

SEMINÁRIO de Catálise, 2. São Paulo, 1983.

Trabalhos técnicos. Rio de Janeiro, IBP/Comissão de Catálise, 1983.

542 p. ilust.

1. Catálise - Congressos. I. IBP/Comissão de Catálise, Rio de Janeiro, ed.

C.D.D. 541.395

# SEMINÁRIO DE CATÁLISE

18 e 19 de agosto de 1983-São Paulo

Patrocínio: IBP Instituto Brasileiro de Petróleo  
Comissão de Catálise

Co-Patrocínio: FINEP - Financiadora de Estudos  
e Projetos

PETROBRAS/CENPES/GTEC/ITPI

TRABALHOS  
TÉCNICOS

29 SEMINÁRIO DE CATALISE
I N D I C E

01)	Efeito dos Metais e Suportes na Hidrodessulfurização .....	001
02)	Efeito do Suporte sobre a Seletividade da Hidrogenação do 2 Etil Hexenal .....	015
03)	Reforma com Vapor do Metanol para Produção de Hidrogênio: Estudo Cinético e Envenenamento do Catalisador .....	033
04)	Hidrogenação de Óleos Vegetais por Transferência de Hidrogênio com Álcool Etílico .....	055
05)	Deshidrogenação Oxidativa do Etil Benzeno sobre Óxido de Ferro Puro .....	073
06)	Síntese e Utilização de Sabões Metálicos como Aceleradores de Processos de Polimerização .....	083
07)	Aquilação Catalítica do Fenol com Metanol .....	097
08)	Adsorção Acumulativa de Monóxido de Carbono sobre Catalisador de Ródio Depositado sobre Alumina .....	109
09)	Reações Químicas no Hidrotratamento Catalítico de Óleo Leve de Xisto com NiMo .....	121
10)	Concentração Superficial de Na em $Al_2O_3$ de Transição .....	133
11)	Condensação Catalítica do Etanol sobre Catalisadores de $MgO$ e $MgO-SiO_2$ .....	145
12)	Aluminas Catalíticas VI. Preparação e Caracterização de Aluminas para Desidratação do Etanol .....	159
13)	Decomposição do Óleo Vegetal por Ácidos de Lewis e Brønsted .....	175
14)	Influencia de la Alimentacion en la Desactivacion del Catalizador de Reformacion de Naftas .....	189
15)	Hidrolisis de Clorobenceno. Desactivacion y Reactivacion de un Catalizador de Fosfato de Lantano .....	199
16)	Novos Catalisadores para Transesterificação de Óleos Vegetais ....	207
17)	Reações de Hidrocarbonetos em Catalisadores de $Rh/TiO_2$ e $Rh/SiO_2$ .	221

18) Estudo de Alumina de Transição por Microcalorimetria. Mudança do Calor de Adsorção de Amônia com as Temperaturas de Pré-Tratamento das Amostras .....	237
19) Desidratação Catalítica de Etanol, 2-Propanol e t-Butanol sobre Óxido de Alumínio .....	249
20) Hidrogenação Seletiva do Crotonaldeído Usando Óxido de Magnésio como Catalisador .....	267
21) Estudo de um Catalisador de Alumina Comercial. Ia. Etapa: Caracterização e Avaliação em Microrreator .....	277
22) Determinação de Distribuição de Diâmetros de Poros .....	291
23) Desidrogenação e Esterificação do Etanol .....	301
24) Estudos Hidrodinâmicos e de Estabilidade Operacional em Microrreator de Leito Fluidizado para Amiloglicosidase Imobilizada em Silica-Gel Macroporosa .....	319
25) Cinética da Hidrólise Ácida do Eucalipto .....	335
26) Experiência da Nitrofertil com Catalisador do Conversor de Baixa com Temperatura da Planta de Amônia de 907t/d de Camaçari .....	347
27) Cinética da Síntese da Amônia .....	367
28) Determinação da Área Externa de um Catalisador Ni/SiO <sub>2</sub> pelo Método α .....	381
29) O Efeito do Enxofre na Estabilidade, Atividade e Seletividade de Catalisadores de Reformação Catalítica .....	393
30) Efeito do Potássio na Gaseificação do Carvão com Vapor D'Água ..	409
31) Óxido de Zinco Catalítico, II: Influência do pH de Precipitação nas Propriedades do Hidróxido de Zinco .....	423
32) Redução Catalisada por Metal do Pentóxido de Vanádio .....	435
33) Homogeneous Catalysis: Fundamentals and Industrial Applications	445
34) A Produção Industrial de Formaldeído o Processo com Catalisador à Base de Óxidos - Propriedades, Preparação, Desativação do Catalisador .....	467
35) Evolución Historica del Conocimiento sobre la Difusión en Gases Y Medios Porosos .....	495

## 29 SEMINÁRIO DE CATALISE

## EFEITO DOS METAIS E SUPORTES NA HIDRODESSULFURIZAÇÃO

Evandro Brum Pereira\*

Martin Schmal

COPPE/UFRJ - Programa de Engenharia Química

\*atualmente na CIQUINE - Cia. de Indústrias Químicas do Nordeste

**RESUMO-** No presente trabalho estudou-se o comportamento de diferentes catalisadores bimetais ( $\text{Co}_0\text{-Mo}_0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) e trimetais ( $\text{Ni}_0\text{-Co}_0\text{-Mo}_0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) na hidrodesulfurização do tiofeno em um reator diferencial sendo variadas: a pressão (20 e 30 atm); a velocidade espacial (1,59 a 3,18  $\text{g}_{\text{TF}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}$ ) e a temperatura de reação foi mantida a 350°C. Com os catalisadores Co-Mo na razão  $\text{Co}/\text{Mo} \approx 0,29$ , verificou-se a influência do suporte catalítico sobre a hidrodesulfurização do tiofeno em função da formação dos produtos gasosos e do grau de hidrogenação e hidrocraqueamento. Já com os catalisadores Ni-Co-Mo verificou-se a influência das diferentes concentrações e da dispersão dos elementos metálicos (Ni, Co) em um suporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de estrutura cristalina, sobre a hidrodesulfurização do tiofeno em função da hidrogenação e craqueamento. As reações de hidrogenação e hidrocraqueamento estão relacionadas com os diferentes graus de acidez do suporte, com a estrutura do suporte (amorfo ou cristalino) e com os metais ativos dos catalisadores.

**ABSTRACT-** In the present work, the behavior of different bimetallics and trimetallics catalysts ( $\text{Co}_0\text{-Mo}_0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ni}_0\text{-Co}_0\text{-Mo}_0/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) during the HDS of thiophene was studied. The reaction was carried out in a differential reactor, and the variables studied were the pressure (20 and 30 atm), temperature (350°C) and space velocity (1,59 to 3,18  $\text{g}_{\text{TF}}/\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}$ ). The influence of the support upon the conversion and selectivity for Co-Mo catalysts ( $\text{Co}/\text{Mo} \approx 0,29$ ) was determined.

The  $\text{NiO}-\text{CoO}-\text{MoO}_3$  catalysts with different concentrations of metallic elements were impregnated on  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  support. The influence of concentration and dispersion of metallic elements on the HDS of thiophene was verified. The  $\text{NiO}-\text{CoO}-\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  showed the greatest activities for HDS reactions when compared to the  $\text{CoO}-\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts.

## 1. INTRODUÇÃO

Em vista do grande número de compostos sulfurados que impurificam o petróleo e suas frações de destilação, reações de hidrodesulfurização (HDS) têm sido amplamente estudadas.

A HDS já vem sendo praticada há aproximadamente 40 anos. Ainda hoje existe um forte incentivo para pesquisa nesse campo, principalmente por razões de remoção do enxofre das frações pesadas do petróleo e óleos residuais e devido a um constante aumento de interesse na produção de combustível fóssil limpo de óleo de xisto e carvão.

Autores como Carsten Wivel e colaboradores<sup>(1)</sup> estudaram a atividade catalítica do catalisador  $\text{CoO}-\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  sulfetado e com diferentes razões  $\frac{\text{Co}}{\text{Mo}}$ . Os experimentos foram realizados com a razão  $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$  variando de 0 a 1. Os resultados experimentais mostraram que o catalisador sem o cobalto promotor ainda apresentou alguma atividade para a HDS do tiofeno, atividade esta que é substancialmente aumentada pela adição de cobalto e atinge um máximo para uma razão  $\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) \sim 0,5$ . O aumento da razão acima de 0,5 leva a uma diminuição da atividade.

Satterfield e Roberts<sup>(2)</sup> usando um reator diferencial também estudaram a hidrogenólise do tiofeno com catalisador  $\text{CoO}-\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Realizaram seus experimentos na faixa de temperatura de 235 a 265°C e pressão total de 1 atm. Notaram um significante efeito de retardamento da reação pelo tiofeno e  $\text{H}_2\text{S}$ .

O presente trabalho tem por objetivo estudar o comportamento de alguns catalisadores na remoção do enxofre e na formação dos produtos resultantes. Três catalisadores bimetais ( $\text{CoO}-\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e três catalisadores trimetais ( $\text{NiO}-\text{CoO}-\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) serão estudados, bem como a natureza do suporte catalítico.

## 2. EXPERIMENTAL

### REATOR

Uma carga de 0,2 g de catalisador sulfetado, na faixa granulométrica de ~18+20 # Tyler é colocada no microreator de 8 cm<sup>3</sup> entre duas camadas de material inerte (silica). A mistura tiofeno + benzeno (carga líquida) e o hidrogênio purificado são misturados, pré-aquecidos e passam pelo reator e leito catalítico em escoamento descendente, sendo a carga líquida não reagida condensada e recolhida num separador de baixa pressão, conforme Figura 1. A temperatura do reator e leito catalítico é acompanhada através de um termopar móvel abrangendo todo o comprimento do reator.

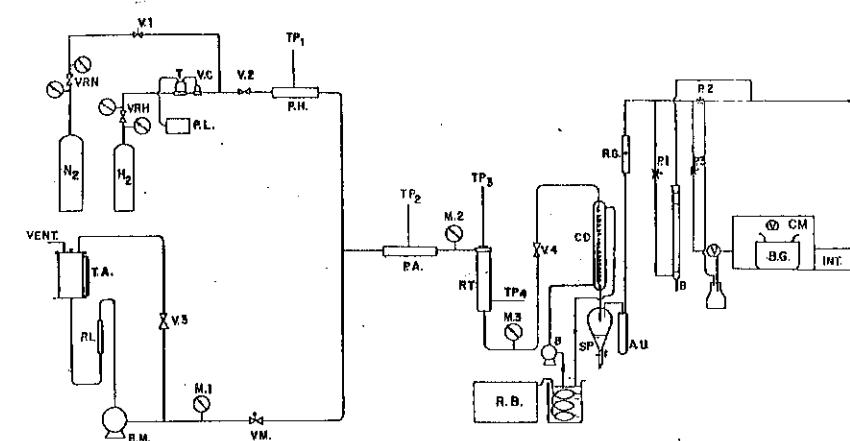


FIGURA 1 - FLUXOGRAMA DA UNIDADE DE HIDROGENAÇÃO CATALÍTICA

VRH	- Válvula reguladora de pressão do hidrogênio	P 1, 2, 3	- Presilhas
VRN	- Válvula reguladora de pressão do nitrogênio	TP-1, 2, 3, 4	- Termopares
V 1, 2, 3, 4	- Válvulas agulha	B.M.	- Bomba micrométrica
V.M.	- Válvula micrométrica	P.H.	- Purificação de hidrogênio
T	- Transdutor	P.A.	- Pré-aquecedor
V.C.	- Válvula de controle de vazão massica do hidrogênio	RT	- Reator
P.L.	-- Painel de leitura com indicador digital de vazão	R.B.	- Refrigerador blue
M 1, 2, 3	- Manômetros	B	- Bomba
		CD	- Condensador
		SP	- Separador

A.U.	- Absorvedor de unidade	INT	- Integrador
BL	- Bolômetro	RL	- Rotâmetro para líquido
CM	- Cromatógrafo	RG	- Rotâmetro para os gás
B.G.	- Banho de gelo para as colunas cromatográficas	T.A.	- Tanque de armazenamento da carga líquida

A análise dos produtos da reação é feita em três colunas cromatográficas.

