

Isomerização do n-hexano sobre catalisadores Pt-Ni suportados na Zeólita Beta nanocristalina

Patrícia M. Lima^{1*}, Dilson Cardoso¹

¹Laboratório de Catálise -LabCat- Universidade Federal de São Carlos, Departamento de Engenharia Química, 13565-905 São Carlos-SP, Brasil, patriciaml@ufscar.br

Resumo/Abstract

RESUMO - A zeólita Beta utilizada neste trabalho consiste em agregados de cristais nanométricos (20–30 nm), determinados por análise de HRTEM. A influência da estrutura da zeólita e do tamanho dos cristais nas taxas de dessorção de parafinas lineares foi determinada por cromatografia em ZLC. A dessorção na zeólita Beta foi mais rápida do que na USY. A análise de acidez por IR de piridina mostrou que a zeólita Beta possui um número menor de sítios ácidos de Brønsted do que a zeólita USY, mas são um pouco mais fortes. Os catalisadores Pt–Ni/HBEA apresentaram maior atividade do que os de Pt–Ni/H-USY. Esse comportamento pode ser atribuído aos cristallitos muito pequenos da zeólita Beta, que permitem uma difusão mais rápida das moléculas de reagentes e produtos. Entre os catalisadores bimetálicos, a maior atividade foi observada com aquele contendo 60% de Pt. Este resultado é muito interessante tendo em vista a redução de custos em relação ao catalisador 100% Pt.

Palavras-chave: Isomerização de alcanos, zeólita Beta, Cristais nanométricos, catalisadores bimetálicos

ABSTRACT - The zeolite Beta used in this work consists of nanosized crystallites (20–30 nm) aggregates, determined by HRTEM analysis. The influence of the zeolite structure and crystallite size on the desorption rates of linear paraffins was determined by ZLC chromatography. Desorption from Beta zeolite was faster than from USY zeolite. Acidity analysis by IR of pyridine showed that Beta zeolite has a smaller number of Brønsted acid sites than USY zeolite, but that they are a little stronger. Pt–Ni/HBEA catalysts showed higher activity than Pt–Ni/H-USY ones. This behavior can be attributed to the very small crystallites of Beta zeolite, which enable faster diffusion of reactant and products. Among bimetallic catalysts, the highest activity was observed with that containing 60% Pt. This result is very interesting in view of the cost reduction, relative to 100% Pt catalyst.

Keywords: Alkane isomerization, Beta zeolite, Nanosized crystals, Bimetallic catalyst

Introdução

A isomerização de alcanos tornou-se importante para a indústria de refino de petróleo. Essa reação transforma parafinas de cadeia linear em parafinas de cadeia ramificada, que apresentam índices de octanagem mais elevados. Dessa forma, a poluição causada pelo uso de aditivos de chumbo e aromáticos na gasolina é reduzida. A isomerização de parafinas é tipicamente realizada em catalisadores bifuncionais contendo sítios metálicos, para as etapas de desidrogenação/hidrogenação, e sítios ácidos para a isomerização. Está bem estabelecido que alta ramificação é alcançada por meio de reações consecutivas de isomerização (1).

Catalisadores de Pt suportados em canais tridimensionais de zeólitas Beta e USY apresentaram alta seletividade e atividade na isomerização de parafinas n-C₇ e n-C₈ (2,5). A platina é, de longe, o metal mais bem estudado em catalisadores para esse tipo de reação, devido à sua alta atividade e estabilidade. No entanto, a platina apresenta alto custo e seria interessante usar catalisadores mais baratos com as mesmas ou melhores propriedades catalíticas. Estudos sobre sistemas bimetálicos Pt-Ni suportados em

zeólita H-USY mostraram que estes apresentaram atividade catalítica igual ou superior à dos catalisadores monometálicos de Pt (3,4).

Por outro lado, foi relatado que, na isomerização de n-alcanos, os catalisadores Pt/H-BEA apresentaram maior atividade e seletividade do que os catalisadores Pt/H-Y (2,5). Os autores sugerem que tal comportamento está relacionado à acidez mais forte dos catalisadores Pt/H-BEA.

Nesse contexto, alguns estudos (2,5) demonstram o alto potencial da zeólita Beta. No entanto, poucas informações foram obtidas sobre as características responsáveis pela alta atividade dessa zeólita. Como resultado, este estudo teve como objetivo preparar catalisadores bifuncionais contendo Pt e Ni suportados na zeólita Beta e testar esses catalisadores na reação de isomerização do n-hexano. Além disso, as propriedades da zeólita Beta e dos catalisadores suportados foram caracterizadas por diversas técnicas, a fim de coletar informações (cinética de dessorção, quantidade e força de sítios ácidos, propriedades de redução e dispersão metálica) que pudessem explicar melhor sua alta atividade catalítica.

