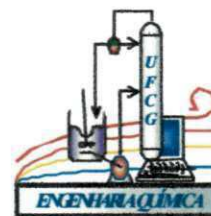




UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
LABORATÓRIO DE DESENVOLVIMENTO DE
NOVOS MATERIAIS



DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE Pt, Ni E Ru
SUPORTADOS EM ZEÓLITAS ZSM-5 MAIS RESISTENTES A ENXOFRE NA
APLICAÇÃO DE REFORMA DE NAFTAS ÁCIDAS

Antusia dos Santos Barbosa

Campina Grande – PB

2011

Antusia dos Santos Barbosa

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE Pt, Ni E Ru
SUPOORTADOS EM ZEÓLITAS ZSM-5 MAIS RESISTENTES A ENXOFRE NA
APLICAÇÃO DE REFORMA DE NAFTAS ÁCIDAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como requisito para obtenção do título de mestre.

Orientadores: Prof^ª. Dr^ª. Meiry Gláucia Freire Rodrigues

Prof. Dr. Javier Mario Grau

Campina Grande - PB

2011



FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCC

- B238d **Barbosa, Antusia dos Santos**
Desenvolvimento de catalisadores a base de Pt, Ni e Ru suportados em zeólitas ZSM-5 mais resistentes a enxofre na aplicação de reforma de naftas ácidas/Antusia dos Santos Barbosa. – Campina Grande, 2011.
111 f.: il. col.
- Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia.
Orientadores: Prof^a. Dr^a. Meiry Gláucia Freire Rodrigues, Prof^o Dr. Javier Mario Grau.
Referências.
1. Zeólita ZSM-5. 2. Metais. 3. Resistência a Enxofre. 4. Hidrogenação. 5. Coque. I. Título.

CDU 661.183.6(043)

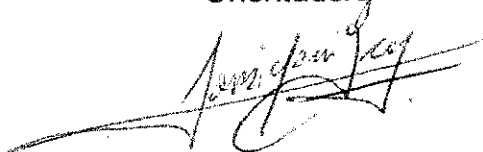
Antusia dos Santos Barbosa

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES A BASE DE Pt, Ni E Ru
SUPPORTADOS EM ZEÓLITAS ZSM-5 MAIS RESISTENTES A ENXOFRE NA
APLICAÇÃO DE REFORMA DE NAFTAS ÁCIDAS**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO aprovada em ____/____/____, pela
banca examinadora constituída dos seguintes professores:



Prof.^a Dra. Meiry Gláucia Freire Rodrigues
Orientadora



Prof. Dr. Javier Mario Grau
Orientador



Prof. Dr. Genaro Zenaide Clericuzi
Examinador Externo



Prof. Dr. Kleberston Ricardo de Oliveira Pereira
Examinador Externo

Campina Grande – PB

2011

DEDICATÓRIA

*Aos meus pais António e Severina,
que me propiciaram uma vida digna
onde eu pudesse crescer, acreditando
que tudo é possível, desde que sejamos
honestos, íntegros de carácter e tendo a
convicção de que desistir nunca seja
uma ação contínua em nossas vidas.*

AGRADECIMENTOS

A Deus, por todas as graças concedidas em minha vida.

A minha filha, Maria Eduarda, pelo apoio, carinho e principalmente compreensão para que essa conquista fosse alcançada.

Ao meu marido, Edivonaldo, sempre acreditou em mim e apoiou meus sonhos, minhas idéias. Obrigada pelo incentivo permanente.

A minha irmã Antonielly pela ajuda, conselho e principalmente a companhia de todos os dias.

A Prof.^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues, pela sinceridade nas nossas longas reuniões, orientações, apoio, confiança e amizade, sempre transmitindo para mim não somente conhecimento científico, mas grandes lições de vida e de moralidade e principalmente competência com que guiaram o caminho dessa pesquisa.

Ao Prof. Javier Mário Grau do INCAPE pela Co-orientação e excelente acolhida durante o estágio em Santa Fé, Argentina.

Aos colegas do Laboratório de Desenvolvimento de Novos Materiais (LABNOV), da UFCG, pela amizade, apoio, carinho e pelos momentos de descontrações fornecidos a mim durante todo tempo de convivência.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande pela oportunidade de realizar o curso de mestrado nesta instituição.

A todos os funcionários desta Universidade, em especial aos do Departamento de Engenharia Química, por seus serviços prestados sempre com ótimo humor.

A todas as pessoas que contribuíram, direta e indiretamente, para a realização deste trabalho.

PUBLICAÇÕES NO PERÍODO DO MESTRADO

Congressos Nacionais e Internacionais

- **LEONARDUZZI R.; BARBOSA A. S.; BARBOSA A. S.; RODRIGUEZ M. G. F.; GRAU J. M.** Desativação por enxofre e coque do catalisador Pt-Ni/HZSM-5 na obtenção de aromáticos. In: **8° Encontro de catálise, Natal / RN, 2010.** Anais do 8° ENCAT – REGIONAL 1.
- **SOUSA A. B.; BARBOSA A. S.; BARBOSA A. S.; QUEIROZ M. B.; RODRIGUES M. G. F.; LABORDE H. M.** Influência do tempo de cristalização da zeólita ZSM-5 na ausência de base orgânica. In: **8° Encontro de catálise, Natal / RN, 2010.** Anais do 8° ENCAT – REGIONAL 1.
- **SILVA J. A.; MOTA M. F.; LABORDE H. M.; BARBOSA A. S.; RODRIGUES M. G. F.** Preparação e caracterização de argilas organofílicas a partir da argila natural verde lodo e do sal quaternário de amônio cloreto de alquil dimetil benzil amônio. **54° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Foz do Iguaçu – Paraná- Brasil, 2010.**
- **BARBOSA A. S.; BARBOSA A. S.; LEITE R. C. N.; SANTOS E. R. F.; RODRIGUES M. G. F.** Obtenção da Zeólita MCM-22 via síntese hidrotérmica utilizando métodos distintos. **XXII Congresso Iberoamericano de Catálisis 2010. Cón-Cón, Valparaíso, Chile. Anais do XXII CICAT Congresso Iberoamericano de Catálisis Vinã Del Mar Chile 2010.**
- **BARBOSA A. S.; BARBOSA A. S.; LEITE R. C. N.; SANTOS E. R. F.; RODRIGUES M. G. F.** Estudo da influência do método e do tempo de síntese no processo de cristalização do precursor lamelar da zeólita MCM-22. **XXII Congresso Iberoamericano de Catálisis 2010. Cón-Cón, Valparaíso, Chile. Anais do XXII CICAT Congresso Iberoamericano de Catálisis Vinã Del Mar Chile 2010.**
- **SANTOS E. R. F. DOS.; BARBOSA A. S.; VILLAR S. B. B. L.; BARBOSA A. S.; AND RODRIGUES M. G. F.** Precursor synthesis of MCM-22 using

quartz as a source of Si. **International Microscopy Congress, IMC 17, Rio de Janeiro – Brazil – 2010.**

- **BARBOSA A. S.; RODRIGUES M. G. F.; BARBOSA A. S.; AND PATRICIO A. C. L.** Characterization of zeolite KL by SEM. **International Microscopy Congress, IMC 17, Rio de Janeiro – Brazil – 2010.**
- **MEDEIROS V. M.; QUEIROZ M. B.; PATRÍCIO A. C. L.; PEREIRA K. R. O.; BARBOSA A. S.; BARBOSA A. S.; NOGUEIRA C. A.; RODRIGUES M. G. F.** Nickel supported on NaY zeolite: Synthesis and characterization by SEM. **International Microscopy Congress, IMC 17, Rio de Janeiro – Brazil – 2010.**

Trabalhos submetidos e aceitos para publicação em Congressos Nacionais e Internacionais

- **LEONARDUZZI R.; BARBOSA A. S.; BARBOSA A. S.; BUSTO M.; RODRIGUEZ M. G. F.; GRAU J. M.** Modificación de la capacidad hidrogenante y tiorresistente Del Pt/H-ZSM 5 por agregado de Ni y/o Ru para reformado de destilados medios. **16º Congresso Brasileiro de Catálise, Campos do Jordão/ SP. Anais do 16º Congresso Brasileiro de Catálise.**
- **BARBOSA A. S.; PATRÍCIO A. C.; BARBOSA A. S.; RODRIGUES M. G. F.; BARBOSA C. M. B. M.** Characterization of zeolite Estilbite used as adsorbent and in emulsion system oil / water. **Eighth International Latin-American conference on powder technology- ptech, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil, 2011.**
- **BARBOSA A. S.; BARBOSA A. S.; RODRIGUES M. G. F.; GRAU J. M.** Preparation and characterization: The effect of incorporation by ion exchange of Pt, Ni, and Ru on a H-ZSM-5 zeolite. **Eighth International Latin-American conference on powder technology- ptech, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil, 2011.**
- **SOUSA A. B.; BARBOSA A. S.; RODRIGUES M. G. F.; LABORDE H. M.** Preparation and characterization of zeolite ZSM-5 in the absence of the director: Effect of crystallization time on the structure and textural properties.

**Eighth International Latin-American conference on powder technology-
ptech, Florianópolis, Santa Catarina, Brazil, 2011.**

Periódico Internacional – Aceito para publicação

- **BARBOSA A. S.; BARBOSA A. S.; SANTOS E. R. F.; RODRIGUES M. G. F.**
Obtención de la zeolita MCM-22 através de la síntesis hidrotermal utilizando
diferentes métodos. **Avances en Ciencia e Ingenieria. ISSN: 0718-8706.**

BARBOSA, A. S. Desenvolvimento de Catalisadores a Base de Pt, Ni e Ru Suportados em Zeólitas ZSM-5 mais Resistentes a Enxofre na Aplicação de Reforma de Naftas Ácidas. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande – UFCG. Orientadores: Dr^a Meiry Gláucia Freire Rodrigues e Javier Mario Grau.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver catalisadores a base de Pt, Ni e Ru suportados em zeólitas ZSM-5 mais resistentes ao enxofre na aplicação de reforma de naftas ácidas. Os catalisadores foram preparados por troca iônica competitiva utilizando como suporte a zeólita ZSM-5. Neste material foram incorporados os metais Ni, Pt e Ru em diferentes combinações (Ni, Pt, Ru, Pt-Ni, Pt-Ru, Ni-Ru e Pt-Ni-Ru), em seguida as amostras foram secas e calcinadas a 500 °C, as quais foram caracterizadas por Análise Química através da Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX), Difração de Raios X (DRX), Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET) e Redução à Temperatura Programada (TPR). A tioreistência, a atividade metálica e a regeneração dos catalisadores foram avaliadas usando a reação de desidrogenação do cicloexano a 1 atm, 300 °C, WHSV = 6,2 h⁻¹ e H₂/CH = 14,4. A tioreistência, envenenando o metal com 50 µl de uma mistura de cicloexano com 1000 ppm de dissulfeto de carbono e medindo a atividade residual depois de envenenar e regenerar nas condições de 1h em H₂ a 500 °C. A resistência a desativação por coque foi analisada pelo acúmulo de carbono depositado após 90min de desativação acelerada com ciclopentano (CP), a 500 °C, 1 atm e WSHV = 8 h⁻¹. Através das análises de difração de raios X, é possível evidenciar a preservação da estrutura da zeólita ZSM-5 após a troca iônica competitiva com os metais (Ni, Pt, Ru, Pt-Ni, Ni-Ru, Pt-Ru e Ni-Pt-Ru) e calcinação. A dispersão da platina e do rutênio na zeólita ZSM-5, não modificou as características texturais da zeólita, porém a dispersão do níquel provocou uma diminuição nos valores de área superficial dos catalisadores em relação ao da zeólita comercial. Os perfis de redução dos catalisadores bimetálicos (Pt-Ni/ZSM-5 e Pt-Ru/ZSM-5) mostram a influência da platina em relação a redução do níquel e rutênio. Os resultados mostram que o agregado de Ni ou Ru não melhoram a tioreistência da Pt mas modifica sua capacidade hidrogenante e sua tolerância ao coque. Na desativação acelerada obtém-se um depósito mais hidrogenado que pode eliminar-se a menor temperatura. O maior rendimento a aromáticos se obtém agregando Ni. O coque mais leve ou mais hidrogenado obtém-se agregando Ru.

Palavras-Chave: Zeólita ZSM-5, metais, resistência a enxofre, hidrogenação, coque.

BARBOSA, A. S. Development of the catalysts based on Pt, Ni and Ru supported on ZSM-5 catalysts more resistant to the Application of Sulfur Fuels Acid Reform. Master's Dissertation. Federal University of Campina Grande - UFCG. Supervisors: Dr. Meiry Glauca Freire Rodrigues and Dr. Javier Mario Grau.

ABSTRACT

The aim of this work was based catalysts of Pt, Ni and Ru supported on zeolites ZSM-5 more resistant to sulfur in the application of acidic reforming of naphtha. The catalysts were prepared by competitive ion exchange using zeolite as support for ZSM-5. This material was incorporated metals Ni, Pt and Ru in different combinations (Ni, Pt, Ru, Pt-Ni, Pt-Ru, Ru-Ni and Pt-Ni-Ru), then the samples were dried and calcined at 500 °C, which were characterized by analysis chemistry by x ray spectrophotometer for energy dispersive (EDX), x ray Diffraction (XRD), nitrogen adsorption (BET method) and the Temperature Programmed Reduction (TPR). The tioreistência, activity and regeneration of metal catalysts were evaluated using the reaction of dehydrogenation of cyclohexane to 1 atm, 300 °C, WHSV = 6.2 h⁻¹ and H₂/CH = 14.4. The tioreistência, poisoning the metal with 50 µl of a mixture of cyclohexane with 1000 ppm of carbon disulfide and measuring the residual activity after poisoning and regeneration conditions in H₂ 1 hour at 500 °C. Resistance to deactivation by coking was analyzed by the accumulation of carbon deposited after 90min with accelerated deactivation cyclopentane (CP), 500 °C, 1 atm and WSHV = 8 h⁻¹. Through the analysis of X-ray diffraction, it is possible to identify the preservation of the structure of zeolite ZSM-5 after the competitive ion exchange with metals (Ni, Pt, Ru, Pt-Ni, Pt-Ru, Ru-Ni and Pt-Ni-Ru) and calcination. The dispersion of platinum and ruthenium in zeolite ZSM-5, did not modify the textural characteristics of the zeolite, but the dispersion of nickel resulted in a decrease in the values of surface area of the catalysts in relation to the commercial zeolite. The reduction profiles of bimetallic catalysts (Pt-Ni/ZSM-5 and Pt-Ru/ZSM-5) show the influence of platinum in relation to reduction of nickel and ruthenium. The results show that the addition of Ni or Ru not improve tioreistência Pt hydrogenante but modifies their ability and tolerance to coke. In the accelerated deactivation obtains a deposit and you can eliminate hydrogenated to lower temperature. The higher yield is obtained by adding the aromatic Ni. Coke lighter or hydrogenated obtained by adding Ru.

Keywords: Zeolite ZSM-5, metal, resistance to sulfur, hydrogenation, coke.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Fórmula estrutura de uma zeólita contendo cátions de compensação.	23
Figura 2. Seletividade de reagentes.	26
Figura 3. Seletividade de produtos.	27
Figura 4. Seletividade do estado de transição.	28
Figura 5. Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted e desidratação para geração de acidez de Lewis: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para geração de sítio ácido de Lewis.	31
Figura 6. (a) Uma visão externa da estrutura da ZSM-5 com as direções do cristal e estruturas de canais ampliados; (b) Visão esquemática da estrutura da zeólita ZSM-5 que mostra uma rede de canais interligados em linha reta e em zig – zag.	32
Figura 7. Principais reações que ocorrem na reforma catalítica.	48
Figura 8. Processo de reforma catalítica de nafta.	49
Figura 9. Sequência de etapas utilizadas para preparação dos precursores monometálicos.	56
Figura 10. Sequência de etapas utilizadas para preparação dos precursores bimetálicos contendo Pt-Ni, Pt-Ru, Ni-Ru e trimetálico contendo Pt-Ni-Ru.	57
Figura 11. Fluxograma do processo de calcinação.	58
Figura 12. Fluxograma do processo de redução.	60
Figura 13. Sequência das etapas realizadas para o desenvolvimento da dissertação.	66
Figura 14. Difratogramas de Raios X da amostra zeolítica $\text{NH}_4/\text{ZSM-5}$.	69

- Figura 15.** Difractogramas de Raios X dos precursores monometálicos contendo (Ni/ZSM-5); (Pt/ZSM-5) e (Ru/ZSM-5) após troca iônica competitiva e calcinação. 70
- Figura 16.** Difractogramas de Raios X dos precursores bimetálicos contendo (Ni-Pt/ZSM-5); (Ni-Ru/ZSM-5) e (Pt-Ru/ZSM-5) após troca iônica competitiva e calcinação. 71
- Figura 17.** Difractogramas de Raios X do precursor trimetálico contendo (Ni-Pt-Ru/ZSM-5) após troca iônica competitiva e calcinação. 72
- Figura 18.** Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio da zeólita na sua forma comercial (a)-(NH₄ZSM-5). 75
- Figura 19.** Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos precursores monometálicos (a)-(Ni/ZSM-5); (b)-(Pt/ZSM-5) e (c)-(Ru/ZSM-5), após troca iônica competitiva e calcinação. 77
- Figura 20.** Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio dos precursores bimetálicos (a)-(Ni-Pt/ZSM-5); (b)-(Ni-Ru/ZSM-5) e (c)-(Pt-Ru/ZSM-5), após troca iônica competitiva e calcinação. 79
- Figura 21.** Isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio do precursor trimetálico (a)-(Pt-Ni-Ru/ZSM-5), após troca iônica competitiva e calcinação. 80
- Figura 22.** Perfis de Redução a Temperatura Programada para os catalisadores bimetálicos (Ni-Pt/ZSM-5); (Ni-Ru/ZSM-5) e (Pt-Ru/ZSM-5), após troca iônica competitiva e calcinação. 83
- Figura 23.** Conversão de cicloexano em função do tempo na reação de desidrogenação sobre os catalisadores monometálicos de (Pt/ZSM-5; Ni/ZSM-5; Ru/ZSM-5). 85
- Figura 24.** Conversão de cicloexano em função do tempo na reação de desidrogenação sobre os catalisadores bimetálicos (Ni-Pt/ZSM-5); (Ni-Ru/ZSM-5) e (Pt-Ru/ZSM-5). 87
- Figura 25.** Conversão de cicloexano em função do tempo na reação de desidrogenação sobre o catalisador trimetálico (Pt-Ni-Ru/ZSM-5). 88

- Figura 26.** Perfis de combustão do depósito de carbono, nos catalisadores monometálicos (Pt/ZSM-5; Ni/ZSM-5; Ru/ZSM-5), obtidos após a reação com o ciclopentano. 91
- Figura 27.** Perfis de combustão do depósito de carbono, nos catalisadores bimetálicos (Ni-Pt/ZSM-5); (Ni-Ru/ZSM-5), obtidos após a reação com o ciclopentano. 92
- Figura 28.** Perfis de combustão do depósito de carbono, no catalisador trimetálico (Pt-Ni-Ru/ZSM-5), obtidos após a reação com o ciclopentano. 93

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.	25
Tabela 2. Composição química da zeólita NH ₄ ZSM-5 e dos precursores monometálicos, bimetálicos e trimetálico, contendo platina, níquel e rutênio, após troca iônica competitiva e calcinação, na forma de óxidos.	67
Tabela 3. Composição química da zeólita NH ₄ ZSM-5 e dos precursores monometálicos, bimetálicos e trimetálico, contendo platina, níquel e rutênio, após troca iônica competitiva e calcinação, na forma de elementos.	68
Tabela 4. Percentuais de cristalinidade das zeólitas antes e após incorporação.	73
Tabela 5. Resultados de parâmetros cristalográficos da zeólita NH ₄ ZSM-5 comercial e das amostras obtidas, calculados por Difração de Raios X.	74
Tabela 6. Análise textural das amostras: (NH ₄ ZSM-5) e dos precursores monometálicos (Ni/ZSM-5); (Pt/ZSM-5); (Ru/ZSM-5), bimetálicos (Ni-Pt/ZSM-5); (Ni-Ru/ZSM-5); (Pt-Ru/ZSM-5) e trimetálico (Pt-Ni-Ru/ZSM-5), após troca iônica competitiva e calcinação.	81
Tabela 7. Seletividade a aromáticos e quantidade de coque acumulado em reação com ciclopentano para os catalisadores estudados.	90