A pressão foi estudada em dois níveis, 20 e 30 atm, as velocidades espaciais selecionadas foram 1,59; 2,12; 2,65 e 3,18 g<sub>cat</sub> · min e a temperatura de reação foi de 350°C.

#### CATALISADORES

Foram estudados seis catalisadores: 3 catalisadores  $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CAT}_1$ ,  $\text{CAT}_2$ ,  $\text{CAT}_3$ ) e três catalisadores  $\text{NiO-CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CAT}_4$ ,  $\text{CAT}_5$  e  $\text{CAT}_6$ ).

A alumina, usada como suporte no  $\text{CAT}_3$ , foi preparada pela precipitação da alumina hidratada, formada pela mistura de soluções de óxido de cobalto e sal de um composto de alumínio (sulfato, nitrato ou ocasional cloreto). O sal utilizado aqui foi o nitrato de alumínio. A preparação do suporte é feita num becher "semi-batelada" conforme mostrado na Figura 2.

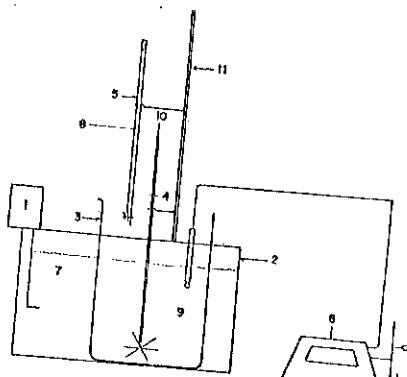
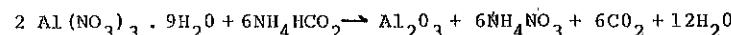


FIGURA 2 - ESQUEMA DO REATOR SEMI-BATELADA PARA PREPARAÇÃO DE ALUMINA

- 1 - CONTROLADOR DE TEMPERATURA
- 2 - RECIPIENTE DE ACRÍLICO
- 3 - DECIFER DE 4 litros
- 4 - AGITADOR
- 5 - BURETA GRADUADA DE 50ml
- 6 - MEDIDOR DE pH
- 7 - ÁGUA (38°C)
- 8 - SOLUÇÃO DE  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
- 9 - SOLUÇÃO DE  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$
- 10 - AR
- 11 - TRIPÉ COM GARRAS

Para manter o pH da reação constante, utilizou-se o efeito tam-pão de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . O abaixamento do pH é devido à liberação de  $\text{CO}_2$  e com a queda do pH, há formação de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  que é indesejável. A reação procedeu-se sob aeração e agitação constantes tendo como objetivo arrasar o  $\text{CO}_2$  formado, e conforme a seguinte equação:



A bohemita foi usada como semente.

Os catalisadores  $\text{NiO-CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CAT}_4$ ,  $\text{CAT}_5$  e  $\text{CAT}_6$ ) e o catalisador  $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{CAT}_2$ ) foram formados pela impregnação dos elementos metálicos num suporte comercial de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , com uma estrutura cristalina bem definida.

As amostras dos catalisadores com os diferentes teores de níquel, cobalto e molibdênio foram preparadas pelo método da impregnação simultânea, que consiste na impregnação da alumina com uma solução aquosa contendo os sais paramolibdato de amônio e nitrato de cobalto (e níquel). Maiores detalhes referentes à preparação dos catalisadores são dados por Pereira<sup>(3)</sup>.

A composição dos catalisadores obtidos foi determinada por absorção atômica e quanto à superfície específica por BET. A Tabela I apresenta os dados de absorção atômica e os valores da superfície específica dos catalisadores.

TABELA I - ABSORÇÃO ATÔMICA E SUPERFÍCIE ESPECÍFICA ( $S_g$ )

CATALISADORES	Co (%)	CoO (%)	Mo (%)	MoO <sub>3</sub> (%)	Ni (%)	NiO (%)	$S_g$ m <sup>2</sup> /g)
CAT <sub>1</sub>	2,1	2,65	7,2	10,80	-	-	275
CAT <sub>2</sub>	2,1	2,65	7,3	10,95	-	-	214
CAT <sub>3</sub>	2,2	2,78	7,3	10,95	-	-	166
CAT <sub>4</sub>	1,9	2,41	8,0	12,00	1,30	1,65	152
CAT <sub>5</sub>	2,8	3,55	7,9	11,85	0,51	0,65	158
CAT <sub>6</sub>	0,87	1,10	8,0	12,00	2,70	3,43	215

Os catalisadores foram caracterizados quanto ao suporte, por raios-X, e para verificar a presença de outros metais contidos foi feita uma análise espectrográfica semi-quantitativa. A presença destes elementos metálicos pode ser vista na Tabela II.

TABELA II - ANÁLISE ESPECTROGRÁFICA SEMI-QUANTITATIVA

LIMITE DE DETEÇÃO (ppm)	METAIS	SUPORTE COMERCIAL ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	SUPORTE LAB. ( $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )
100	Al	> 100000	> 100000
0,1	Ag	1	< 0,1
0,1	Cu	10	30
100	Fe	100	700
10	Mg	3000	3000
100	Mn	< 100	300
10	Mo	< 10	700
30	Pb	30	30
100	Si	300	1000
30	Ti	1000	< 30

### 3. RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS

A conversão do tiofeno foi calculada através da seguinte expressão:  $x_{TF}^i = x_{TF}^f / (1 - x_{TF}^f)$  onde  $x_{TF}^i$  e  $x_{TF}^f$  são respectivamente as frações molares inicial e final do tiofeno na carga líquida e na fração líquida condensada, após a reação química.

Os resultados experimentais foram colocados na Figura 3 em função do tempo espacial ( $\sigma$ ,  $\frac{g_{cat} \cdot min}{g_{TF}}$ ) para as diferentes pressões e diferentes catalisadores. Nota-se que a pressão tem uma grande influência sobre a conversão do tiofeno. O aumento da pressão favoreceu o aumento da conversão do tiofeno independente do tipo de catalisador usado (Co-Mo e Ni-Co-Mo).

Na Figura 4 colocou-se a composição dos produtos gasosos eteno + eteno formados na reação química em função da conversão. Nota-se que com o aumento da conversão do tiofeno, a composição destes

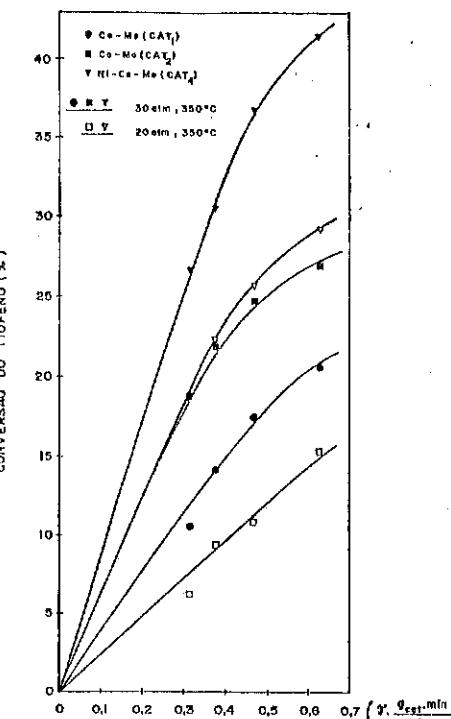


FIGURA 3 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E DOS CATALISADORES Co-Mo E Ni-Co-Mo NA CONVERSÃO DO TIOFENO.

gases na fração gasosa diminui sensivelmente. Além disso, a pressão tem grande influência na obtenção destes gases. Isto pode ser observado com os catalisadores Co-Mo (CAT<sub>2</sub>) e Ni-Co-Mo (CAT<sub>4</sub>), ambos em suporte cristalino. O aumento da pressão provocou uma diminuição destes produtos na fração gasosa com o aumento da conversão, diminuindo sensivelmente a formação dos gases devido ao craqueamento. Nota-se também que a estrutura do suporte influí sobre a formação dos gases. Isto é observado com os catalisadores CAT<sub>1</sub> e CAT<sub>2</sub>, com suportes de estrutura amorfa e cristalina respectivamente. A estrutura cristalina favorece mais a formação destes gases com o aumento da conversão. Se adicionarmos no mesmo suporte cristalino o Ni<sub>0</sub> ao Co<sub>0</sub> verificamos nitidamente que há uma reestruturação dos centros ativos favorecendo

mais a hidrogenação (maior conversão) e menos o craqueamento (menos etano + eteno) nas mesmas condições experimentais.

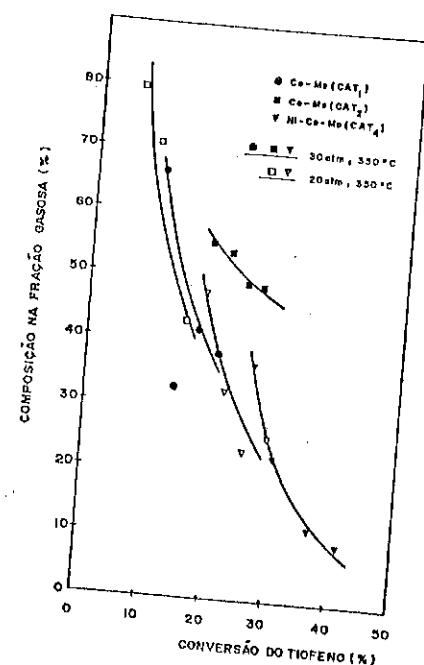


FIGURA 4 - INFLUÊNCIA DA PRESSÃO E DOS CATALISADORES Co-Mo E Ni-Co-Mo NA PRODUÇÃO DE ETANO + ETE-NO NA REAÇÃO DE HDS DO TIOFENO.

A Figura 5 mostra a formação de butano para uma mesma condição de temperatura, pressão e velocidade espacial (350°C, 30 atm, 1,59 g<sub>TF</sub>/g<sub>cat</sub>·min) com os catalisadores Co-Mo e Ni-Co-Mo. A influência dos metais em diferentes concentrações nos catalisadores Ni-Co-Mo<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi bem acentuada na formação do butano. O CAT<sub>4</sub> preparado, embora menos ativo para a conversão do tiofeno, apresentou-se mais seletivo para a hidrogenação de olefinas. Isto vem confirmar a hipótese de Desikan e Amberg<sup>(4)</sup>, que a formação preferencial das olefinas transformando-se em butano é devido a existência de fortes centros ácidos nos catalisadores com Co e Mo. Observa-se que devido a presença de Ni, Co e Mo houve variação nos centros ativos ácidos, principalmente devido à variação do níquel e cobalto.

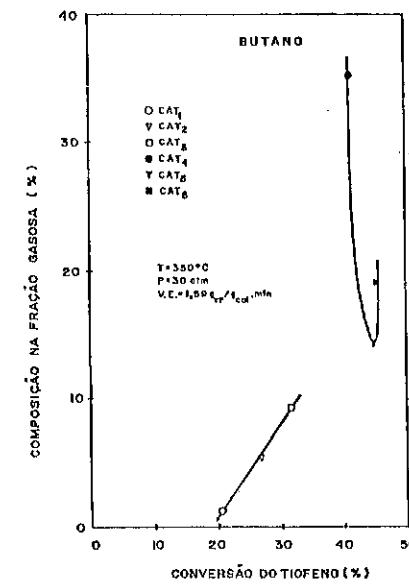


FIGURA 5 - INFLUÊNCIA DOS CATALISADORES Co-Mo E Ni-Co-Mo NA FORMAÇÃO DO BUTANO NA REAÇÃO DE HDS DO TIOFENO.