Experimental

Preparação do catalisador

Os catalisadores foram preparados a partir da zeólita Beta comercial na forma amoniaca ($\text{NH}_4\text{-BEA}$), disponível na Zeolyst com uma razão Si/Al global de 9:1. A zeólita H-USY fornecida pela Engelhard com razão Si/Al global de 6:1, foi utilizada para comparação. A zeólita H-USY apresenta uma razão Si/Al de rede de 11:1(3). Para remover quaisquer íons Al^{3+} ou H^+ presentes nas zeólitas comerciais, elas foram trocadas três vezes com uma solução 1 M de NH_4Cl e, em seguida, lavadas para remoção de Cl^- . Os precursores dos cátions de Ni e Pt foram seus complexos $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ e $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. O sal de platina disponível comercialmente na Aldrich e o de níquel foi sintetizado (6).

O método utilizado para obter uma distribuição uniforme dos cátions na zeólita foi a troca iônica competitiva, com uma razão $\text{NH}_4^+/\text{Ni}^{2+} = 20$ e $\text{NH}_4^+/\text{Pt}^{2+} = 10$ (3). A troca com os precursores metálicos foi realizada sob agitação por 5 h à temperatura ambiente. Para a zeólita Beta, a fim de obter melhor eficiência de troca, esta foi realizada em pH 10, obtido com NH_4OH (2,5 M). A solução resultante foi filtrada e lavada para eliminar os íons Cl^- . A eficiência de troca foi estimada analisando o filtrado por espectroscopia de plasma indutivamente acoplado (ICP), e em todas as amostras a eficiência foi de aproximadamente 100%. Devido a diferença entre as massas atômicas do Ni e Pt, os teores de metal dos catalisadores Pt-Ni são relatados em unidades de micromol por grama de catalisador (4).

Para obter os catalisadores na forma protônica, os precursores obtidos foram calcinados sob um fluxo de ar ($100 \text{ mL min}^{-1} \text{ gcat}^{-1}$), a uma taxa de $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e mantidos nessa temperatura por 2 h. A ativação dos catalisadores foi realizada *in situ*, utilizando o método de "ativação rápida" (3,4). Esse processo consistiu no aquecimento das amostras sob fluxo de hidrogênio ($2 \text{ L min}^{-1} \text{ gcat}^{-1}$) e em uma rampa de temperatura rápida ($30 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$) até várias temperaturas (de 350 a $550 \text{ }^\circ\text{C}$), nas quais são mantidas por curtos períodos (5, 30 ou 60 min). Para comparação, também foi utilizado o método de 'ativação tradicional', que envolve uma taxa lenta ($2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$), sob um fluxo de hidrogênio ($1 \text{ L min}^{-1} \text{ gcat}^{-1}$), até $500 \text{ }^\circ\text{C}$ e permanecendo nessa temperatura por 6 h (4).

Caracterização da zeólita Beta

A razão Si/Al da zeólita Beta foi analisada pela técnica de RMN MAS de ^{29}Si . Os espectros foram registrados na frequência de ^{29}Si de 79,2 MHz e uma taxa de rotação de 3 KHz em um espectrômetro Varian Infinity Plus-400. A análise de DRX foi utilizada para confirmar a fase BEA da zeólita Beta comercial, com um difratômetro de raios X Rigaku, DMax 2500PC, utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), ângulo 2θ de 5 a 45° , a uma taxa de varredura de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$. O diâmetro médio dos cristais foi determinado a partir da largura a meia altura ($B = 0,63^\circ$) do pico mais

intenso ($2\theta = 22,4^\circ$), utilizando a equação de Scherrer (7). As dimensões das partículas e dos cristais também foram determinadas por microscópio eletrônico de varredura (HRSEM JEOL JSM-6700F) e um microscópio eletrônico de transmissão (HRTEM JEOL JEM-2100F), ambos com alta resolução: 1,0 e 0,17 nm, respectivamente.

As propriedades texturais foram medidas por adsorção de nitrogênio a $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ em um analisador ASAP-2400 (Micromeritics), após pré-tratamento da amostra a $200 \text{ }^\circ\text{C}$ sob vácuo por 2 h. A acidez das amostras foi avaliada por infravermelho, após adsorção de piridina e dessorção em três temperaturas diferentes (150 , 250 e $350 \text{ }^\circ\text{C}$) no equipamento Nicolet 760 FTIR. A área da banda relacionada aos sítios de Brønsted foi calculada entre 1565 e 1510 cm^{-1} , e aos sítios de Lewis entre 1470 e 1420 cm^{-1} . A cinética de dessorção de n-alcenos foi determinada por cromatografia em coluna de comprimento zero (ZLC)(8).

