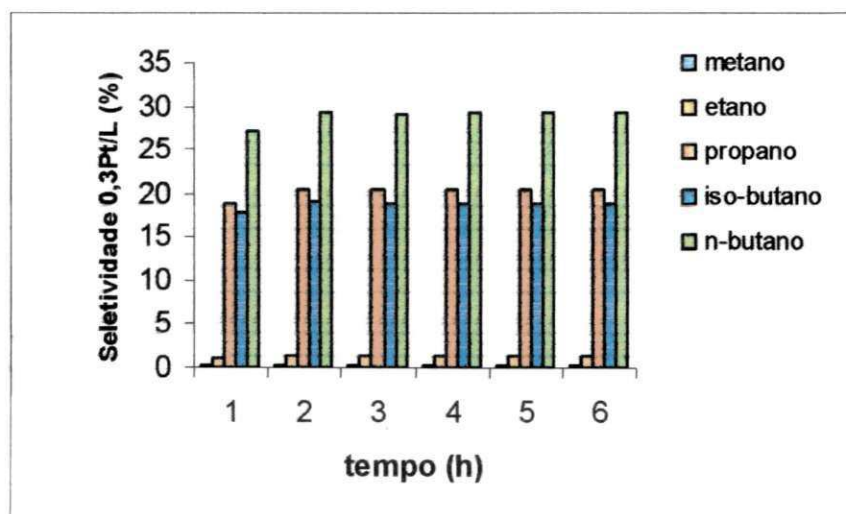
Através dos resultados obtidos para o craqueamento catalítico e isomerização, é possível verificar o comportamento da conversão do n-octano no decorrer do tempo de reação e verificar que a quantidade de platina assim como a temperatura de reação afeta a conversão. Pode-se observar que, no início da corrida o catalisador apresentou um valor de conversão em torno de 100% e que foi diminuindo suavemente ao longo do tempo de reação. É possível perceber uma rápida desativação para os catalisadores (0,5% e 0,7% Pt/Zeólita KL), por exemplo, para o catalisador 0,5% Pt/Zeólita KL após 6 horas de reação, a atividade do catalisador diminuiu 60% do valor da conversão inicial. Esta desativação, ocorrido

através da formação do coque, pode possivelmente ser explicada através de duas rotas: uma correspondente aos cristais de platina e a outra relacionada aos sítios ácidos do suporte.

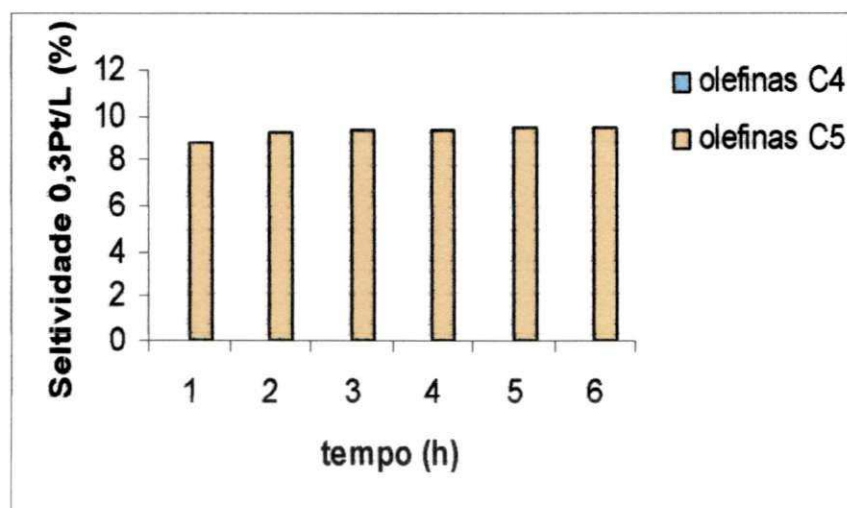
Com relação ao catalisador 0,3% Pt/Zeólita KL praticamente não ocorreu desativação. Este fato pode ser explicado através da temperatura de reação (450°C) que é inferior a temperatura dos outros catalisadores (500°C).

#### 4.7.2 – Seletividade

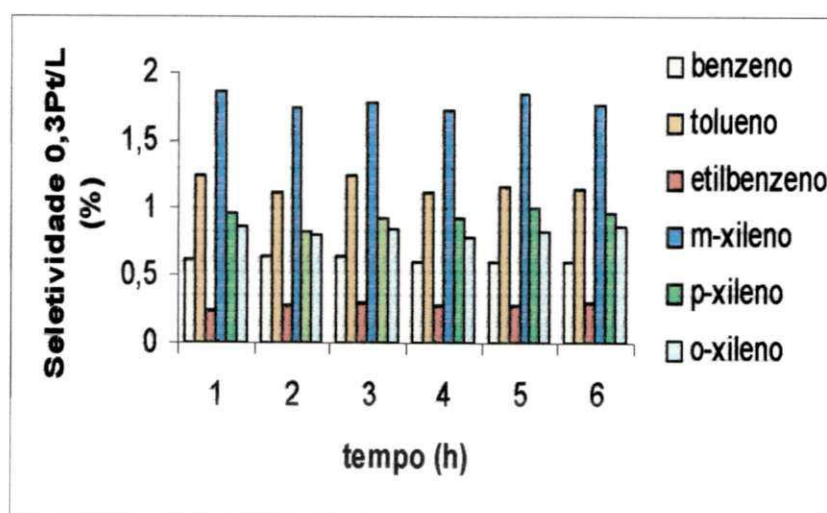
No catalisador com teor de 0,3% de Pt e temperatura de reação de 450°C, os produtos formados são: C<sub>4</sub><sup>-</sup> (olefinas C<sub>4</sub>); C<sub>5</sub><sup>-</sup> (olefinas C<sub>5</sub>); gases (metano, etano, propano, iso-butano e n-butano); Benz (benzeno); Tol (tolueno); m-Xil (meta-xileno); p-Xil (para-xileno); o-Xil (orto-xileno), EB (etilbenzeno); Xilenos totais e aromáticos totais.



**Figura 21.** Seletividade dos gases do craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,3%(450°C) de Pt/Zeólita KL).

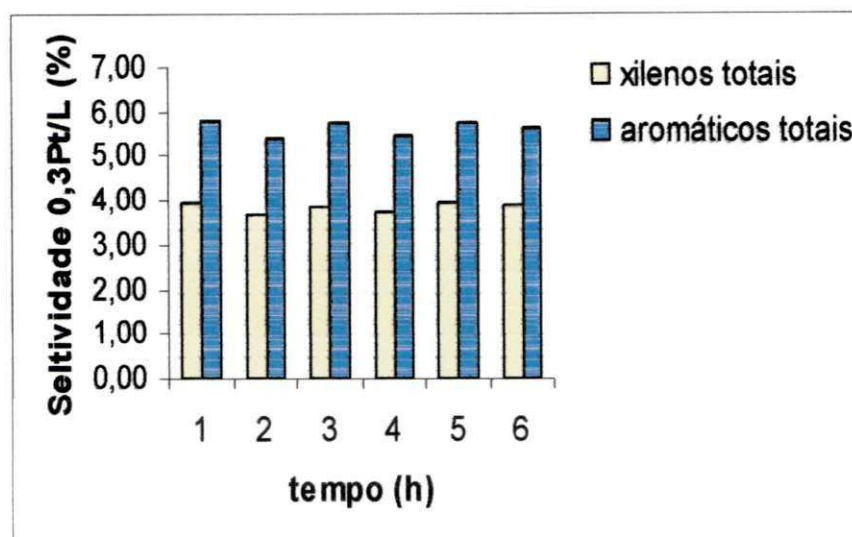


**Figura 22.** Seletividade das olefinas (C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub>,) do craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,3%(450°C) de Pt/Zeólita KL).



**Figura 23.-** Seletividade dos produtos aromáticos do craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,3%(450°C) de Pt/Zeólita KL).