Estas diferentes atividades para as reações de hidrogenação e craqueamento, pode ser atribuída, em concordância com Ahuja e colaboradores<sup>(5)</sup>, aos diferentes graus de acidez do suporte de alumina, onde segundo estes autores, o catalisador Co-Mo suportado em alumina de baixa acidez é o principal responsável pela maior intensidade nas reações de hidrogenação. A variação do suporte ocasiona modificações nas interações entre o suporte e os agentes de hidrogenação e não excluem também a possibilidade do suporte influenciar na homogeneidade de distribuição dos metais durante a impregnação. Como visto pela análise espectrográfica na Tabela II, a presença de alguns elementos metálicos diferentemente distribuídos e em diferentes concentrações nos dois suportes de alumina, podem ter influenciado no grau de acidez total do catalisador, e de acordo com Ahuja terem influenciado na distribuição homogênea dos metais durante a impregnação.

Os resultados da atividade catalítica em função das concentra-

ções dos metais (Co e Mo) medidos pela conversão do tiofeno a 30 atm, 350°C e velocidade espacial de 1,59 g<sub>TF</sub>/g<sub>cat</sub>.min é mostrado na Tabela III.

TABELA III - RAZÃO METÁLICA, S<sub>g</sub> e X<sub>TF</sub> NOS CATALISADORES Co-Mo

CATALISADOR	Co Co + Mo	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> /g)	X <sub>TF</sub> (%)
CAT <sub>1</sub>	0,225	275	20,6
CAT <sub>2</sub>	0,223	214	26,9
CAT <sub>3</sub>	0,231	166	31,6

Observam-se diferenças significativas na conversão do tiofeno e nos valores da superfície específica apresentadas para uma mesma concentração de cobalto e molibdênio nos catalisadores. O CAT<sub>1</sub>, apesar de apresentar maior superfície específica, foi o menos ativo na conversão do tiofeno. A superfície específica do catalisador Co<sub>0</sub>-Mo<sub>0</sub><sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnado em suporte de γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparado no laboratório (CAT<sub>3</sub>) foi inferior a do catalisador Co<sub>0</sub>-Mo<sub>0</sub><sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CAT<sub>2</sub>) impregnado em suporte comercial, porém a sua atividade foi cerca de 17,5% maior, o que sugere que houve melhor dispersão do metal sobre o suporte.

Na Tabela IV, encontram-se os catalisadores com diferentes concentrações de Ni<sub>0</sub>-Co<sub>0</sub>-Mo<sub>0</sub><sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudados. Mediram-se as atividades em função das concentrações metálicas para as mesmas condições de operação (30 atm, 350°C e 1,59 g<sub>TF</sub>/g<sub>cat</sub>.min).

TABELA IV - RAZÃO METÁLICA, S<sub>g</sub> e X<sub>TF</sub> NOS CATALISADORES Ni-Co-Mo

CATALISADOR	Co	Ni+Co	Ni+Co	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> /g)	X <sub>TF</sub> (%)
	Ni+Co+Mo	Ni+Co+Mo	Ni+Co+Mo		
CAT <sub>4</sub>	0,169	0,116	0,285	152	41,4
CAT <sub>5</sub>	0,249	0,045	0,295	158	44,9
CAT <sub>6</sub>	0,075	0,233	0,308	215	45,5

Observa-se que ao contrário dos catalisadores Co-Mo, houve um aumento da superfície específica com o mesmo suporte e um aumento da sua atividade em relação ao Co-Mo, porém, a variação da atividade em função da concentração do níquel foi pequena.

A Figura 6 mostra a influência da razão das concentrações metálicas (Ni, Co, Mo) sobre a atividade dos catalisadores. Observa-se que com o aumento da concentração do Ni e Co aumenta a atividade catalítica atingindo-se valores crescentes. Ahuja<sup>(3)</sup> observou que um aumento da concentração do Co somente aumentava a sua atividade atingindo um máximo, para a relação Co/Co+Mo = 0,33, enquanto Wivel e colaboradores<sup>(4)</sup> encontraram o valor desta relação para a atividade catalítica máxima em torno de Co/Co+Mo ~ 0,5.

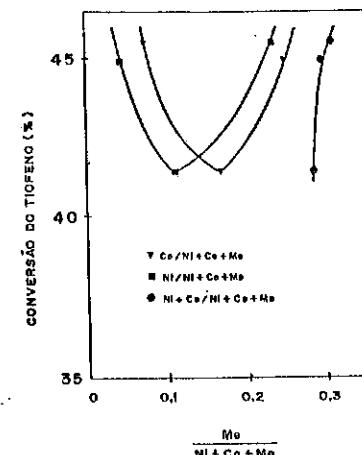


FIGURA 6 - INFLUÊNCIA DA RAZÃO DAS CONCENTRAÇÕES DOS ELEMENTOS METÁLICOS NOS CATALISADORES Ni<sub>0</sub>-Co<sub>0</sub>-Mo<sub>0</sub><sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CAT<sub>4</sub>, CAT<sub>5</sub>, CAT<sub>6</sub>) NA CONVERSÃO DO TIOFENO.

Observa-se que as diferentes concentrações dos elementos (Ni, Co) influenciaram na dispersão destes sobre o suporte de alumina e consequentemente na formação dos centros ativos para hidrodesulfuração e hidrogenação. O CAT<sub>4</sub>, com grande concentração de níquel e cobalto apresentou-se menos ativo para a HDS, mas por outro lado grande atividade para as reações de hidrogenação (Figura 5).

#### 4. CONCLUSÕES

A pressão tem uma grande influência sobre a conversão do tiofeno. O aumento da pressão favoreceu o aumento da conversão do tiofeno.

no independente do tipo de catalisador usado (Co-Mo, Ni-Co-Mo). Os catalisadores  $\text{Ni}_0\text{-Co}_0\text{-Mo}_0\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  apresentaram maiores atividades para as reações de HDS quando comparados com os catalisadores  $\text{Co}_0\text{-Mo}_0\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

As diferentes atividades para as reações de hidrogenação e craqueamento são atribuídas aos diferentes graus de acidez dos suportes, e a alumina de baixa acidez é a principal responsável pela maior intensidade das reações de hidrogenação.

A análise espectrográfica semi-quantitativa mostrou algumas diferenças existentes entre os suportes de alumina quanto à presença de alguns metais.

Os catalisadores Co-Mo impregnados em suporte cristalino favoreceram mais as reações de hidrogenação, com maior formação de butano.

A estrutura cristalina bem definida do suporte é essencial para uma melhor distribuição dos metais.

## 5. BIBLIOGRAFIA

1. Wivel, C.; Candia, R.; Clausen, B. S.; Morup, S. e Topsoe, H. - "On the Significance of a Co-Mo-S Phase in Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  Hydrodesulfurization: Combined in Situ Mossbauer Emission Spectroscopy and Activity Studies" - *Journal of Catalysts*, V. 68, 1981, p. 453-463.
2. Satterfield, C. N. e Roberts, G. W. - "Kinetics of Thiophene Hydrogenolysis on a Cobalt Molybdate Catalyst" - *AICHE Journal*, V. 14, Nº 1, 1968, p. 159-164.
3. Pereira, E. B. - "Estudo de Catalisadores Suportados para Reações de Hidrodesulfurização" - Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, 1982.
4. Desikan, P. e Amberg, C. H. - "Catalytic Hydrodesulfurization of Thiophene IV. The Methylthiophenes" - *Can. J. Chem.*, Nº 41, 1963, p. 1966. "Catalytic Hydrodesulfurization of Thiophene V. The Hydrothiophenes". Selective Poisoning and Acidity of the Catalyst Surface, Nº 42, 1964, p. 843.
5. Ahuja, S. P.; Derrien, M. L. e Le Page, J. F. - "Activity and Selectivity of Hydrotreating Catalysts" - *Ind. Eng. Chem.*

*Prod. Res. Develop.*; V. 9, Nº 3, 1970, p. 272-281.

## NOMENCLATURA

$S_g$  - Superfície específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )

$x_{TF}$  - Conversão do Tiofeno (%)

29 SEMINÁRIO DE CATALISE

"EFEITO DO SUPORTE SOBRE A SELETIVIDADE  
DA HIDROGENAÇÃO DO 2 ETIL HEXENAL"

José Luiz de Almeida\*  
Lidia Chaloub Dieguez  
Martin Schmal  
COPPE/UFRJ  
Programa de Eng. Química

\* Atualmente no CEPED

**RESUMO** - No presente trabalho procura-se determinar a influência de suportes e de alguns parâmetros sobre o regime cinético na reação de hidrogenação seletiva do 2-etil-hexen-2-al. Para tal foram inicialmente determinadas as condições para realização desta reação utilizando o catalisador de Ni Cr comercial suportado em reator semi-batelada de leito de lama. Levou-se em consideração a influência da vazão volumétrica de hidrogênio, concentração de catalisador, temperatura e suporte na atividade e seletividade do 2 etil hexenal. Foram preparados catalisadores contendo 10% de níquel impregnados em suportes de sílica-gel e  $\gamma$ -alumina. Os catalisadores foram caracterizados quanto à superfície específica total, superfície específica metálica, dispersão, grau de redução e composição química. A ordem da reação em relação ao reagente 2 etil-hexen-2-al foi de 0,6 e a energia de ativação foi de 13,99 kcal/gmol. O catalisador suportado em  $\gamma$ -alumina foi muito mais ativo porém muito menos seletivo que aquele suportado em sílica-gel.

**ABSTRACT** - The influence of different supports, the kinetics and the selectivity of the hydrogenation of 2-ethyl-hexen-2-al were studied. Initially, several conditions of the reaction in a semi-batch slurry reactor were determined using the Ni Cr/Celite catalyst. The influence of hydrogen flow, concentration of catalyst, temperature and the supports were determined in terms of selectivity and activity. Supports of  $\gamma$ -alumina and silica-gel containing 10% wt nickel were prepared and

characterized respectly to specific surface, metallic surface, dispersion, reduction degree and chemical composition. The reaction order was 0.6 and the activation energy was 13.99 Kcal/gmol. The nickel on  $\gamma$ -alumina catalyst was more active but less selective than nickel on silica-gel.

## 1. INTRODUÇÃO

A hidrogenação do 2 etil hexen-2-al é muito conhecida na petroquímica, já que é o último estágio para a obtenção do octanol comercial, utilizado para a produção de esteres ramificados de longa cadeia. Há duas rotas via petroquímica, a partir do eteno ou do protótipo do 2 etil hexenal, utilizando-se catalisadores específicos. Na hidrogenação seletiva principalmente a formação do produto final. Este é produzido industrialmente pela CIRQUINE utilizando um processo a altas pressões.

Aguiar e Schmal<sup>4</sup> estudaram catalisadores alternativos visando a maior seletividade do produto intermediário 2 etil hexen-2-al a pressão atmosférica e a diferentes temperaturas. Os catalisadores de NiCr suportado de grande superfície específica foram bastante seletivos para o produto intermediário.

Recentemente, Machado<sup>5</sup> fez um estudo utilizando catalisadores de Ni e Cu em um reator "trickle bed" variando as condições para a melhor seletividade do produto intermediário. Os catalisadores de Cu mostraram efeitos de adsorção, não observados com NiCr que alteraram a etapa determinante do processo.