Caracterização dos precursores e catalisadores

Amostras contendo Ni e Pt foram caracterizadas por redução a temperatura programada (RPT) em um sistema Micromeritics Pulse Chemisorb 2705. A amostra foi aquecida sob fluxo de N_2 até $200 \text{ }^\circ\text{C}$ a $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, mantida nessa temperatura por 1 h e, resfriada a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A vazão de gás redutor ($5\% \text{ H}_2/\text{N}_2$) foi 30 mL min^{-1} . A RTP foi então realizada até $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. A análise também foi realizada com as amostras reduzidas pelo método de "ativação rápida" por 30 min, a fim de analisar a proporção de cátions não reduzidos após a ativação.

A dispersão metálica dos catalisadores foi avaliada por quimissorção de hidrogênio. A análise foi realizada em sistema Micromeritics Autochem II 2920. Antes da análise, os precursores calcinados foram reduzidos por "ativação rápida" por 30 min. Para comparação, o método de "ativação tradicional" também foi empregado. Após a redução, os catalisadores foram resfriados em fluxo de argônio a 70 mL min^{-1} . A quimissorção foi realizada a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ com pulsos de $0,5 \text{ mL}$ de hidrogênio a 5% em argônio, injetados até que nenhum hidrogênio adicional fosse quimissorvido. O volume total de H_2 quimissorvido foi estimado pela adição da fração de H_2 consumida em cada pulso.

Testes Catalíticos

A isomerização do n-hexano foi realizada em um reator de leito fixo contínuo, sob pressão atmosférica e a $230 \text{ }^\circ\text{C}$, com uma razão molar de $\text{H}_2/\text{n-C}_6 = 9,0$. O n-hexano foi alimentado com uma bomba de seringa a uma vazão de 2 mL h^{-1} , e H_2 a 55 mL min^{-1} . Foi utilizada uma massa de 50 mg de catalisadores Pt-Ni/HBEA, correspondendo a um tempo de contato de 2,28 min. A massa de Pt-Ni/HUSY, utilizada para comparação foi de 100 mg , correspondendo a um tempo de contato de 4,56 min. Os precursores foram reduzidos *in situ*. Os produtos da reação foram analisados em um cromatógrafo a gás VARIAN Star 3400 equipado com uma coluna capilar LM-1 (50 m e $0,25 \text{ mm}$ de diâmetro interno) e um detector de ionização de chama (FID).

Resultados e Discussão

Testes Catalíticos

A Figura 1a mostra a atividade inicial (A_0) do catalisador 60Pt/H-BEA, contendo 180 e 230 μmol de metal $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, reduzido pelo método de "ativação rápida" por 30 min. Uma função de decaimento exponencial de segunda ordem foi ajustada aos dados experimentais (3,4), e as curvas foram extrapoladas para tempo zero de reação. Os maiores valores de atividade inicial foram alcançados com os catalisadores reduzidos a 400 e 450 $^{\circ}\text{C}$. No entanto, a atividade diminuiu com o teor de metais. Para temperaturas de ativação abaixo dessa faixa, a atividade é menor, provavelmente devido a uma redução incompleta dos cátions dos metais. Para temperaturas acima de 450 $^{\circ}\text{C}$, provavelmente devido à sinterização das partículas metálicas, diminuindo a dispersão do metal. A Figura 1a também mostra que os valores de atividade inicial obtidos pelo método de "ativação tradicional" a 500 $^{\circ}\text{C}$ (indicados por triângulos) foram próximos aos alcançados pela "ativação rápida" na mesma temperatura final. No entanto, as atividades alcançadas a 400 e 450 $^{\circ}\text{C}$ pelo método de "ativação rápida" foram significativamente maiores do que as alcançadas pelo método tradicional. Nesse sentido, a "ativação rápida" é bastante vantajosa, especialmente pela velocidade.

A Figura 1b mostra a influência do tempo de redução na atividade inicial, quando a "ativação rápida" foi utilizada com o catalisador 230 μmol de metal $\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$. Os catalisadores reduzidos por 5 min apresentaram atividades menores do que os reduzidos por 30 min, provavelmente devido à redução incompleta dos cátions. As amostras reduzidas por 1 h também apresentaram atividades menores do que as reduzidas por 30 min. Como será visto na caracterização desses catalisadores, a atividade caiu durante a redução de 1 h devido à sinterização das partículas metálicas, promovida pela maior temperatura de redução.

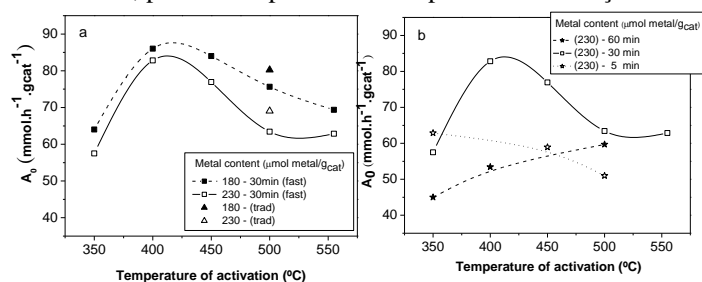


Figura 1. Variação da atividade inicial (A_0) do catalisador 60Pt/H-BEA com a temperatura de ativação: (a) método de ativação e teor de metal, (b) tempo de ativação rápida.