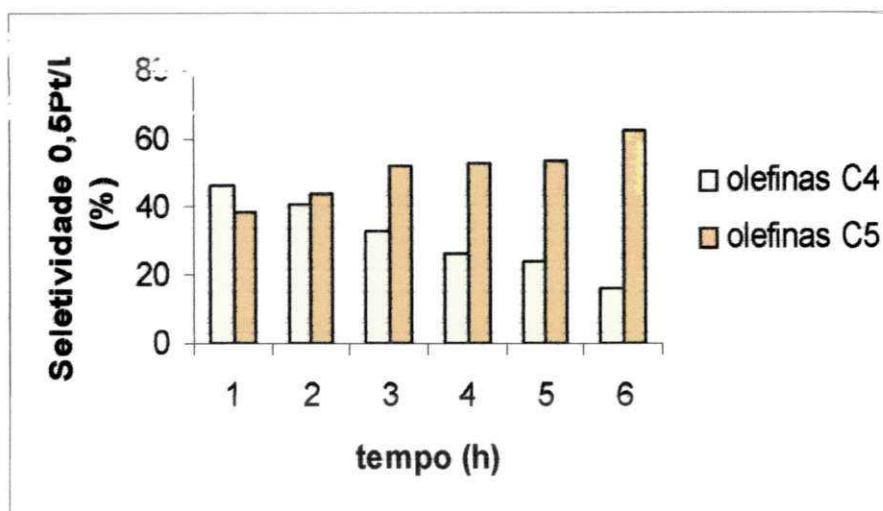




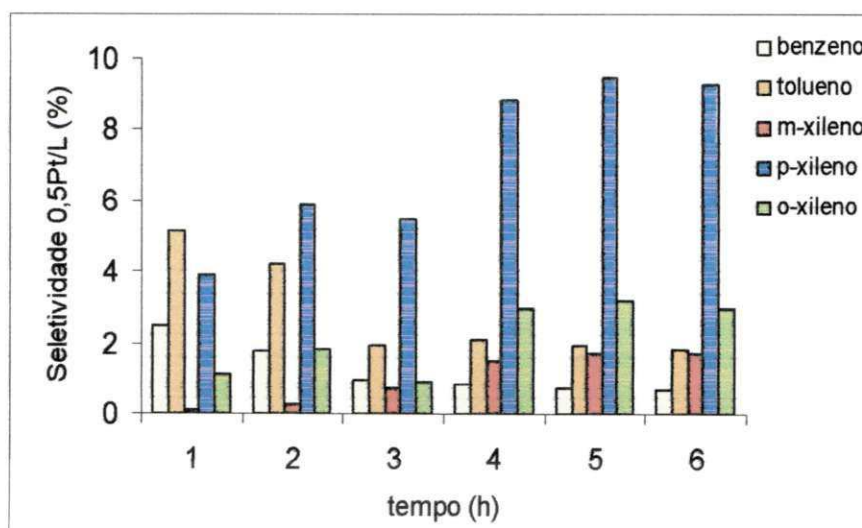
**Figura 24.** Seletividade dos xilenos totais e aromáticos totais no craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,3%(450°C) de Pt/Zeólita KL).

No catalisador com teor de 0,5% de Pt e temperatura de reação de 500°C, os produtos formados são: C<sub>4</sub>= (olefinas); C<sub>4</sub>; C<sub>5</sub>= (olefinas C<sub>5</sub>); C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>; gás (iso-butano); Benz (benzeno); Tol (tolueno); m-Xil (meta-xileno); p-Xil (para-xileno); o-Xil (orto-xileno), EB (etilbenzeno); Xilenos totais e aromáticos totais.

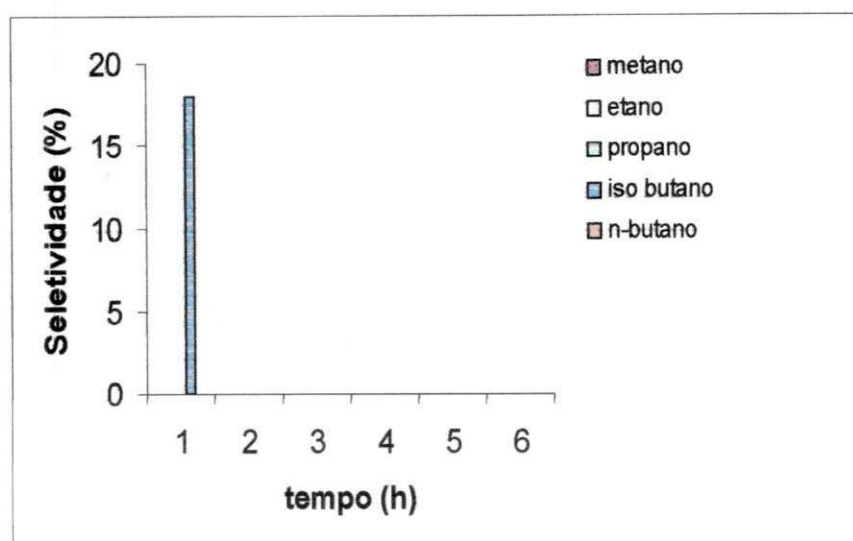
Os C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (ciclopentano); 2C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (2metilpentano); 3C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (3metilpentano); nC<sub>6</sub> (n-hexano); C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (metilciclopentano), 3C<sub>7</sub>H<sub>16</sub> (3-metil hexano); 2,5C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> (2,5-dimetil hexano); 2,4C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> (2,4-dimetil hexano); C<sub>7</sub>H<sub>14</sub> (etil ciclopentano); i-C<sub>8</sub> (iso parafina) e i-C<sub>9</sub> (isômeros C<sub>9</sub>) são compostos formados em baixos teores (<2%), conforme anexo.



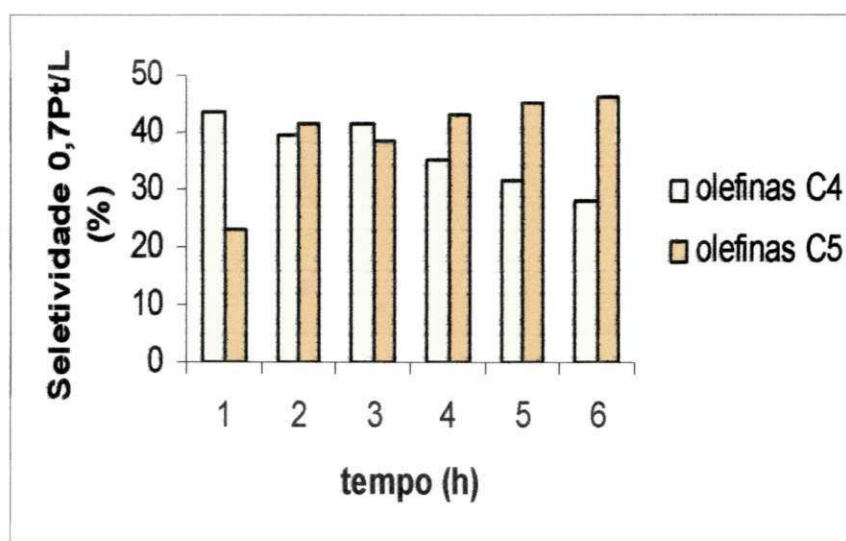
**Figura 25.** Seletividade das olefinas (C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub>) no craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,5% de Pt/Zeólita KL (500°C)).



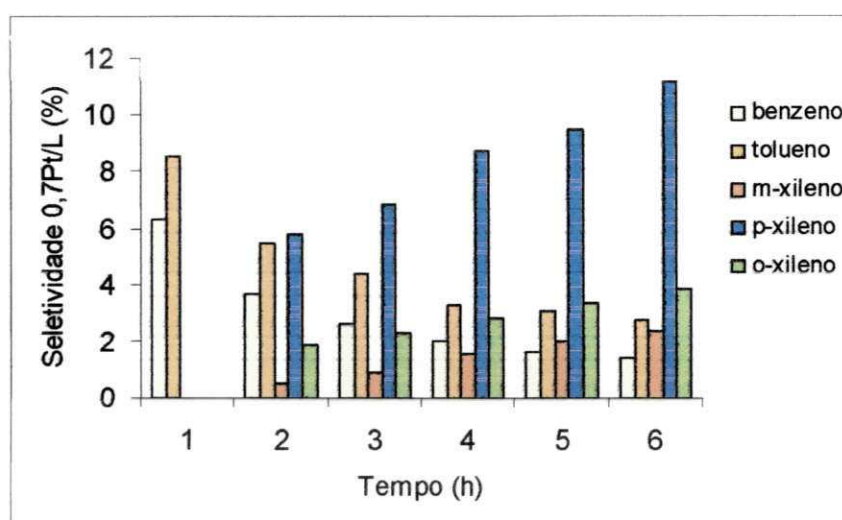
**Figura 26.** Seletividade dos aromáticos no craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,5% de Pt/Zeólita KL(500°C)).