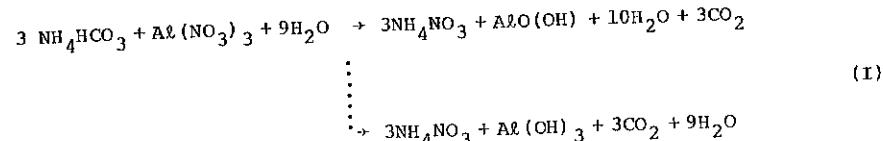
O presente trabalho tem por objetivo determinar a etapa determinante do processo e a cinética da reação utilizando-se o catalisador NiCr bem como o efeito do suporte de catalisadores  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e silica-gel impregnado com Ni sobre a atividade catalítica e a seletividade do produto intermediário.

## 2. PROCEDIMENTO

O equipamento foi subdividido em dois sistemas principais: o de ativação, constituído de um forno elétrico e uma célula de ativação, onde é promovida a redução dos catalisadores, e o de reação onde se processa a reação química de hidrogenação. O esquema da aparelhagem é apresentado na figura 1. Os catalisadores são reduzidos com hidrogê-

no a uma velocidade espacial de 1000  $\text{h}^{-1}$ . A granulometria empregada dos catalisadores foi de -100+150 Mesh Tyler ( $\bar{d}_p = 127 \mu\text{m}$ ). Após período de redução, a célula de ativação foi retirada de dentro do forno mantendo o fluxo de hidrogênio. O catalisador foi introduzido no sistema de reação previamente purgado com nitrogênio e hidrogênio, nas condições de operação dando-se início a reação de hidrogenação. As amostras foram retiradas em intervalos de tempo pré-determinados do reator e imediatamente analisados por cromatografia gasosa (detetor de ionização de chama).

A  $\gamma$ -alumina foi preparada a partir de soluções de nitrato de alumínio e de carbonato de amônio (1). A solução de Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O é lentamente adicionada à solução de NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>, quando ocorre a precipitação de AlO(OH) e eventualmente Al(OH)<sub>3</sub>, seguindo as reações.



A reação foi controlada por medidas de pH. Após a precipitação o gel foi envelhecido a quente por um período mínimo de 24 horas. O gel precipitado foi lavado e filtrado com uma solução de bicarbonato de amônio em água desionizada. O precipitado foi colocado em estufa com circulação forçada de ar e finalmente calcinado em muffle aerada.

Foi utilizada também como suporte a silica-gel comercial da Carlo Erba. Ambos os suportes foram impregnados com soluções de nitrato de níquel hexahidratado produzindo uma concentração de 10% em peso de níquel. Posteriormente foram secados, calcinados e reduzidos.

Os catalisadores empregados foram caracterizados para a determinação da área superficial total pelo método de BET, área superficial metálica, dispersão e grau de redução por quimiossorção seletiva e comparação química por absorção atômica e gravimetria. Na quimionarção seletiva, foi realizada uma redução prévia dos catalisadores nas condições de ativação. Após a redução foi feita uma passivação gradual, apenas sobre a superfície dos cristais metálicos, antes de introduzi-las no aparelho. Os resultados são mostrados na tabela (I).

CATALISADORES	COMPARAÇÃO QUÍMICA (PESOS)	SUP.ESP. TOTAL Sp (m <sup>2</sup> /g)*	DISPERSÃO APARENTE D (ap)	DISP. D	GRAU DE REDUÇÃO	SUP.ESP. METÁLICA Sp (m <sup>2</sup> /g)	REL. cat. Sm (PESO% / milímetro <sup>2</sup> )
Ni - YAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ni - 10,50	127,70	0,0726	0,2470	0,2941	5,05	2,02 x 10 <sup>-2</sup>
Ni - SiO <sub>2</sub>	Ni - 9,30	106,83	0,0953	0,1999	0,4780	5,87	9,85 x 10 <sup>-3</sup>
Ni Cr-SiO <sub>2</sub>	Ni - 9,26 Cr - 1,68	25,60	-	-	-	-	-

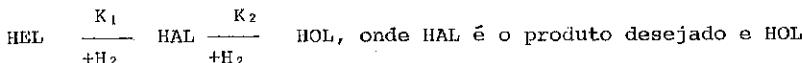
\* Agradecimentos a Prof. Yiu Lau Lam pela orientação nas medidas de dispersão no INPE.

### 3. RESULTADOS

A atividade do catalisador foi quantificada pela taxa inicial de reação. A taxa inicial de reação foi definida como a taxa de desaparecimento do reagente, 2-etyl-hexen-2-al(HEL) com o tempo

$$-r_{\text{HEL}} = -\frac{d\text{CHEL}}{dt} \quad (\text{II})$$

A seletividade foi definida pela relação entre o número de moles do produto desejado e o número de moles do produto indesejado (3). Na reação de hidrogenação em questão:



é o indesejado, tem-se que:

$$S = \frac{n_{\text{HAL}}}{n_{\text{HOL}}} \quad (\text{III})$$

A conversão foi definida como a fração do reagente limitante consumido(HEL) para gerar os produtos de reação(3):

$$X = \frac{n_{\text{HEL consumido}}}{n_{\text{HEL inicial}}} \quad (\text{IV})$$

As experiências foram realizadas à pressão de uma atmosfera. O volume do reagente líquido, 2-etyl-hexen-2-al, foi fixado em 149mL, o que corresponde a um mol do reagente.

Inicialmente variou-se a vazão volumétrica de hidrogênio utilizando o catalisador Ni-Cr comercial suportado em Celite-408, fornecido pela United Catalyst Incorporation, normalmente empregado em processos para total redução do aldeído 2-etyl-hexen-2-al ao álcool 2-etyl-hexanol-1.

A temperatura foi fixada em 130°C, como no processo comercial para a produção do álcool. A esta temperatura e a 1 atm, o produto 2-etyl-hexanol está abaixo do seu ponto de ebulição. Com base nos estudos de Souza Aguiar<sup>4</sup>, a carga catalítica foi fixada em 40 (g/l), correspondendo a 6,06g do catalisador no sistema reacional. Foram testa

das vazões de hidrogênio de 40, 80 e 120 litros por hora. Os resultados da taxa inicial de reação com a vazão volumétrica de hidrogênio podem ser observados na figura 2. Observa-se um aumento da taxa quando a vazão de hidrogênio é aumentada de 40 para 80 (l/h). No entanto, observa-se apenas uma pequena variação na taxa de reação quando a vazão é aumentada de 80 para 120 (l/h). Desta maneira escolheu-se esta última vazão para as demais experiências, pois o aumento da vazão não alterou a taxa global de reação.

Em seguida, foi estudado o efeito da massa catalítica sobre a taxa de reação. Para tal foram mantidas constantes a temperatura de 130°C e a vazão de hidrogênio de 120 (l/h). A concentração inicial do catalisador de 40 (g/l) foi diminuída para 30 (g/l), correspondentes a 4,53g de catalisador no sistema em estudo. A atividade da reação permaneceu praticamente invariável em relação à concentração de 40 (g/l). Reduzindo-se a concentração de catalisador para 20 (g/l) correspondente a 3,00g de catalisador no sistema reacional, notou-se uma redução na taxa de reação. Com as cargas catalíticas de 15 e 10 (g/l) correspondendo a 2,25 e 1,50g de catalisador respectivamente, observou-se ainda maior redução da taxa. Estes resultados estão representados na figura 3.

Para verificar a influência da temperatura sobre a taxa de reação, especificamente sobre as velocidades específicas de reação, foram feitos testes experimentais mantendo tanto a vazão de hidrogênio em 120 (l/h) como a massa de catalisador em 2,25g, correspondentes à concentração de 15 (g/l). Foram realizados experimentos a várias temperaturas: 110, 120 e 130°C, cujos resultados estão representados na tabela II.

T (°C)	ri W% / Min
110	0,032
120	0,097
130	0,135
140	0,140

TABELA II - Variação da taxa inicial da reação com a temperatura.

Para as condições consideradas como as de melhor desempenho do sistema reacional, ou seja, vazão de hidrogênio de 120 (l/h), carga catalítica 15 (g/l) e temperatura de 130°C foi feito ainda o estudo do desempenho dos suportes relativamente à reatividade e seletividade na reação de hidrogenação do 2-etyl-hexen-2-al para a formação do produto intermediário, 2-etyl-hexanol. Limitou-se o estudo para o caso da influência da natureza do suporte sobre a atividade e seletividade da reação. Para tal foi impregnado níquel em suportes de diferentes naturezas ácidas. Foram utilizadas como suportes a sílica-gel produzida comercialmente pela Carlo Erba e a  $\gamma$ -alumina.

As atividades dos diferentes catalisadores suportados, impregnados com níquel foram determinadas pela taxa inicial de reação conforme tabela III

$V = 120 \text{ l/h}, T = 130^\circ\text{C}, Cs = 1,5 \text{ (g/l)}$	
CATALISADOR	ri (w% / min.)
Ni - $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$	0,230
Ni - $\text{SiO}_2$ gel	0,130
Ni, Cr Comercial	0,135

TABELA III - Variação da taxa inicial da reação como catalisador

#### 4. DISCUSSÃO

##### - Influência da Vazão Volumétrica de Hidrogênio

A variação da taxa inicial de reação em função da vazão de hidrogênio é mostrada na figura 2 que pode ser dividida em duas regiões principais.

No primeiro trecho da curva há um significante aumento da taxa inicial de reação com o aumento da vazão de hidrogênio para 80 (l/h). Com o aumento da vazão de hidrogênio foi aumentada a área de transferência de massa "a<sub>g</sub>" entre a interface da bolha do gás-líquido e o seio do líquido, admitindo-se que para o sistema reacional em questão, o tamanho das bolhas de gás fosse constante. No segundo trecho, com o aumento da vazão volumétrica de hidrogênio, a taxa inicial de rea-

ção permanece praticamente constante. Existem três possibilidades para justificar este comportamento:

- A solubilidade do hidrogênio no sistema reacional teria atingido o valor de equilíbrio nas condições de operação empregadas ou seja: o meio reacional estaria nesse ponto essencialmente saturado com o hidrogênio.
- A difusão do hidrogênio (gás solubilizado no líquido) proveniente do seio do líquido, para a superfície do catalisador seria a etapa controladora para a taxa global de reação.
- A própria área ativa disponível do catalisador seria insuficiente e desta maneira impediria o aumento da taxa global de reação.

As duas primeiras hipóteses são as mais prováveis, pois como ambos reduz o gradiente de concentração entre o seio do líquido e a superfície do catalisador fazendo com que o transporte do hidrogênio seja global de reação, ou seja diminua a difusão de acordo com a lei de Fick. As reações em meio líquido são normalmente controladas por difusão, pois os coeficientes de difusão  $D$ , são menores em líquidos do que em gases. Altas pressões aumentam a dissolução do hidrogênio no meio reacional, diminuindo a chance da difusão representar a etapa mais lenta da sequência.

Pode-se afirmar que o sistema reacional não se mantinha essencialmente saturado para vazões até  $80(\ell/h)$  nas condições de operação empregadas no sistema, o que indubiativamente representou um fator controlador para a taxa global de reação. Contudo para vazões de hidrogênio de  $120(\ell/h)$ , minimizou-se a influência dos efeitos difusivos na taxa global de reação, principalmente a difusão da interface gás - líquido para o seio do líquido.

#### - Influência da Massa do Catalisador

Variaram-se as concentrações do catalisador comercial para verificar a influência da sua massa sobre a taxa global de reação. Na tabela IV são apresentadas as diversas concentrações de catalisador e as respectivas massas adicionadas ao sistema em função da taxa inicial de reação. A figura 3 apresenta a curva da taxa inicial da reação em função da concentração.