A Figura 2a mostra a variação da atividade inicial com a % de platina, para catalisadores com vários teores totais de metal. Pelos resultados mostrados na Fig. 1a, esses catalisadores foram reduzidos por "ativação rápida" a 450 $^{\circ}\text{C}$ por 30 min. Pode-se observar que, para todos os catalisadores, a atividade inicial aumenta com o teor de Pt

de até 60% nos catalisadores bimetalicos. É interessante notar que, nas proporções mais altas de Pt, a atividade do catalisador se igualou à do monometálico de platina.

Esses resultados são encorajadores quando se calculam as reduções de custo obtidas pela substituição de catalisadores bimetalicos por monometálicos de Pt. Comportamento semelhante também foi observado em estudos anteriores (3,4) com catalisadores Ni-Pt/H-USY. Jordão *et al.* revelaram, por meio de HRTEM, que as partículas metálicas dos catalisadores bimetalicos eram menores do que as do monometálico de platina (3). Portanto, parece que a adição de Ni impede a agregação de partículas de platina, aumentando a dispersão do metal. A atividade diminui com o aumento do teor de metal, como consequência da diminuição da dispersão metálica (ver Figura 7).

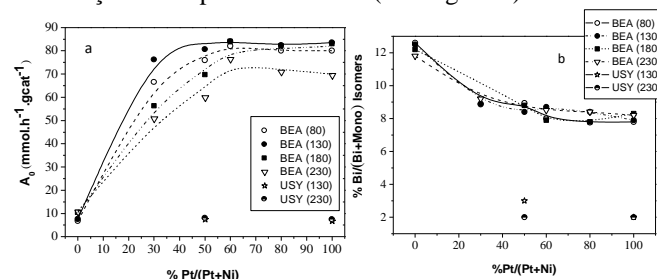


Figura 2. (a) Atividade inicial (A_0) dos catalisadores Pt–Ni/H-BEA e Pt–Ni/H-USY, (b) Seletividade para isômeros bi-ramificados com vários teores de metal e proporções de Pt, reduzidos por 'ativação rápida'

A Figura 2a também compara a atividade inicial entre catalisadores H-USY e H-BEA, sob as mesmas condições de reação. As atividades dos catalisadores H-BEA foram significativamente maiores do que as dos catalisadores H-USY. A Figura 2b mostra a seletividade inicial para isômeros bi-ramificados, com a variação da % de Pt em catalisadores Pt-Ni/H-BEA. Para todos os catalisadores, a conversão para isômeros de n-hexano foi acima de 98%, o restante são os produtos de craqueamento. A seletividade para isômeros bi-ramificados diminui ligeiramente de 12 para 8% à medida que a porcentagem de platina aumenta e praticamente não muda com o teor total de metal.

Isso sugere que o teor de metal não é o fator determinante da velocidade para a formação desses produtos, mas sim o número de sítios ácidos de Brønsted, que permanece constante nesses catalisadores. Além disso, A seletividade para isômeros bi-ramificados dos catalisadores de Pt-Ni/H-BEA foi significativamente maior do que a dos catalisadores de Pt-Ni/H-USY. Isso é consequência da atividade muito maior dos catalisadores, que também aumenta a formação desses produtos de isomerização secundária. Então, quando ambos os catalisadores são comparados nas mesmas condições de reação, o rendimento para isômeros bi-ramificados é significativamente maior com os catalisadores de Pt-Ni/H-BEA devido à sua maior conversão.

Caracterização da Zeólita Beta

O padrão de DRX da zeólita comercial apresentou os picos mais intensos em $2\theta=20-32^\circ$, confirmando a estrutura BEA (23). O diâmetro médio dos cristalitos, estimado pela equação de Scherrer, foi de aproximadamente 14 nm. Este resultado demonstra que $\text{NH}_4\text{-BEA}$ é nanocristalina.

A razão Si/Al da estrutura $\text{NH}_4\text{-BEA}$, analisada por RMN de ^{29}Si , foi de 9,6, muito próxima da razão global Si/Al fornecida pelo fabricante (Si/Al=9,0). Este resultado mostra que a maior parte do alumínio está localizada na estrutura desta zeólita. De fato, a RMN de ^{27}Al mostra um sinal intenso de coordenação tetraédrica (estrutura) e também a presença de algum alumínio octaédrico extraestrutural.