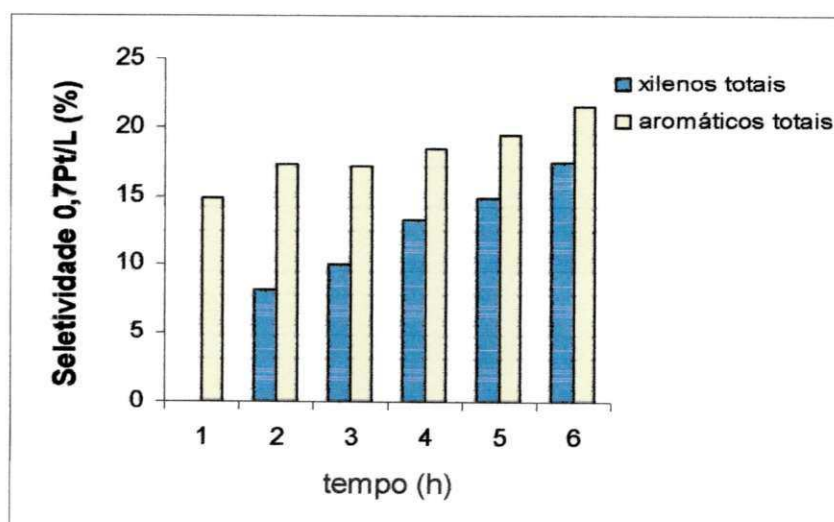
**Figura 27.** Seletividade dos gases no craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,7% de Pt/Zeólita KL (500°C)).



**Figura 28.** Seletividade das olefinas (C<sub>4</sub> e C<sub>5</sub>), no craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,7% de Pt/Zeólita KL (500°C)).



**Figura 29.** Seletividade aos xilenos totais e aromáticos totais do craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,7% (500°C) de Pt/Zeólita KL).



**Figura 30.** Seletividade aos xilenos totais e aromáticos totais do craqueamento catalítico e isomerização do n-octano em função do tempo de reação (0,7%(500°C) de Pt/Zeólita KL).

As seletividades dos catalisadores (0,3%(450°C), 0,5%(500°C) e 0,7%(500°C)) são mostradas nas Figuras\_21, 22,23, 24, 25,e 26. A quantidade de platina e a temperatura afetam a distribuição dos produtos. A 500°C, o catalisador produz buteno, penteno e aromáticos, mas aumentando a quantidade de platina (0,7%) o isobutano também foi produzido. Por outro lado, diminuindo a quantidade de metal (0,3%) e a temperatura, o propano, butano e isobutano foram formados. A formação do metano e etano foi negligenciável, indicando a ausência de atividade hidrogenólise. Isto pode ser explicado considerando que o alcano é primeiramente craqueado sobre os sítios ácidos da zeólita produzindo butano, propano e pentano. Estes compostos são, então, isomerizados de acordo com o mecanismo bifuncional clássico ( Blomsa *et al*, 1995): o alcano é inicialmente desidrogenado sobre o metal em alceno, o qual migra para o sítio ácido de Brønsted, onde ele é adsorvido pelo íon carbênio alquil, que conduz a um rearranjo, desorve como um iso-alceno e migra para um sítio metálico, onde é desidrogenado num produto final de reação iso-alcano. Os catalisadores que contém grande quantidade de metal (0,5% e 0,7% de platina) favorecem a desidrogenação e inibe a isomerização produzindo uma grande quantidade de butenos e pentenos como produtos finais de reação.

## CAPITULO V

### 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

#### 5.1 - CONCLUSÕES

Com base no estudo realizado, o qual teve como objetivos incorporar platina, através do método de troca iônica competitiva, com diferentes teores (0,3%, 0,5% e 0,7%) na Zeólita KL fornecida pela TOYO SODA, caracterizar através de diversas técnicas e avaliar as propriedades catalíticas (Conversão global e seletividade) dos catalisadores na reação de craqueamento catalítico e isomerização do n-octano é possível chegar as seguintes conclusões:

- Através dos resultados de análise química, obtida por Espectrômetro de Raios-X por Energia Dispersiva, ficou evidenciado que a zeólita em estudo encontra-se na forma potássica.
- A partir da Difração de Raios-X da Zeólita KL ficou comprovado os picos característicos deste tipo de zeólita.
- Através da Microscopia Eletrônica de Varredura, verifica-se que a zeólita KL apresentou aglomerados de partículas com morfologia irregular e tamanho de partículas variadas.

**Ao incorporar o complexo de platina na zeólita KL, fica evidenciado que:**

- Através da Análise Química houve troca do íon potássio pelo complexo de platina.
- A partir da Difração de Raios-X, não houve alteração nos difratogramas A introdução da platina na zeólita KL não modifica sua cristalinidade.

- Por meio das curvas de Análise Térmica Diferencial confirmou-se comportamentos semelhantes ao da zeólita KL comercial.
- A caracterização por RTP dos catalisadores metálicos permitiu verificar a presença de picos distintos, os quais puderam ser atribuídos à redução de íons localizados em diferentes cavidades da zeólita KL. Os picos observados foram assignados a redução do óxido de platina em distintos estados, nos canais da zeólita. Os picos de redução situados em altas temperaturas mostram dificuldade de redução dos íons de  $Pt^{2+}$  por estarem estabilizados pela maior densidade de átomos de oxigênio.
- O aumento do teor de platina na zeólita KL não provocou alterações muito acentuadas nas curvas de ATG, com todas as amostras mantendo um padrão observado para amostra sem platina (zeólita KL comercial).
- O desempenho dos catalisadores Pt/zeólita KL, no craqueamento catalítico e isomerização do n-octano é modificado quando aumenta-se o teor de platina (0,3%, 0,5% e 0,7%) na zeólita KL e varia a temperatura de reação (450°C e 500°C). A quantidade de platina e a temperatura afetam a distribuição dos produtos. A partir destes resultados pode-se concluir que 0,3% Pt/zeólita KL é uma interessante opção para otimizar a qualidade da gasolina, uma vez que ele favorece a produção de isobutano e isopentano e inibe a formação de aromáticos e olefinas, que são compostos indesejáveis na gasolina. Por outro lado, os catalisadores com alto teor em platina (0,5 e 0,7% Pt/zeólita KL) poderiam ser usados para produzir butenos e pentenos. O buteno é usado na produção de plastificantes lineares, oxo-álcool, combustíveis para motores, lubrificantes, aditivos automotivos, surfactantes biodegradáveis e uma gama de aplicações especiais na produção de mercaptans, fragrâncias, alquil metais, haletos e alquil silanos. O penteno pode ser isomerizado a isopenteno para produzir terc-amil-metil éter (TAME), um promissor aumento no índice de octanagem.

## 5.2 - SUGESTÕES

- Investigar com mais profundidade a acidez do suporte, através de várias técnicas, como Infravermelho com molécula sonda (piridina) para identificar os tipos de sítios (Brönsted e Lewis), força dos sítios (fracos, médios e fortes) e quantidade dos sítios.
- Realizar um estudo sobre o efeito da estrutura do suporte, utilizando por exemplo a zeólita KL, com a finalidade de verificar a interação suporte/metal.
- Introduzir o níquel juntamente com a platina para diminuir os custos do catalisador, utilizando a metodologia de troca iônica competitiva.
- Realizar um estudo completo da desativação dos catalisadores (0,3%, 0,5%, e 0,7% Pt/zeólita KL), incluindo caracterizações através da oxidação à temperatura programada (TPO), extração do coque solúvel, cálculos de rendimento de extração do coque e identificação dos produtos solúveis através da caracterização de Espectrometria de Massa.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BARRER, R.M. & VILLIGER, H., *The crystal structure of the synthetic zeolite L*, -([www.iza-structure.org/databases](http://www.iza-structure.org/databases)), “*The structure Commission of the International Zeolite Association* (1969).

BLACKMOND, D.G.;OUKACI, R.;BLANC,B.;GALLEZOT,P.,–Journal of Catalysis, p.131,401-411, (1991).