$c_s (\text{g/l})$	$m_s (\text{g})$	$r_i (\text{W%}/\text{min})$
10	1,496	0,091
15	2,248	0,135
20	3,005	0,148
30	4,527	0,155
40	6,062	0,153

TABELA IV - Influência da Massa de Catalisador sobre a Taxa Inicial de Reação

A curva da figura 3 apresenta dois trechos distintos. No primeiro trecho a taxa inicial varia linearmente com o aumento das concentrações. No segundo trecho, para concentrações maiores que  $20 \text{ g/l}$ , a taxa inicial tende a um valor constante.

Em um sistema reacional operando em regime permanente quando são empregadas grandes massas de catalisador, a difusão torna-se a etapa controladora do sistema. Isto ocorre devido ao baixo fluxo de reagente em direção à superfície catalítica. Portanto, a concentração do reagente próximo à superfície do catalisador é baixa, e sendo a atividade catalítica muito alta, o gradiente de concentração nesta região é elevado. Neste caso, a carga catalítica já é elevada, a adição de mais catalisador não influi para aumentar a taxa global de reação. No primeiro trecho da curva nota-se que a taxa inicial de reação é diretamente proporcional à carga catalítica. Para que a reação seja controlada por uma etapa cinética e não pela difusão, torna-se necessário diminuir a taxa intrínseca de reação. Para isto reduziu-se a área catalítica e a cinética tornou-se a etapa mais lenta e consequentemente a etapa controladora do processo.

No instante em que a etapa química passa a controlar a taxa global de reação em um sistema heterogêneo, a concentração na superfície do catalisador varia muito pouco em relação à do seio do líquido, pois a reação é lenta por deficiência de área catalítica ativa. Bond<sup>5</sup> acenta que em geral, qualquer processo que reduza a velocidade de uma etapa química, seja a diminuição de temperatura ou menor massa de catalisador ou componente ativo, faz com que sejam menos prováveis as limitações por difusão.

A seletividade está mais diretamente relacionada com as características intrínsecas do catalisador (áreas superficiais interna e externa, tamanho de partícula, diâmetro de poro, coeficiente de difusão efetivo) do que propriamente com a massa catalítica utilizada. Efeitos de difusão intraparticula foram aqui minimizados com o uso de partículas pequenas de catalisador.

#### - Influência da Temperatura

Foram testadas quatro diferentes temperaturas, e como era de se esperar houve aumento da taxa inicial de reação com o aumento da temperatura, como pode ser observado na tabela II.

Para uma reação heterogênea de primeira ordem, onde o produto não permanece adsorvido na superfície do catalisador, a taxa de reação é diretamente proporcional aos centros ativos ocupados ou seja:

$$-\frac{dp_A}{dt} = k \cdot \theta_A \quad (V)$$

onde  $p_A$  é a pressão parcial do componente "A" adsorvido no catalisador,  $\theta_A$  é a fração superficial do catalisador coberta com o elemento "A" e  $k$  é a velocidade específica de reação.

Os efeitos de temperatura sobre a taxa de reação são basicamente dois:

- um sobre "k", no que diz respeito à energia de ativação
- outro sobre  $\theta_A$ , no que diz respeito à dessorção do produto, pois o aumento da temperatura favorece a dessorção. No entanto o efeito de temperatura sobre a taxa de dessorção não pode ser medido diretamente sobre a superfície coberta. Assim para o cálculo da taxa global de reação, existem duas condições limites a serem consideradas, ou sejam:

1. Se o coeficiente de adsorção  $k_A$ ,

$$k_A = \left( \frac{k_a}{k_d} \right) \quad (VI)$$

onde  $k_a$  é o coeficiente de adsorção e  $k_d$  é o coeficiente de dessorção é suficientemente grande para que a superfície catalítica permaneça praticamente coberta pelo reagente para toda a faixa de temperaturas estudada, todo o efeito de temperatura recairá sobre a

constante da taxa de reação "k" e desta maneira pode-se determinar a energia de ativação real de reação,  $E_T$ , a partir da equação de Arrhenius

2. Se a fração da superfície coberta,  $\theta_A$ , for igual ao produto de  $k_A \cdot p_A$  com " $k_A$ " pequeno, ou seja a dessorção é alta,  $\theta_A$  será muito pequeno e consequentemente, a partir da equação de Van't Hoff tem-se:

$$\frac{d \ln K_A}{dt} = \frac{\theta}{\frac{\Delta H_A}{RT^2}} \quad (VII)$$

ou

$$K_A = C \exp(-\frac{\Delta H_A^0}{RT}) \quad (VIII)$$

onde "C" é uma constante de integração e  $-\Delta H_A^0$  é o calor de adsorção padrão de A. Esta equação demonstra o efeito da temperatura sobre a taxa de dessorção. Mas a temperatura atua sobre a cinética e a adsorção, logo,

$$\begin{aligned} -\frac{dp_A}{dt} &= k \cdot \theta_A = k \cdot k_a \cdot p_A = A \exp(-\frac{E_T}{RT}) \cdot K_A \cdot p_A \\ &= A \exp(-\frac{E_T}{RT}) p_A \cdot C \exp(-\frac{\Delta H_A^0}{RT}) \end{aligned}$$

ou

$$-\frac{dp_A}{dt} = A \cdot C' \cdot p_A \cdot \exp(-\frac{E_T - \Delta H_A}{RT}) \quad (IX)$$

Obtem-se a energia de ativação real  $E_T$ , pela adição do calor liberado durante a adsorção com a energia de ativação observada,  $E_{obs}$ :

$$E_T = E_{obs} + \Delta H_A \quad (X)$$

Este comportamento pode ser observado na figura 4 para a hidrogenação em questão. Dados experimentais utilizados na construção da figura 4 são apresentados na tabela V abaixo:

$\bar{T}$ exp (°C)	T (°K)	$1/T \times 10^3$ (°K) <sup>-1</sup>	$r_1$ (W% / min)
109,89	384,04	2,604	0,032
120,25	393,40	2,542	0,097
130,35	403,50	2,478	0,135
139,92	413,07	2,421	0,140

TABELA V - Dados Experimentais -  $1/T$  Versus taxa inicial de reação para a reação da hidrogenação do 2-etyl-hexen-2-al

Na figura 4 obtida experimentalmente para a reação em questão, observa-se que para a faixa de temperatura entre 110 a 130°C, a energia de ativação calculada será a energia de ativação real de reação,  $E_T$ . A temperatura de 140°C, no entanto, a energia de ativação observada,  $E_{obs}$ , será diferente da energia de ativação real,  $E_T$ , pois parte da energia será empregada para a dessorção das moléculas da superfície catalítica.

Para o cálculo da energia de ativação real,  $E_T$ , considerou - se que como a concentração de hidrogênio e catalisador permanece essencialmente constante durante o curso da reação, pode-se assumir que a expressão da taxa é:

$$-r_{\text{HEL}} = \frac{-dC_{\text{HEL}}}{dt} = k_{\text{c}} C_{\text{HEL}}^m \quad (\text{xi})$$

onde "k" é uma constante de reação de pseudo ordem que depende apenas da concentração do reagente 2-etyl-hexen-2-al(HEL), pois a concentração de catalisador foi constante ao longo destas experiências. Usou-se o método diferencial para determinar a ordem desta expressão e a constante da taxa de reação. Foi calculada a ordem de reação de 0,6 e os valores de "k" que são apresentados na tabela (Vide tabela 6). Através da equação de Arrhenius foi determinada a energia de ativação real,  $E_T$ , de 13,99 Kcal/gmol (58,57 kJ/mol). Dados empregados para o cálculo de  $E_T$  são mostrados na tabela 7.

$\dot{V}g = 1200 \text{ g/h}$				$CS = 15 \text{ g/l}$			
$T = 110^\circ\text{C}$		$T = 120^\circ\text{C}$		$T = 120^\circ\text{C}$		$T = 130^\circ\text{C}$	
$d\text{CHEL}/dt \times 10^3$ (mol/l.%min)	$\text{CHEL}$ (mol/l%)	$d\text{CHEL}/dt \times 10^3$ (mol/l.%min)	$\text{CHEL}$ (mol/l%)	$d\text{CHEL}/dt \times 10^3$ (mol/l.%min)	$\text{CHEL}$ (mol/l%)	$d\text{CHEL}/dt \times 10^3$ (mol/l.%min)	$\text{CHEL}$ (mol/l%)
5,40	4,40	6,24	3,04	6,25	1,39		
5,49	4,56	6,72	3,37	7,04	1,79		
5,69	4,74	7,12	3,71	8,23	2,23		
5,95	5,11	7,37	4,00	9,16	2,77		
6,18	5,52	7,71	4,29	10,0	3,39		
			7,98	4,65	11,4	3,98	
					12,4	4,67	
					13,2	5,09	
					14,1	5,47	
$m = 0,61$				$m = 0,59$			
$K = 2,19 \times 10^{-3}$ (mol/l%) <sup>0,39</sup> (min) <sup>-1</sup>				$K = 3,31 \times 10^{-3}$ (mol/l%) <sup>0,4</sup> (min) <sup>-1</sup>			
$m = 0,60$ e				$m = 0,59$			
temos que: $\bar{m} = 0,60$ e				$K(110^\circ\text{C}) = 2,19 \times 10^{-3}$ (mol/l%) <sup>0,4</sup> (min) <sup>-1</sup>			
				$K(120^\circ\text{C}) = 3,31 \times 10^{-3}$ (mol/l%) <sup>0,4</sup> (min) <sup>-1</sup>			
				$K(130^\circ\text{C}) = 5,07 \times 10^{-3}$ (mol/l%) <sup>0,4</sup> (min) <sup>-1</sup>			

TABELA VI - Determinação da Ordem e das Constantes de Reação de Hidrogenação de

T (°C)	$k = k_0 e^{-E/RT}$		$\ln k = \ln k_0 e^{-EIRT}$	
	$k$ (gmol $^0,4$ min $^{-1}$ )	$E/RT$	$k$	$\ln k$
384,04	$2,19 \times 10^{-3}$	$1,31 \times 10^{-3}$		- 6,12
393,40	$3,31 \times 10^{-3}$	$1,28 \times 10^{-3}$		- 5,71
403,50	$5,07 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-3}$		- 5,28
413,07	$6,92 \times 10^{-3}$	$1,22 \times 10^{-3}$		- 4,97

TABELA VII - Dados Baseados nos Experimentos para Cálculo de  $E_T$  através equação de Arrhenius

De acordo com Bond<sup>5</sup>, em um processo químico cuja taxa de reação é governada por uma etapa química verdadeira, a energia de ativação é usualmente maior que 25 kJ/mol (5,97 Kcal/mol). Como a energia de ativação determinada foi de 58,57 kJ/mol, este é mais um indício de que a etapa cinética controla a reação de hidrogenação estudada nas condições de  $V_g = 120 \text{ l/h}$ ,  $M = 15 \text{ g/l}$  e para a faixa de temperatura entre 110 e 130°C.

#### - Influência do Suporte

O suporte pode modificar não somente a dispersão do metal, como também a estrutura e morfologia da partícula, a capacidade de adsorção e as propriedades catalíticas (atividade, seletividade e resistência ao envenenamento). Sisfett<sup>6</sup> afirma que a atividade catalítica pode ser atribuída à interação dos reagentes como suporte mais agente ativo ou simplesmente ao agente ativo\*. Pode-se concluir que a superfície específica total é um fator importante na atividade da reação, pois quanto maior a área superficial, maior a probabilidade de que o agente ativo no caso o níquel se encontre bem disperso no suporte. Mas o que definitivamente influencia na atividade e seletividade da reação da hidrogenação estudada é a especificidade do catalisador, ou se

\* Dos catalisadores estudados, impregnados apenas com níquel, o de maior atividade foi a  $\gamma$ -alumina. Quanto a seletividade pode-se observar nas figuras (5) e (6) que os catalisadores suportados em sílica são mais seletivos que a em  $\gamma$ -alumina.

ja a interação das espécies reacionais com o suporte e agente ativo. Esta justificativa está baseada no fato de que os catalisadores suportados tanto em  $\gamma$ -alumina, como em sílica-gel, possuem praticamente a mesma superfície metálica e total, no entanto a  $\gamma$ -alumina é 2,05 vezes mais ativa (atividade catalítica específica) que a sílica-gel, a qual por sua vez possui uma excelente atividade.