A análise por HRSEM mostra que os grãos da zeólita $\text{NH}_4\text{-BEA}$ são formados por agregados de partículas (100–200 nm) de forma indefinida (Figura 3a). Micrografias HRTEM dessas partículas (Figura 3b), mostram que elas consistem em cristais entre 20 e 30 nm, alguns deles com formato octaédrico, típico da zeólita Beta (9). Este resultado está muito próximo do diâmetro médio de 14 nm estimado pela análise de XRD. Em contraste, a zeólita USY apresenta cristais significativamente maiores (~ 800 nm) (3).

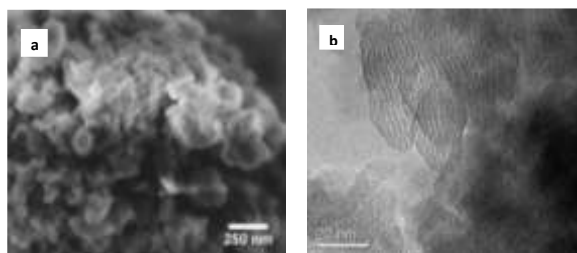


Figura 3. (a) Micrografias HRSEM e (b) HRTEM da $\text{NH}_4\text{-Beta}$.

As isotermas de adsorção de nitrogênio das zeólitas $\text{NH}_4\text{-BEA}$ (Figura 4a) e H-USY (Figura 4b) são típicas de materiais microporosos que apresentam alta capacidade de adsorção em pressões muito baixas. À medida que a pressão aumenta, a zeólita Beta continua adsorvendo até um valor de $310 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Já, a adsorção na zeólita H-USY permanece praticamente constante (isoterma Tipo I), atingindo um valor inferior de $200 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Isso se deve à maior área superficial externa da zeólita Beta (Tabela.1), como resultado dos cristalitos muito menores. Além disso, a isoterma de adsorção da zeólita Beta apresenta um ciclo de histerese, indicando a presença de mesoporos interpartículas criados pela agregação de pequenos cristais (Fig. 4a).

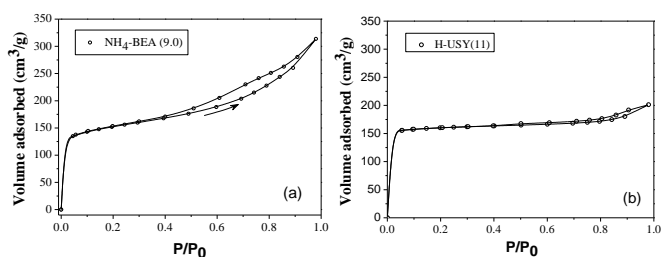


Figura 4. A isoterma de adsorção, (a) $\text{NH}_4\text{-BEA}$ e (b) H-USY.

Tabela 1. Propriedades texturais das zeólitas $\text{NH}_4\text{-BEA}$ e H-USY.

Zeólita	Sext ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) ^a	Vmicro ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$) ^b	Dp (nm) ^c	Dp (nm)
$\text{NH}_4\text{-BEA}$	214.4	0.14	14	20-30 ^d
H-USY	57.8	0.22	-	800 ^e (3)

^a Calculado a partir da área de superfície externa BET, ^b Pelo método t-plot, ^c determinado pela técnica DRX ^d determinado pela técnica HRTEM, ^e determinado pela técnica SEM.

A Tabela 2 mostra os valores das áreas calculadas a partir das bandas de absorvância no infravermelho integradas atribuídas à piridina adsorvida nos sítios ácidos de Brønsted e Lewis. Pode-se observar que, a zeólita BEA (Si/Al = 9,0), apresenta menor densidade de sítios de Brønsted do que a USY (Si/Al = 11,0). Isso provavelmente se deve ao maior número de defeitos presentes na primeira, relacionados aos seus cristais muito pequenos. Considerando que a razão Si/Al de ambas as zeólitas é comparável, essa suposição é corroborada pela maior densidade de sítios de Lewis observada na zeólita Beta. A força dos sítios de Brønsted pode ser estimada a partir da inclinação das curvas (da quantidade de piridina desorvida em função da temperatura. Quanto maior o valor absoluto dessas inclinações, maior a taxa de desorção de piridina e, portanto, maior a densidade de sítios fracos presentes na zeólita. Se o valor da inclinação for próximo de zero, significa que os sítios são muito fortes. A partir dos resultados da inclinação (não mostrados aqui), pode-se concluir que a zeólita H-BEA possui sítios ácidos de Brønsted levemente mais fortes do que a zeólita H-USY.

Tabela 2. Absorvância integrada das bandas de IR atribuídas à piridina nos sítios ácidos de Brønsted e Lewis das zeólitas.