BLOMSMA, E.,MARTENS, J.A., JACOBS, P.A., *Reaction Mechanisms Isomerization and Cracking of heptane on Pd/H- BE Zeolite*, Journal of Catalysis,155, p.141-147 (1995).

BRECK, D. W., *Zeolite Molecular Sieves – Structure, Chemistry and Use*, Malabar, Florida, Robert E. Krieger Publishing Co., Reprint, p.1-18, (1989).

BRECK, D. W., *Zeolite Molecular Sieves – Structure, Chemistry and Use*, Malabar, Florida, Robert E. Krieger Publishing Co., Reprint, p.1-18, (1984).

BRECK, D. W., – *Zeolite Molecular Sieves: Structure, chemistry and use*- New York, ed. John Wiley & Sons, (1974).

BRECK, D. W., *Crystalline Zeolite Y*, J. Chem. Education p.41,678 (1964).

CAGNOLI, M.V., GALLEGOS, N.G., ALVAREZ A.M., BENGOA, J.F.,YERAMIÁN, A.A., SCHMAL, M., MARCHETTI, S.G. , *Catalytic CO hydrogenation on potassic Fe/zeolite LTL*, Applied Catalysis A: General 230, p. 169–176 (2002).

CARVALHO, L. S., PIECK C. L., PARERA J. M., FÍGOLI N. S., RANGEL M. C., *Influência do pré-tratamento com enxofre no desempenho de Catalisadores Pt-Sn-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em reforma de n-octano*, Anais do 12º

Congresso Brasileiro de catálise de 16 a 19 de Setembro, Angra dos Reis - RJ., p.443-448 (2003).

CHEN, N. Y.;DEGNAN, T. F. **Industrial Catalytic Applications of Zeolits**, Chem. Eng. Progr., 84(2), 32-41, (1988).

CHRISTENSEN, CLAUS.H., SCHMIDT, I., CHRISTENSEN, CHRISTINA. H., **Improved Performance of Mesoporous Zeolite Single Crystals in Catalytic Cracking and Isomerization of n-hexadecane, Catalysis Communications 5, p. 543-546, (2004).**

CORDERO, L. Departamento de Catálisis. Centro de Investigaciones Químicas. Washington 169 esq. Churruca, Cerro. Ciudad de Habana 12000 Cuba. In: **2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares - CYTED**, São Carlos - São Paulo, (1995).

COUGHLAN, B.; KEANE, M. A., Journal of Catalysis, v.136, p.170-181, (1992).

DISPONÍVEL NO SITE-([www.iza-structure.org/databases](http://www.iza-structure.org/databases)), **"The structure Commsion of the Internacional Zeolite Association"** (1998), acessado no dia 15 de abril de 2004.

EDGAR, M. D. In: Leach, B. E. (Ed.). **Applied Industrial Catalysis**. New York: Academic Press, v. 1, p. 123, (1983).

EXNER, D., JAEGER, N. I., KLEINE, A., SCHULZ-EKLOFF, G.; J., Chem. Soc. Faraday Trans., v.84, p.4097, (1988).

FANG, X., LI, F., ZHOU, Q., LUO, L., **Effects of heavy rare earth addition on properties of KL zeolite-supported platinum reforming catalyst**, Applied Catalysis A: General, 161, p. 227-234 (1997).

GALLEZOT, P., Catal. Rev. Sci. Eng., v.20, p.121, (1979).

GIANNETTO, G. P., PEROT, G., GUISET M., **Zeolites: Síntesis, Structure, Technoogy and Application**, v.24, p.631-638, (1990).

GOFFMAN, A., PETERSON, S., BROOKINS, D., Removing lead from wastewater Using Zeolite. *Water Environment & Technology*, Alexandria Va, v.4, n.5, p.54-59, (1992).

GRAU, J.M., YORI.J.C., PARERA, J.M., **Preventing Self-poisoning in [Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - ZrO<sub>2</sub>] Mixed Catalysts for Isomerization-Cracking of heavy alkanes by prereduction of the Acid Function**, *Applied Catalysis A: General*, 227, p. 217-230 (2002).

GRAU, J.M., YORI.J.C., PARERA, J.M., **Hydroisomerization-Cracking of n-Octane on Pt/WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - ZrO<sub>2</sub> and Pt/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - ZrO<sub>2</sub> Effect of Pt load on Catalyst Performance**, *Applied Catalysis A: General*, 213, p. 247-257 (2001).

GRAU, J.M., YORI.J.C., PARERA, J.M., **Single and Composite Bifunctional Catalysts of H-MOR or SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> - ZrO<sub>2</sub> Hydroisomerization-Cracking. Influence of the porosity of acid Component**, *Applied Catalysis A: General*, 162, p. 17-27 (1997).

HAYNES, J. R., HENRY, W., *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, v.17(2), p.273-336, (1978).

KO, Y.S., AHN, W.S., **Isomorphous Substitution of Fe<sup>3+</sup> in Zeolite LTL**, *Microporous Materials*, p.131-140 (1997).

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, p.175 -185, (2003).

JORDÃO, M.H, "**Catalisadores Bimetalicos e Bifuncional Para Isomerização do n-Hexano:Ni-Pt Suportados na zeólita HY**" Tese de Doutorado da Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP,(2001)

LePAGE. J. L., **Catalyse de Contact: Conception**, Preparation et Mise en Ouvre des Catalyseurs Industriels, p.141-331, (1976).

MEIER, W. M.; OLSON, D. H., **Atlas of Zeolite Structure Types**, Butterworth-Heinemann, Londres, (1992).

MIYAJI, A. OHNISHI,R. OKUHARA,T.,Skeletal **Isomerization of n-heptane over Pd-h4Si W12O40 Supported on SiO2: Comparative Winth typical bifunctional Catalysts**, *Applied Catalysts A. General*, 262, p.143-148, (2004).

MUMPTON, F.A., **-Worldwide deposits and utilization of natural zeolites**.Industrial Minrals, v.73, p.30-45, (1973).

NUNES, G.S, "**Avaliação de Catalisadores Bimetálicos do Tipo Pt-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Pt-Re/A I<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na Reforma do n-** ", Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Bahia UFBA -Instituto de Química -Bahia-BA, (1999).

PARERA, J. M ; FIGOLI, N.S., **Catalytic. Naphta Reforming, Science and technology**. New York, Marcel Decker,( Antos, G.J., Abdllan, M., Parera, J.M., Eds. ) vol 9,cap.1 e Cap.3, P.66, (1995).

PARRA, C. F., BELLIVET, D. E., BARTHOMEUF D., *Journal of Catalysis*, v.40, p.52-60, (1975).

PATRIGEON, A., BENAZZI, E.TRAVERS, C., BERNHARD, J.Y., *Catal.Today*, 65 145 (2001).

PINNA, S., FRANTINEL, T., STRUKUL, G., BENEDETTI, A., PERNICONE, N., *Appl. Catal*, P.20, (1997).

- RABO, J. A., Catal. Ver. Sci. Eng. p.23, 293, (1981).
- REAGAN, W. J., CHESTER, A. W., KERR, G. T., Journal of Catalysis, v.69, p. 89-100, (1989).
- RIBEIRO, F.R. & MARCILY, C.H., Revue de l'Institut Français du Pétrole, v. XXXIV (3), p. 405-428, (1979).
- RIBEIRO, F.R. & RIBEIRO, J.L., Catálise Heterogênea, Lisboa, Fundação Calouste Gulbernkian, (1989).
- SACHTLER, W.M.H. & ZHANG, Z., Advances in Catalysis, v.39, p.135 (1993).
- SATTERFIELD, C.N., "Heterogeneous Catalysis in Practice" Unidet States : Mc Graw-Hill, (1980)
- SHEREVE, R. N. BRINK Jr., J.A., "**Indústrias de Processos Químicos**", 4a Ed., Editora Guanabara Dois S. A., Rio de Janeiro, p.88, (1980).
- SHERMAN, J. D., Zeolites: *Science and Technology*. NATO ASI Series, Serie E: Applied Scienes, v. 80, p. 587-623, (1984).
- SILVA, C.C., – "O Papel dos Cátions de Compensação (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> e Rb<sup>+</sup>) da Zeólita USY na Reação de Hidrogenação/Hidrogenólise da Sacarose", Dissertação de Mestrado, Recife-PE, (2000).
- SIVASANKER, S., WAGHMARE, K.J., PADALKAR, S.R., RATNASAMY, P. and MURTHY, K.R., **Naphtha Reforming over Catalysts Containing a Ferrisilicate Zeolite of the Pentasil Type**. Elsevier Science Publishers B.V., Applied Catalysis, Amsterdam, 39, 127-133, (1988).  
Inc, (1988)

TOWNSEND, R. P., Ion Exchange in Zeolites: Some recent developments in theory and practice. In: **INTERNATIONAL ZEOLITE CONFERENCE**, 7, Tóquio, Proceedings, Tóquio Kodansha, 1091p. p.273 –282, (1986).