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABELAS	iii
1. INTRODUÇÃO	17
1.1. OBJETIVOS	21
1.1.1. Objetivo Geral	21
1.1.2. Objetivos Específicos	21
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	22
2.1. ZEÓLITAS	22
2.1.1. Definição e Estrutura	22
2.1.2. Classificação das Zeólitas	25
2.1.3. Propriedades e Aplicações das Zeólitas	28
2.1.4. Zeólita ZSM-5	32
2.2. INCORPORAÇÃO DOS METAIS EM ZEÓLITAS	33
2.2.1. Troca Iônica	35
2.2.1.1. Troca Iônica Competitiva	38
2.3. ATIVAÇÃO DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS	39
2.3.1. Processo de Calcinação	40
2.3.2. Processo de Redução	42
2.4. O PROCESSO DE REFORMA CATALÍTICA DE NAFTA	44
2.4.1. Composição da Alimentação da Reforma Catalítica	45
2.4.2. Reações do Processo de Reforma Catalítica	46
2.4.3. Descrição do Processo	48
2.5. CATALISADORES EMPREGADOS NA REFORMA DE NAFTA	50
3. MATERIAIS E MÉTODOS	53

3.1. MATERIAIS	53
3.2. MÉTODOS	54
3.2.1. Preparação das Soluções	54
3.2.2. Troca Iônica dos Complexos Metálicos com a Zeólita NH ₄ ZSM-5	55
3.2.2.1. Incorporação dos precursores monometálicos de platina (Pt/NH ₄ ZSM-5), níquel (Ni/NH ₄ ZSM-5) e rutênio (Ru/NH ₄ ZSM-5)	55
3.2.2.2. Incorporação dos precursores bimetálicos contendo (Pt-Ni/NH ₄ ZSM-5; Pt-Ru/NH ₄ ZSM-5; Ni-Ru/NH ₄ ZSM-5) e trimetálico (Pt-Ni-Ru/NH ₄ ZSM-5)	56
3.2.3. Processo de Calcinação	58
3.2.4. Processo de Redução	59
3.3. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE E DOS CATALISADORES	60
3.3.1. Análise Química Através do Espectrômetro de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	60
3.3.2. Difração de Raios X (DRX)	61
3.3.3. Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)	61
3.3.4. Redução à Temperatura Programada (TPR)	62
3.4. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DESIDROGENANTE E TIORESISTÊNCIA DA FUNÇÃO METÁLICA NA DESIDROGENAÇÃO DO CICLOEXANO	62
3.5. DESATIVAÇÃO ACELERADA COM CICLOPENTANO	64
3.6. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES USADOS	64
3.6.1. Análise de Carbono	64
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO SUPORTE E DOS CATALISADORES	67
4.1.1. Espectrometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	67
4.1.1. Difração de Raios X (DRX)	69
4.1.2. Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET)	75

4.1.3. Redução à Temperatura Programada (TPR)	82
4.2. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DESIDROGENANTE E TIORESISTÊNCIA DA FUNÇÃO METÁLICA NA DESIDROGENAÇÃO DO CICLOEXANO	84
4.3. DESATIVAÇÃO ACELERADA COM CICLOPENTANO	89
5. CONCLUSÕES	95
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	96
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	97
ANEXOS	111

1. INTRODUÇÃO

O meio ambiente está seriamente ameaçado com as emissões dos motores e esta é considerada como uma das principais fontes de poluição do ar, que pode causar sérios problemas de saúde (KISH *et al.*, 2010). Devido à preocupação pela conservação do meio ambiente, surge com uma necessidade prioritária a busca por tecnologias que conduzam à melhoria dos combustíveis. Dessa forma, procura-se desenvolver processos mais eficientes e que possam emitir quantidades mínimas de poluentes. Com base nesta realidade, neste trabalho, se propõe o estudo de catalisadores destinados à reforma catalítica de nafta, um processo que leva ao aumento da octanagem da gasolina, aumentando assim a eficiência da combustão e diminuindo a emissão de poluentes.

A adição de compostos oxigenados, tais como tetra-etílico de chumbo (TEL), MTBE, ou éter metílico terc-amílico (TAME) nos combustíveis podem melhorar a eficiência de ignição e combustão, estabilizar a mistura dos combustíveis, proteger o motor contra desgaste e reduzir as emissões de poluentes (KISH *et al.*, 2010 e KEENAN *et al.*, 2010). Sabendo-se que o emprego de aditivos leva a emissões de gases nocivos a atmosfera, vem aumentando cada vez mais a busca por tecnologias que conduzam ao aumento de sua octanagem para obtenção de um melhor combustível.

O índice de octanagem indica a característica antidetonante de um combustível o qual depende fortemente do tipo de hidrocarboneto constituinte. Quanto mais ramificado for o hidrocarboneto, mais ele resistirá à compressão sem sofrer queima espontânea nos motores de combustão interna (KISH *et al.*, 2010). Assim, uma gasolina produzida por destilação direta, rica em hidrocarbonetos de cadeia normal e longa, geralmente possui maior tendência para auto inflamar-se, apresentando baixo índice de octanagem. Em contradição, com gasolinas decorrentes da reforma catalítica (com alto teor de aromáticos e isoparafinas) e de craqueamento catalítico ou térmico (com alto conteúdo de olefinas) têm uma baixa tendência para auto inflamar-se e, conseqüentemente, altos valores de octanagem (SILVA *et al.*, 2005). Assim, o processo de reforma catalítica se mostra bastante

interessante, devido à transformação de parafinas e naftênicos, presentes nas frações de nafta, em isoparafinas e compostos aromáticos.

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos (naftênicos, parafínicos e aromáticos), (NASROLLAHI *et al.*, 2009) e não hidrocarbonetos, incluindo uma vasta gama de compostos de nitrogênio, enxofre, oxigênio e cloro, que apresentam várias propriedades físicas e químicas (WANG *et al.*, 2010). Os hidrocarbonetos são os principais constituintes do petróleo e apresentam diferentes números de octano. No entanto os compostos aromáticos são de grande interesse uma vez que possuem alto índice de octano, aumentado assim a octanagem da gasolina (GUAN *et al.*, 2009). Os compostos aromáticos mais comumente encontrados são: benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (ADAMI *et al.*, 2006).

O objetivo da reforma catalítica é transformar tanto quanto possível, os hidrocarbonetos com baixa octanagem em hidrocarbonetos com alta octanagem, com o objetivo de aumentar a capacidade antidetonante dos combustíveis (SURINDER PARKASH, 2003).

O catalisador utilizado neste processo é o bifuncional ácido-metal do tipo Pt / Al₂O₃, o qual requer a presença de duas funções catalíticas. Uma delas é a função do metal, fornecido por partículas de Pt, promovendo as reações de hidrogenação e desidrogenação. A função ácida, fornecida pelo suporte promovido pelo cloro (alumina clorada), catalisa reações de isomerização e ciclização necessária para produzir compostos de alta octanagem, como hidrocarbonetos aromáticos e isoparafinas ramificado (MAZZIERI *et al.*, 2009). No entanto, reações indesejáveis (hidrogenólise e hidrocraqueamento) também podem ocorrer e levar à formação de hidrocarbonetos gasosos C1-C4 contribuindo para a deposição de coque na superfície da Pt e conseqüente perda de atividade catalítica. Ambas as reações colaterais produzem uma diminuição no rendimento líquido, contradizendo o próprio princípio da reforma catalítica, que é reformular a estrutura das cadeias de hidrocarbonetos, aumentarem seus valores de octanagem, sem alterar seu número de carbono (JAHEL *et al.*, 2010).

Estes catalisadores, porém, são facilmente envenenados por compostos de enxofre, tais como H₂S e moléculas orgânicas contendo enxofre. Normalmente é aceitável que para melhorar a resistência dos catalisadores de metal nobre à enxofre

é necessário modificar suas propriedades eletrônicas. Catalisadores contendo átomos metálicos com deficiência de elétrons na superfície são mais resistentes a enxofre. Espécies com deficiência de elétrons podem ser formadas tanto pela interação do metal e sítios ácidos sobre o suporte ou pela interação bimetálica. Os catalisadores bimetálicos apresentam melhor desempenho do que catalisadores monometálicos em seletividade, atividade e resistência ao envenenamento (JIANG *et al.*, 2007).

Atualmente os catalisadores utilizados na reforma de nafta são os multimetálicos (Pt-M-N/Al₂O₃-Cl) com uma variedade de componentes (M, N) como Re, Ir, Sn, Ge, etc (MAZZIERI *et al.*, 2009). As vantagens de usar catalisadores trimetálicos em processos são devido a esses catalisadores apresentarem taxas muito baixas de coque e são, portanto, menos propensos à desativação (D'IPPOLITO *et al.*, 2009).

Os catalisadores suportados em alumina causam problemas de corrosão, poluição e requerem constantes regenerações com cloro, além de serem muito susceptíveis à contaminação por compostos aromáticos e enxofre (TRAVERS *et al.*, 2001 e ROLDÁN *et al.*, 2005). Em função dos interesses ambientais, os sólidos amorfos como as aluminas cloradas foram substituídos, por zeólitas, por não serem os mais apropriados (LENOIR *et al.*, 2005).

As zeólitas tiveram um impacto significativo, devido à sua elevada área superficial reativa e homogeneidade estrutural. Além disso, as zeólitas são candidatas adequadas à adsorver diferentes tipos de moléculas e, portanto, podem ser utilizadas como suporte para as partículas do catalisador (ROMERO *et al.*, 2008). Metais nobres suportados em zeólitas têm sido amplamente utilizados como catalisadores na indústria petroquímica (YANG *et al.*, 2009).

A obtenção de catalisadores resistentes ao envenenamento por enxofre tem atraído grandes interesses. Pesquisas têm sido realizadas para investigar a adição de promotores para esse fim, dessa forma, este trabalho vem contribuir com os demais estudos do grupo pertencente ao LABNOV, no sentido de desenvolver catalisadores a base de zeólitas ZSM-5 do tipo monometálicos (Pt/H-ZSM-5, Ni/H-ZSM-5, Ru/H-ZSM-5), bimetálicos (Pt-Ni/H-ZSM-5, Pt-Ru/H-ZSM-5, Ni-Ru/H-ZSM-5)

e trimetálicos (Pt-Ni-Ru/H-ZSM-5), obtidos através da troca iônica competitiva, destinados à reforma de nafta ácidas.

1.1. OBJETIVOS

1.1.1. Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo preparar catalisadores à base de Pt, Ni e Ru suportados em zeólita ZSM-5 e avaliar suas resistências ao enxofre na reação de reforma de naftas ácidas.

1.1.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos englobam as seguintes atividades:

1. Caracterizar a zeólita $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$, através da técnica: Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX); Difração de Raios X (DRX); Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET).
2. Preparar e ativar os catalisadores monometálicos (Pt/ZSM-5, Ni/ZSM-5, Ru/ZSM-5), bimetálicos (Pt-Ni/ZSM-5, Pt-Ru/ZSM-5, Ni-Ru/ZSM-5) e trimetálico (Pt-Ni-Ru/ZSM-5), via troca iônica competitiva e calcinação.
3. Caracterizar os catalisadores através das técnicas: Espectrofotometria de Raios X por Energia Dispersiva (EDX); Difração de Raios X (DRX); Adsorção Física de Nitrogênio (Método de BET); Temperatura Programada de Redução (TPR).
4. Avaliar a Capacidade Desidrogenante e Tioresistência da Função Metálica na Desidrogenação do Cicloexano (DHC).
5. Desativação acelerada com ciclopentano (coque).
6. Caracterizar os catalisadores desativados através de: Oxidação a temperatura programada (TPO).

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1. ZEÓLITAS

2.1.1. Definição e Estrutura

O início dos estudos das zeólitas pode ser atribuído à descoberta do material estilbita, em 1756, pelo mineralogista sueco Barão Axel Frederick Cronsted. A capacidade de perder grande quantidade de água sob aquecimento, apresentando aparente efervescência, deu origem ao seu nome grego *zeolithos* (zeo = ferver e lithos = pedra) (BRECK, 1974). São materiais bastantes conhecidos devido apresentarem estruturas microporosas bem definida (PERA-TITUS & LLORENS, 2010).

Zeólitas são materiais cristalinos caracterizadas principalmente por sua topologia e composição química (BUSHUEV & SASTRE, 2010).

As zeólitas são aluminossilicatos cristalinos, apresentando estrutura tridimensional, contendo moléculas de água, metais alcalinos e alcalinos terrosos em sua forma estrutural. Esses minerais têm alto nível de troca iônica, adsorção e catálise, sua capacidade de peneiramento molecular os torna potencialmente úteis como mineral de adsorção (ZENG *et al.*, 2010).

A estrutura cristalina destes materiais zeolíticos é constituída pela combinação tridimensional de tetraedros do tipo AlO_4 e SiO_4 , onde os átomos de silício ou alumínio, chamados de átomos T, ocupam a posição central e os oxigênios, os vértices. Esses tetraedros são ligados entre si pelos átomos de oxigênio, cada um deles comum a dois tetraedros vizinhos. Com isto, existem duas vezes mais átomos de oxigênio que átomos T na estrutura zeolítica. Cada Al está ligado a quatro oxigênios e, como o átomo de alumínio é trivalente, a rede cristalina apresenta cargas negativas que devem ser compensadas por cátions, que são geralmente de metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Rb^+ ou Cs^+) e alcalinos terrosos (Mg^{2+} e

Ca^{2+}), denominados cátions de compensação, que podem ser substituídos por outros cátions por troca iônica, como mostra na Figura 1 (AHMARUZZAMAN, 2010).

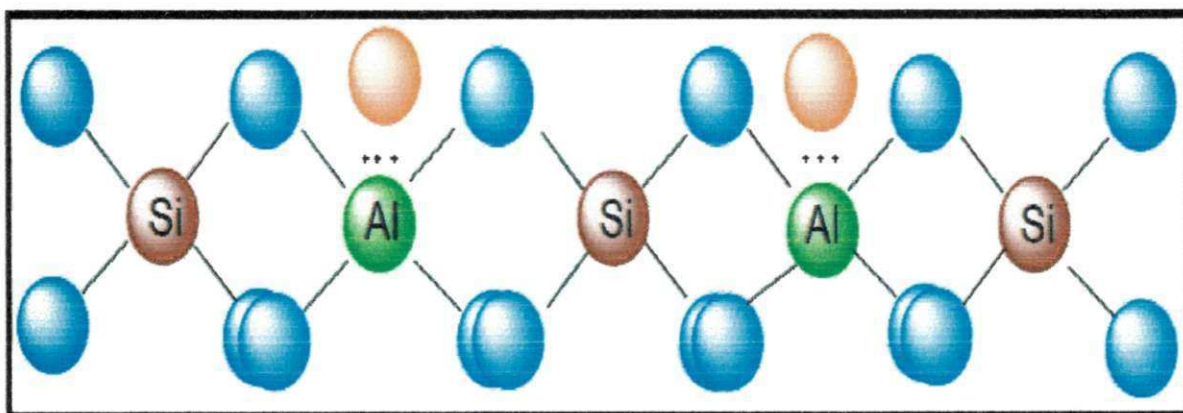


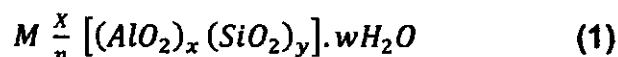
Figura 1. Fórmula estrutural de uma zeólita contendo cátions de compensação. Fonte: (MEIER, 2007).

A forma estrutural das zeólitas apresenta canais e cavidades interconectados, formados pela união dos tetraedros na estrutura nos quais estão presentes os íons de compensação, moléculas de água ou outros adsorvatos e sais, mantendo assim a neutralidade de carga (DEMIRKIRAN et al., 2010).

Sua estrutura pode dar ou não acesso a determinadas moléculas, resultando em propriedades características de peneiramento. Esta rede tridimensional ordenada, com a presença de cátions trocáveis localizados na superfície interna é responsável pela atividade exclusiva de adsorção e catálise (GONZALEZ et al., 2009).

Este tipo de estrutura microporosa faz com que as zeólitas apresentem uma enorme superfície interna em relação à externa, permitindo a transferência de matéria entre os espaços intracristalinos, no entanto essa transferência é limitada pelo diâmetro das cavidades das zeólitas. Só podem entrar ou sair do espaço intracristalino as moléculas cujas dimensões sejam inferiores a um valor crítico, o qual depende da estrutura zeolítica em questão. Daí a propriedade que originou o termo peneira molecular.

A fórmula estrutural das zeólitas expressa pela cela unitária cristalográfica pode ser representada da seguinte forma (RIGO *et al.*, 2009 ; XAVIER *et al.*, 2009).



Onde:

- O cátion M de valência n neutraliza as cargas negativas na estrutura do aluminossilicato.
- $x + y$ = número total de tetraedros na cela unitária da zeólita (característico da zeólita).
- w = representa o número de moléculas de água presentes no vazio da Zeólita.

Mais de 180 diferentes tipos de estruturas zeolíticas já foram reconhecidos pela International Zeolite Association. Os diferentes tipos de zeólitas diferem pelo tamanho dos canais (8, 10, 12, 14, ou de anéis ainda maiores), a conectividade dos canais, e a presença ou ausência de cavidades nos cruzamentos dos canais ou ao longo do próprio canal (ZILKOVÁ *et al.*, 2009).

A presença de cavidades estruturais interligadas por canais de determinada forma e tamanho diferencia a estrutura da zeólita de outros materiais cristalinos (BRECK, 1984; ARMBRUSTER *et al.*, 2001).

A quantidade de alumínio na rede zeolítica pode variar de Si/Al= 1 até o infinito. A formação de zeólitas com Si/Al < 1, implicaria na colocação de dois tetraedros de alumínio vizinhos, o que é impossibilitado pela repulsão eletrostática, conforme regra proposta por Lowenstein (SOUSA, 2007).

A regra de Lowenstein exige que cada átomo de Al (átomo T) seja ligado por oxigênios a quatro átomos de Si, ou seja, não deve haver ligações Al-O-Al na estrutura zeolítica (GONÇALVES, 2006).

2.1.2. Classificação das Zeólitas

As Zeólitas podem ser classificadas de acordo com o tamanho de suas cavidades, como pode ser observado na Tabela 1.

Tabela 1. Classificação das zeólitas de acordo com o tamanho dos poros.

Classificação	Átomos de Oxigênio	Diâmetro do poro (Å)	Exemplos
Zeólita de poro extragrande	18	$d > 12$	MCM-9, VPI-5
Zeólita de poro grande	12	$6 < d < 9$	Y, β , Ω
Zeólita de poro mediano	10	$5 < d < 6$	ZSM-5, ZSM-11
Zeólita de poro pequeno	8	$3 < d < 5$	Erionita, A

Fonte: (GIANNETTO, 1990).

Normalmente, os poros das zeólitas possuem diâmetros na faixa de 4-12 Å e são, portanto, chamadas de microporosas de acordo com a classificação IUPAC de materiais porosos. Os tamanhos e formas dos microporos, e as cavidades, são determinadas exclusivamente pela estrutura cristalina da zeólita. Assim, os microporos podem ser classificados como microporos cristalográficos (MOHAMED *et al.*, 2009).

Os poros dos sólidos são classificados de acordo com o tamanho: tamanho de poros abaixo da faixa de 2 nm são chamados de microporos, aqueles na faixa de 2-50nm são chamados de mesoporos, e acima de 50nm são chamados de macroporos (ISMAIL *et al.*, 2010). O tamanho dos poros e a acidez das zeólitas afeta fortemente seu comportamento catalítico (HUANG *et al.*, 2009).

A vantagem da utilização das zeólitas como catalisadores é devida a existência de um sistema de poros bem definidos, permitindo o controle da distribuição dos produtos de acordo com efeitos da seletividade de forma (SERRANO *et al.*, 2010). Por possuírem uma estrutura microporosa, as zeólitas

também são capazes de selecionar os reagentes que podem entrar nos microporos (CORMA *et al.*, 2009).

A seletividade de forma dos reagentes, intermediários bem como os produtos é geralmente considerada como as principais características responsáveis por seus comportamentos significativos nas aplicações catalíticas (REN *et al.*, 2010). Além disso, as propriedades de seletividade de forma das zeólitas podem ser usadas para evitar a formação de produtos indesejáveis (XAVIER *et al.*, 2009).

Seletividade de forma nos reagentes: Apenas as moléculas de dimensões inferiores às entradas dos poros das zeólitas podem inserir-se em seus canais, e reagir nos sítios internos catalíticos das zeólitas, como mostra na Figura 2 (SUGI *et al.*, 2008).