#### 5. CONCLUSÃO

Conclue-se que:

1. Para as condições estabelecidas de vazão de hidrogênio e massa de catalisador minimizou-se os efeitos difusivos sobre a taxa global de reação, principalmente a difusão gas-líquido para o seio do líquido. Para que a cinética seja a etapa controladora diminui-se a taxa intrínseca da reação reduzindo a área catalítica.
2. A energia de atuação real foi de 13,9 Kcal/gmol porém a temperaturas mais altas, a energia observada é menor devido a dessorção das moléculas da superfície catalítica. A ordem de reação foi de 0,60, em relação ao 2 etil hexen-2-al.
3. O catalisador de Ni suportado em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi mais ativo que os de sílica-gel, porém a seletividade em relação ao produto intermediário foi maior que a  $\text{SiO}_2$ . A superfície específica total reflete sobre a dispersão do metal consequentemente sobre a atividade e seletividade.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

1. Bastos, G.A.A. & Schmal, M., Preparação e Avaliação de Catalisadores Co-Mo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , COPPE/UFRJ, 1980.
2. Levenspiel, O., Chemical Reactions Engineering John Wiley and Sons Inc. U.S.A. 1972.
3. Carberry, J.Y., Ingenierie de Las Reaciones Químicas y Catalyticas Editorial Geminis A.R.L., Buenos Aires, 1980.
4. Souza Aguiar E.F. e Schmal, M., Estudo sobre a Hidrogenação Catalítica seletiva do 2-etil-hexen-2-al em reator de leito de lama. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ. Rio de Janeiro, 1979.
5. Bond, G.C. Heterogeneous Catalysis principles and applications first ed, Clarendon Press, Oxford, Great Britain, 1974.

6. Satterfield, C.N. e Sherwood, T.K. The Rolle of Diffusion in Catalysis, Addison-Wesley Publishing Company, Inc. London 1963.
  7. Smith, J.M. Chemical Engineering Kinetics, second edition, Mc Graw Hill, New York, 1970.
  8. Sinfelt, J.H. Catalytic Specificity, A.U. the & Journal 19(4):673 683, 1973.
  9. Machado, N.R., Estudo da hidrogenação seletiva do 2 etil hexenol com catalisadores de Níquel e Cu Zu - Nadia R.Machado, Tese M.Sc. COPPE/UFRJ - Abril 1983.

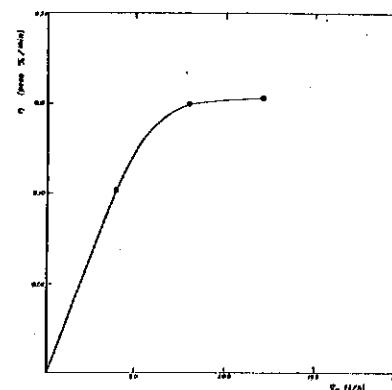


FIGURA 2 taxa inicial versus variação volumétrica de  $H_2$ ;  $E_a = 40 \text{ g/t}$   
 $T = 130^\circ\text{C}$ ;  $C_{100} = 10\%$ ;  $Ni/Cr = 100/100$ .

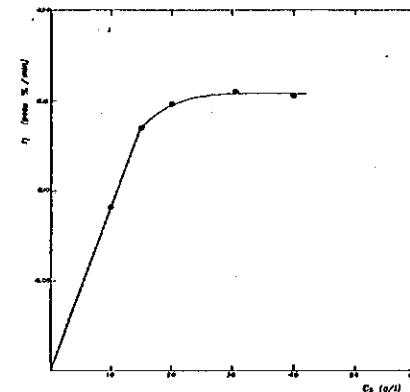


FIGURA 3. *teste inicial versus concentração de telozinado Ca = 400mL*  
*750000 CPS HI Cr comercial.*

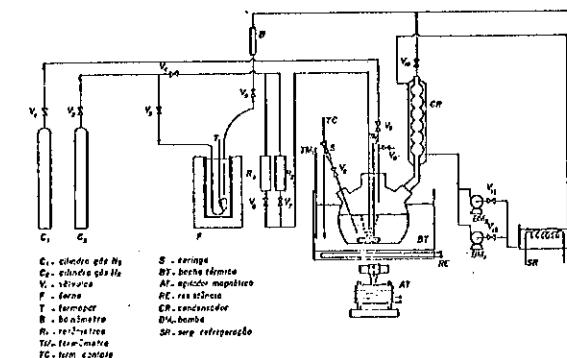


FIGURA 1 Esquema de operações

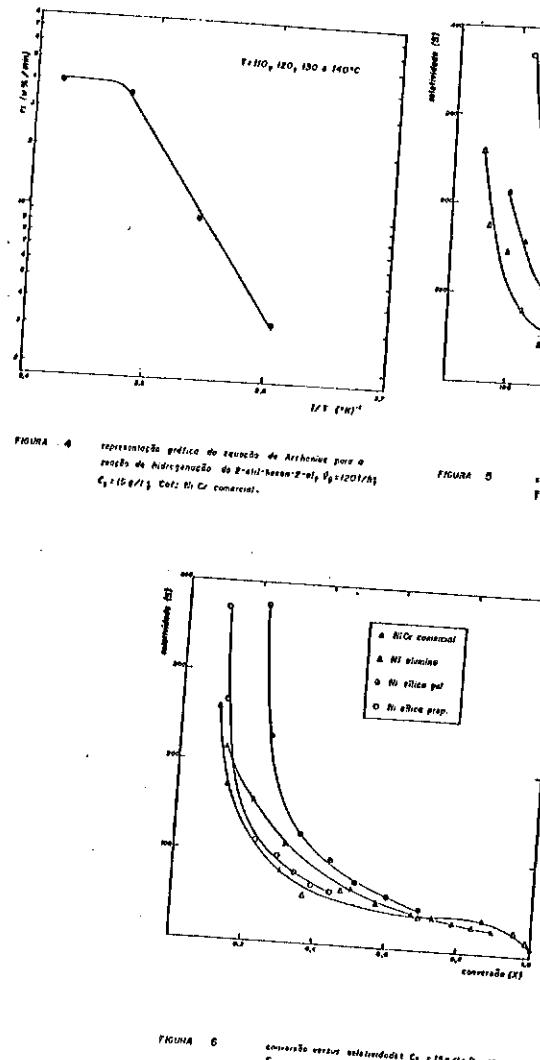


FIGURA 4 Representação gráfica do resultado de Arrhenius para a taxa de hidrogenação do 2-buteno-2-ol:  $P_H_2 = 120 \text{ kPa}$ ;  $C_2H_4 = 15 \text{ g/l}$ ; Cota: Ni/Cr comercial.

FIGURA 5 Atividade versus tempo:  $C_2H_4 = 15 \text{ g/l}$ ;  $P_H_2 = 120 \text{ kPa}$ ;  $T = 120^\circ\text{C}$ .

FIGURA 6 Conversão versus tempo:  $C_2H_4 = 15 \text{ g/l}$ ;  $P_H_2 = 120 \text{ kPa}$ ;  $T = 150^\circ\text{C}$ .

## 2º SEMINÁRIO DE CATALISE

### "REFORMA COM VAPOR DO METANOL PARA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO: ESTUDO CINÉTICO E ENVENENAMENTO DO CATALISADOR"

Valéria Perfeito Vicentini  
IPT  
Kenji Takemoto  
IPT  
Martin Schmal  
COPPE  
Consultor do IPT

**RESUMO** - A reforma com vapor do metanol sobre um catalisador de cobre-zinco foi estudada a diferentes condições de pressão, temperatura, velocidade espacial e relação molar da alimentação. Procurou-se determinar os efeitos do envenenamento sobre o catalisador, bem como um modelo cinético desta reação para condições específicas.

Determinou-se a área superficial e o tamanho médio dos cristais de cobre no catalisador, medindo-se ainda a composição final dos produtos por cromatografia em função da temperatura e tempo de contato. A composição dos produtos gasosos obtidos foi de aproximadamente 75 % de hidrogênio, 23 % dióxido de carbono e 2 % monóxido de carbono. Esse gás rico em hidrogênio será utilizado em células de combustível que são basicamente unidades de conversão direta de energia química em energia elétrica.

**ABSTRACT** - The methanol steam reforming on a copper-zinc catalyst was studied at various conditions of pressure, temperature, space velocity and feed composition. The effect on the catalyst activity of impurities in the feed stock and the kinetic model for specific conditions of this reaction were also determined. The surface area and average copper crystallite size in the catalyst were determined. Also was measured the composition of the products, by gas chromatography, as a function of temperature and contact time. The average gas products composition was 75 % hydrogen, 23 % carbon dioxide and 2 % carbon monoxide. This gas, rich in hydrogen will be used in fuel cells that are units employed for direct conversion of chemical energy in electrical energy.

## 1. INTRODUÇÃO

Os maiores problemas associados ao hidrogênio como combustível são a estocagem e o armazenamento. Uma alternativa seria estocá-lo na forma de um composto químico que seria facilmente armazenado e convertido a hidrogênio.

Sendo assim, através da reforma com vapor de metanol obtém-se um gás rico em hidrogênio para utilização em células de combustível, que são basicamente unidades de conversão direta de energia química em energia elétrica.

Meyer et al (1) estudaram a performance de células de combustível operando com um gás rico em hidrogênio. Esse gás foi obtido através de reforma com vapor do metanol sobre um catalisador comercial de cobre-zinco. Foi determinada a atividade do catalisador comercial de três condições de operação, investigada a presença de venenos, tais como etanol, isobutanol, enxofre e cloretos, bem como a desativação causada pela sinterização do catalisador. A conversão do metanol foi da ordem de 85 % e a composição dos gases obtidos, sendo aproximadamente 75 % volume de hidrogênio e a relação  $\text{CO}/\text{CO}_2$  produzido menor que 0,02.

Brabbs et al (2) também estudaram algumas variáveis de operação do processo de reforma com vapor do metanol, com a finalidade de obter dados para o projeto de um reator para geração de hidrogênio. O catalisador usado foi um catalisador comercial de cobre-cromo. A temperatura de operação foi da ordem de 360°C, sendo que para o catalisador de cobre-zinco a temperatura de operação foi da ordem de 200°C para uma mesma conversão.

No presente trabalho, procurou-se estudar as variáveis de operação do processo de reforma com vapor de metanol, tendo por finalidade a verificação da influência das variáveis sobre a distribuição dos gases resultantes e a obtenção de dados cinéticos necessários ao projeto do reator que fornecerá hidrogênio às células de combustível. Procurou-se determinar os efeitos do envenenamento sobre o catalisador bem como um modelo cinético desta reação para condições específicas.

Este trabalho está sendo desenvolvido para a Companhia Energética de São Paulo - CESP, a qual gostaríamos de agradecer por permitir a sua publicação.

## 2. PROCEDIMENTO

A atividade do catalisador e os efeitos do envenenamento foram determinados em um reator semi-piloto de leito fixo.

O fluxograma da unidade aparece na Figura 1.