VALADARES, C.M.S, "**Influência do Método de Introdução do Metal em Catalisadores de Platina Suportados em Zeólita L**", Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-RIO, Rio de Janeiro - RJ, (1999).

VAN BEKKUN, H.; FLANIGEM, E.M.; JANSEN, J.C., "**Introducion to Zeólita Science and Pratices - Studes in Surface and Catalistys**", Advisory Editors: B.Delmon and J.T.Yates, (1991).

VAUGHAN, D. E. W. *The Syntesis and Manufacture of Zeolites Chem. Eng. Progr.* 8 (2), 25-31, (1988).

WALLACE, D.W. e CIAPETTA, F. G., *Catalysis Reviens*, v.5(1),p. 67-158, (1971).

YOSHIOKA, C. M. N. **Influência do Teor Metálico na Isomerização do N-Hexano sobre Ni-Pt / HUSY**. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de São Carlos – SP, 2003.

ZHENG, J., SCHMAUKE, T. RODUNER, E., DONGB, J.L., XUB, Q.H., **The influence of Fe on the dispersion, electronic state, sulfur-resistance and catalysis of platinum supported on KL zeolite**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 171 p.181–190 (2001).

# ANEXOS

# ANEXO-A



**A-1. Condições da reação do n-octano.**

A tabela A-2. apresenta as condições da reação do n-octano.

<b>Condições da reação do n-octano</b>	
<b>Temperatura</b>	500°C
<b>Temperatura (Saturada)</b>	56,7°C
<b>Vazão H<sub>2</sub> reação</b>	10,7 mL/min
<b>WHSV ou</b>	1,5n <sup>-1</sup>
<b>Hidrogênio/n-octano</b>	10
<b>Vazão N<sub>2</sub></b>	50 mL/min
<b>Vazão H<sub>2</sub> Redução</b>	40 mL/min
<b>Tempo de Redução</b>	2 h
<b>Tempo de Reação</b>	6 h

**Variáveis Operacionais do Processo do Craqueamento e isomerização do n-Octano.**

WHSV = Velocidade espacial horária Mássica

LHSV = Velocidade espacial horária líquida

H<sub>2</sub>/HC = Razão molar hidrogênio/hidrocarboneto

Temperatura = Temperatura de operação no processo

Pressão = 1 atm

### A -2. Valores das soluções concentradas de Pt.

A Tabela A-2.1 mostra os valores do peso molecular do cloreto de amônio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), o complexo de platina ( $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ ) e da platina (Pt) necessários na preparação da solução competitiva de platina.

Tabela A-2.1. Valores calculados para a preparação da solução competitiva.

	<b><math>\text{NH}_4\text{Cl}</math></b>	<b><math>\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2</math></b>	<b>Pt</b>
<b>Peso (mol)</b>	53,49	334,12	195,09

<b>Platina</b>					
<b><math>V_{\text{Pt}}</math> (ml)</b>	<b><math>C_{\text{Pt}}</math> (M)</b>	<b><math>\text{NH}_4 / \text{Pt}</math></b>	<b><math>M_{\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2}</math> (g)</b>	<b><math>M_{\text{NH}_4\text{Cl}}</math> (g)</b>	<b><math>C_{\text{NH}_4}</math> (M)</b>
50	0,010	10	0,1671	0,2675	0,10

### A-2.2. Volumes necessários de solução do complexo de platina empregados na preparação das amostras.

A Tabela A-2.2 mostra os volumes necessários para se obter às proporções do metal de platina desejado para uma massa de zeólita de 3g. Os teores de metal utilizados na preparação das amostras foram iguais a 0,3, 0,5 e 0,7.

Tabela A-2.2. Volume das soluções de platina utilizadas para a preparação das amostras.

<b>% em peso teórica (Nominal)</b>	<b>Volume da solução de <math>\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2</math> (mL)</b>	<b>Volume de água deionizada (mL)</b>
0,3	4,6	4,6
0,5	7,7	7,7
0,7	10,8	10,8

# ANEXO-B

**Tabela B.1. Resultados de conversão e seletividade 0,3Pt/KL (1h)**

<b>Experiencia:</b>	1	<b>Tempo (h):</b>	1	<b>Fecha:</b>	29/07/04
<b>Catalisador:</b>	0,3% Pt/KL	<b>Hidroc:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	450
<b>massa catalisador(g):</b>	0,2	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

PRODUTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0,3051	0,33	1,22	0,30	0,30
Etano	1,1435	1,23	2,44	1,18	1,19
Propano	17,9849	19,14	25,90	18,86	18,91
Iso-butano	18,5972	17,80	18,28	17,74	17,79
Olefinas C4	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Butano	28,4364	27,21	27,94	27,13	27,21
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	12,2812	12,20	10,09	12,25	12,28
olefinas de C5	8,2983	8,66	7,16	8,69	8,71
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0,1947	0,19	0,17	0,20	0,20
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	0,6039	0,56	0,43	0,63	0,63
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	1,1488	1,12	0,73	1,23	1,24
Iso paraf. C8	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-C8	0,2707	0,28	0,15	0,28	0,28
Etil benceno	0,1984	0,20	0,12	0,24	0,24
m-xileno	1,7353	1,83	0,96	1,86	1,86
p-xileno	0,9349	0,96	0,50	0,97	0,97
o-xileno	0,8026	0,85	0,44	0,86	0,86
Isomeros de C9	7,064	7,44	3,47	7,58	7,60

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :** 99,72    **Sel. aromaticos totales:** 5,80  
**Sel.aromaticos C8:** 3,94  
**Sel. Gases C1..C4:** 65,40

**Tabela B.2. Resultados de conversão e seletividade 0,3Pt/KL (2h)**

<b>Experiencia:</b>	1	<b>Tempo (h):</b>	2	<b>Fecha:</b>	29/07/04
<b>Catalisador:</b> 0,3Pt/KL		<b>Hidroc:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	450
<b>massa catalisador(g):</b>	0,2	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

PRODUCTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0,3308	0,36	1,28	0,32	0,32
Etano	1,2727	1,37	2,62	1,33	1,33
Propano	19,3467	20,65	26,90	20,39	20,45
Iso-butano	19,7688	18,98	18,75	18,95	19,01
Olefinas C4	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Butano	30,4879	29,28	28,92	29,23	29,32
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	13,0593	13,02	10,36	13,09	13,13
olefinas de C5	8,7831	9,19	7,32	9,24	9,27
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0,2029	0,20	0,17	0,21	0,21
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	0,6119	0,57	0,42	0,64	0,64
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	1,0264	1,00	0,63	1,11	1,11
Iso paraf. C8	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-C8	0,3099	0,32	0,16	0,33	0,33
Etil benceno	0,2306	0,24	0,14	0,28	0,28
m-xileno	1,6139	1,71	0,86	1,73	1,74
p-xileno	0,7828	0,80	0,40	0,82	0,82
o-xileno	0,7473	0,79	0,40	0,80	0,81
Isomeros de C9	1,425	1,51	0,68	1,54	1,54

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :** 99,67    **Sel. aromaticos totales:** 5,40

**Sel.aromaticos C8:** 3,65

**Sel. Gases C1..C4:** 70,45

**Tabela B.3. Resultados de conversão e seletividade 0,3Pt/KL (3h)**

<b>Experiencia:</b>	1	<b>Tempo (h):</b>	3	<b>Fecha:</b>	29/07/04
<b>Catalisador:</b>	0,3% Pt/KL	<b>Hidroc:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	450
<b>massa catalisador(g):</b>	0,2	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

PRODUCTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0,372	0,40	1,44	0,36	0,36
Etano	1,2979	1,40	2,68	1,35	1,36
Propano	19,2728	20,57	26,83	20,30	20,39
Iso-butano	19,58	18,79	18,60	18,76	18,84
Olefinas C4	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Butano	30,2242	29,01	28,70	28,96	29,09
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	12,9057	12,86	10,25	12,93	12,98
olefinas de C5	8,8034	9,21	7,34	9,26	9,30
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0,2008	0,20	0,17	0,21	0,21
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	0,6165	0,58	0,42	0,64	0,64
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	1,1573	1,13	0,71	1,25	1,25
Iso paraf. C8	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-C8	0,4152	0,43	0,22	0,44	0,44
Etil benceno	0,2433	0,25	0,15	0,30	0,30
m-xileno	1,6483	1,74	0,88	1,77	1,78
p-xileno	0,8776	0,90	0,45	0,91	0,92
o-xileno	0,7795	0,82	0,41	0,84	0,84
Isomeros de C9	1,6054	1,70	0,76	1,73	1,74

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :** 99,56      **Sel. aromaticos totales:** 5,73  
**Sel.aromaticos C8:** 3,84  
**Sel. Gases C1..C4:** 70,04

**Tabela B.4. Resultados de conversão e seletividade 0,3Pt/KL (4h)**

<b>Experiencia:</b>	1	<b>Tempo (h):</b>	4	<b>Fecha:</b>	29/07/04
<b>Catalisador:</b>	0,3% Pt/KL	<b>Hidroc:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	450
<b>massa catalisador(g):</b>	0,2	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

PRODUTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0,3736	0,40	1,44	0,36	0,37
Etano	1,3027	1,41	2,68	1,36	1,37
Propano	19,3585	20,66	26,91	20,39	20,53
Iso-butano	19,603	18,82	18,59	18,79	18,91
Olefinas C4	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Butano	30,3365	29,12	28,77	29,07	29,27
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	12,9003	12,86	10,23	12,92	13,01
olefinas de C5	8,8423	9,25	7,36	9,30	9,36
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0,2068	0,21	0,17	0,22	0,22
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	0,5721	0,53	0,39	0,60	0,60
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	1,0359	1,01	0,63	1,12	1,12
Iso paraf. C8	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-C8	0,6347	0,66	0,33	0,67	0,67
Etil benceno	0,2372	0,25	0,14	0,29	0,29
m-xileno	1,5948	1,69	0,85	1,71	1,72
p-xileno	0,8883	0,91	0,46	0,93	0,93
o-xileno	0,7251	0,77	0,39	0,78	0,78
Isomeros de C9	1,3881	1,47	0,66	1,50	1,51

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :** 99,33    **Sel. aromaticos totales:** 5,46  
**Sel. aromaticos C8:** 3,73  
**Sel. Gases C1..C4:** 70,45

**Tabela B.5. Resultados de conversão e seletividade 0,3Pt/KL (5h)**

<b>Experiencia:</b>	1	<b>Tempo (h):</b>	5	<b>Fecha:</b>	29/07/04
<b>Catalisador:</b>	0,3% Pt/KL	<b>Hidroc:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	450
<b>massa catalisador(g):</b>	0,2	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

<b>PRODUTO</b>	<b>Area</b>	<b>% Peso</b>	<b>% Moles</b>	<b>Rend. %</b>	<b>% Selec.</b>
Metano	0,3841	0,42	1,49	0,38	0,38
Etano	1,312	1,42	2,71	1,37	1,38
Propano	19,2895	20,66	26,91	20,39	20,57
Iso-butano	19,4685	18,75	18,53	18,72	18,89
Olefinas C4	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Butano	30,3822	29,27	28,92	29,22	29,47
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	12,3822	12,38	9,86	12,45	12,56
olefinas de C5	8,8608	9,30	7,41	9,35	9,43
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0,1968	0,20	0,16	0,21	0,21
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	0,5737	0,54	0,40	0,60	0,60
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	1,0664	1,05	0,65	1,15	1,16
Iso paraf. C8	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-C8	0,8099	0,84	0,42	0,86	0,86
Etil benceno	0,2277	0,24	0,14	0,28	0,28
m-xileno	1,7025	1,81	0,91	1,83	1,85
p-xileno	0,9496	0,98	0,49	0,99	1,00
o-xileno	0,7614	0,81	0,41	0,82	0,83
Isomeros de C9	1,2651	1,34	0,60	1,37	1,38

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :** 99,14    **Sel. aromaticos totales:** 5,73  
**Sel. aromaticos C8:** 3,96  
**Sel. Gases C1..C4:** 70,69



**Tabela B.6. Resultados de conversão e seletividade 0,3Pt/KL (6h)**

<b>Experiencia:</b>	1	<b>Tempo (h):</b>	6	<b>Fecha:</b>	29/07/04
<b>Catalisador:</b> 0,3Pt/KL		<b>Hidroc:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	450
<b>massa catalisador(g):</b>	0,2	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

PRODUTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0,3997	0,43	1,54	0,39	0,39
Etano	1,314	1,42	2,71	1,37	1,38
Propano	19,25	20,54	26,76	20,28	20,50
Iso-butano	19,46	18,68	18,46	18,65	18,85
Olefinas C4	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Butano	30,3573	29,14	28,80	29,09	29,41
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	12,7268	12,68	10,10	12,75	12,89
olefinas de C5	8,9625	9,38	7,46	9,43	9,53
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0,2236	0,22	0,18	0,23	0,24
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	0,5761	0,54	0,40	0,60	0,61
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	1,0596	1,04	0,65	1,14	1,15
Iso paraf. C8	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-C8	1,0352	1,07	0,54	1,09	1,10
Etil benceno	0,252	0,26	0,15	0,31	0,31
m-xileno	1,6199	1,71	0,86	1,74	1,76
p-xileno	0,9217	0,95	0,48	0,96	0,97
o-xileno	0,7979	0,84	0,42	0,86	0,87
Isomeros de C9	1,0437	1,10	0,49	1,13	1,14

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :** 98,91    **Sel. aromaticos totales:** 5,67  
**Sel.aromaticos C8:** 3,91  
**Sel. Gases C1..C4:** 70,54

**Tabela B.7. Resultados de conversão e seletividade 0,5Pt/KL (1h)**

<b>Experiencia:</b>	3	<b>Tempo (h):</b>	1	<b>Data:</b>	6/8/2004
<b>Catalisador:</b>	0,5% Pt/KL	<b>Hidroc:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	500
<b>massa catalisador(G):</b>	0,18	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

PRODUTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Olefinas C4	45,715	45,56	53,92	45,95	46,04
n-Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
olefinas de C5	39,509	39,37	36,17	38,52	38,61
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0,132	0,13	0,10	0,12	0,12
3 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-hexano	0,0419	0,04	0,03	0,04	0,04
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	2,6238	2,33	1,98	2,53	2,54
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	5,1211	4,77	3,43	5,12	5,13
Iso paraf. C8	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-C8	0,2184	0,22	0,13	0,21	0,21
Etil benzeno	0	0,00	0,00	0,00	0,00
m-xileno	0,0883	0,09	0,05	0,09	0,09
p-xileno	4,035	3,94	2,29	3,90	3,91
o-xileno	1,1316	1,14	0,66	1,13	1,13
Isomeros de C9	2,3939	2,41	1,25	2,39	2,40

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :** 99,79      **Sel. aromaticos totais:** 12,79  
**Sel.aromaticos C8:** 5,12  
**Sel. Gases C1..C4:** 46,04

**Tabela B.8. Resultados de conversão e seletividade 0,5Pt/KL (2h)**

<b>Experiencia:</b>	3	<b>Tempo (h):</b>	2	<b>Data:</b>	6/8/2004
<b>Catalisador:</b>	0,5% Pt/KL	<b>Hidroc:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	500
<b>massa catalisador(g):</b>	0,18	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

PRODUTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Olefinas C4	37,175	37,40	46,29	37,85	40,46
n-Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
olefinas de C5	41,419	41,67	40,03	40,92	43,74
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0,2628	0,25	0,20	0,25	0,27
3 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-hexano	0,273	0,27	0,21	0,26	0,28
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	1,6636	1,49	1,33	1,63	1,74
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	3,909	3,68	2,76	3,96	4,23
Iso paraf. C8	0,0623	0,06	0,04	0,06	0,07
n-C8	6,531	6,51	3,95	6,46	6,90
Etil benzeno	0	0,00	0,00	0,00	0,00
m-xileno	0,2392	0,24	0,15	0,24	0,26
p-xileno	5,609	5,53	3,36	5,49	5,87
o-xileno	1,6932	1,72	1,04	1,71	1,83
Ismeros de C9	1,163	1,18	0,64	1,18	1,26