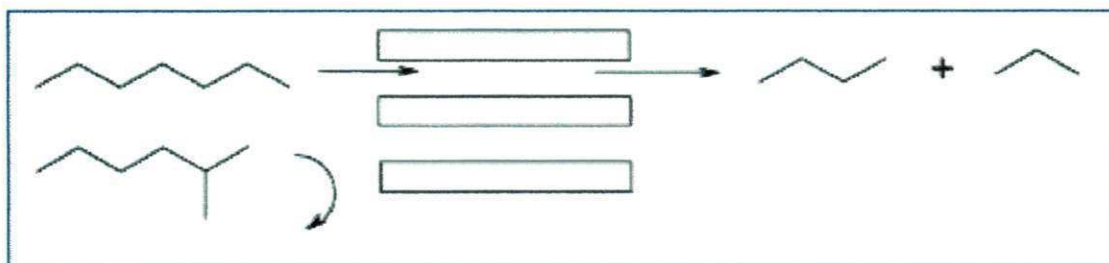


Figura 2. Seletividade de reagentes.

Fonte: (LUNA, 2001).

Seletividade de forma ao produto: refere-se à situação em que o diâmetro dos poros efetivamente discrimina a saída dos produtos pelos poros em função do tamanho das moléculas do produto. Assim, os produtos que podem ser formados nas amplas interseções entre os poros podem difundir-se para fora da peneira molecular somente se eles forem pequenos o suficiente em relação ao diâmetro dos poros (DEGNAN, JR. 2003). Como ilustrado na Figura 3 na preparação do xileno, a mistura dos três isômeros é formada na cavidade, mas somente a forma "para" consegue sair do canal (FERNANDES, 2006).

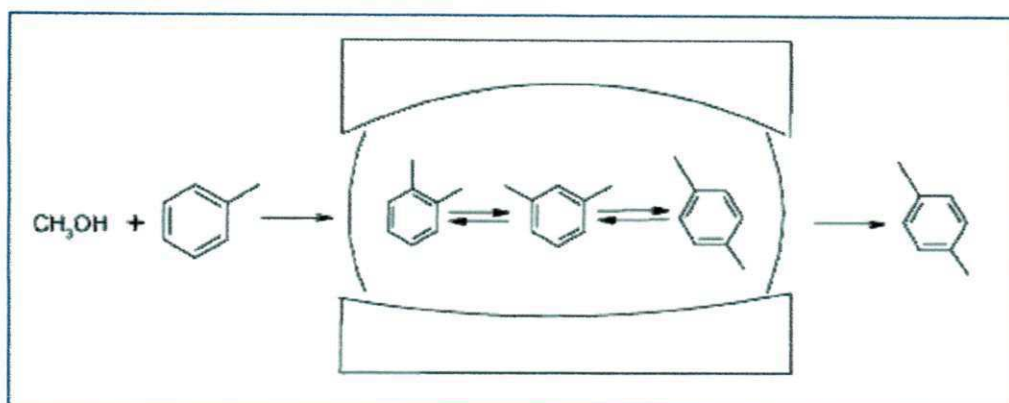


Figura 3. Seletividade de produtos.

Fonte: (LUNA, 2001).

Seletividade de forma ao estado de transição: pertence a reações onde a geometria do poro em torno dos sítios ativos impõe restrições estéricas sobre o estado de transição. Assim, o diâmetro efetivo dos poros e as intersecções, inibem fortemente a formação de estados de transição instáveis ou reações intermediárias, como mostra na Figura 4. Exemplos desse tipo de seletividade incluem a inibição da formação de coque dentro dos cristais da ZSM-5 (MFI) e o craqueamento de parafinas no interior dos poros da MFI. No caso do último exemplo, a restrição do tamanho de poros impede a formação do estado de transição necessária para a transferência de hidrogênio, conservando as olefinas leves produzidas pelo craqueamento e transformando em parafinas leves com correspondente menor número de octano (DEGNAN, JR. 2003).

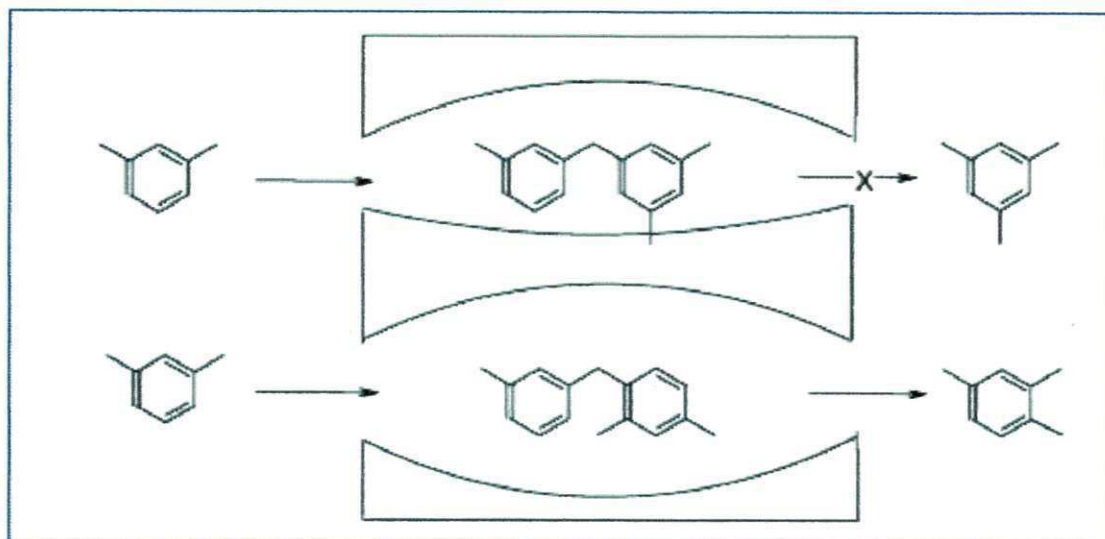


Figura 4. Seletividade do estado de transição.

Fonte: (LUNA, 2001).

2.1.3. Propriedades e Aplicações das Zeólitas

A estrutura das zeólitas confere às mesmas propriedades de grande importância para os processos industriais, destacando-se (GIANNETTO, 1990; AUERBACH, 2003).

- Alto grau de hidratação;
- Baixa densidade e grande volume vazios quando desidratada;
- Estabilidade da estrutura cristalina, quando desidratada;
- Propriedades de troca catiônica;
- Canais uniformes nos cristais desidratados;
- Adsorção de gases e vapores;
- Propriedades catalíticas.

Zeólitas são aluminossilicatos cristalinos porosos bem ordenados, com uma ampla variedade de aplicações práticas (WU *et al.*, 2008). São sólidos ácidos e considerados como um tipo eficiente, quando utilizados como catalisadores para substituir líquidos na indústria química. Portanto, as zeólitas são usadas como catalisadores na química dos hidrocarbonetos (HUANG *et al.*, 2009).

Numerosos processos industriais de refino, petroquímica e química fina utilizam catalisadores à base de zeólitas. As razões do seu uso em catálise devem-se à algumas características desses materiais. Entre elas podemos destacar: grande área superficial e capacidade de adsorção; uma estrutura que permite a criação de sítios ativos, tais como sítios ácidos, cuja força e concentração podem ser controladas de acordo com a aplicação desejada; tamanho de canais e cavidades compatíveis com a maioria das moléculas das matérias primas utilizadas na indústria; e uma complexa rede de canais que lhes confere diferentes tipos de seletividade de forma, seletividade de reagente, de produto e de estado de transição (LUNA, 2001; LIU, 2010; XAVIER *et al.*, 2009). Devido à zeólitas apresentarem estas características, torna-se interessantes para serem utilizados também como trocadores iônicos, peneiras moleculares e adsorventes (XU *et al.*, 2007).

Existem vários adsorventes, tais como argilas minerais, resinas e as zeólitas. Entre estes adsorventes, zeólita é reconhecida como um material interessante, devido apresentar capacidade de troca iônica, alta seletividade e compatibilidade com o ambiente natural (QIN *et al.*, 2010; VILLAVICENCIO *et al.*, 2009).

Muitas pesquisas têm sido realizadas a respeito de estudos sobre as propriedades de troca iônica das zeólitas que são essenciais para a sua utilização como adsorventes e catalisadores (WANG *et al.*, 2008). O interesse do material em adsorção e catálise é devido a apresentar elevada área superficial e boa capacidade de adsorção (SOHRABNEZHAD & POURAHMAD, 2010). Além disso, as zeólitas apresentam um sistema microporoso uniforme e ordenado, e elevada estabilidade hidrotérmica (WANG *et al.*, 2010).

As zeólitas microporosas estão entre os materiais porosos mais conhecidos e amplamente aplicados (MEYNEN *et al.*, 2009). Sólidos porosos são de grande interesse científico e tecnológico, devido sua capacidade de interagir com os

átomos, íons e moléculas, não só na sua superfície externa, mas também em toda a rede interna porosa (ISMAIL *et al.*, 2010).

A utilização de processos de separação por adsorção alcançou vasto campo de aplicação após o desenvolvimento de adsorventes do tipo peneiras molecular, tendo como destaque as zeólitas sintéticas (LEI *et al.*, 2010). A capacidade de adsorção das zeólitas depende do seu volume poroso e do diâmetro dos poros (AGUIAR *et al.*, 2002). Isto permite que elas sejam utilizadas como adsorventes, tanto em processos de purificação como em processos de separação (ILIS *et al.*, 2010). A capacidade de adsorção também depende da natureza, composição química, pH e temperatura da solução, e das características dos cátions trocáveis (CORREIA *et al.*, 2010).

Uma infinidade de reações químicas é catalisada por zeólitas incluindo γ , β , ZSM-5 e mordenita, que frequentemente apresentam propriedades únicas de atividade e seletividade (WANG *et al.*, 2010). O bom desempenho da ZSM-5 em catálise pode ser atribuído à presença de uma estrutura microporosa bem definida, que é responsável pela característica de peneira molecular e de seletividade de forma (PATDHANAGUL *et al.*, 2010).

A zeólita ZSM-5 é um catalisador sólido ácido bastante conhecido sendo amplamente utilizadas no melhoramento dos combustíveis e em muitas produções petroquímicas, devido suas estruturas originais apresentarem, estabilidade térmica, acidez e seletividade de forma (ZHANG *et al.*, 2010). Com base nas propriedades ácidas e no comportamento da seletividade de forma deste tipo de materiais, várias conversões de hidrocarbonetos são catalisadas por zeólitas. As zeólitas são compostos microporosos que relaciona seu diâmetro na faixa das dimensões moleculares, dando efeito de seletividade de forma e revelando possibilidades únicas de conversões catalíticas. No entanto, a utilização adequada desse comportamento requer que a conversão ocorra no sítio ativo ligado à estrutura de poros internos e não na superfície externa dos cristais da zeólita (STOCKER, 2005).

No entanto, uma das questões mais importantes do ponto de vista ambiental, é que ambas as zeólitas possuem acidez de Brønsted e Lewis, substituindo e evitando assim o uso de catalisadores ácidos ambientalmente menos aceitáveis, tais como AlCl_3 , H_2SO_4 , em transformações orgânicas (XAVIER *et al.*, 2009).

As características ácidas das zeólitas são representadas por: sítios ácidos de Brønsted e sítios ácidos de Lewis, onde os mesmos estão representados por átomos de alumínio tetracoordenados, pertencentes à estrutura cristalina, cuja carga negativa é compensada por cátions (usualmente metais alcalinos ou alcalinos terrosos), chamada de cátions de compensação. Para substituí-los por prótons, ou seja, para que se forme um sítio ácido de Brønsted, utiliza-se usualmente um procedimento de troca iônica com uma solução aquosa de cloreto de amônio seguido de lavagem para a retirada de cloreto residual e calcinação como pode ser observado na Figura 5. Além da acidez de Brønsted, as zeólitas também possuem acidez de Lewis. Neste caso, o próprio alumínio forma sítios ácidos de Lewis na superfície da zeólita, quando submetido à desidratação, como mostra a (Figura 5c). (MARTINS & CARDOSO, 2006; LIU *et al.*, 2010 e ARICHI *et al.*, 2009).

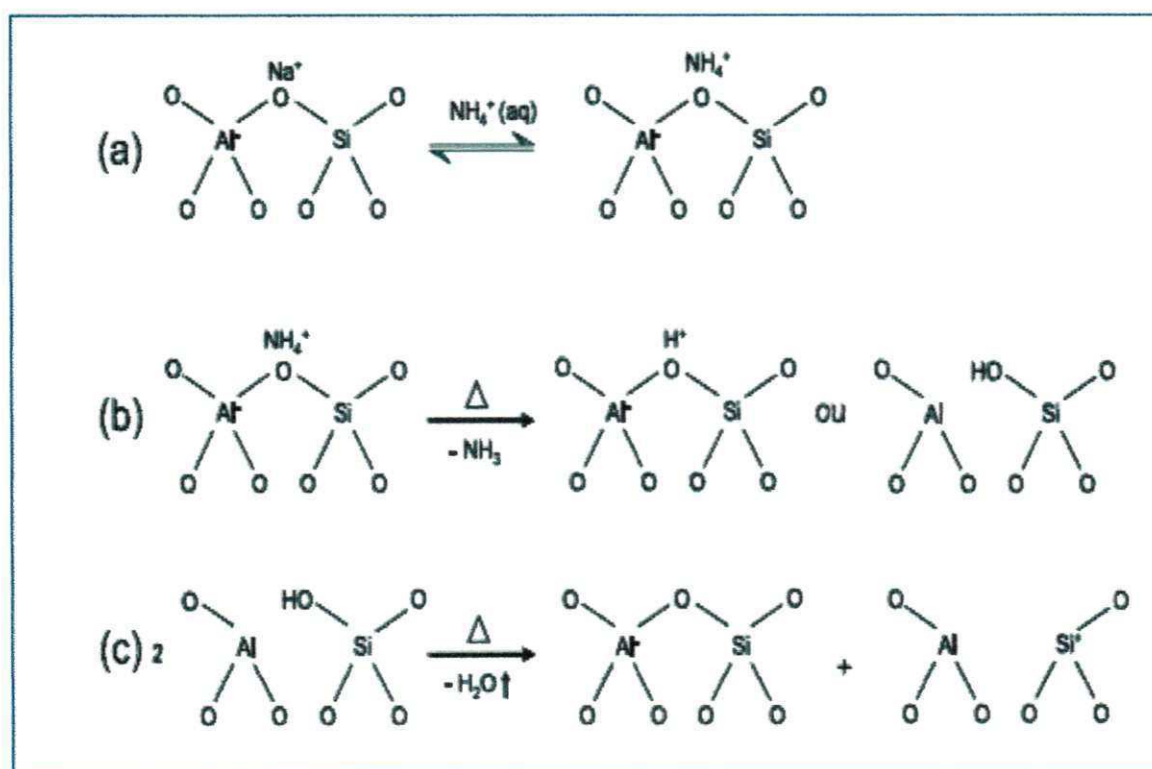


Figura 5. Etapas de troca iônica para a geração de acidez de Brønsted e desidratação para geração de acidez de Lewis: (a) troca do íon sódio pelo íon amônio; (b) decomposição do íon amônio com liberação do amoníaco e geração do sítio ácido de Brønsted; (c) desidratação de sítio ácido de Brønsted para geração de sítio ácido de Lewis.

Fonte: (MORENO & RAJAGOPAL, 2009).

2.1.4. Zeólita ZSM-5

A zeólita ZSM-5 foi desenvolvida pela Mobil em 1972 (WANG *et al.*, 2007a). O nome genérico da zeólita pentasil é atribuído a uma nova família de zeólitas, caracterizada por uma elevada percentagem de silício com uma relação Si/Al compreendida entre 15 ao infinito (GIANNETTO, 1990).

A estrutura da zeólita MFI é um dos tipos mais estudados, apresentando dois sistemas de canais elípticos interligados: sendo um deles quase em linha reta ao longo do eixo b, com uma abertura de poros de (5,4 Å x 5,6 Å) e o outro em zig-zag ao longo dos eixos ac com uma abertura de poros de (5,1 Å x 5,5 Å), ambos formados por anéis de 10 átomos de oxigênios, tal como mostrado na Figura 6. O tamanho dos poros está na faixa de muitas moléculas industrialmente importantes, tais como isômeros de xileno, benzeno, isômeros do ácido toluico, ciclohexano, fenol, anilina, e seus derivados (KHATAMIAN *et al.*, 2010).

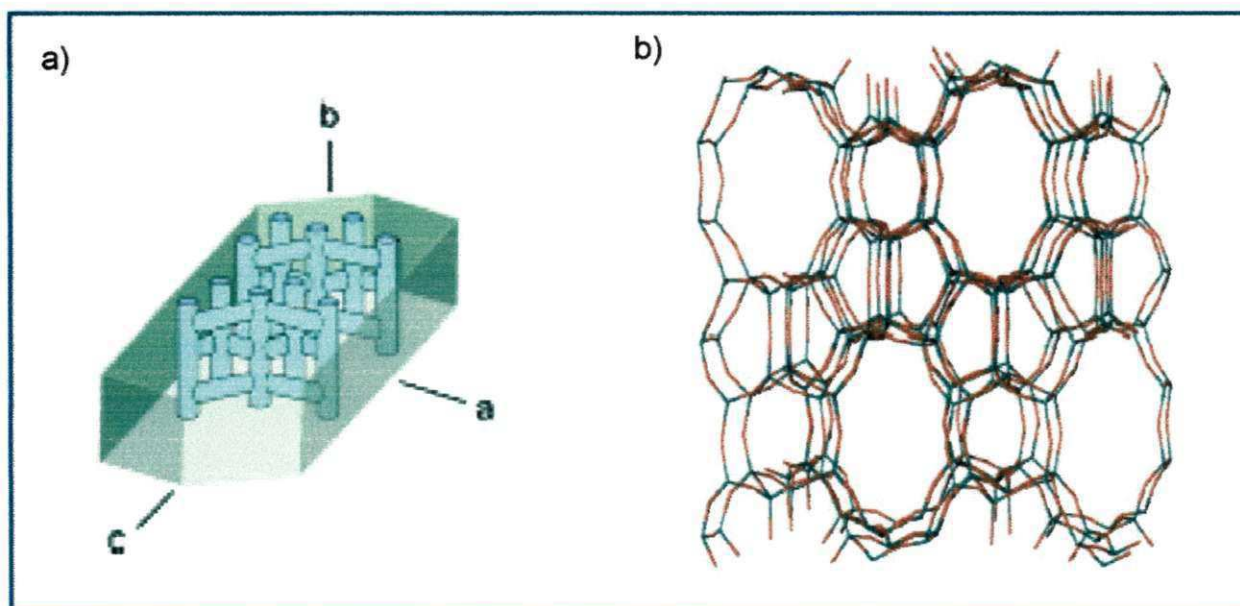


Figura 6. (a) Uma visão externa da estrutura da ZSM-5 com as direções do cristal e estruturas de canais ampliadas; (b) Visão esquemática da estrutura da zeólita ZSM-5 que mostra uma rede de canais interligados em linha reta e em zig - zag.

Fonte: (SAITOH & TANAKA, 2009; RUNGSIRISAKUN *et al.*, 2006).

A célula unitária da ZSM-5 do tipo MFI é ortorrômbica, com $a= 20,02\text{\AA}$, $b= 19,98\text{\AA}$ e $c= 13,38\text{\AA}$. Uma célula unitária de ZSM-5 contém 288 átomos (96 átomos de Si e 192 átomos de O) (RUNGSIRISAKUN *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2010). Estas zeólitas apresentam a seguinte fórmula empírica por célula unitária:



A zeólita ZSM-5 tem sido amplamente utilizada como catalisadores e adsorventes seletivos no setor petroquímico, devido à sua alta estabilidade térmica, acidez intrínseca, alta área superficial e porosidade bem definidas (ZHANG & JIN, 2010). Portanto, um grande número de estudos tem sido conduzido para explorar a síntese e aplicações da zeólita ZSM-5 devido às suas propriedades específicas (MEHDIPOURHAZI *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2007b). A ZSM-5 é o catalisador ou aditivo preferido no processamento petroquímico para aumentar o rendimento de olefinas leves (FENG *et al.*, 2009).

2.2. INCORPORAÇÃO DOS METAIS EM ZEÓLITAS

Zeólitas são catalisadores extremamente heterogêneos, frequentemente definidos como sólidos ou misturas de sólidos químicos que aceleram a reação sem que eles próprios sejam sujeitos a alterações, possuindo assim um grande número de aplicações acadêmicas e na catálise ácida industrial (VILLAVICENCIO *et al.*, 2009; CAMPANATI *et al.*, 2003). Os catalisadores heterogêneos devem ter uma área de superfície elevada, ou seja, eles devem ser sólidos porosos e devem também mostrar um comportamento de compactação adequada (ALCAÑIZ-MONGE *et al.*, 2009).