Catalisador	Brønsted			Lewis		
	150°C	250°C	350°C	150°C	250°C	350°C
BEA(9)	3.0	2.05	0.82	4.56	3.63	3.0
USY(11)	4.86	3.89	1.92	4.74	3.15	2.26

A desorção de n-decano da zeólita H-BEA foi medida para estudar a cinética de difusão do alceno. Não foi possível medir a desorção de n-hexano porque a difusão dessa molécula foi muito rápida para ser detectada. A Figura 5a, mostra que a desorção é muito mais rápida na zeólita Beta do que na USY. Essas zeólitas têm diâmetros de microporos muito semelhantes (0,74 nm na estrutura FAU e 0,67 nm na BEA), entretanto, o caminho de difusão na zeólita Beta é muito curto, porque seus cristais são muito menores. A Figura 5b mostra a taxa de desorção de n-decano, determinada pela diferenciação das curvas observadas na Figura 5a. Enquanto a taxa de desorção inicial de n-decano na H-BEA é muito alta e diminui com o tempo, a taxa de desorção inicial na H-USY é quase zero, atingindo um máximo, que é muito menor do que a taxa de desorção inicial na H-BEA. Esse atraso inicial na desorção de n-decano da zeólita H-USY provavelmente se deve ao grande tamanho dos cristais desse material.

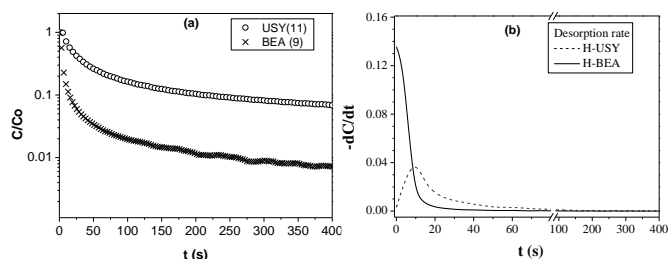


Figura 5. (a) Curvas de dessorção para n-decano na zeólitas BEA e USY a 150 °C com vazão de purga de 40 mL/min, (b) Taxas de dessorção obtidas pela diferenciação das curvas em (a).

Portanto, o melhor desempenho catalítico dos catalisadores Pt–Ni/H-BEA pode ser explicado pelo tamanho muito pequeno de seus cristais (14 nm). Isso pode melhorar a difusão de reagentes e produtos. Além disso, sua grande superfície externa (Tabela 1) provavelmente expõe um grande número de sítios ativos externos, potencializando a reação de isomerização (7). Como a força dos sítios ácidos da zeólita H-BEA não é muito diferente da zeólita USY, o tamanho do cristal parece ser um fator determinante para explicar a diferença de atividade catalítica.

Caracterização dos precursores e catalisadores

A Figura 6a mostra os perfis de RTP obtidos a partir de catalisadores BEA contendo teor total de 180 μmol de metal gcat^{-1} . O catalisador 100% Ni (curva a) apresentou dois picos de redução a 445 (γ) e 555 °C (δ). O 100% Pt (curva c) também apresentou dois picos de redução, mas, em temperaturas menores a 190 (α) e 390 °C (β), devido a maior redutibilidade dos cátions Pt^{2+} . Entretanto, no catalisador bimetalico contendo 60% de Pt (curva b), o pico de redução de Ni^{+2} a 550 °C (δ) desapareceu e a intensidade do pico em torno de 400 °C foi aumentada. Tal comportamento dos precursores bimetalicos é explicado por Jao *et al.* (10) de duas maneiras: (1) como os cátions Pt^{2+} são reduzidos antes do Ni^{+2} , a platina metálica resultantes gera sítios necessários para a dissociação do hidrogênio, permitindo assim a redução de Ni^{+2} nos catalisadores bimetalicos; (2) outra maneira de explicar a redução de Ni para uma temperatura mais baixa é pelo transbordamento de hidrogênio da Pt reduzida para o óxido de níquel.

Jordão *et al.* (3) atribuíram os diversos picos de redução obtidos com catalisadores de Ni/H-USY a diferentes posições dos cátions nesta zeólita, como α (grande cavidade), β (cavidade sodalita) e γ (prismas hexagonais). Esses autores observaram que a temperatura de redução dos Ni^{2+} localizados nas posições α , β e γ aumentou nessa ordem. No entanto, a zeólita Beta não é formada por cavidades; sua estrutura consiste em um sistema de canais tridimensionais. Por exemplo, Ho *et al.* encontraram na zeólita Beta ($\text{Si}/\text{Al} = 11$), dois picos, um a -50 °C, atribuído à fácil redução de PtO na superfície, e outro a 430 °C, atribuído à redução de cátions Pt^{2+} coordenados com ânions silóxi $[\text{SiO}_4]^-$, presentes na zeólita Beta. Os autores também

encontraram dois picos menores a 80 °C e 250 °C; eles foram atribuídos à PtO ocluída em canais e cátions Pt^{2+} (11).

