

**Título .....**: DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA DE ENVENENAMENTO DA FUNÇÃO METÁLICA DE CATALISADORES DO TIPO Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8)

**Autores .....**: Dino Sodré de Jesus<sup>1</sup>, Genira Carneiro de Araujo<sup>1</sup>, José Luís Garcia Fierro<sup>2</sup> e Maria do Carmo Rangel<sup>1</sup>

**Instituições ..**: <sup>1</sup>GECCAT - Grupo de Estudos em Cinética e Catálise. Universidade Federal da Bahia  
<sup>2</sup>Instituto de Catalisis y Petroleoquímica, Madri, Espanha

Os catalisadores à base de platina suportados em alumina são comumente empregados na indústria de petróleo, devido à sua elevada atividade e seletividade. Entretanto, esses materiais são desativados, ao longo do tempo, devido ao envenenamento e ao depósito de coque. Um dos mais sérios problemas de desativação ocorre com os catalisadores de reforma de nafta de petróleo. Os sólidos mais utilizados nesse processo são do tipo Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl, em que a função metálica é ativa nas reações de hidrogenação e desidrogenação, enquanto o suporte (alumina clorada) possui acidez suficiente para promover reações de isomerização<sup>1</sup>. Devido ao emprego de uma nova tecnologia de extração de petróleo em águas profundas, as cargas de nafta passaram a conter pequenas quantidades de compostos de silício, que passaram a se depositar sobre o catalisador e atuar como veneno. Dessa forma, surge o interesse pelo estudo do envenenamento desses catalisadores pelo silício. Todavia, as condições industriais são difíceis de serem reproduzidas em laboratório e, então, existe a necessidade de se desenvolver métodos simples, que permitam simular o envenenamento. Neste contexto estudou-se uma metodologia de envenenamento do componente metálico em catalisadores do tipo Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cl, envolvendo baixo dispêndio de tempo e reagentes.

As amostras foram preparadas por impregnação da  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com ácido cloroplático, seguida de calcinação sob fluxo de ar, por 2h (Amostra P). Os catalisadores foram contaminados pela dispersão do sólido em solução de metil polioxissiloxano substituído (MPS) em n-hexano, mantendo-se o sistema sob agitação, por 24h. Em seguida, o material foi seco a 60°C, por 24 h, obtendo-se a Amostra PC. Uma parte do material foi aquecida a 500°C, por 2h, sob hidrogênio (50mL/min), gerando a Amostra PCH. As amostras foram caracterizadas por análise química (ICP/AES), espectroscopia no infravermelho com transformadas de Fourier (FTIR), medidas de área específica e de porosidade, redução à temperatura programada (TPR), medidas de quimissorção e espectroscopia fotoeletrônica de raios X. A atividade dos sítios metálicos foi avaliada na reação de desidrogenação do cicloexano, uma reação típica da função metálica.

A sorção do silicone pelos sólidos foi confirmada por FTIR. Com o aquecimento, parte dos grupos CH<sub>3</sub> foram eliminados e o silício permaneceu ligado ao oxigênio. A área do catalisador contaminado foi mais baixa que a do novo, indicando o bloqueio dos poros da alumina pelos compostos de silício. Após o aquecimento, a área aumentou como resultado da decomposição desses compostos, mas não foi totalmente recuperada, indicando o bloqueio de poros nos catalisadores calcinados. A contaminação levou a uma diminuição da quimissorção de hidrogênio, mesmo no catalisador calcinado, sugerindo o recobrimento da platina pelos compostos de silício. Esses resultados foram confirmados por XPS, que mostrou a presença de platina na superfície do catalisador apenas na Amostra P; na superfície das demais amostras, detectou-se apenas silício. A curva de TPR do catalisador novo mostrou um pico a 250°C, atribuído à redução da platina e outro a 360°C devido à redução do metal em forte interação com o suporte<sup>1</sup>. Após a contaminação (Amostra PC), notou-se apenas um pico a 800°C, indicativo da decomposição dos compostos de silício e da não redução da platina, durante o tratamento térmico sob hidrogênio. Isto significa que a Amostra PCH foi obtida na forma oxidada (óxido de platina suportado em alumina). Após a calcinação (Amostra PCH), notou-se apenas o pico referente à decomposição dos compostos de silício, com um ombro a cerca de 650°C, sugerindo a redução da platina concomitante com a saída desses compostos. Estes resultados, assim como o TPR, sugerem que os compostos de silício permanecem, a altas temperaturas, recobrimo a platina, que só é reduzida após a remoção de uma parte significativa desses compostos. A presença do silício levou a uma diminuição na conversão a benzeno, indicando que esses compostos atuam como veneno dos sítios metálicos. Dessa forma, a metodologia empregada é adequada para estudos de envenenamento e, neste caso, o envenenamento ocorre por recobrimento da platina pelo silício.

<sup>1</sup> H. Lieske, G. Lietz, H. Spindler and J. Volter, *J. Catal.* 1983, 81, 8.