Atualmente os catalisadores utilizados no campo da catálise incluem: metais ou óxidos de metais suportados em materiais zeolíticos com grande área superficial, ou outra superfície inorgânica resultando na classe de catalisadores mais utilizados.

Em tal catalisador, os metais ou óxidos de metais são componentes cataliticamente ativos (LONG *et al.*, 2009).

Catalisadores bifuncionais são obtidos pela incorporação de metais em zeólitas, gerando com isso os sítios metálicos, tomando-se de fundamental importância para as reações de reforma catalítica, uma vez que a mesma ocorre tanto na presença de sítios ácidos como metálicos, requerendo assim catalisadores bifuncionais (SONG *et al.*, 2009).

Metais nobres suportados em zeólitas têm sido amplamente utilizados como catalisadores na indústria petroquímica. A estrutura de poros e o tamanho dos cristais da zeólita são propriedades catalíticas de extrema importância. Uma estrutura de poros uniforme impede o crescimento e aglomeração de partículas de metal durante a preparação do catalisador, encaixando as partículas de metal dentro dos poros da zeólita gerando com isso os sítios metálicos (YANG *et al.*, 2009). No entanto, para que isso seja possível é necessária a neutralidade elétrica nas zeólitas que é conseguida pela presença de cátions colocados em posições definidas dentro de sua estrutura. Assim, estes cátions podem ser trocados com íons dos metais de transição e, por conseguinte, elevar a atividade catalítica.

A utilização de zeólitas como catalisadores ácidos sólidos (catálise heterogênea) tornou-se uma tecnologia promissora, por conta das vantagens que tais catalisadores mostram em relação aos tradicionais catalisadores ácidos homogêneos. A acidez da zeólita encontra-se no seu interior, portanto pode ser manuseada muito mais facilmente do que, por exemplo, o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo. Além disso, alguns tipos possuem acidez cerca de 10 milhões de vezes mais forte do que o ácido sulfúrico concentrado (AFONSO *et al.*, 2004). Portanto, devido à problemas técnicos e ambientais, grandes esforços foram realizados para substituir catalisadores homogêneos convencionais por catalisadores sólidos (SERRANO *et al.*, 2009).

O controle sobre a preparação de catalisadores metálicos suportados é necessário para melhorar as suas principais propriedades como atividade, seletividade e estabilidade (VAN DER LEE *et al.*, 2005). Catalisadores metálicos suportados são classificados como a classe de catalisadores amplamente utilizados, uma vez que combina as propriedades catalíticas desejáveis do metal com o

aumento da atividade, resultante da dispersão em um material de alta área superficial (MELO *et al.*, 2008).

A atividade e seletividade dos catalisadores sólidos dependem da extensão da superfície. Dependendo do método de preparação do catalisador e da composição de apoio, o componente ativo pode formar partículas separadas dispersas sobre o apoio ou a uma fase ativa mais complexa, apresentada pela interação metal-suporte (GÓMEZ-POLO *et al.*, 2007).

Os métodos mais comuns de preparação dos catalisadores metálicos suportados dispersos necessitam uma combinação de diferentes operações unitárias, que pode ser descritos como : (a) preparação e incorporação de um metal no suporte por impregnação, ou troca iônica, ou co-precipitação, ou deposição-precipitação; (b) secagem; (c) ativação, por calcinação e redução (PINNA, 1998; RAMOS *et al.*, 2008).

2.2.1. Troca Iônica

Uma das características mais importantes das zeólitas é a capacidade de troca iônica, a qual está intrinsecamente relacionada com a sua relação Si/Al, já que para cada Si que foi substituído pelo Al é gerado uma carga negativa na estrutura da zeólita, a qual é compensada pela introdução de cátions de compensação (QIN *et al.*, 2010).

A presença de cátions com carga de compensação na porosidade das estruturas inorgânicas dá a esses materiais a capacidade de troca iônica e propriedades catalíticas, que são amplamente utilizados na indústria (INGLEZAKIS, 2005; PATDHANAGUL *et al.*, 2010).

Sabendo-se que os cátions estão livres para migrarem para dentro e para fora das estruturas zeolíticas, característica esta que permite que estes materiais possam ser usados para trocar seus cátions com os cátions da solução no qual elas estejam imersas, ocasionando com isso a substituição direta dos cátions de compensação, como o sódio, por cátions da solução, comprovando assim a capacidade do material

de reter e guardar seletivamente uma ou mais de uma, entre as espécies contidas inicialmente na solução (AUERBACH *et al.*, 2003). Ao lavar o suporte com água deionizada, eliminando os sais livres, os íons metálicos ficam dispersos sobre o suporte. Esta troca conduz à modificações muito importantes na acidez, na capacidade de adsorção e na estabilidade térmica (GIANNETTO, 1990).

Acidez, capacidade de adsorção e estabilidade térmica são as propriedades mais importantes, já que as zeólitas quando sintetizadas na forma sódica ou potássica apresentam pouca ou nenhuma atividade em reações de catálise ácida (SHERMAN, 1984).

O processo de troca iônica pode ser representado pela equação 3.



Onde:

- Z = zeólita
- S = solução
- B = cátion vinculado a zeólita
- A = cátion em solução
- a, b = carga dos cátions de troca A e B, respectivamente.

Existem vários fatores que influenciam o processo de troca iônica (SHERMAN, 1984):

- Natureza da espécie catiônica, (tamanho e a carga do cátion);
- Temperatura;
- Solvente;
- Quantidade de alumínio presente na estrutura.

A função ácida de uma zeólita pode ser gerada, de preferência, por troca iônica indireta, na qual ocorre uma substituição direta dos cátions de compensação por íons NH_4^+ , o qual por aquecimento se decompõe originando a zeólita na sua forma ácida. A grande vantagem em obter a zeólita na sua forma ácida pelo método indireto é que as chances de danificar a estrutura zeolítica são diminuídas, como ocorreria em troca iônica direta com ácido (GIANNETTO, 1990).

As zeólitas na sua forma protônica (ácida) são conhecidas como uma das formas mais atraentes de catalisadores ácidos sólidos, utilizados para um grande número de processos catalíticos em indústrias petroquímicas e química fina (ZHU *et al.*, 2009). Sua forma ácida é representada por átomos de hidrogênio localizados na zeólita como compensação, podendo ser substituídos por outros íons de metais de transição, surgindo assim os catalisadores bifuncionais (MAIA *et al.*, 2010).

Usando os métodos convencionais de troca iônica com solução aquosa geralmente não é possível atingir 100% de troca iônica, ou seja, substituir todos os prótons ou íons de sódio da zeólita por metais. O método de troca iônica aquosa, geralmente deixa uma considerável quantidade de íons Na^+ e H^+ residual no catalisador final. Esses íons residuais podem influenciar o íon metálico e as propriedades do suporte e, portanto, a atividade catalítica dos catalisadores (SULTANA *et al.*, 2010).

Os catalisadores bifuncionais são formados por um componente zeolítico em combinação com um metal nobre, geralmente Pt, o qual é responsável pela função de hidrogenação e desidrogenação (BACHILLER-BAEZA *et al.*, 2007). Uma vez que a técnica de troca iônica é muito importante para obter uma boa dispersão e uma distribuição homogênea do metal na zeólita. Para isto, foi desenvolvida uma técnica denominada troca iônica competitiva (RIBEIRO & MARCILLLY, 1979), permitindo uma distribuição mais homogênea quando comparada ao método de troca iônica convencional.

O objetivo da troca iônica é a obtenção de catalisadores contendo átomos de metais ligados ou localizados no sistema principal de canais do sólido poroso.

2.2.1.1. Troca Iônica Competitiva

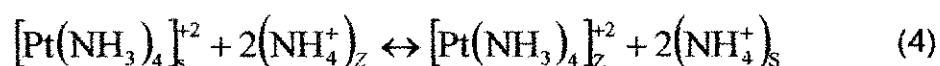
A preferência de dada zeólita por um determinado cátion é própria de sua capacidade como peneira molecular (as zeólitas adsorvem determinados cátions de acordo com o tamanho do poro) ou da competição entre a zeólita e a fase aquosa, para os cátions presentes na solução (AUERBACH *et al.*, 2003).

A técnica de troca iônica competitiva consiste em introduzir na fase líquida um excesso de íons de competição (íons NH_4^+ , por exemplo) com os íons do metal desejado, o que permite uma distribuição mais homogênea e melhor dispersão dos metais na zeólita quando comparado ao método de troca iônica convencional.

Normalmente a incorporação do metal pela técnica de troca iônica indireta é obtida quando os cátions do suporte são trocados por metais de transição do grupo VIII B (Ni, Pt, Co, Fe, Cu, Ru e Zn), por meio da troca inicial do suporte na sua forma sódica para a amoniacal que, por sua vez é transformada por mais um processo de troca iônica para a zeólita desejada. Estes metais apresentam-se na forma de complexos com ligantes neutros (NH_3), no qual são coordenativamente mais fortes que a água, evitando, assim, a hidrólise da solução (SACHTLER & ZHANG, 1993). A presença do íon amônio (NH_4^+) que se encontra em excesso na solução favorece o deslocamento do equilíbrio da reação para o lado esquerdo, permitindo uma alta concentração de íons metálicos em solução ($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}_s$). Dessa forma, aumenta a velocidade de difusão destes íons, favorecendo e assegurando a difusão e migração da platina para o interior do suporte.

Para realizar a troca iônica competitiva neste trabalho, foram utilizados complexo amínico de $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ e a solução de cloreto de rutênio III (RuCl_3) para a troca dos cátions Pt^{2+} , Ni^{2+} e Ru^{3+} , respectivamente.

A reação para este processo, exemplificada para o complexo de platina suportado na zeólita Z em sua forma amoniacal ((NH_4Z)) a 25 °C, está indicado na equação 4.



O fator de competição a ser empregado (a razão entre a concentração do cátion de competição e do metal) depende de fatores, tais como: (RIBEIRO & MARCILLY, 1995).

- Natureza da zeólita (tamanho de poros e razão Si/Al);
- Afinidade do cátion do metal a ser disperso pela zeólita;
- Concentração inicial do metal na solução competitiva;
- Quantidade do metal a ser introduzido na zeólita.

Simões e colaboradores (SIMÕES *et al.*, 1997) apresentaram um estudo sobre a eficiência de troca dos metais Ni^{2+} e Pt^{2+} com diferentes razões de competição ($NH_4^+/Ni^{2+} = 20$ e $NH_4^+/Pt^{2+} = 10$) para a zeólita NH_4Y , concluindo que a razão mais indicada é a que apresentava uma maior quantidade de cátions amônios em solução.

Ao utilizar a mesma razão de competição para o cátion Ni^{2+} ($NH_4^+/Ni^{2+} = 20$), proposta por Simões e colaboradores, Yoshioka, estudou a cinética de troca iônica para os catalisadores monometálicos de Ni suportados na zeólita NH_4USY e concluiu que em 10 minutos de troca iônica praticamente todos os cátions Ni^{2+} já tinha sido trocado pelos cátions NH_4^+ . Diante do que foi observado o autor sugere um tempo de troca iônica de 1 hora para garantir que todos os cátions Ni^{2+} sejam incorporados na zeólita.

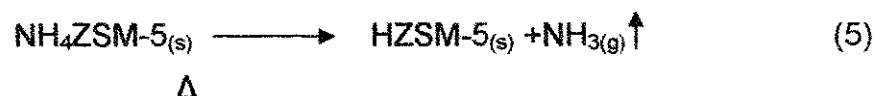
2.3. ATIVAÇÃO DOS CATALISADORES BIFUNCIONAIS

Para ativação dos catalisadores bifuncionais monometálicos/bimetálicos e trimetálicos é necessário que os sólidos sejam submetidos aos processos de calcinação e redução.

2.3.1. Processo de Calcinação

O objetivo do processo de calcinação é remover a água contida nos poros, promovendo a formação do próton, que irá neutralizar a carga da rede zeolítica, conferindo à mesma um caráter ácido, também tem a função de destruir ligantes amínicos presentes no complexo, tais como os grupos amínicos dos íons do cátion complexo $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, com o propósito de convertê-lo na forma de óxido.

Um esquema deste processo para a zeólita ZSM-5 na sua forma amoniacal está descrito na equação 5.



De acordo com (GIANNETTO, 1990), a decomposição da zeólita amoniacal ($\text{NH}_4\text{ZSM-5}$) ocorre em duas etapas distintas:

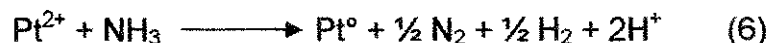
- Dessorção de água fisissorvida nos canais da zeólita entre a temperatura de 150 e 250 °C.
- Liberação da amônia com formação da zeólita em sua forma protônica entre a temperatura de 300 e 400 °C.

Entre a temperatura de 400 e 550 °C durante o processo de calcinação não apresentam reações de desidroxilação, nas quais sítios ácidos de Lewis são formados juntamente com a liberação de água. A temperatura em que ocorre esta reação aumenta ao incrementar a relação Si/Al (BOLTON, 1976).

Para evitar a auto-redução dos íons do metal pelos ligantes NH_3 , é necessária que durante a calcinação de íons precursores amínicos seja utilizado uma baixa taxa de aquecimento, bem como alto fluxo de gás de arraste (ar sintético) (GALLEZOT, 1979), e assim evitar a subsequente migração do metal para as cavidades sodalita

ou prismas hexagonais (pela formação de complexos instáveis de grande mobilidade) ou a formação de grandes partículas metálicas (REAGAN *et al.*, 1989).

As duas rotas do processo de auto-redução foram representadas por Nováková e colaboradores (1996), em temperaturas superiores a 200°C sob vácuo, representadas pelas equações 6 e 7.



De acordo com (BROEK *et al.*, 1997), parte dos NH_3 liberados são convertidos em N_2 e H_2 , na temperaturas de 450 °C, sendo que esta reação é catalisada pelas partículas de platina auto-reduzidas. No entanto, em temperaturas superiores a 450 °C, ocorreria a formação rápida de intermediários instáveis de grande mobilidade, com é representado na equação 8.



Evitando a formação dos intermediários instáveis, utiliza-se fluxo de ar sintético durante o processo de calcinação, favorecendo assim a oxidação do ligante amínicos (NH_3) em N_2 , N_2O e H_2O , como mostra a equação 9.



De acordo com (REAGAN *et al.*, 1989), a temperatura mínima na qual é possível decompor os complexos é considerada como a temperatura ótima de calcinação. Segundo este autor, a temperatura de calcinação para o $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ é de 300 °C durante 3 horas.

Entretanto, a calcinação também provoca alguns outros efeitos tais como a migração dos íons dos metais, após perderem seus ligantes, para as pequenas

cavidades. A remoção dos ligantes coordenados aos íons de metais de transição por um processo de calcinação cuidadoso é, portanto, extremamente importante para catalisadores do tipo metal/zeólita. O processo de calcinação controla a localização dos cátions e conseqüentemente influencia o mecanismo de crescimento de partícula durante o subseqüente processo de redução.

A etapa de calcinação é fundamental para controlar o tamanho das partículas dos metais e da interação entre o suporte e as partículas dos metais, que influenciam a estabilidade e a atividade catalítica (CHEN *et al.*, 2009).

2.3.2. Processo de Redução

O objetivo desse método de ativação é a redução dos íons metálicos de transição e a regeneração dos sítios ácidos na zeólita, através da formação de prótons H^+ . A redução dos íons metálicos é geralmente conduzida em fluxo de H_2 após a etapa de calcinação, conforme podemos observar na equação 10.



Segundo (YOSHIOKA, 2008) a redução dos íons metálicos em zeólitas depende de vários fatores, como:

- A localização dos íons nas cavidades;
- Sua acessibilidade;
- Sua coordenação com os ligantes;
- Efeitos de íon coexistentes (bloqueio dos sítios ou ancoragem de metais);
- Estrutura da zeólita;
- Concentração de prótons;
- Razão Si/Al ou acidez zeolítica e o teor de metal na estrutura.

A mobilidade e a redutibilidade dos íons metálicos de transição são os problemas que afetam a ativação dos catalisadores bifuncionais. No caso dos metais de transição dos grupos de níquel, a mobilidade e a redutibilidade são dados da seguinte maneira:

- MOBILIDADE: Pd > Ni > Pt
- REDUTIBILIDADE: Pt > Pd >> Ni

As zeólitas contendo níquel, ao serem submetidas ao processo de redução com temperatura acima de 200 °C produz a formação do níquel metálico. De forma que o níquel fica com a carga zero, o próton aparece para compensar a carga negativa do aluminossilicatos da estrutura, como mostra a equação 11 (BHATIA, 1990).



Íons de metal de transição localizados nos prismas hexagonais e cavidades sodalitas são mais difíceis de serem reduzidos. Nestas pequenas cavidades, os íons ficam coordenados por átomos de oxigênios da estrutura, gerando assim uma situação bastante favorável do ponto de vista energético.

Estudando catalisadores bimetálicos (Pt-Ni/USY), verificou-se através do RTP a medida que aumentava a proporção de platina nos catalisadores de Ni e Cu ocorria uma diminuição da intensidade dos picos deduzindo que a platina adicionada aos sistemas bimetálicos, ajudava na redução dos cátions Ni^{2+} e Cu^{2+} (JORDÃO, 2001). Verificando assim que íons de níquel na presença de metais nobres apresentam maior redutibilidade.

2.4. O PROCESSO DE REFORMA CATALÍTICA DE NAFTA

Reforma catalítica de nafta é um dos processos mais importantes extensivamente praticados pelas refinarias de petróleo e indústria petroquímica, a fim de converter parafinas e naftênicos, presentes nas frações de nafta, em isoparafinas e compostos aromáticos (KHOSRAVANIPOUR MOSTAFAZADEH & RAHIMPOUR, 2009).

A nafta é transformada em reformados através do processo de reforma catalítica. Este processo envolve a reconstrução de hidrocarbonetos da gasolina de baixa octanagem presentes nas frações de nafta em componentes valiosos de alta octanagem e, conseqüentemente, contribuindo para a qualidade antidetonante da gasolina (KHOSRAVANIPOUR MOSTAFAZADEH & RAHIMPOUR, 2009). Durante o processo de reforma a quantidade total de hidrocarbonetos aromáticos e parafinas ramificadas é aumentada. Quanto mais ramificado for o hidrocarboneto, mais ele resistirá à compressão sem sofrer queima espontânea nos motores de combustão interna (MAZZIERI *et al.*, 2005).

Os hidrocarbonetos presentes na gasolina podem ser classificados, basicamente, em quatro classes: parafinas de cadeia (normal e ramificada), cicloparafinas (naftenos), olefinas (alcenos) e aromáticos (TAKESHITA *et al.*, 2008). São grupos importantes de hidrocarbonetos devido à sua aplicação como matéria-prima na indústria química e petroquímica durante a fabricação de uma vasta gama de produtos (SADRAMELI *et al.*, 2009).

Emissões dos motores a gasolina ameaçam seriamente o meio ambiente e é considerado como um dos principais fontes de poluição do ar que podem causar sérios problemas de saúde (KISH *et al.*, 2010). Tais problemas são minimizados através do processo de reforma catalítica.

Produtos da reforma catalítica podem incluir gasolina de alta octanagem, útil como combustível de automóvel, ou aromáticos, como benzeno e tolueno e xileno, úteis como produtos químicos (MILLER *et al.*, 1994). Assim, o benzeno é usado na produção de plásticos à base de estireno, polímeros e nylon; o tolueno é empregado como solvente em tintas e adesivos; o- e p-xileno são matérias-primas para fibras de poliéster e filmes, e garrafas plásticas, enquanto o m-xileno é normalmente

convertido a p-xileno por processos de isomerização catalítica (LITTLE, 1985). Além disso, a reforma gera grandes quantidades de hidrogênio, que suprem a demanda dos processos de hidrotreatamento, hidrocrackeamento ou hidrofinação (PIECK *et al.*, 2005).