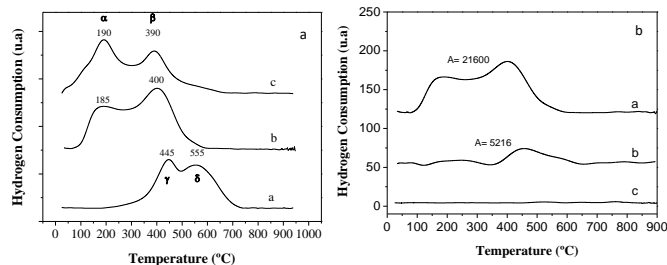


Figura 6. (a) RTP dos catalisadores Pt-Ni/H-BEA contendo 180 μmol Metal gcat^{-1} : (a) 100% Ni, (b) 60%Pt 40%Ni e (c) 100% Pt. (b) RTP dos catalisadores Pt-Ni/H-BEA (a) antes da ativação (b) depois da ativação rápida por 30 min a 350°C e (c) 400°C .

O pico observado em menor temperatura 190 °C, curva c na Fig. 6a) pode ser atribuído à redução de cátions Pt^{2+} que compensam os ânions AlO_4^- da estrutura (11). Além disso, o pico β observado a 390 °C (curva c na Fig. 6a), pode ser atribuído à redução de espécies estáveis formadas pela coordenação dos cátions Pt^{2+} com ânions SiO_4^- (11). Essas espécies podem interagir fortemente com a zeólita Beta.

Para os resultados de RTP de Ni/H-BEA (curva a na Fig. 6a), atribuições semelhantes podem ser feitas para os dois picos de redução (γ e δ). O primeiro (a 445 °C) pode ser atribuído à redução de cátions Ni^{2+} compensando ânions AlO_4^- e o último (a 555 °C) à redução de espécies formadas pela coordenação de cátions Ni^{2+} com ânions SiO_4^- .

A Figura 6b mostra os perfis obtidos do catalisador 60Pt/H-BEA após sua "ativação rápida" por 30 min a 350 °C (curva b) e 400 °C (curva c), bem como o perfil original (curva a). Os números inseridos na Fig. 6b representam as áreas e são proporcionais ao consumo de hidrogênio durante a redução dos cátions que permaneceram após a "ativação rápida". Pode-se observar que, após a ativação a 350 °C, há uma diminuição significativa no consumo de hidrogênio, em comparação à curva original, mostrando que grande parte dos cátions foi reduzida nessas condições. No entanto, a curva após a ativação a 400 °C mostra que todos os cátions foram reduzidos. Portanto, apesar do rápido aquecimento, o processo de "ativação rápida" é um método muito eficiente para reduzir cátions de níquel e platina, quando ambos os íons estão presentes no mesmo precursor. Por outro lado, Yoshioka *et al.* (4) observaram que após 'ativação rápida' do catalisador 50Pt/H-USY, que somente a 500 °C todos os cátions foram reduzidos. Este resultado mostra que nos catalisadores Pt–Ni/H-BEA os cátions são reduzidos mais facilmente do que nos catalisadores Pt–Ni/H-USY. Isso pode ser explicado pela maior acessibilidade do hidrogênio aos cátions presentes na zeólita Beta, devido aos seus cristais muito pequenos.

A Figura 7 mostra a quantidade de hidrogênio quimicamente adsorvido nos catalisadores 60Pt/HBEA

reduzidos por 'ativação rápida' e pela de 'ativação tradicional'. Para os catalisadores reduzidos pela "ativação rápida", a quantidade de H₂ quimissorvido a 350 °C foi muito pequena, devido à quantidade de cátions não reduzidos, conforme a análise de RTP (Fig. 6b). Pode-se observar que, à medida que a temperatura é aumentada até 450 °C aumenta-se a quantidade de H₂ quimissorvido. Isso pode ser explicado por dois fatores simultâneos: um aumento na quantidade de metal reduzido e uma diminuição no diâmetro médio das partículas metálicas.

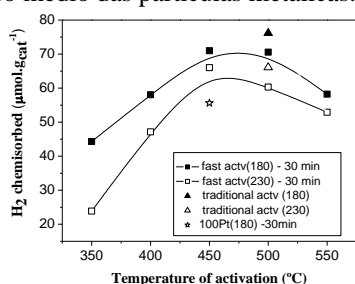


Figura 7. (a) Quantidade de hidrogênio adsorvido quimicamente no catalisador 60Pt/H-BEA contendo 180 e 230 µmol de Metal gcat⁻¹ em função das condições de ativação.