O reator utilizado é de aço inox, e tem um volume útil de 259 cm<sup>3</sup>. O aquecimento do reator foi efetuado com um leito fluidizado de areia externo, passando-se simultaneamente uma corrente de nitrogênio até alcançar a temperatura de operação, a fim de evitar o superaquecimento do catalisador e manter o leito catalítico sob condições isotérmicas à pressão de operação. Acompanhou-se o perfil de temperatura ao longo do leito catalítico mudando-se o termopar central do reator. A Figura 2 mostra o esquema do sistema de aquecimento do reator.

Atingido o regime estabelecido, liga-se a bomba dosadora introduzindo uma mistura de água e metanol a uma determinada razão molar na vazão desejada e pressão de operação. A mistura entra pela parte superior, passando pelo pré-aquecedor colocado no leito fluidizado e nas mesmas condições de temperatura do reator, vaporizando-se e entrando pela parte inferior do mesmo.

Os gases e vapores resultantes passam pelo condensador e separador, recolhendo-se os produtos líquidos. A vazão dos gases produzidos foi determinada com um medidor de vazão úmido após o condensador e separador. O vapor de metanol presente no gás, é arrastado, isto porém não afetou significativamente a medida de vazão do gás.

Mediu-se o perfil de temperatura ao longo do leito catalítico e para uma determinada vazão de alimentação de metanol-água, mediu-se a vazão dos gases e produtos líquidos de saída, após regime estabelecido. A composição dos gases resultantes e dos produtos líquidos foi determinada por cromatografia em fase gasosa.

Os produtos gasosos foram analisados utilizando-se uma coluna Pora pak Q de 1,8 metros em série com uma coluna Peneira Molecular 13X de 3,0 metros.

A conversão do metanol foi calculada baseada no número de moles de hidrogênio e monóxido de carbono formados, considerando-se a vazão total do gás nas condições normais e o percentual em volume desses gases determinado por cromatografia.

A velocidade espacial foi determinada pela razão entre a vazão de alimentação da mistura e o volume de catalisador. Após uma série contínua de experiências verificou-se a atividade do catalisador.

No estudo do envenenamento do catalisador, adicionou-se à alimentação o contaminante, sendo usados etanol, isobutanol, sulfatos e cloretos. Mediram-se a conversão e a seletividade para um período pré fixado. Com a finalidade de se verificar se a desativação é reversível ou não, retirou-se a seguir o contaminante e mediu-se a

conversão do metanol. Além disso, para se avaliar o efeito das impurezas, foram determinadas a área superficial e o tamanho médio dos cristais de cobre no catalisador por raio-X.

Matérias-primas  
Foram utilizados como matéria-prima o metanol puro e metanol comercial sintetizado a partir da gaseificação de madeira (CESP), cujas especificações encontram-se na Tabela I.

TABELA I - ESPECIFICAÇÕES DO METANOL PURO E COMERCIAL

	Metanol puro	Metanol Comercial
Metanol (% peso)	99,5	97,8
Água (% peso)	0,3	0,3
Ethanol (% peso)	-	0,7
Outros (% peso)	0,2	1,2

A água destilada usada nos ensaios apresentou 1 mg/l de sulfatos e 0,2 mg/l de cloretos. A mistura metanol e água foi preparada na razão de 1:1,5 moles medindo-se a sua densidade global.

Catalisador  
Utilizou-se o catalisador comercial Cu-Zn para a reforma do metanol cujas principais características encontram-se na Tabela II.

TABELA II - CARACTERÍSTICAS DO CATALISADOR COMERCIAL

Composição química	(% peso)
CuO	40
ZnO	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,5
Na	< 0,1
S	< 0,05
Cl	< 0,05

Propriedades físicas	
Densidade aparente - g/ml	1,05
Área superficial - m <sup>2</sup> /g	130

Dois tamanhos de partícula de catalisador foram usados nos ensaios, 1,21 mm em grãos e 3,18 mm em pastilhas. Antes de cada ensaio o catalisador foi reduzido, introduzindo-se uma corrente de nitrogênio com uma concentração em hidrogênio de no máximo 1,5 mol%, pois o processo de redução é exotérmico e se a temperatura exceder certos limites, pode haver sinterização com a consequente perda de atividade.

### 3. RESULTADOS

Mediram-se as composições dos gases resultantes e a conversão usando-se diferentes condições de temperatura, pressão, velocidade espacial e razão molar metanol/vapor de água, para verificar os efeitos destas variáveis sobre a atividade e seletividade dos produtos da reação.

A Figura 3 mostra os efeitos da pressão variando-se de 1 a 10 kgf/cm<sup>2</sup> para as temperaturas de 240, 260 e 280°C respectivamente, mantendo-se constantes a velocidade espacial em 0,6 h<sup>-1</sup> e a razão molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH em 1,5.

Os resultados mostram que a conversão diminui com o aumento da pressão, independente do aumento da temperatura. A Tabela III mostra a composição dos gases resultantes e a vazão do produto gasoso. A composição dos gases não variou mas a vazão de gás produzido decresce com o aumento da pressão, aumentando assim a reversibilidade da reação. Meyer et al (1) observaram os mesmos efeitos utilizando um catalisador Cu-Zn.

TABELA III - EFEITO DA PRESSÃO

Temperatura (°C)	Pressão (kgf/cm <sup>2</sup> )	Velocidade Espacial (h <sup>-1</sup> )	Vazão CNIP (l/h)	Produtos Gasosos			Conversão do metanol (X <sub>A</sub> )
				H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	
240	1,0	0,6	58,50	74,78	0,57	24,65	0,7857
240	10,0	0,6	54,29	74,93	0,68	24,39	0,7553
260	1,0	0,6	69,06	74,67	1,16	24,16	0,9565
260	10,0	0,6	64,20	74,50	1,70	23,79	0,9113
280	1,0	0,6	69,91	74,29	2,46	23,25	0,9656
280	10,0	0,6	63,13	74,42	2,41	23,17	0,8971

A Figura 4 mostra o efeito da razão molar H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH sobre a conversão mantendo-se a pressão a 1 kgf/cm<sup>2</sup> e velocidade espacial 0,6 h<sup>-1</sup> a uma temperatura de 260°C. Observa-se que a conversão aumenta com a razão molar e o seu efeito é praticamente linear. Um excesso de 6 moles de água permite atingir praticamente conversões totais.

A Figura 5 mostra além disso o consumo de água da reação com o aumento da razão molar. Nota-se que há um acentuado decréscimo do consumo de água com o aumento da razão molar, tendendo para um valor praticamente constante a razões molares muito elevadas. A Figura 6 mostra o teor de monóxido de carbono no produto gasoso molar, já que o excesso de água favorece a reação de "shift":  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ . A composição dos gases resultantes em função na conversão do metanol com o aumento da razão molar e um de hidrogênio formado diminui já que a sua composição permanece praticamente constante no produto gasoso.

A Figura 8 mostra a conversão do metanol em função da velocidade espacial para uma pressão de 1 kgf/cm<sup>2</sup> a diferentes temperaturas. Observa-se que a conversão do metanol decresce com o aumento da velocidade espacial principalmente a temperaturas mais baixas. O seu consumo é praticamente constante a temperaturas mais altas conforme Figura 8.

A composição dos gases  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  é mostrada nas Figuras 9 e 10 em função do tempo de contacto e diferentes temperaturas.

Observa-se que com o aumento da temperatura há uma diminuição de dióxido de carbono para maiores tempos de contacto.

A vazão de gás cresce com o aumento da velocidade espacial, conforme Figura 11 principalmente a temperaturas mais elevadas.

A Figura 12 mostra os efeitos de temperatura sobre a conversão para diferentes velocidades espaciais, razão molar 1,5 e pressão 1 kgf/cm<sup>2</sup>.

Os resultados mostram que já a 260°C obtém-se altas conversões favorecidas pela cinética da reação, porém dependem da velocidade espacial. Com o aumento da temperatura há um acréscimo considerável no teor de monóxido de carbono, conforme Figura 13. Nestas condições desfavorece-se a reação "shift".

Para o estudo do envenenamento do catalisador utilizou-se um reactor tubular integral com um volume útil de 12 cm<sup>3</sup>. As condições de operação adotadas para este estudo foram velocidade espacial 1,0 h<sup>-1</sup>, pressão 1 kgf/cm<sup>2</sup>, temperatura 260°C, diâmetro de partícula de 0,92 mm e relação molar água para metanol de 1,5:1,0. Os resultados mostram que etanol e isobutanol desativam rapidamente o catalisador de Cu-Zn, já os cloreto e sulfato provocam uma desativação muito lenta porém irreversível.

#### 4. DISCUSSÃO

Tendo-se em vista que para o aproveitamento dos produtos gasosos em pilha combustível é fundamental o desempenho do catalisador visando a maior produção de hidrogênio. Foram estudadas as condições que nos permitem verificar quais as variáveis que influem sobre a distribuição dos produtos gasosos e consequentemente sobre a seletividade do catalisador para a maior formação do  $\text{H}_2$  gasoso. Os efeitos da pressão e razão molar  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  sobre a conversão não são muito significantes obtendo-se elevadas conversões de metanol. A maior influência é da temperatura mostrando ser a velocidade específica de reação a mais afetada pela temperatura. Mas em termos de distribuição de gases nota-se que estas variáveis alteram principalmente a produção de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ . Já com um aumento da razão molar de 1 para 1,5 houve um acréscimo sensível de  $\text{H}_2$  mantendo-se a partir daí praticamente constante, mas no entanto, há uma diminuição acentuada de monóxido de carbono e um aumento sensível de dióxido de carbono. A formação de  $\text{CO}$  é indesejável para utilização desse gás em pilhas de combustível assim, aumentando a razão molar de 1 para 2 reduz-se a formação de  $\text{CO}$  em aproximadamente 75 %, aumentando-se porém a formação do  $\text{CO}_2$  em cerca de 10 %. Os resultados mostram que para uma razão molar de 1,5 obtém-se uma redução sensível de  $\text{CO}$  com razoável formação de  $\text{CO}_2$  aumentando porém a seletividade do  $\text{H}_2$ , dependendo ainda da temperatura e do tempo de contacto. Consequentemente, para o estudo do efeito da temperatura e velocidade espacial fixou-se a razão molar em 1,5. Os trabalhos de Meyer et al (1) operando em condições diferentes, encontraram o mesmo valor.

A composição dos gases resultantes e a produção resultante dependem da velocidade da alimentação e da temperatura. Há um aumento da vazão de gás produzido com o aumento da velocidade espacial que cresce com o aumento da temperatura. A Figura 14 mostra a velocidade espacial de  $\text{H}_2$  resultante como função da velocidade de alimentação para diferentes temperaturas. Teoricamente teríamos uma variação linear da velocidade de  $\text{H}_2$  em função da velocidade de alimentação, porém os resultados mostram que esta variação é crescente e inferior a teórica. Observa-se ainda que a temperaturas maiores que 260°C não há variação sensível mas há um decréscimo acentuado para temperaturas mais baixas. Como foi dito é desejável obtermos mais hidrogênio mas como foi observado há a formação de  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$  que dependem destas variáveis. Estudos sobre prováveis mecanismos foram feitos por Brabbs et al (2) e em função disso e dos resultados obtidos, poderemos discutir as prováveis reações. O metanol pode se decompor através do

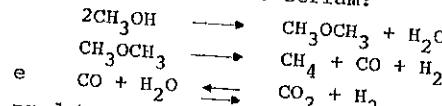
mechanismo de desidratação ou de desidrogenação. O mecanismo de desidrogenação envolve o formaldeído como um produto intermediário; as reações são:



Com a adição de água há a remoção do monóxido de carbono pela reação "shift":

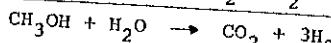
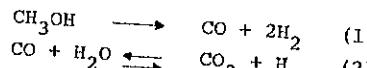


Os produtos esperados por esse mecanismo seriam:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  e  $\text{CH}_2\text{O}$ . O mecanismo de desidratação envolve dimetileter como um produto intermediário e as reações prováveis seriam:



Neste caso os produtos esperados seriam:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  e  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$  juntamente  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ . Formaldeído ou dimetileter não foram encontrados e nenhum dos outros produtos intermediários foram detectados. O mecanismo de desidratação sugere, que haveria uma grande quantidade de metano nos produtos da reação. Como metano não foi encontrado, o mecanismo para a decomposição do metanol sobre catalisador de cobre-zinco deve ser a desidrogenação.