O número de octanas (RON (número de octano pesquisa) e MON (número de octano motor)) são propriedades importantes para avaliar o desempenho antidetonante da gasolina (GUAN *et al.*, 2009). O número de octanas é determinado de acordo com uma escala padrão, baseando-se em dois hidrocarbonetos. O n-heptano ($n - C_7H_{16}$), que recebe arbitrariamente o valor zero para o número de octano, e o iso-octano (C_8H_{18} : 2,2,4 – trimetilpentano) que recebe valor de cem (ALLINGER *et al.*, 1978). A mistura de n-heptano com iso-octano em volume definem a resistência a detonação de amostras de referência em número de octanas intermediários, onde o número de octanas será a proporção de misturas existentes dos dois hidrocarbonetos (MARQUES *et al.*, 2003). O índice de octanas indica a característica antidetonante de um combustível e depende fortemente do tipo de hidrocarboneto. Quanto maior o número de octanas maior a resistência a detonação (KISH *et al.*, 2010). Os compostos aromáticos é um grupo particular de hidrocarbonetos, caracterizado por apresentar o número de octanagem relativamente maior que 100 (SADRAMELI *et al.*, 2009). Assim, o processo de reforma catalítica se mostra bastante interessante, devido à transformação de parafinas e naftenos em compostos aromáticos.

2.4.1. Composição da Alimentação da Reforma Catalítica

O produto obtido no processo de reforma catalítica depende da carga de alimentação utilizada no mesmo. Essa carga tanto pode ser originada diretamente do petróleo cru quanto do produto de fracionamento de alguma outra unidade da refinaria (EDGAR, 1983). Na produção de aromáticos são usados cortes leves de nafta (C6 a C8); mas se o objetivo do processo for produzir gasolina de alta octanagem, para o emprego como combustíveis são utilizados os cortes mais pesados (C7 a C9) (PARERA e FÍGOLI, 1992). Os hidrocarbonetos mais leves (C1 a

C4) devem ser eliminados durante o processo de reforma catalítica, uma vez que a presença dos mesmos pode dificultar o acesso das moléculas de hidrocarboneto susceptíveis à reforma aos sítios ativos do catalisador (EDGAR, 1983). A nafta é uma fração leve do petróleo enriquecido em compostos com 5 a 12 átomos de carbono, principalmente parafinas (alcanos), naftênicos (cicloalcanos), olefínicos (alcenos) e compostos aromáticos (REBOUCAS *et al.*, 2010).

As parafinas são hidrocarbonetos saturados que possuem cadeia linear (parafinas normais) ou ramificadas (isoparafinas). Os naftênicos são hidrocarbonetos cíclicos e saturados. Os aromáticos são compostos cíclicos e insaturados, em que se caracterizam pela presença do anel benzênico, onde os átomos de carbono no anel estão ligados por ligações simples e duplas em ressonância. Quando possui olefinas na carga, as mesmas devem ser saturadas antes de entrar no processo, devido reagirem rapidamente com o catalisador de reforma, produzindo coque, além de consumir hidrogênio e reduzir o índice de octanagem do produto (MURTHY *et al.*, 1995; EDGAR, 1983).

Oxigênio, enxofre e nitrogênio são substâncias que podem ser encontradas no petróleo agindo como impurezas e prejudicando o processo de reforma (WU *et al.*, 2008).

2.4.2. Reações do Processo de Reforma Catalítica

As reações normalmente envolvidas no processo de reforma catalítica incluem desidrociclicização, isomerização, hidrogenação e desidrogenação dos hidrocarbonetos da nafta (MILLER *et al.*, 2009). Ocorrem também outras reações como alquilação, transalquilação e reações indesejáveis como a polimerização ou deposição de coque, que aumentam a velocidade de desativação do catalisador (PARERA & FÍGOLI, 1995; GUINET *et al.*, 2009). Durante a reforma de nafta, ainda ocorrem reações de hidrocraqueamento e hidrogenólise que produzem parafinas de baixo peso molecular (gases), diminuindo o rendimento líquido do processo (JAHEL *et al.*, 2010).

Os catalisadores utilizados no processo de reforma catalítica compreendem duas funções: a função metálica, que consiste de partículas de metais nobres suportados em um suporte poroso (normalmente zeólitas) e a função ácida, que é o próprio suporte (JAHEL *et al.*, 2010). Os catalisadores utilizados no processo de reforma catalítica são denominados catalisadores bifuncionais (ácido-metal), sendo o mesmo introduzido no processo de reforma de nafta em 1949 (MAZZIERI *et al.*, 2009). As principais reações que ocorrem durante o processo de reforma são a hidrogenação, desidrogenação e isomerização (JAHEL *et al.*, 2010). A função da hidrogenação é fornecida por partículas de metal nobre, enquanto a função isomerização / ciclização é fornecida por sítios ácidos do suporte de catalisador (MAZZIERI *et al.*, 2005). Entretanto algumas reações em reforma catalítica necessitam da ação conjunta dos dois sítios ativos (ácido/metálico). Assim, a reforma inclui tipicamente a desidrociclização ou aromatização. Desidrociclização é uma reação bem conhecida em que os alcanos são convertidos em produtos aromáticos. Por exemplo, hexano pode ser desidrociclizado ao benzeno, sendo uma das mais importantes para produzir aromáticos durante a reforma catalítica (MILLER *et al.*, 1994).

O aumento da concentração de compostos aromáticos são obtidos através das reações produzidas por desidrociclização de parafinas e olefinas; desidrogenação de ciclohexanos e desidroisomerização de alquilciclopentanos para produzir compostos aromáticos (SWAN, 1989).

Alguns exemplos das principais reações que acontecem durante a reforma catalítica de nafta são mostrados na Figura 7 (CARVALHO, 2003).

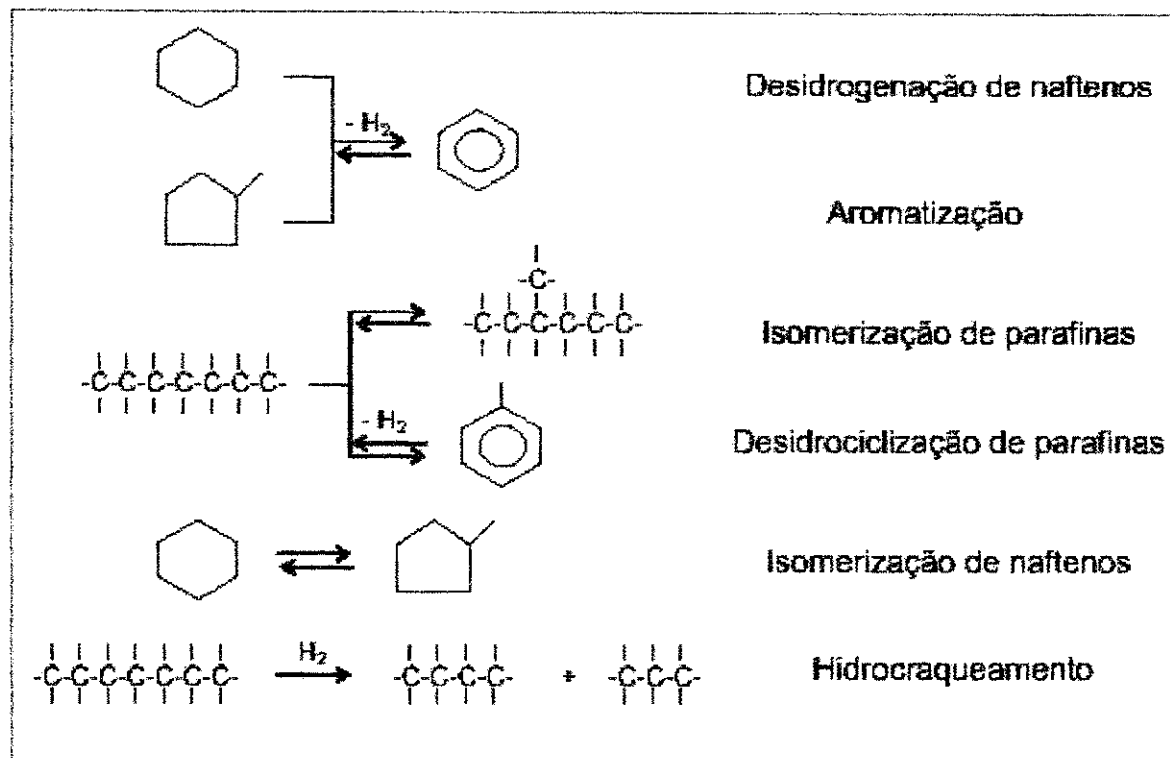


Figura 7. Principais reações que ocorrem na reforma catalítica.

Fonte: (CARVALHO, 2003).

2.4.3. Descrição do Processo

A carga de naftas contém elementos nocivos e indesejáveis, tais como, venenos reversíveis (enxofre orgânico, nitrogênio e compostos oxigenados) e irreversíveis (como arsênio, chumbo e cobre) elementos capazes de envenenar o catalisador. A fim de reduzir ou remover esses elementos, inicialmente a carga de nafta passa por etapas de hidrotreatamento, com a finalidade de evitar que o catalisador da planta da plataforma seja desativado rapidamente (ILIS *et al.*, 2010).

O processo de hidrotreatamento catalítico consome grandes quantidades de catalisador para a purificação e melhoria das diversas correntes de petróleo e resíduos. Na etapa do hidrotreatamento de naftas, são utilizados catalisadores que consistem em Mo (molibdênio) com promotores de Co (cobalto) ou Ni (níquel) com o apoio de alumina, em que ocorre a reação do vapor de nafta com hidrogênio

relativas, que é associado a expansão de estruturas porosas pouco rígidas, a adsorção irreversível de moléculas de tamanho próximo da largura dos poros ou uma adsorção química irreversível (FIGUEIREDO & RIBEIRO, 1989; FIGUEIREDO, 1995). No precursor monometálico contendo (Ni), apresentado na Figura 19 (a), foi possível observar a presença dessa histerese de dessorção em baixas pressões relativas.

A Tabela 6 apresenta os resultados, calculados a partir das isotermas, volume de poros, usando o método de BJH; e a área específica, usando o método de BET, das amostras: (NH₄ZSM-5) e dos precursores monometálicos (Ni/ZSM-5); (Pt/ZSM-5); (Ru/ZSM-5), bimetálicos (Ni-Pt/ZSM-5); (Ni-Ru/ZSM-5); (Pt-Ru/ZSM-5) e trimetálico (Pt-Ni-Ru/ZSM-5), após troca iônica competitiva e calcinação.

Tabela 6. Análise textural das amostras: (NH₄ZSM-5) e dos precursores monometálicos (Ni/ZSM-5); (Pt/ZSM-5); (Ru/ZSM-5), bimetálicos (Ni-Pt/ZSM-5); (Ni-Ru/ZSM-5); (Pt-Ru/ZSM-5) e trimetálico (Pt-Ni-Ru/ZSM-5), após troca iônica competitiva e calcinação.

Amostras	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _p ^{total} (cm ³ /g)
NH ₄ ZSM-5	394	0,0679	0,2247
Ni/ZSM-5	307	0,0509	0,1740
Pt/ZSM-5	417	0,0687	0,2353
Ru/ZSM-5	408	0,0697	0,2321
Ni-Pt/ ZSM-5	355	0,0678	0,2074
Ni-Ru/ZSM-5	400	0,0684	0,2269
Pt-Ru/ZSM-5	390	0,0709	0,2277
Ni-Pt Ru/ZSM-5	397	0,0707	0,2278

A área específica e o volume de poros da zeólita NH₄ZSM-5 determinado pelo método de BET e pelo método de BJH, respectivamente, apresentam valores 394

m^2/g ; $0,2247 \text{ cm}^3/\text{g}$ aproximados aos encontrados na literatura, com valores de $392 \text{ m}^2/\text{g}$ e $0,2786 \text{ ml/g}$ (MAIA *et al.*, 2010; BAI *et al.*, 2009; BARROS *et al.*, 2008).

Comparando os valores de área superficial específica dos sólidos, antes e após a troca iônica competitiva dos sais de níquel, platina e rutênio, nota-se que este parâmetro praticamente não foi alterado, estando as diferenças observadas dentro do erro experimental da medida (10%), exceto para as amostras Ni/ZSM-5 e Ni-Pt/ZSM-5 com valores de áreas superficiais de 307 e $355 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Uma das razões para estas reduções é que o níquel não foi completamente reduzido e então o óxido de níquel está bloqueando os poros da zeólita ZSM-5 (PAWELEC *et al.*, 2004; SANTHOSH KUMAR *et al.*, 2009; PAWELEC *et al.*, 2007).

4.1.3. Redução à Temperatura Programada (TPR)

Os estudos de redutibilidade foram usados com a finalidade de determinar a temperatura de redução do catalisador. Desta forma, foram realizadas medições qualitativas do perfil de redução das amostras calcinadas e avaliada através do consumo de hidrogênio em uma corrente de gás com composição conhecida, em função da temperatura.

Através da Figura 22 podemos observar os perfis de redução a temperatura programada dos catalisadores bimetálicos (Ni-Pt/ZSM-5); (Ni-Ru/ZSM-5) e (Pt-Ru/ZSM-5).

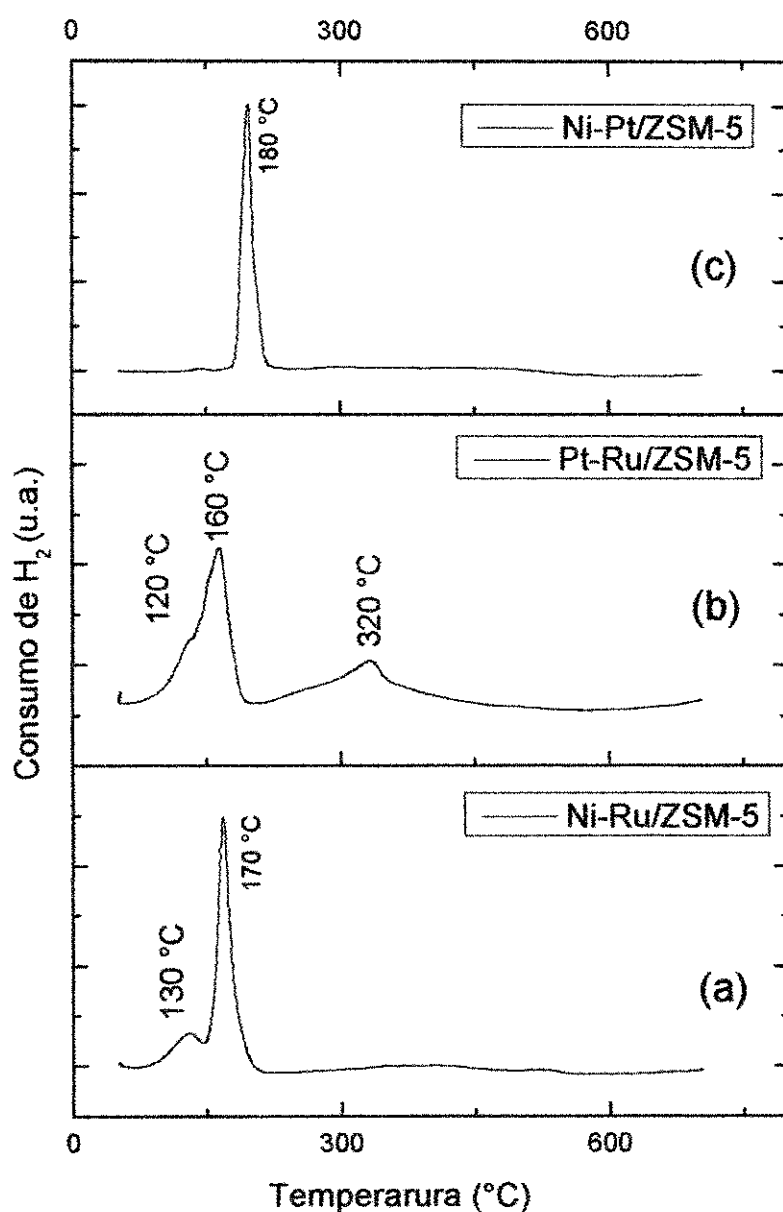


Figura 22. Perfis de Redução a Temperatura Programada para os catalisadores bimetálicos (Ni-Pt/ZSM-5); (Ni-Ru/ZSM-5) e (Pt-Ru/ZSM-5), após troca iônica competitiva e calcinação.

Ao comparar os picos de redução dos catalisadores bimetálicos com os sinais dos catalisadores monometálicos da literatura (SOUSA *et al.*, 2011; MAIA *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2004), é possível verificar que existem diferentes interações entre eles.

No caso do catalisador bimetálico contendo (Ni-Ru) o perfil de redução apresentado na Figura 22 (a), exibiu dois de picos de redução a baixas temperaturas correspondentes a redução do Ru. O primeiro pico em torno de 130 °C atribuído à redução do Ru e o segundo pico em 170 °C, resultante da redução de pequenos aglomerados de óxido de Ru colocados sobre a superfície de óxidos de níquel em canais acessíveis (JEONG *et al.*, 2006).

O perfil de redução para o catalisador bimetálico contendo (Ru-Pt), apresentado na Figura 22 (b), revela um pico a 160 °C com um ombro em 120 °C correspondente à redução do Ru⁴⁺ e um segundo pico em 320 °C, possivelmente devido à redução da Pt²⁺.

No sistema (Ni-Pt), Figura 22 (c) perfil de redução observado apresenta um pico significativo em torno de 180 °C o qual pode ser atribuído aos óxidos de platina que estão fracamente ligados nos canais da zeólita. Possivelmente o NiO não se reduz completamente.

4.2. AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DESIDROGENANTE E TIORESISTÊNCIA DA FUNÇÃO METÁLICA NA DESIDROGENAÇÃO DO CICLOEXANO

A Figura 23 mostra os resultados obtidos através da conversão do cicloexano em função do tempo, nos experimentos de envenenamento dos catalisadores com dissulfeto de carbono e regeneração para os catalisadores monometálicos (Pt/ZSM-5; Ni/ZSM-5; Ru/ZSM-5).

Para melhor compreensão os gráficos foram divididos em 5 regiões distintas (I, II, III, IV e V). Na região I, verifica-se a avaliação da atividade metálica (capacidade de hidrogenação da função metálica) com cicloexano puro. Na região II, observa-se a adição de dissulfeto de Carbono. Na região (III), verifica-se a avaliação da atividade metálica (capacidade de hidrogenação da função metálica) com cicloexano puro após adição de dissulfeto de carbono na região (II). Na região (IV) observa-se a regeneração do catalisador (com H₂ a 500 °C). Na região (V), verifica-

se a avaliação da atividade metálica (capacidade de hidrogenação da função metálica) com cicloexano puro após a regeneração.

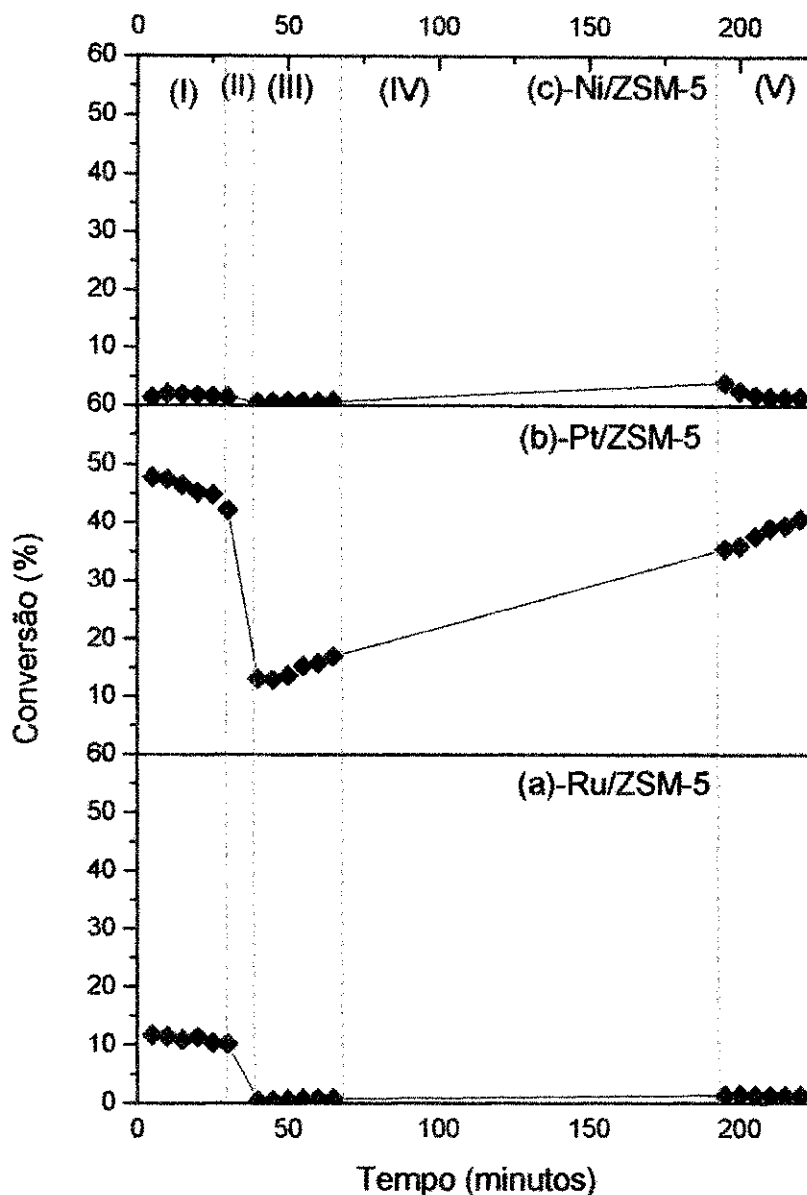


Figura 23. Conversão de cicloexano em função do tempo na reação de desidrogenação sobre os catalisadores monometálicos de (Pt/ZSM-5; Ni/ZSM-5; Ru/ZSM-5).