Para os precursores reduzidos a temperaturas acima de 450 °C, a quantidade de H₂ quimissorvido diminui novamente. Como já mostrado na Figura 6, o catalisador ativado a 400 °C (curva c) não possui mais cátions redutíveis. Consequentemente, a diminuição na quimissorção de H₂ se deve à sinterização das partículas metálicas. A Figura 7 também mostra que o catalisador com maior teor metálico adsorveu menos hidrogênio. Isso sugere que a área superficial específica do metal é menor nesse catalisador e explica sua menor atividade catalítica.

A Fig. 7 também mostra a quimissorção sobre o catalisador 100Pt/H-BEA contendo 180 µmol Pt gcat⁻¹, reduzido por 'ativação rápida' a 450 °C. Pode-se observar que o catalisador bimetálico 60Pt/HBEA, com o mesmo teor total de metal quimissorve mais H₂ do que o catalisador 100Pt/H-BEA. Isso indica que, no catalisador bimetálico, os metais estão mais expostos, o que explica a maior atividade do catalisador 60Pt/H-BEA (Fig. 2). Isso também sugere que a adição de Ni possivelmente permite a formação de mais partículas de Pt ou previne a agregação das partículas de Pt durante o processo de ativação. Os catalisadores ativados pelo método tradicional a 500 °C quimissorvem quantidades de H₂ muito próximas às obtidas com a ativação rápida à mesma temperatura. Isso significa que as áreas superficiais metálicas dessas amostras são semelhantes e explica sua atividade catalítica comparável (Fig. 1a). As quantidades de H₂ quimicamente adsorvida nos catalisadores Pt-Ni/H-BEA foram significativamente maiores do que as obtidas com catalisadores Pt-Ni/H-USY (4). Portanto, pode-se concluir que as partículas metálicas na zeólita Beta estão mais expostas do que na USY.

Conclusões

As atividades dos catalisadores de Pt-Ni/H-BEA foram significativamente maiores do que as do catalisador Pt-Ni/H-USY. As taxas de dessorção de n-parafinas da zeólita Beta também foram significativamente maiores do que as da zeólita USY (ZLC). Essas diferenças são atribuídas aos cristais muito menores da zeólita Beta (20-30 nm), observados por HRTEM, em comparação com USY (800 nm), o que acelera a difusão de reagentes e produtos. Além disso, os nanocristais da zeólita Beta potencializam a ativação do catalisador, melhorando a redução e a dispersão do metal. A maior atividade do catalisador H-BEA permite que a reação seja realizada em temperaturas mais baixas, resultando em seletividade à isomerização próxima a 100%. A "ativação rápida" de catalisadores Pt-Ni/H-BEA foi mais eficaz do que a "ativação tradicional": diminuiu o tempo de ativação e aumentou a atividade dos catalisadores. A atividade do catalisador Pt-Ni/H-BEA aumentou até a proporção de 60% de Pt, onde apresentou melhor dispersão metálica do que o 100Pt/H-BEA. Este resultado é muito interessante, devido à redução de custo.

Agradecimentos

Ao CNPq, ao Dr. Juergen Caro (Universidade de Leibniz, Alemanha) pelas micrografias HRSEM e HRTEM e ao Cenpes-Petrobras pelas análises de IR-piridina.

Referências

1. J. Weitkamp, W. Gerhardt, P.A. Jacobs, *Acta Phys. Chem.* **1985**, *31*, 31-42.
2. R. Roldán, F.J. Romero, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.P. Gómez, *Appl. Catal. A: Gen.* **2005**, *288*, 104-115.
3. M.H. Jordão, V. Simões, D. Cardoso, *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *319*, 1-6.
4. C.M. Yoshioka, M.H. Jordão, D. Zanchet, T.F. Garetto, D. Cardoso, *Appl. Catal. A: Gen.* **2009**, *355*, 20-26.
5. S. Gopal, P.G. Smirniortis, *J. Catal.* **2004**, *225*, 278-287.
6. G. Brauer, *Handbook of Preparative Inorganic Chemistry*, Vol. 2, Academic, New York, **1965**, pp. 1545-1546.
7. M. Guisnet, F.R. Ribeiro, *Les Zeolithes, Un nanomonde au Service de la Catalyse*, EDP, Les Ulies, **2006**, pp. 53-54.
8. P.M. Lima, C.V. Goncalves, C.L. Cavalcante Jr., D. Cardoso, *Micropor. Mesopor. Mater.* **2008**, *116*, 352-357.
9. Q.-H. Xia, S.-C. Shenb, J. Songb, S. Kawi, K. Hidajat, *J. Catal.* **2003**, *219*, 74-84.
10. R.-M. Jao, T.-B. Lin, J.-R. Chang, *J. Catal.* **1996**, *161*, 222-229.
11. L.-W. Ho, C.-P. Hwang, J.-F. Lee, I. Wang, C.-T. Yeh, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *136*, 293-299.