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :** 93,54      **Sel. aromaticos totais:** 13,92  
**Sel. aromaticos C8:** 7,95  
**Sel. Gases C1..C4:** 40,46

Tabela B.9. Resultados de conversão e seletividade 0,5Pt/KL (3h)

Experiencia:	3	Tempo (h):	3	Data	6/8/2004
Catalisador:	0,5% Pt/KL	Hidroc:	n-octano	T(°C):	500
massa catalisador(g):	0,18	H2/HC:	10	P(ATM):	1
WHSV(1/h):	1,5				

PRODUTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Olefinas C4	25,664	25,84	34,63	26,28	32,77
n-Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
olefinas de C5	41,93	42,22	43,92	41,66	51,94
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0,3299	0,32	0,28	0,31	0,39
3 metil pentano	0,0853	0,08	0,07	0,08	0,10
n-hexano	0,4992	0,49	0,42	0,48	0,60
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0,047	0,05	0,04	0,05	0,06
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	0,7881	0,71	0,68	0,78	0,97
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	1,5151	1,43	1,16	1,54	1,92
Iso paraf. C8	0,3658	0,37	0,28	0,37	0,47
n-C8	19,904	19,84	13,04	19,79	24,67
Etil benzeno	0	0,00	0,00	0,00	0,00
m-xileno	0,5997	0,61	0,40	0,61	0,76
p-xileno	4,4255	4,37	2,87	4,36	5,43
o-xileno	0,7109	0,72	0,48	0,72	0,90
Isomeros de C9	2,9032	2,95	1,73	2,96	3,69

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :** 80,21      **Sel. aromaticos totais:** 9,98  
**Sel. aromaticos C8:** 7,09  
**Sel. Gases C1..C4:** 32,77

**Tabela B.10. Resultados de conversão e seletividade 0,5Pt/KL (4h)**

<b>Experiencia:</b>	3	<b>Tempo (h):</b>	4	<b>Data</b>	6/8/2004
<b>Catalisador:</b>	0,5% Pt/KL	<b>Hidroc:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	500
<b>massa catalisador(g):</b>	0,18	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

PRODUTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Olefinas C4	17,362	17,46	25,44	17,79	26,39
n-Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
olefinas de C5	35,838	36,05	40,75	35,62	52,86
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0,343	0,33	0,31	0,33	0,48
3 metil pentano	0,0921	0,09	0,08	0,09	0,13
n-hexano	0,5438	0,53	0,50	0,53	0,78
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0,0425	0,04	0,04	0,04	0,06
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	0,573	0,51	0,54	0,56	0,84
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0,018	0,02	0,01	0,02	0,03
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etil ciclopentano	0,0526	0,05	0,04	0,05	0,08
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	1,3694	1,29	1,14	1,39	2,07
Iso paraf. C8	0,6963	0,70	0,58	0,71	1,06
n-C8	32,786	32,65	23,32	32,61	48,39
Etil benzeno	0	0,00	0,00	0,00	0,00
m-xileno	0,9964	1,01	0,72	1,01	1,50
p-xileno	6,0554	5,97	4,26	5,96	8,85
o-xileno	2,0087	2,04	1,46	2,04	3,02
Isomeros de C9	1,2223	1,24	0,79	1,25	1,85

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :** 67,39      **Sel. aromaticos totais:** 16,28  
**Sel. aromaticos C8:** 13,37  
**Sel. Gases C1..C4:** 26,39

**Tabela B.11. Resultados de conversão e seletividade 0,5Pt/KL (5h)**

<b>Experiencia:</b>	3	<b>Tempo (h):</b>	5	<b>Data:</b>	6/8/2004
<b>Catalisador:</b>	0,5% Pt/KL	<b>Hidroc:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	500
<b>massa catalisador(g):</b>	0,18	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

PRODUTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Olefinas C4	23,969	24,20	33,50	24,58	31,43
n-Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
olefinas de C5	35,376	35,71	38,38	35,19	45,01
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0,4348	0,42	0,38	0,41	0,53
3 metil pentano	0,0728	0,07	0,06	0,07	0,09
n-hexano	0,5004	0,49	0,44	0,49	0,62
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0,0544	0,05	0,05	0,06	0,07
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	1,2967	1,17	1,16	1,28	1,63
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	2,3573	2,22	1,87	2,40	3,07
Iso paraf. C8	0,5825	0,59	0,47	0,60	0,76
n-C8	21,92	21,91	14,87	21,82	27,91
Etil benzeno	0	0,00	0,00	0,00	0,00
m-xileno	1,5086	1,54	1,04	1,53	1,96
p-xileno	7,5086	7,43	5,04	7,40	9,47
o-xileno	2,5888	2,64	1,79	2,63	3,36
Isomeros de C9	1,5219	1,55	0,94	1,55	1,98

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :** 78,18      **Sel. aromaticos totais:** 19,49  
**Sel.aromaticos C8:** 14,79  
**Sel. Gases C1..C4:** 31,43

**Tabela B.12. Resultados de conversão e seletividade 0,5Pt/KL (6h)**

<b>Experiencia:</b>	3	<b>Tempo (h):</b>	6	<b>Data</b>	6/8/2004
<b>Catalisador:</b>	0,5% Pt/KL	<b>Hidroc:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	500
<b>massa catalisador(g):</b>	0,18	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

PRODUTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Olefinas C4	20,086	20,23	28,97	20,56	27,89
n-Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
olefinas de C5	34,247	34,47	38,33	34,00	46,13
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0,4605	0,44	0,41	0,44	0,59
3 metil pentano	0,0797	0,08	0,07	0,08	0,10
n-hexano	0,5447	0,53	0,50	0,53	0,72
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0,0597	0,06	0,06	0,06	0,08
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	1,0523	0,95	0,97	1,03	1,40
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0,0387	0,04	0,03	0,04	0,05
Etil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	2,0034	1,88	1,64	2,04	2,76
Iso paraf. C8	0,8097	0,82	0,67	0,83	1,12
n-C8	26,454	26,36	18,52	26,28	35,66
Etil benzeno	0	0,00	0,00	0,00	0,00
m-xileno	1,723	1,75	1,23	1,75	2,37
p-xileno	8,3491	8,24	5,79	8,21	11,14
o-xileno	2,7811	2,83	1,99	2,82	3,82
Isomeros de C9	1,3116	1,33	0,84	1,33	1,81

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :** 73,72      **Sel. aromaticos totais:** 21,50  
**Sel.aromaticos C8:** 17,34  
**Sel. Gases C1..C4:** 27,89

**Tabela B.13. Resultados de conversão e seletividade 0,7Pt/KL (1h)**

<b>Experiencia:</b>	3	<b>Tempo (h):</b>	1	<b>Data:</b>	6/8/2004
<b>Catalisador:</b>	0,7% Pt/KL	<b>Hidroc:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	500
<b>massa catalisador(g):</b>	0,18	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

PRODUTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-butano	19,733	18,63	20,24	18,03	18,03
Olefinas C4	41,871	43,09	48,58	43,29	43,29
n-Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
olefinas de C5	22,714	23,38	20,46	22,78	22,78
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0,068	0,07	0,05	0,07	0,07
3 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	6,3072	5,80	4,69	6,26	6,26
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	8,2868	7,97	5,46	8,52	8,52
Iso paraf. C8	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-C8	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etil benzeno	0	0,00	0,00	0,00	0,00
m-xileno	0	0,00	0,00	0,00	0,00
p-xileno	0	0,00	0,00	0,00	0,00
o-xileno	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Isomeros de C9	1,0204	1,06	0,52	1,05	1,05

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :** 100,00      **Sel. aromaticos totais:** 14,78  
**Sel. aromaticos C8:** 0,00  
**Sel. Gases C1..C4:** 61,32



**Tabela B.14. Resultados de conversão e seletividade 0,7Pt/KL (2h)**

<b>Experiencia:</b>	3	<b>Tempo (h):</b>	2	<b>Data:</b>	6/8/2004
<b>Catalisador:</b>	0,7% Pt/KL	<b>Hidroc:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	500
<b>massa catalisador(g):</b>	0,18	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

PRODUTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Olefinas C4	37,872	38,19	46,80	38,54	39,32
n-Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
olefinas de C5	41,024	41,37	39,35	40,50	41,32
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0,2364	0,23	0,18	0,22	0,23
3 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-hexano	0,0879	0,09	0,07	0,08	0,09
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	3,6901	3,32	2,92	3,61	3,68
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	5,2616	4,96	3,69	5,32	5,43
Iso paraf. C8	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-C8	1,9922	1,99	1,19	1,97	2,01
Etil benzeno	0	0,00	0,00	0,00	0,00
m-xileno	0,4909	0,50	0,30	0,49	0,50
p-xileno	5,8085	5,74	3,45	5,68	5,80
o-xileno	1,8127	1,85	1,11	1,83	1,86
Isomeros de C9	1,7245	1,76	0,94	1,75	1,78

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :** 98,03      **Sel. aromaticos totais:** 17,27  
**Sel. aromaticos C8:** 8,17  
**Sel. Gases C1..C4:** 39,31

**Tabela B.15. Resultados de conversão e seletividade 0,7Pt/KL (3h)**

<b>Experiencia:</b>	3	<b>Tempo (h):</b>	3	<b>Data</b>	6/8/2004
<b>Catalisador:</b>	0,7% Pt/KL	<b>Hidroc:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	500
<b>massa catalisador(g):</b>	0,18	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

PRODUTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Olefinas C4	37,156	37,42	47,19	37,82	41,56
n-Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
olefinas de C5	35,583	35,84	35,08	35,14	38,61
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0,3424	0,33	0,27	0,32	0,36
3 metil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-hexano	0,273	0,27	0,22	0,26	0,29
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0,0396	0,04	0,03	0,04	0,04
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	2,4301	2,19	1,98	2,38	2,61
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	3,9433	3,71	2,84	3,99	4,38
Iso paraf. C8	0,1594	0,16	0,12	0,16	0,18
n-C8	9,0825	9,06	5,60	8,98	9,86
Etil benzeno	0	0,00	0,00	0,00	0,00
m-xileno	0,8214	0,84	0,52	0,83	0,91
p-xileno	6,3945	6,31	3,90	6,26	6,88
o-xileno	2,0737	2,11	1,30	2,09	2,30
Ismeros de C9	1,7016	1,73	0,96	1,72	1,89

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :**      91,02      **Sel. aromaticos totais:**      17,08  
**Sel.aromaticos C8:**      10,08  
**Sel. Gases C1..C4:**      41,56

**Tabela B.16. Resultados de conversão e seletividade 0,7Pt/KL (4h)**

<b>Experiencia:</b>	3	<b>Tempo (h):</b>	4	<b>Data</b>	6/8/2004
<b>Catalisador:</b>	0,7% Pt/KL	<b>Hidro:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	500
<b>massa catalisador(g):</b>	0,18	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

PRODUTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Olefinas C4	28,78	28,97	38,68	29,38	35,22
n-Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
olefinas de C5	36,078	36,31	37,64	35,73	42,84
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0,4164	0,40	0,35	0,39	0,47
3 metil pentano	0,0739	0,07	0,06	0,07	0,08
n-hexano	0,3949	0,39	0,33	0,38	0,46
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	1,6691	1,50	1,44	1,64	1,96
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etil ciclopentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	2,7147	2,55	2,07	2,75	3,30
Iso paraf. C8	0,3383	0,34	0,26	0,35	0,41
n-C8	16,751	16,69	10,93	16,60	19,90
Etil benzeno	0	0,00	0,00	0,00	0,00
m-xileno	1,2853	1,31	0,86	1,30	1,56
p-xileno	7,4356	7,34	4,80	7,30	8,75
o-xileno	2,341	2,38	1,56	2,37	2,84
Isomeros de C9	1,7222	1,75	1,02	1,75	2,10

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :** 83,40      **Sel. aromaticos totais:** 18,41  
**Sel. aromaticos C8:** 13,14  
**Sel. Gases C1..C4:** 35,22

**Tabela B.17. Resultados de conversão e seletividade 0,7Pt/KL (5h)**

<b>Experiencia:</b>	3	<b>Tempo (h):</b>	5	<b>Data:</b>	6/8/2004
<b>Catalisador:</b>	0,7% Pt/KL	<b>Hidroc:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	500
<b>massa catalisador(g):</b>	0,18	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

PRODUTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Olefinas C4	14,894	14,99	22,39	15,27	24,20
n-Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
olefinas de C5	34,246	34,46	39,96	34,06	53,98
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0,019	0,02	0,02	0,02	0,03
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0,3341	0,32	0,31	0,32	0,50
3 metil pentano	0,0881	0,09	0,08	0,08	0,13
n-hexano	0,6165	0,60	0,58	0,60	0,95
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0,0431	0,04	0,04	0,04	0,07
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	0,4772	0,43	0,46	0,47	0,74
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0,0317	0,03	0,03	0,03	0,05
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0,0204	0,02	0,01	0,02	0,03
Etil ciclopentano	0,0539	0,05	0,05	0,06	0,09
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	1,1758	1,11	1,00	1,20	1,90
Iso paraf. C8	0,7617	0,77	0,65	0,78	1,24
n-C8	37,069	36,93	27,05	36,90	58,47
Etil benzeno	0	0,00	0,00	0,00	0,00
m-xileno	1,0634	1,08	0,79	1,08	1,71
p-xileno	6,0605	5,98	4,38	5,97	9,47
o-xileno	1,9801	2,01	1,47	2,01	3,19
Isomeros de C9	1,0661	1,08	0,71	1,09	1,72

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :** 63,10      **Sel. aromaticos totais:** 17,01  
**Sel. aromaticos C8:** 14,36  
**Sel. Gases C1..C4:** 24,20

**Tabela B.18. Resultados de conversão e seletividade 0,7Pt/KL (6h)**

<b>Experiencia:</b>	3	<b>Tempo (h):</b>	6	<b>Data</b>	6/8/2004
<b>Catalisador:</b>	0,7% Pt/KL	<b>Hidroc:</b>	n-octano	<b>T(°C):</b>	500
<b>massa catalisador(g):</b>	0,18	<b>H2/HC:</b>	10	<b>P(ATM):</b>	1
<b>WHSV(1/h):</b>	1,5				

PRODUTO	Area	% Peso	% Moles	Rend. %	% Selec.
Metano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Etano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Olefinas C4	9,2536	9,31	14,38	9,50	16,25
n-Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil propano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Iso-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
olefinas de C5	36,728	36,95	44,31	36,59	62,56
n-pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Ciclo pentano	0,0177	0,02	0,02	0,02	0,03
2-3-dimetil butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2 metil pentano	0,2969	0,28	0,29	0,28	0,48
3 metil pentano	0,0822	0,08	0,08	0,08	0,14
n-hexano	0,5313	0,52	0,52	0,52	0,88
2-2-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclopentano	0,0486	0,05	0,05	0,05	0,08
2-4-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-3-trimetil Butano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Benzeno	0,3949	0,35	0,39	0,39	0,67
Ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-metil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-3-dimetil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
3-metil hexano	0,0255	0,03	0,02	0,03	0,04
3-etil pentano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Metil ciclo hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
n-Heptano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-2-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
2-5-dimetil hexano	0,0204	0,02	0,02	0,02	0,03
Etil ciclopentano	0,0764	0,08	0,07	0,08	0,13
2-4-dimetil hexano	0	0,00	0,00	0,00	0,00
Tolueno	1,0487	0,99	0,93	1,07	1,83
Iso paraf. C8	0,8473	0,85	0,75	0,87	1,49
n-C8	41,648	41,49	31,43	41,52	70,99
Etil benzeno	0	0,00	0,00	0,00	0,00
m-xileno	0,9776	0,99	0,75	0,99	1,70
p-xileno	5,4922	5,42	4,10	5,42	9,27
o-xileno	1,7288	1,76	1,33	1,76	3,01
Isômeros de C9	0,8029	0,82	0,55	0,82	1,40

100,00      100,00

**% CONVERSÃO :**      58,48      **Sel. aromaticos totais:**      16,47  
**Sel.aromaticos C8:**      13,98  
**Sel. Gases C1..C4:**      16,25