Observa-se que o catalisador monometálico contendo (Pt), apresentado na Figura 23 (b), tem uma alta capacidade de hidrogenação ($X^1 = 45\%$), que diminui

para 12 % após o envenenamento (II), recuperando-se ligeiramente com CH puro ($X^{III}= 16 \%$) e com uma elevada taxa de recuperação com H_2 , $R= 88 \%$.

No catalisador monometálico contendo (Ru), apresentado na Figura 23 (a), tem uma menor atividade de hidrogenação ($X^I= 10 \%$), a qual desaparece após o envenenamento e não se recupera, indicando que o S é irreversivelmente adsorvido sobre este metal.

O catalisador monometálico contendo (Ni), apresentado na figura 23 (c), apresenta-se com uma menor atividade de hidrogenação ($X^I= 3 \%$), quando comparado com os catalisadores citados anteriormente, sendo completamente desativado na presença de enxofre, o qual é completamente regenerado com H_2 , $R= 100 \%$. Na etapa (V) sua atividade diminui, provavelmente devido ao acúmulo de coque.

A Figura 24 apresenta os resultados obtidos através da conversão do cicloexano em função do tempo, nos experimentos de envenenamento dos catalisadores com dissulfeto de carbono e regeneração para os catalisadores bimetálicos (Pt-Ni/ZSM-5; Pt-Ru/ZSM-5; Ni-Ru/ZSM-5).

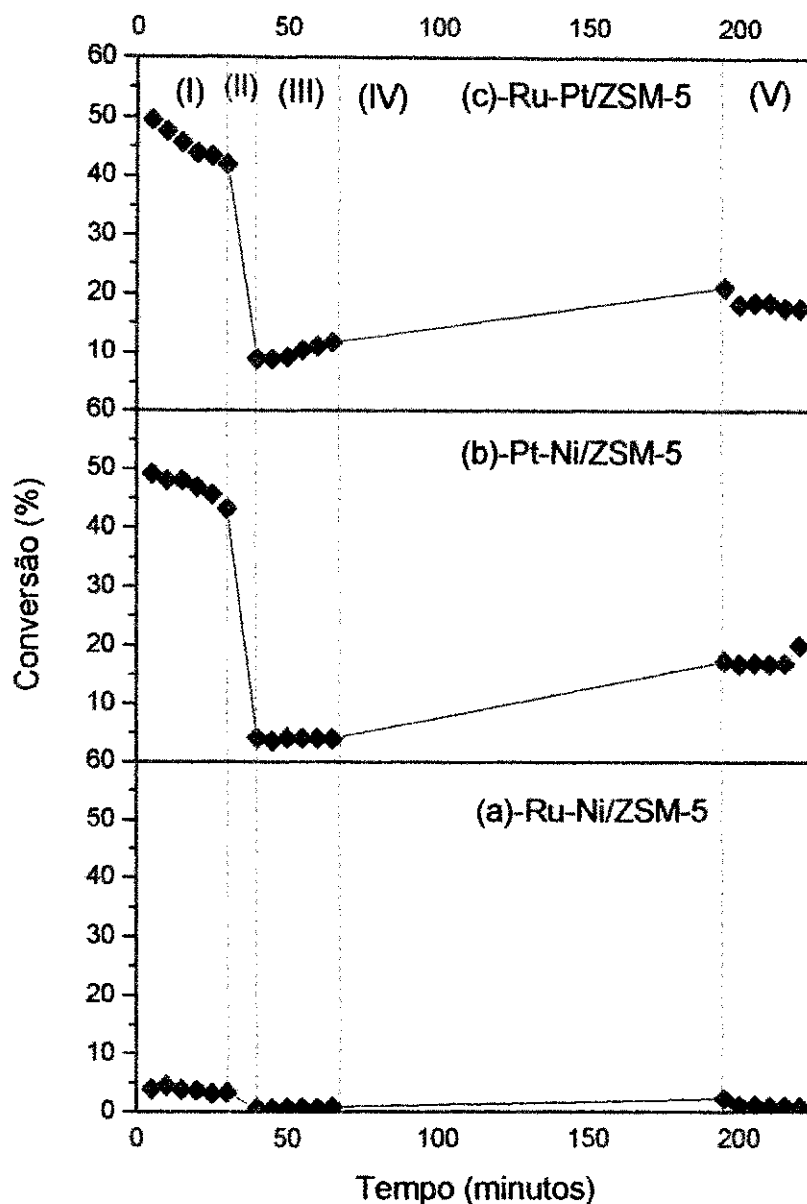


Figura 24. Conversão de cicloexano em função do tempo na reação de desidrogenação sobre os catalisadores bimetálicos (Ni-Pt/ZSM-5); (Ni-Ru/ZSM-5) e (Pt-Ru/ZSM-5).

Para os catalisadores bimetálicos contendo (Pt-Ru e Pt-Ni), apresentado na Figura 24 (c) e (b), respectivamente, manteve-se a atividade do catalisador monometálico contendo (Pt) na etapa (I), perdendo a tolerância em uma maior proporção no catalisador contendo (Pt-Ni), diminuindo sua regeneração com H_2 em relação ao catalisador monometálico contendo (Pt).

Para o catalisador bimetálico contendo (Ru-Ni), apresentado na Figura 24 (a), é possível verificar um comportamento intermediário em relação aos seus componentes monometálicos.

A Figura 25 mostra os resultados obtidos através da conversão do cicloexano em função do tempo, nos experimentos de envenenamento do catalisador com dissulfeto de carbono e regeneração para o catalisador trimetálico (Pt-Ni-Ru/ZSM-5).

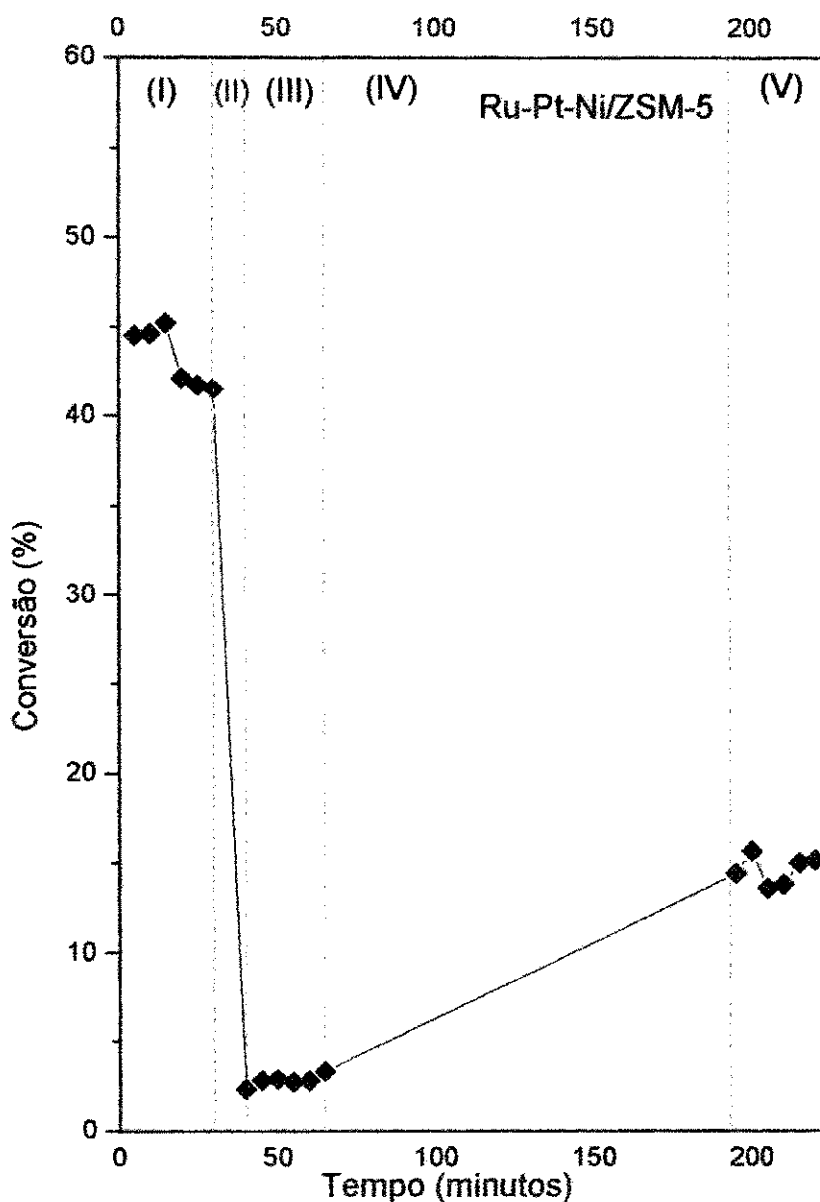


Figura 25. Conversão de cicloexano em função do tempo na reação de desidrogenação sobre o catalisador trimetálico (Pt-Ni-Ru/ZSM-5).

O catalisador trimetálico contendo (Ru-Pt-Ni), apresentado na Figura 25, se comporta de forma semelhante aos catalisadores bimetálicos contendo (Pt), isto é, inicialmente tem boa atividade de hidrogenação, é envenenado por enxofre, e se regenera parcialmente com H_2 , mostrando uma taxa de recuperação de 74 %.

Os valores de conversão para os catalisadores contendo platina mostraram-se mais seletivos ao benzeno, quando comparados aos demais catalisadores, observando-se uma grande diferença na atividade da função metálica. Isto significa que a platina apresenta elevado poder de desidrogenação, pois a formação do benzeno a partir do cicloexano envolve a eliminação de seis átomos de hidrogênio. A atividade hidrogenante é intrínseca a cada metal, e para os catalisadores com menor atividade se deve a sua menor capacidade hidrogenante.

4.3. DESATIVAÇÃO ACELERADA COM CICLOPENTANO

A Tabela 7, mostra a seletividade a aromáticos e os teores de carbono formado através da desidrogenação do ciclopentano, obtidos para os catalisadores monometálicos (Pt/ZSM-5; Ni/ZSM-5; Ru/ZSM-5), bimetálicos (Ni-Pt/ZSM-5); (Ni-Ru/ZSM-5) e (Pt-Ru/ZSM-5) e trimetálico (Pt-Ni-Ru/ZSM-5).

Nas condições selecionadas, para essa reação, todos os catalisadores apresentaram uma atividade superior a 95 %.

Para o catalisador monometálico contendo (Ni), apresentado na Tabela 7, observa-se uma atividade aromatizante de mesma ordem que o catalisador monometálico contendo (Pt), enquanto que o catalisador monometálico contendo (Ru), produz menos aromáticos quando comparados com os catalisadores citados anteriormente nas mesmas condições de reação.

Com relação aos catalisadores bimetálicos contendo (Pt-Ni), é possível verificar uma maior produção de compostos aromáticos, não sendo proporcional à carga total de metais incorporados. Já para o catalisador bimetálico contendo (Pt-Ru), a adição de Ru diminui a capacidade aromatizante da Pt, possivelmente por obstrução dos canais ou diferentes distribuições dos metais na zeólita durante a

preparação dos precursores, a competir por sítios de troca gerando uma maior dispersão.

Tabela 7. Seletividade a aromáticos e quantidade de coque acumulado em reação com ciclopentano para os catalisadores estudados.

Metal	C, %	X, %	S_{Bz}, %	S_{Tol}, %	S_{Arocs}, %
Pt	4,3	99,6	21,2	12,5	21,9
Ru	7,3	98,4	18,1	3,3	14,3
Ni	3,0	95,2	28,2	11,4	17,5
Pt-Ru	11,5	98,9	19,5	3,3	22,7
Pt-Ni	7,6	97,1	30,6	12,6	20,0
Ru-Ni	19,0	98,6	27,9	3,1	17,2
Pt-Ru-Ni	5,0	99,1	29,2	2,5	19,3

C, % - Coque; X, % - Atividade Aromatizante; S_{Bz}, % - Seletividade a Benzeno; S_{Tol}, % - Seletividade a tolueno; S_{Arocs}, % - Seletividade a aromáticos.

As Figuras 26, 27 e 28 mostram os perfis de combustão do depósito de carbono, nos catalisadores monometálicos (Pt/ZSM-5; Ni/ZSM-5; Ru/ZSM-5), bimetálicos (Ni-Pt/ZSM-5); (Ni-Ru/ZSM-5); (Pt-Ru/ZSM-5) e trimetálico (Pt-Ni-Ru/ZSM-5), obtidos após a reação com o ciclopentano, respectivamente.

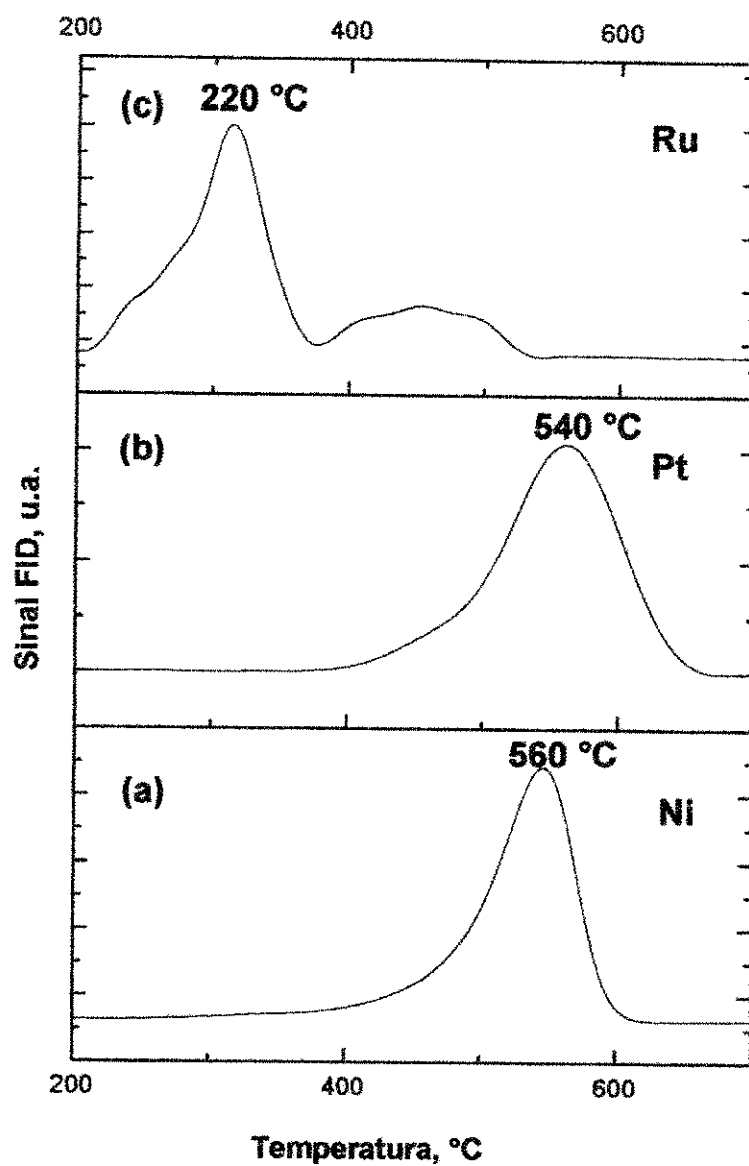


Figura 26. Perfis de combustão do depósito de carbono, nos catalisadores monometálicos (Pt/ZSM-5; Ni/ZSM-5; Ru/ZSM-5), obtidos após a reação com o ciclopentano.

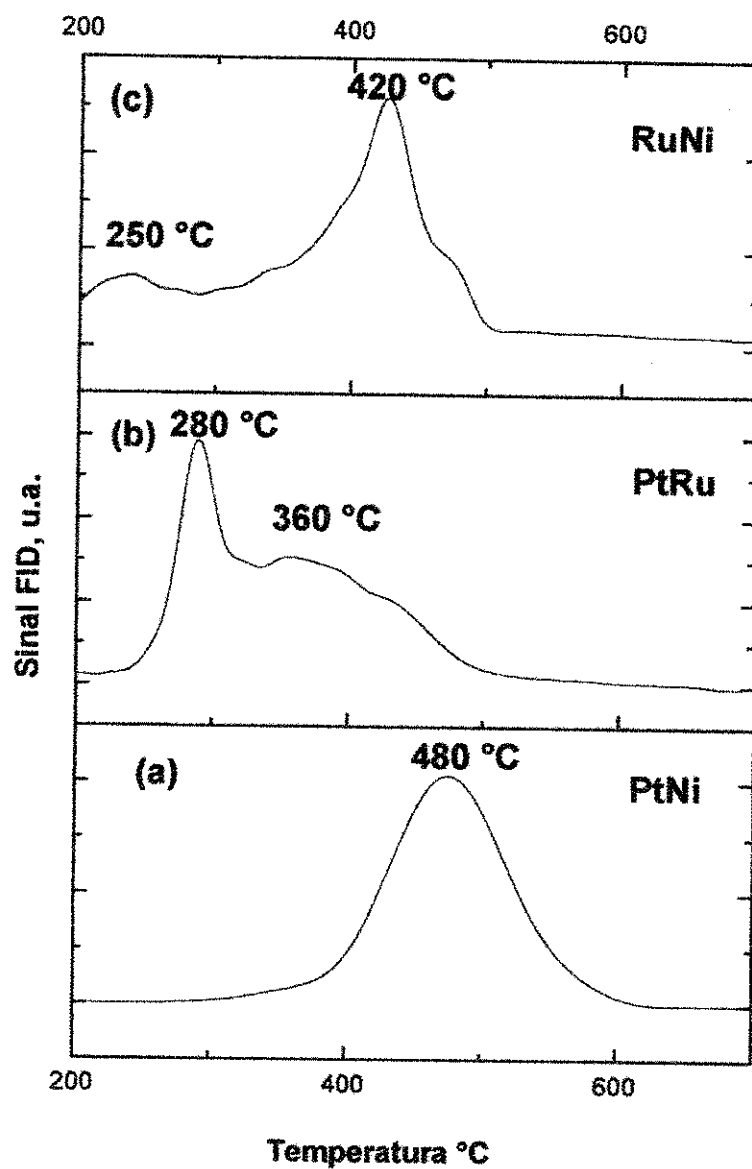


Figura 27. Perfis de combustão do depósito de carbono, nos catalisadores bimetálicos (Ni-Pt/ZSM-5); (Ni-Ru/ZSM-5), obtidos após a reação com o ciclopentano.

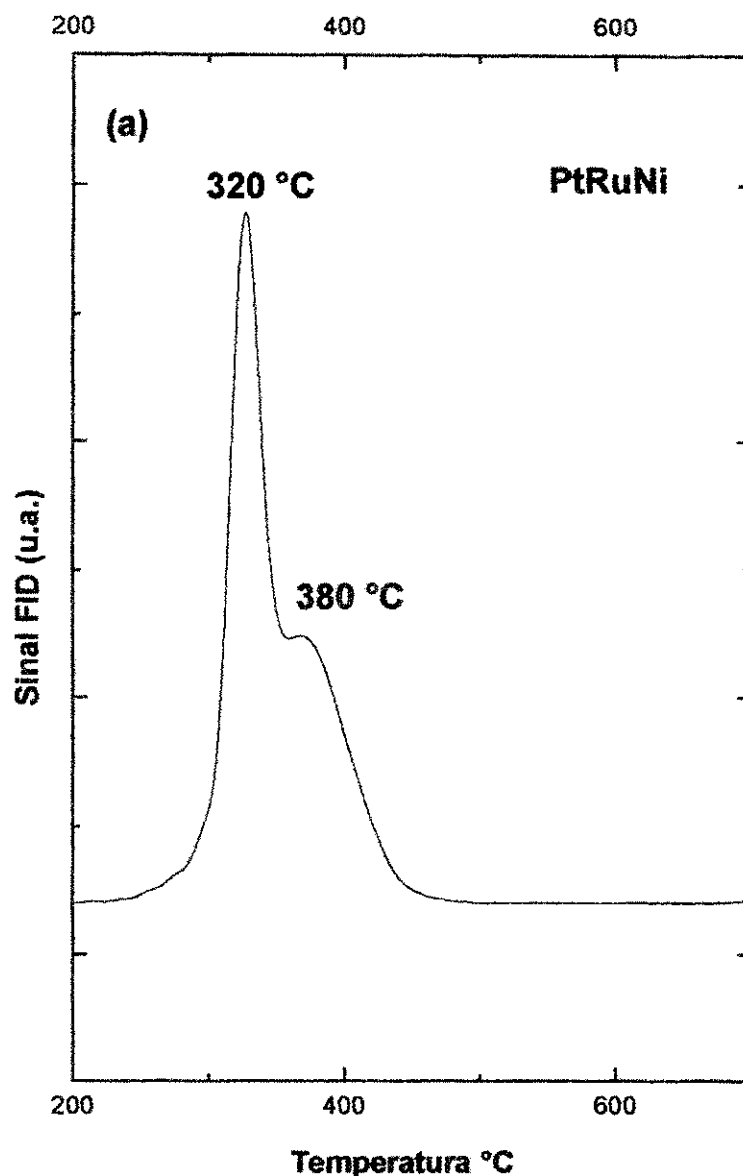


Figura 28. Perfis de combustão do depósito de carbono, no catalisador trimetálico (Pt-Ni-Ru/ZSM-5), obtidos após a reação com o ciclopentano.

Observa-se que nos catalisadores monometálicos contendo (Ni), demonstrado na Figura 26 (a), apresentando menor quantidade de coque, no entanto, este é o coque mais polimerizado com uma queima de pico a 560 °C.

Em seguida tem-se o catalisador monometálico contendo (Pt), demonstrado na Figura 26 (b), com uma queima de coque, a 540 °C.

Finalmente para o catalisador monometálico contendo (Ru), demonstrado na Figura 26 (c), observa-se uma queima de coque leve, em 220 °C.

Em catalisadores bimetalicos aumenta a quantidade de coque. Para o catalisador bimetalico contendo (Ru-Ni), demonstrado na Figura 27 (c), apresenta a maior quantidade de coque acumulado com perfil bimodal, mostrando queima de coque leve a 250 °C e uma queima de coque mais polimerizado a 420 °C.

No catalisador bimetalico contendo (Pt-Ni), demonstrado na Figura 27 (a), apresenta uma menor quantidade de coque acumulado, sendo mais polimerizada, com pico fundido a 480 °C.

No catalisador bimetalico contendo (Pt-Ru), demonstrado na Figura 27 (b), produz um coque com um perfil bimodal, também queimaram dois diferentes tipos de depósitos, um pico mais hidrogenado fundido a 280 °C e o outro mais polimerizado com pico fundido a 360 °C.

Finalmente, no catalisador trimetalico contendo (Pt-Ru-Ni), incorporados por troca iônica competitiva na zeólita H-ZSM5, demonstrado na Figura 28 (a), gera uma atividade metálica que protege o catalisador de um coque tóxico e altamente polimerizado. Contudo, o catalisador é desativado por depósito de coque de um grau de polimerização intermediário e perfil de combustão bimodal com picos fundidos a 320 °C e 380 °C.

5. CONCLUSÕES

De acordo com os difratogramas apresentados verificou-se que não houve modificações nos picos característicos da zeólita ZSM-5 após troca iônica competitiva com os metais (Ni, Pt, Ru, Pt-Ni, Ni-Ru, Pt-Ru e Ni-Pt-Ru).

A dispersão da platina e do rutênio na zeólita ZSM-5, não modificou as características texturais da zeólita, porém a dispersão do níquel provocou uma diminuição nos valores de área superficial dos catalisadores em relação ao da zeólita comercial.

Os perfis de redução dos catalisadores bimetálicos (Pt-Ni/ZSM-5 e Pt-Ru/ZSM-5) mostram a influência da platina em relação a redução do níquel e rutênio.

A incorporação de Ni ou Ru ao catalisador Pt/ZSM-5 mantém-se a atividade do catalisador monometálico contendo (Pt), diminuindo sua intolerância e regeneração em relação ao catalisador monometálico contendo (Pt). Possivelmente a competição dos sítios de troca também modifica a distribuição de Pt, Ni e Ru na estrutura da zeólita. Esta configuração diferente da função metálica produz alterações na seletividade do catalisador. As modificações geradas não melhoram a resistência da Pt, mas sim a resistência a desativação por coque, gerando um depósito de coque mais hydrogenado e menos tóxico que mantém o catalisador com maior atividade.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para dar continuidade a este trabalho, sugerem-se os seguintes temas:

- Realização de análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), para verificar se as partículas dos metais (Ni, Pt e Ru) estão bem dispersas.
- Realizar a reforma do n-heptano em todos os catalisadores.
- Preparar catalisadores através da impregnação úmida para estudar se o efeito do método de incorporação do metal na zeólita afetaria os resultados da reação.
- Comparar os catalisadores monometálicos (Pt/ZSM-5; Ni/ZSM-5; Ru/ZSM-5), bimetálicos (Pt-Ni/ZSM-5; Pt-Ru/ZSM-5; Ni-Ru/ZSM-5) e trimetálico (Pt-Ni-Ru/ZSM-5) com outros tipos de zeólitas, tais como: X, Y e Mordenita, para avaliação da capacidade desidrogenante e tioreistência da função metálica na desidrogenação do cicloexano e desativação acelerada com ciclopentano.
- Aumentar os teores dos metais suportados na zeólita no intuito de verificar se há um aumento na conversão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMI, G.; LARESE, F.; VENIER, M.; BARBIERI, P.; LO COCO, F.; REISENHOFER, E. **Penetration of benzene, toluene and xylenes contained in gasolines through human abdominal skin in vitro.** *Toxicology in Vitro*, v. 20, p. 1321-1330, 2006.

AFONSO, J. C.; PONTES, A. B.; SANTOS, E. S.; MENEZES, M. DE. S.; AGUIAR, R. de. M. **Reciclagem química de zeólitas comerciais desativadas.** *Química Nova*, v. 27, No. 2, p. 315-319, 2004.

AGUIAR, M. R. M. P. de.; NOVAES, A. C. **Remoção de metais pesados de efluentes industriais por aluminossilicatos.** *Química Nova*, v. 25, No. 6B, p. 1145-1154, 2002.

AHMARUZZAMAN, M. **A review on the utilization of fly ash.** *Progress in Energy and Combustion Science*, v. 36, p. 327-363, 2010.

ALCAÑIZ-MONGE, J.; TRAUTWEIN, G.; PÉREZ-CADENAS, M.; ROMÁN-MARTÍNEZ, M.C. **Effects of compression on the textural properties of porous solids.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 126, p. 291-301, 2009.

ALLINGER, N. L.; CAVA, M. P.; JONGH, D. C.; JOHNSON, C. R.; LEBEL, N. A.; STEVENS, C. L. **Química Orgânica.** 2ª ed, Rio de Janeiro: Guanabara Dois, p. 865, 1978.

ÁLVAREZ-RODRÍGUEZ, J.; BACHILLER-BAEZA, B.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I.; ARCOYA-MARTÍN, A. **Structural changes on RuCu/KL bimetallic catalysts as evidenced by n-hexane reforming.** *Catalysis Today*, v. 133-135, p. 793-799, 2008.

ARICHI, J.; IVANOVA, S.; LOUIS, B. **Design of microporous materials: A novel generation of solid acids.** *Comptes Rendus Chimie*, v. 12, p. 716-722, 2009.

ARMBRUSTER, T. IN: GALARNAU, A. DI RENZO, F. FAUJULA, F. VEDRINE, J. (Eds.). **Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century**, Studies in Surface Science and Catalysis, vol. 135, Elsevier, Amsterdam, 2001, pp. 13-27.

AUERBACH, S.; CARRADO, K. A.; DUTTA, P. K. **Handbook of zeólita.** science and technology. Marcel Dekker, Inc. New York, Basel, 2003.

BACHILLER-BAEZA, B.; ALVAREZ-RODRÍGUEZ, J.; GUERRERO-RUIZ, A.; RODRÍGUEZ-RAMOS, I. **Support effects on Ru-HPA bifunctional catalysts: Surface characterization and catalytic performance.** Applied Catalysis A: General, v. 333, p. 281–289, 2007.

BAI, L.; ZHOU, Y.; ZHANG, Y.; LIU, H.; SHENG, X.; DUAN, Y. **Effect of calcination atmosphere on the catalytic properties of PtSnNaMg/ZSM-5 for propane dehydrogenation.** Catalysis Communications, v. 10, p. 2013–2017, 2009.

BARROS, I. C. L.; BRAGA, V. S.; PINTO, D. S.; MACEDO, J. L. de.; FILHO, G. N. R.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. **Effects of niobium addition on ZSM-5 studied by thermal and spectroscopy methods.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 109, p. 485–493, 2008.

BHATIA, S. Zeolite catalysis: principles and applications, CRC, Florida, 1990.

BOLTON, A. P. **Hydrocracking, isomerization and other industrial processes.** In: RABO, J. A. Zeolite chemistry and catalysis. American chemical society monograph, v. 171, chapter, p. 738, 1976.

BRECK, D. W., Zeolite Molecular Sieves, CRC Press, Boca Raton, FL, 1984.

BRECK, D. W. Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and use. John Wiley & Sons, New York, p.10, 1974.

BROEK, V. D. A. C. M., GRONDELLE, V.; SANTEN, V. R. **Preparation of highly dispersed platinum particles in HZSM-5 Zeolite: a study of the pretreatment.** Journal of Catalysis, v.167, p. 417-424, 1997.

BUSHUEV, Y. G.; SASTRE, G. **Atomistic simulations of water and organic templates occluded during the synthesis of zeolites.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 129, p. 42–53, 2010.

CAMPANATI, M., FORNASARI, G., VACCARI, A. **Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts.** Catalysis Today, v. 77, p. 299–314, 2003.

CARVALHO, L. S. **Avaliação do Desempenho de Catalisadores do Tipo Pt-Re-Sn/Al₂O₃ na Reforma do n-Octano.** Tese de Doutorado. Universidade Federal da Bahia/UFBA, Instituto de Química, Salvador, 2003.

CHEN, J.; MA, Q.; RUFFORD, T. E.; LI, Y.; ZHU, Z. **Influence of calcination temperatures of Feitknecht compound precursor on the structure of Ni-Al₂O₃ catalyst and the corresponding catalytic activity in methane decomposition to hydrogen and carbon nanofibers.** Applied Catalysis A:

General, v. 362, p. 1–7, 2009.

CORMA, A.; LLOPIS, F. J.; MARTÍNEZ, C.; SASTRE, G.; VALENCIA, S. **The benefit of multipore zeolites: Catalytic behaviour of zeolites with intersecting channels of different sizes for alkylation reactions.** *Journal of Catalysis*, v. 268, p. 9–17, 2009.

CORREIA, T. A.; CAMPOS, M. L.; ALMEIDA, J. A. de.; MIQUELLUTI, D. J.; SOUZA, M. C. **Zeolite characterization in the City of Urupema, SC, and its ability to remove Cu^{+2} from water solutions.** *Revista de Ciências Agroveterinárias*. Lages, v.9, n.1, p. 29-38, 2010.

D'IPPOLITO, S. A.; VERA, C. R.; EPRON, F.; SAMOILA, P.; ESPECEL, C.; MARÉCOT, P.; GUTIERREZ, L. B.; PIECK, C. L. **Influence of tin addition by redox reaction in different media on the catalytic properties of Pt-Re/ Al_2O_3 naphtha reforming catalysts.** *Applied Catalysis A: General*, v. 370, p. 34–41, 2009.

DEGNAN JR, T. F. **The implications of the fundamentals of shape selectivity for the development of catalysts for the petroleum and petrochemical industries.** *Journal of Catalysis*, v. 216, p. 32–46, 2003.

DEMIRKIRAN, A. S., ARTIR, R., AVCI, E. **Electrical resistivity of porcelain bodies with natural zeolite addition.** *Ceramics International*, v. 36, p. 917–921, 2010.

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

FENG, H., LI, C., SHAN, H. **In-situ synthesis and catalytic activity of ZSM-5 zeolite.** *Applied Clay Science*, v. 42, p. 439–445, 2009.

FERNANDES, A. de. A. **Síntese de zeólitas wolastonita à partir da cinza da casca do arroz.** Tese de Doutorado. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2006.

FIGUEIREDO, J. L. **Adsorção em sólidos porosos.** In: Curso Iberoamericano sobre peneiras moleculares, 2, 1995, São Carlos: UFSCar, p. 183-202.

FIGUEIREDO, J. L.; RIBEIRO, F. R. **Catálise Heterogênea.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, p.352, 1989.

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

GIANNETTO, G. P. **Zeolitas – características, propiedades y aplicaciones**

industriales, Caracas, Editorial Innovación Tecnológica, p. 170, 1990.

GOMES, E. L.; CARDOSO, D. **Síntese da Nb-MCM-41 com nova fonte de nióbio e aplicação em epoxidação catalítica**. In: Congresso Brasileiro de Catálise, 13, 2005, Foz de Iguaçu. Anais do 13º Congresso Brasileiro de Catalise. Foz de Iguaçu: SBCat, 2005.

GÓMEZ-POLO, C.; GIL, A.; KORILI, S. A.; PÉREZ-LANDÁZABAL, J. I.; RECARTE, V.; TRUJILLANO, R.; VICENTE, M. A. **Effect of the metal support interactions on the physicochemical and magnetic properties of Ni catalysts**. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. v. 316, p. 783–786, 2007.

GONÇALVES, V. L. da. C. **Acidez de Brønsted de sólidos ácidos: um estudo de correlação linear de energia livre para troca H/D**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2006.

GONZALEZ, G.; GOMES, M. E.; VITALE, G.; CASTRO, G. R. **Effect of Al content on phase transitions of zeolite MEL**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 121, p. 26–33, 2009.

GUAN, L.; FENG, X. L.; LI, Z. C.; LIN, G. M. **Determination of octane numbers for clean gasoline using dielectric spectroscopy**. Fuel. v. 88, p. 1453–1459, 2009.

GUINET, M.; COSTA, L.; RIBEIRO, F. R. **Prevention of zeolite deactivation by coking**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 305, p. 69–83, 2009.

HUANG, J.; JIANG, Y.; MARTHALA, V. R. R.; BRESSEL, A.; FREY, J.; HUNGER, M. **Effect of pore size and acidity on the coke formation during ethylbenzene conversion on zeolite catalysts**. Journal of Catalysis, v. 263, p. 277–283, 2009.

IKEMOTO, Y.; MORIWAKI, T.; NAKANO, T.; NOZUE, Y. **Far infrared microspectroscopy of zeolite MOR single crystal**. Infrared physics & technology, v. 49, p. 78–81, 2006.

ILIS, G. G.; MOBEDI, M.; ÜLKÜ, S. **A parametric study on isobaric adsorption process in a closed adsorbent bed**. International Communications in Heat and Mass Transfer, v. 37, p. 540–547, 2010.

INGLEZAKIS, V. J. **The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems**. Journal of Colloid and Interface Science, v. 281, p. 68–79, 2005.

ISMAIL, A. A.; MOHAMED, R. M.; IBRAHIM, I. A.; KINI, G.; KOOPMAN, B.

Synthesis, optimization and characterization of zeolite A and its ion-exchange properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 366, p. 80–87, 2010.

JAHEL, A.; AVENIER, P.; LACOMBE, S.; OLIVIER-FOURCADE, J.; JUMAS, J.-C. **Effect of indium in trimetallic Pt/Al₂O₃SnIn–Cl naphtha-reforming catalysts.** *Journal of Catalysis*, v. 272, p. 275–286, 2010.

JAO, R. M.; LIN, T. B.; CHANG, J. R. **Light naphtha isomerization over mordenite-supported Ni-Pt catalysts: effects of Ni on the catalytic performance for pure feed and sulfur-containing feed.** *Journal of Catalysis*, v. 161, p. 222–229, 1996.

JEONG, J. H.; LEE, J. W.; SEO, D. J.; SEO, Y.; YOON, W. L.; LEE, D. K.; KIM, D. H. **Ru-doped Ni catalysts effective for the steam reforming of methane without the pre-reduction treatment with H₂.** *Applied Catalysis A: General* 302, p. 151–156, 2006.

JIANG, H.; YANG, H.; HAWKINS, R.; RING, Z. **Effect of palladium on sulfur resistance in Pt–Pd bimetallic catalysts.** *Catalysis Today*, v. 125, p. 282–290, 2007.

JORDÃO, M. H. **Catalisadores bimetálicos e bifuncionais para isomerização do n-hexano: Ni-Pt suportado na zeólita HY.** Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP, 2001.

KEENAN, J. J.; GAFFNEY, S. H.; GALBRAITH, D. A.; BEATTY, P.; PAUSTENBACH, D. J. **Gasoline: A complex chemical mixture, or a dangerous vehicle for benzene exposure?** *Chemico-Biological Interactions*, v. 184, p. 293–295, 2010.

KHATAMIAN, M.; KHANDAR, A. A.; HAGHIGHI, M.; GHADIRI, M.; DARBANDI, M. **Synthesis, characterization and acidic properties of nanopowder ZSM-5 type ferrisilicates in the Na⁺/K⁺ alkali system.** *Powder Technology*, v. 203, p. 503–509, 2010.

KHOSRAVANIPOUR MOSTAFAZADEH, A.; RAHIMPOUR, M. R. **A membrane catalytic bed concept for naphtha reforming in the presence of catalyst deactivation.** *Chemical Engineering and Processing*, v. 48, p. 683–694, 2009.

KISH, S. S.; RASHIDI, A.; AGHABOZORG, H. R.; MORADI, L. **Increasing the octane number of gasoline using functionalized carbon nanotubes.** *Applied Surface Science*, v. 256, p. 3472–3477, 2010.

LEI, B.; MA, Y.; LI, J.; LIU, H.; YAO, X.; GRAMATICA, P. **Prediction of the adsorption capability onto activated carbon of a large data set of chemicals by local lazy regression method.** Atmospheric Environment, v. 44, p. 2954-2960, 2010.

LENOIR, C.; ROHR, F.; STOCKER, M.; RUIZ, P. **Insight in the mechanism of deactivation of a Pt/mordenite (MOR) catalyst during the isomerization of n-pentane.** Journal de Chimie, v. 8, p. 465 – 474, 2005.

LITTLE, D. M. **Catalytic Reforming.** Oklahoma: Rennwell Publishing Company, 1985.

LIU, S-P.; CHEN, L.; WANG, Y. M. **The synthesis of mesoporous zeolite beta aggregates without the use of second template and additive.** Solid State Sciences, v. 12, p. 1070-1075, 2010.

LIU, Z.; CHEN, Z-X.; DING, W.; KANG, G-J.; LI, Z. **A density functional study of pentacoordinated phosphorus species in ZSM-5 zeolite.** Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, v. 948, p. 99–101, 2010.

LONG, J.; WANG, X.; DING, Z.; ZHANG, Z.; LIN, H.; DAI, W.; FU, X. **Binuclear μ -hydroxo-bridged iron clusters derived from surface organometallic chemistry of ferrocene in cavities of HY zeolite: local structure, bound sites, and catalytic reactivity.** Journal of Catalysis, v. 264, p. 163–174, 2009.

LUNA, F. J. **Modificação de zeólitas para uso em catálise.** Química. Nova, v. 24, No. 6, São Paulo, Nov / Dec. 2001.

MAIA, A. J.; LOUIS, B.; LAM, Y. L.; PEREIRA, M. M. **Ni-ZSM-5 catalysts: Detailed characterization of metal sites for proper catalyst design.** Journal of Catalysis, v. 269, P. 103–109, 2010.

MARAFI, M.; STANISLAUS, A. **Preparation of heavy oil hydrotreating catalyst from spent residue hydroprocessing catalysts.** Catalysis Today, v. 130, p. 421–428, 2008.

MARQUES, C. A. X.; TEIXEIRA, L. S. G.; PONTES, L. A. M.; SOBRINHO, E. V.; GUIMARÃES, P. R. B.; PADILHA, J. F.; VIANNA, R. F. **Avaliação da adição de aditivos do tipo "Booster" de octanagem no poder antidetonante da gasolina automotiva Brasileira.** 2º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo & Gás, Rio de Janeiro, 2003.

MARTINS, G. do. S. V. **Desenvolvimento de catalisadores Ni-Pt/mordenita destinados a reação de isomerização do n- exano.** 2006. 73f. Dissertação de Mestrado – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande – PB.

MARTINS, L.; CARDOSO, D. **Aplicação catalítica de peneiras moleculares básicas micro e mesoporosas.** Química Nova, v. 29, No. 2, p. 358-364, 2006.

MAZZIERI, V. A.; GRAU, J. M.; VERA, C. R.; YORI, J. C.; PARERA, J. M.; PIECK, C. L. **Role of Sn in Pt-Re-Sn/Al₂O₃-Cl catalysts for naphtha reforming.** Catalysis Today, v. 107-108, p. 643-650, 2005.

MAZZIERI, V. A.; GRAU, J. M.; YORI, J. C.; VERA, C. R.; PIECK, C. L. **Influence of additives on the Pt metal activity of naphtha reforming catalysts.** Applied Catalysis A: General, v. 354, p. 161-168, 2009.

MAZZIERI, V. A.; PIECK, C. L.; VERA, C. R.; YORI, J. C.; GRAU, J. M. **Effect of Ge content on the metal and acid properties of Pt-Re-Ge/Al₂O₃-Cl catalysts for naphtha reforming.** Applied Catalysis A: General, v. 353, p. 93-100, 2009.

MEHDIPOURGHASI, M.; MOHEB, A.; KAZEMIAN, H. **Incorporation of boron into nano-size MFI zeolite structure using a novel microwave-assisted two-stage varying temperatures hydrothermal synthesis.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 136, p. 18-24, 2010.

MEIER, L. **Desenvolvimento de uma metodologia para acetilação de nucleosídeos e α -metileno- β -hidróxi ésteres (derivados de morita-baylis-hillman) empregando catálise heterogênea.** Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina - 2007.

MELO, L.; DÍAZ, Y.; MEDIAVILLA, M.; LLANOS, A.; ALBORNOZ, A.; BRITO, J. L. **Preparation and characterization of bifunctional catalysts of the Pd, Pt/H[Ga]MFI types.** Catalysis Today, v. 133-135, p. 99-105, 2008.

MEYNEN, V.; COO, P.; VANSANT, E. F. **Verified syntheses of mesoporous materials.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 125, p. 170-223, 2009.

MILLER, S. J.; CHEN, C-Y.; ADAMS, B. C.; ZIEMER, J. N. **Catalytic reforming process to produce high octane gasoline.** Patent Application Publication. N°. 20,09/0301933A1. Dec. 2009.

MILLER, S. J.; MULASKY, B. F. **Dehydrocyclization or catalytic reforming using sulfur tolerant zeolite catalyst.** United States Patent. N°. 5,358,631. Oct. 25, 1994.

MOHAMED, R. M.; ISMAIL, A. A.; KINI, G.; IBRAHIM, I. A.; KOOPMAN, B. **Synthesis of highly ordered cubic zeolite A and its ion-exchange behavior.**

Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. v. 348, p. 87–92, 2009.

MORENO, E. L.; RAJAGOPAL, K. **Desafios da acidez na catálise em estado sólido**. Quimica. Nova, Vol. 32, No. 2, p. 538-542, 2009.

MURTHY, K. R.; SHARMA, N.; GEORGE, N. In: ANTOS, G. J., AITANI, A. M., PARERA, J. M. (Ed.). **Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology**. New York: Marcel Dekker Inc., p. 2, 1995.

NASROLLAHI, F.; ROODPEYMA, S. H.; VAKILI-NEZHAAD, G. R. **Liquid-liquid equilibrium calculations for methanol-gasoline blends using continuous thermodynamics**. Fluid Phase Equilibria, v. 284, p. 1–9, 2009.

NOVÁKOVA, J.; KUBELKOVÁ, L.; BRABEC, L.; BASTL, Z.; JAEGER, N. I.; SCHULZ-EKLOFF, G. **Pt⁰ in alkali faujasites. 1. Preparation by thermal decomposition of Pt(NH₃)₄²⁺ in vacuum**. Zeolites, v. 16, (2-3), p. 173-183, 1996.

PARERA, J. M.; FÍGOLI, N. S. **Catalysis**. Cambridge: Royal Society Chemistry, v. 9, cap. 2, 1992.

PARERA, J. M.; FÍGOLI, N. S. In: **Catalytic Naphtha Reforming: Science and Technology**, Marcel Dekker, Inc, New York, p. 63, 1995.

PATDHANAGUL, N.; SRITHANRATANA, T.; RANGSRIWATANANON, K.; HENGRASMEE, S. **Ethylene adsorption on cationic surfactant modified zeolite NaY**. Microporous and Mesoporous Materials, v. 131, p. 97–102, 2010.

PAWELEC, B.; DAMYANOVA, S.; ARISHTIROVA, K.; FIERRO, J. L. G.; PETROV, L. **Structural and surface features of PtNi catalysts for reforming of methane with CO₂**. Applied Catalysis A: General 323, p. 188–201, 2007.

PAWELEC, B.; MARISCAL, R.; NAVARRO, R. M.; CAMPOS-MARTIN, J. M.; FIERROS, J. L. G. **Simultaneous 1-pentene hydroisomerisation and thiophene hydrodesulphurisation over sulphided Ni/FAU and Ni/ZSM-5 catalyst**. Applied Catalysis A: General 262, p. 155–166, 2004.

PERA-TITUS, M.; LLORENS, J. **Evaluation of confinement effects in zeolites under henry's adsorption regime**. Applied Surface Science, v. 256, p. 5305–5310, 2010.

PIECK, C. L.; VERA, C. R.; PARERA, J. M.; GIMÉNEZ, G. N.; SERRA, L. R.; CARVALHO, L. S.; RANGEL, M. C. **Metal dispersion and catalytic activity of trimetallic Pt-Re-Sn/Al₂O₃ naphtha reforming catalysts**. Catalysis Today, v. 107–108, p. 637–642, 2005.

PINNA, F. **Supported metal catalysts preparation.** *Catalysis Today*, v. 41, p. 129-137, 1998.

QIN, C.; WANG, R.; MA, W. **Adsorption kinetic studies of calcium ions onto Ca-selective zeolite.** *Desalination*, v. 259, p. 156-160, 2010.

QIN, C.; WANG, R.; MA, W. **Characteristics of calcium adsorption by Ca-selectivity zeolite in fixed-pH and in a range of pH.** *Chemical Engineering Journal*, v. 156, p. 540-545, 2010.

RAHIMPOUR, M. R.; IRANSHAHI, D.; BAHMANPOUR, A. M. **Dynamic optimization of a multi-stage spherical, radial flow reactor for the naphtha reforming process in the presence of catalyst deactivation using differential evolution (DE) method.** *International journal of hydrogen energy*, v. 35, p. 7498-7511, 2010.

RAMOS, M. J.; CASAS, A.; RODRÍGUEZ, L.; ROMERO, R.; PÉREZ, A. **Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies.** *Applied Catalysis A: General*, v. 346, p. 79-85, 2008.

REAGAN, W. J.; CHESTER, A. W.; KERR, G. T. **Studies of the thermal decomposition and catalytic properties of some platinum and palladium ammine zeólitas.** *Journal of Catalysis*, 69, 89-100 (1989).

REBOUCAS, M. V.; SANTOS, J. B. dos.; DOMINGOS, D.; MASSA, A. R. C. G. **Near-infrared spectroscopic prediction of chemical composition of a series of petrochemical process streams for aromatics production.** *Vibrational Spectroscopy*, v. 52, p. 97-102, 2010.

REN, N.; YANG, Z-J.; LV, X-C.; SHI, J.; ZHANG, Y-H.; TANG, Y. **A seed surface crystallization approach for rapid synthesis of submicron ZSM-5 zeolite with controllable crystal size and morphology.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 131, p. 103-114, 2010.

RIBEIRO, F. R.; MARCILLLY, C. **Étude de la technique décharge ionique avec compé tition. Cãs du dépôt de platine sur support solide acide par échange catonique.** *Revue de l'Institut Français du Pétrole*. XXXIV, 405-428, 1979.

RIBEIRO, F. R.; MARCILLY, C. **Revue de l'Institut Francais du Petrole, nº XXXIV. 1980. In: 2º Curso Iberoamericano sobre Peneiras Moleculares – CYTED. São Carlos - São Paulo, 1995.**

RIGO, R. T.; E PERGHER, S. B. C. **Um novo procedimento de síntese da zeólita A empregando argilas naturais.** Química Nova, v. 32, No. 1, p. 21-25, 2009.

ROLDÁN, R.; ROMERO, F. J.; SANDRICHIDRIÁ, C. J.; MARINAS, J. M.; GÓMEN, J. P. A. **Influence of acidity and pore geometry on the product distribution in the hydroisomerization of light paraffins on zeolites.** Catalysis A, v. 288, p. 104-115, 2005.

ROMERO, A.; GARRIDO, A.; NIETO-MÁRQUEZ, A.; SÁNCHEZ, P.; LUCAS, A. de.; VALVERDE, J. L. **Synthesis and structural characteristics of highly graphitized carbon nanofibers produced from the catalytic decomposition of ethylene: Influence of the active metal (Co, Ni, Fe) and the zeolite type support.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 110, p. 318-329, 2008.

RUNGSIRISAKUN, R.; NANOK, T.; PROBST, M.; LIMTRAKUL, J. **Adsorption and diffusion of benzene in the nanoporous catalysts FAU, ZSM-5 and MCM-22: A molecular dynamics study.** Journal of Molecular Graphics and Modelling, v. 24, p. 373-382, 2006.

SACHTLER, W. M. H.; ZHANG, Z. **Zeolite-Supported transition metal catalysts.** Advances in catalysis, v. 39, p. 129-220, 1993.

SADRAMELI, S. M.; GREEN, A. E. S.; SEAMES, W. **Modeling representations of canola oil catalytic cracking for the production of renewable aromatic hydrocarbons.** Journal of analytical and applied pyrolysis anal appl pyrol, v. 86, p. 1-7, 2009.

SAITOH, A.; TANAKA, K. **Optical properties of chalcogen-loaded zeolite (ZSM-5).** Solid State Communications, v. 149, p. 750-753, 2009.

SANTHOSH KUMAR, M.; HOLMEN, A.; CHEN, D. **The influence of pore geometry of Pt containing ZSM-5, Beta and SBA-15 catalysts on dehydrogenation of propane.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 126 p. 152-158, 2009.

SELVARAJ, M.; LEE, K.; YOO, K. S.; LEE, T. G. **Synthesis of 2-acetyl-6-methoxynaphthalene using mesoporous SO_4^{2-} /Al-MCM-41 molecular sieves.** Microporous and Mesoporous Materials, v. 81, p. 343-355, 2005.

SERRANO, D. P.; GRIEKEN, R. V.; MELERO, J. A.; GARCÍA, A.; VARGAS, C. **Nanocrystalline ZSM-5: A catalyst with high activity and selectivity for epoxide rearrangement reactions.** Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 318, p. 68-74, 2010.

SERRANO, D. P.; GARCÍA, R. A.; OTERO, D. **Friedel–Crafts acylation of anisole over hybrid zeolitic-mesostructured materials.** *Applied Catalysis A: General*, v. 359, p. 69–78, 2009.

SHERMAN, J. D. **Ion exchange separations with molecular sieve zeólitas:** Science and Technology. NATO ASI Series, Serie E: Applied Sciences, v. 80, p. 587-623, 1984.

SILVA, R. da.; CATALUNÃ, R.; MENEZES, E. W. de.; SAMIOS, D.; PIATNICKI, C. M. S. **Effect of additives on the antiknock properties and Reid vapor pressure of gasoline.** *Fuel*, v. 84, p. 951–959, 2005.

SIMÕES, V.; MONTES, A.; CARDOSO, D.; CARDOSO R. **Preparação e propriedades do catalisador Ni/HY e Ni-Pt/HY para a isomerização do n-hexano.** 9º Congresso Brasileiro de Catálise Águas de Lindóia - São Paulo, 1997.

SOHRABNEZHAD, S. H.; POURAHMAD, A. **Comparison absorption of new methylene blue dye in zeolite and nanocrystal zeólita.** *Desalination*, v. 256, p. 84–89, 2010.

SONG, Y-Q.; FENG, Y-L.; LIU, F.; KANG, C-L.; ZHOU, X-L.; XU, L-Y.; YU, G-X. **Effect of variations in pore structure and acidity of alkali treated ZSM-5 on the isomerization performance.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 310, p. 130–137, 2009.

SOUSA, B. V.; BRITO, K. D.; ALVES, J. J. N.; RODRIGUES, M. G. F.; YOSHIOKA, C. M. N.; CARDOSO, D. **n-Hexane isomerization on Pt/HMOR: effect of platinum content.** *React. Kinet. Mech. Cat.* v. 102, p. 473-485, 2011.

SOUSA, C. D. C. de. **Síntese e modificação com ferro de zeólita ferrierita visando a redução catalítica de Nox com propano.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, 2007.

SRIVASTAVA, R. D. **Heterogeneous Catalytic Science.** Florida: CRC Press, Inc, 1988.

STOCKER, M. **Gas phase catalysis by zeolites.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 82, p. 257–292, 2005.

SUGI, Y.; MAEKAWA, H.; HASEGAWA, Y.; NAIKI, H.; KOMURA, K.; KUBOTA, Y. **The alkylation of naphthalene over three-dimensional large pore zeolites: The influence of zeolite structure and alkylating agent on the selectivity for dialkyl naphthalenes.** *Catalysis Today*, v. 132, p. 27–37, 2008.

SULTANA, A.; NANBA, T.; HANEDA, M.; SASAKI, M.; HAMADA, H. **Influence**

of co-cations on the formation of Cu^+ species in Cu/ZSM-5 and its effect on selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 . *Applied Catalysis B: Environmental*, v. 101, p. 61–67, 2010.

SURINDER PARKASH. *Refining processes handbook*. Copyright © 2003 by Elsevier. All rights reserved.

SWAN, G. A. III. *Catalyst Reforming Process*. United States Patent. N°. 4,832,821. May. 23, 1989.

TAKESHITA, E. V.; REZENDE, R. V. P.; GUELLI U. DE SOUZA, S. M. A.; ULSON DE SOUZA, A. A. Influence of solvent addition on the physicochemical properties of Brazilian gasoline. *Fuel*, v. 87, p. 2168–2177, 2008.

TRAVERS, C.; ESSAYEM, N.; DELAGE, M.; QUELEN. *Heteropolyanions based catalysts for paraffins isomerization*. *Catalysis Today*, v. 65, p. 355–361, 2001.

TREACY, M. M. J.; HIGGINS, J. B. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Published on behalf of the Structure Commission of the International Zeolite Association, 2001.

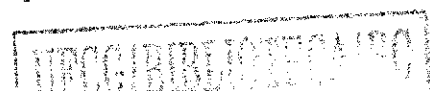
VAN DER LEE, MARTIJN K.; JOS VAN DILLEN, A.; BITTER, JOHANNES H.; JONG, K. P. de. *Deposition precipitation for the preparation of carbon nanofiber supported nickel catalysts*. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, p. 13573–13582, 2005.

VILLAVICENCIO, C.; MOLINA, A.; FERNÁNDEZ, L. *Estudio de la adsorción de aniones sobre zeolitas sintéticas modificadas con surfactantes*. *Revista de la Facultad de Ingeniería, U.C.V.*, v. 24, N° 3, pp. 95–107, 2009.

WANG, D.; LIU, Z.; WANG, H.; XIE, Z.; TANG, Y. *Shape-controlled synthesis of monolithic ZSM-5 zeolite with hierarchical structure and mechanical stability*. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 132, p. 428–434, 2010.

WANG, P.; SHEN, B.; GAO, J. *Synthesis of ZSM-5 zeolite from expanded perlite and its catalytic performance in FCC gasoline aromatization*. *Catalysis Today*, v. 125, p. 155–162, 2007a.

WANG, P.; SHEN, B.; SHEN, D.; PENG, T.; GAO, J. *Synthesis of ZSM-5 zeolite from expanded perlite/kaolin and its catalytic performance for FCC naphtha aromatization*. *Catalysis Communications*, v. 8, p. 1452–1456, 2007b.



WANG, S.; GUO, G.; YAN, Z.; LU, G.; WANG, Q.; LI, F. **The development of a method for the qualitative and quantitative determination of petroleum hydrocarbon components using thin-layer chromatography with flame ionization detection.** *Journal of Chromatography A*, v. 1217, p. 368–374, 2010.

WANG, Y.; LIN, F.; PANG, W. **Ion exchange of ammonium in natural and synthesized zeolites.** *Journal of Hazardous Materials*, v. 160, p. 371–375, 2008.

WU, C.; HUANG, Q.; SUI, M.; YAN, Y.; WANG, F. **Hydrogen production via catalytic steam reforming of fast pyrolysis bio-oil in a two-stage fixed bed reactor system.** *Fuel processing technology*, v. 89, p. 1306–1316, 2008.

WU, Y.; REN, X.; LU, Y.; WANG, J. **Crystallization and morphology of zeolite mcm-22 influenced by various conditions in the static hydrothermal synthesis.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 112, p. 138–146, 2008.

XAVIER, N. M.; LUCAS, S. D.; RAUTER, A. P. **Zeolites as efficient catalysts for key transformations in carbohydrate chemistry.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, v. 305, p. 84–89, 2009.

XU, R.; PANG, W.; YU, J.; HUO, Q.; CHEN, J. **Chemistry of zeolite and related porous materials,** Wiley – Interscience: Weinheim, 2007.

YANG, H.; CHEN, H.; DU, H.; HAWKINS, R.; CRAIG, F.; RING, Z.; OMOTOSO, O.; MUNOZ, V.; MIKULA, R. **Incorporating platinum precursors into a NaA-zeolite synthesis mixture promoting the formation of nanosized zeolite.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 117, p. 33–40, 2009.

YOSHIOKA, C. M. N. **Influência do método de preparação de catalisadores bifuncionais, Pt-Ni/HUSY, na isomerização do n-Hexano.** Tese de Doutorado. Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, 2008.

YOSHIOKA, C. M. N.; CARDOSO, D. **Isomerização do n-Hexano sobre Catalisadores Bimetálicos Ni-Pt/HUSY: Influência do teor Metálico.** 12º Congresso Brasileiro de Catálise. Rio de Janeiro. p. 437–442, 2003.

YUN, Y. H.; KIM, S. D.; PARK, S. W.; LEE, J. Y.; YI, S. C.; KIM, W. J. **Cell performance of MEA fabricated with Pt-ZSM-5-carbon electrode for PEMFC.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 131, p. 122–127, 2010.

ZENG, Y.; WOO, H.; LEE, G.; PARK, J. **Adsorption of Cr(VI) on hexadecylpyridinium bromide (HDPB) modified natural zeolite.** *Microporous and Mesoporous Materials*, v.130, p. 83–91, 2010.

ZHANG, L.; LIU, H.; LI, X.; XIE, S.; WANG, Y.; XIN, W.; LIU, S.; XU, L.

Differences between ZSM-5 and ZSM-11 zeolite catalysts in 1-hexene aromatization and isomerization. *Fuel Processing Technology*, v. 91, p. 449–455, 2010.

ZHANG, Y. J.; MAROTO-VALIENTE, A.; RODRIGUEZ-RAMOS, I.; XIN, Q.; GUERRERO-RUIZ, A. **Synthesis and characterization of carbon black supported Pt–Ru alloy as a model catalyst for fuel cells.** *Catalysis Today*, v. 93–95, p. 619–626, 2004.

ZHANG, Y.; JIN, C. **Rapid crystallization and morphological adjustment of zeolite ZSM-5 in nonionic emulsions.** *Journal of Solid State Chemistry*, doi: 10.1016/j.jssc, v. 10, p. 012, 2010.

ZHU, N., WANG, Y., CHENG, D-G., CHEN, F-Q., ZHAN, X-L. **Experimental evidence for the enhanced cracking activity of n-heptane over steamed ZSM-5/mordenite composite zeolite.** *Applied Catalysis A: General*, v. 362, p. 26–33, 2009.

ZILKOVA, N.; BEJBLOVA, M.; GIL, B.; ZONES, S. I.; BURTON, A. W.; CHEN, C.; PAVLACKOVA, Z. M.; KOŠOVA, G.; CEJKA, J. **The role of the zeolite channel architecture and acidity on the activity and selectivity in aromatic transformations: The effect of zeolite cages in SSZ-35 zeolite.** *Journal of Catalysis*, v. 266, p. 79–91, 2009.