Assim sendo, concluimos que o mecanismo mais provável seja representado pelas seguintes reações:



A verificação deste mecanismo pode ser feita comparando-se os resultados experimentais da conversão e do  $\text{CO}_2$  formado com os resultados obtidos teoricamente através do balanço de massa. A conversão  $x_A$  e o consumo de água  $x_B$  obtidos experimentalmente na Tabela IV foram determinados baseado no número de moles de hidrogênio, monóxido de carbono e do dióxido de carbono. Pelo balanço de massa das reações produzido e a máxima produção de gás,  $V_{\text{máx.}}$  segundo a equação:

$$3x_A + x_B = \frac{4V}{V_{\text{máx.}}}$$

com  $V_{\text{máx.}}$  para  $x_A = 1$  e  $x_B = 1$

Tendo  $x_B$  pode-se determinar a fração molar de  $\text{CO}_2$  ou seja

$$y_{\text{CO}_2} = \frac{x_B}{3x_A + x_B}$$

e compará-la com os valores experimentais obtidos por cromatografia.

Os resultados encontram-se na Tabela IV em função das condições experimentais.

TABELA IV - COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES EXPERIMENTAIS E OS CALCULADOS

Temperatura (°C)	Pressão (kgf/cm²)	Velocidade espacial (h⁻¹)	Relação $\text{H}_2\text{O}:\text{CH}_3\text{OH}$	$x_A$	$x_B$ calculado	$x_B$ experimental	$y_{\text{CO}_2}$ calculado	$y_{\text{CO}_2}$ experimental
240	1,0	0,8	1,0	0,7323	0,7030	0,6934	0,2424	0,2391
260	1,0	1,0	1,0	0,8925	0,8339	0,8343	0,2375	0,2376
280	1,0	1,0	1,0	0,9500	0,8035	0,8034	0,2199	0,2199

Os resultados mostram que para as conversões de metanol obtidas o consumo de água e a fração molar do  $\text{CO}_2$  experimental e calculado são praticamente da mesma ordem de grandeza, satisfazendo o mecanismo da reação acima sugerido.

Tendo em vista que o hidrogênio é o produto desejado, a temperatura tem grande influência especificamente sobre o catalisador Cu-Zn. Os resultados das Figuras 9 e 10 mostram que a temperaturas mais baixas ( $240^\circ\text{C}$ ) favoreceu-se a formação do  $\text{CO}_2$ . Já temperaturas mais altas ( $280^\circ\text{C}$ ), apesar de diminuirem o teor de  $\text{CO}_2$  aumentam o teor de  $\text{CO}$ , que é indesejável, diminuindo a formação de  $\text{H}_2$ . A uma temperatura intermediária de  $260^\circ\text{C}$  cresce menos acentuadamente o teor de  $\text{CO}_2$ , decresce sensivelmente o teor de  $\text{CO}$  e aumenta consideravelmente o teor de  $\text{H}_2$ , sendo portanto esta a temperatura mais favorável, independente das demais condições. Nota-se que a temperaturas mais elevadas há um acentuado decréscimo de  $\text{CO}_2$  indicando que a reação "shift"  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$  é desfavorecida, com consequente diminuição de  $\text{H}_2$ , principal produto.

O cálculo de uma pseudo constante de equilíbrio para a reação "shift" foi feito baseado nos resultados experimentais para as diferentes condições de temperatura e comparadas com a constante teórica conforme mostram os resultados da Figura 15. Dependendo dos tempos de contato, nota-se que os valores experimentais aproximam-se razoavelmente das condições de equilíbrio para as temperaturas mais altas e um grande desvio para as temperaturas mais baixas o que é comprovado pela baixa conversão do metanol a  $190^\circ\text{C}$ .

Na maioria dessas reações são propostos modelos cinéticos que envolvem a adsorção com reação química do tipo Langmuir.

No entanto, Meyer et al (1) sugeriram um modelo cinético global de pseudo-primeira ordem a volume variável. Para o cálculo da energia de ativação e utilizando os métodos experimentais adotou-se aqui es de modelo, segundo a equação, válida para uma reação irreversível de 1<sup>o</sup> ordem global a volume variável, ou seja:

$$\frac{w}{F_0} = \frac{1}{K} (1 + \epsilon_A) \ln \frac{1}{1 - X_A} \sim \epsilon_A X_A$$

onde:  $w$  = massa de catalisador

$F_0$  = vazão inicial do metanol

$X_A$  = conversão do metanol

$\epsilon$  = fator de expansão

As velocidades específicas foram determinadas e colocadas num gráfico de Arrhenius em função da temperatura conforme Figura 16. A energizando-se a velocidade específica para uma reação de primeira ordem, foi de 17,8 kcal/mol determinou-se:

$$K = 1,4 \cdot 10^4 e \left( \frac{-17800}{RT} \right) \text{ ml/g cat seg}$$

Meyer et al (1) obtiveram valores da mesma ordem de grandeza para as velocidades específicas, com condições operacionais diferentes, principalmente altas velocidades espaciais.

A energia de ativação de Meyer foi maior, ou seja, 27,03 kcal/mol. No caso, como a energia de ativação global foi menor indicando um melhor desempenho deste catalisador, provando que há etapas intermitêrias de adsorção favorecendo a reação global e consequentemente o modelo adotado não é o representativo das diferentes etapas de reação. No entanto, para efeitos de cálculo global da velocidade específica da reação este modelo satisfaz plenamente.

O efeito do etanol na reação de reforma, é apresentado na Figura 17. Nota-se que a conversão cai rapidamente de 85 para 76 % quando se adiciona 0,32 % em peso de etanol sobre o metanol da alimentação. Portanto, retorna ao nível inicial de conversão pela remoção do etanol; o que indica que o seu efeito é reversível.

Na Figura 18 é apresentado o efeito do isobutanol. Com a adição de 0,83 % em peso de isobutanol sobre o metanol de alimentação, a conversão decresce de 86 para 81 %.

Estes resultados sugerem que o efeito do isobutanol sobre a desativação do catalisador seria menor que o efeito do etanol. Meyer et al (1) verificaram ao contrário, que a atividade do catalisador cobre-zinco com isobutanol alcançou um valor mínimo próximo à do etanol e que a concentração de isobutanol era menor que a do etanol.

Em todos os ensaios anteriores foi usado metanol puro. Dados bibliográficos indicam que o uso de metanol menos puro em catalisadores de cobre-zinco provocam uma desativação lenta. No entanto, os testes mostram aqui que impurezas tais como o etanol e o isobutanol, a altas velocidades espaciais, desativam rapidamente o catalisador de Cu-Zn. Para confirmar esta observação e determinar o efeito de outras impurezas presentes em metanol menos puro, usou-se uma carga de catalisador com metanol comercial. Este metanol foi analisado, encontrando-se 0,7 % em peso de etanol, além de outras substâncias não identificadas. Na Figura 19 são apresentados os resultados confirmado que o catalisador desativa rapidamente.

As medidas de área superficial e tamanho médio dos cristais de cobre metálico dos catalisadores usados, são apresentados na Tabela V. Estas medidas foram efetuadas com a finalidade de verificar efeitos de envenenamento sobre as propriedades físicas do catalisador. Os resultados mostram que para etanol, isobutanol e metanol comercial, a área superficial inicial de 130 m<sup>2</sup>/g varia decrescendo até 85,7 m<sup>2</sup>/g. O tamanho médio dos cristais de cobre de 116 Å aumenta para 277 Å. Esses contaminantes devem ter efeitos similares, depositando-se sobre os metais alterando a área superficial e o tamanho médio dos cristais de cobre.

TABELA V - ÁREA SUPERFICIAL E TAMANHO MÉDIO DOS CRYSTALS DE COBRE METÁLICOS NOS CATALISADORES USADOS NOS TESTES DE ENVENENAMENTO

Contaminante usado	Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	Tamanho médio dos cristais de cobre metálico Å
nenhum (catalisador sem uso)	130	116
etanol	86,7	277
isobutanol	90,7	277
metanol comercial	85,7	268
água da rede urbana	97,2	297
sulfatos	118,4	326

Para avaliação da influência de cloreto e sulfato, a água destilada com 0,2 mg/l de cloreto e menos que 1 mg/l de sulfato foi substituída por água da rede urbana com 7,6 mg/l de cloreto e 17 mg/l de sulfato. Observou-se que a conversão praticamente não se alterou em 63 horas de operação. No entanto, a área superficial inicial de 130 m<sup>2</sup>/g caiu para 97,2 m<sup>2</sup>/g e o diâmetro médio dos cristais

de cobre de 116 Å aumentou para 297 Å. Resultados experimentais industriais mostram que nos catalisadores de cobre-zinco para a reação de "shift" os sulfatos e cloretos têm um efeito prejudicial sobre a atividade do catalisador. Os sulfatos atuam diminuindo a superfície ativa do cobre e os cloretos aceleram a sinterização do catalisador e a perda de área superficial. Durante o tempo estabelecido para este ensaio a conversão não se alterou, porém a área superficial não foi inferior à obtida em outros ensaios e o tamanho médio dos cristais de cobre ultrapassou os efeitos dos sulfatos adicionando-se 500 mg/l de sulfatos em água destilada. Neste ensaio, a conversão não se alterou em 90 horas de operação. A área superficial inicial de 130 m<sup>2</sup>/g decresceu para 118,4 m<sup>2</sup>/g e o tamanho médio dos cristais de cobre de 116 Å aumentou para 326 Å, superior aos demais encontrados. Pôde-se assim confirmar que os sulfatos atuam no sentido de diminuir a superfície ativa do cobre sem no entanto alterar a sua atividade. Ao contrário dos demais componentes, os sulfatos e cloretos não alteraram significativamente a atividade do catalisador neste período, apesar do decréscimo da área superficial e do aumento do tamanho dos cristais. A desativação ocorre muito lentamente. Meyer et al (1) calcularam os fatores de desativação após 8.000 horas de operação para cloretos e enxofre a dois níveis de contaminação. Observaram que o fator de desativação para cloretos é maior que para enxofre, de acordo com a experiência industrial.

## 5. CONCLUSÃO

A reforma do metanol com vapor sobre catalisador de cobre-zinco foi estudada a diferentes condições operacionais visando a maior produção de hidrogênio.

Os efeitos da pressão e razão molar da alimentação sobre a conversão não são muito significantes. A maior influência é a da temperatura, sendo que estas variáveis alteram principalmente a produção de CO e CO<sub>2</sub>. Há um aumento da vazão de gás produzido com o aumento da velocidade espacial que cresce com a elevação da temperatura. O modelo cinético proposto de pseudo primeira ordem a volume variável satisfaz plenamente, para efeitos de cálculo global da velocidade específica da reação. A energia de ativação obtida foi de 17,8 kcal/mol.

Através do cálculo da pseudo constante de equilíbrio para a reação "shift" nota-se que os valores experimentais aproximam-se considera-

ravelmente das condições de equilíbrio para as temperaturas mais altas e em grande desvio para as temperaturas mais baixas. A presença de impurezas na alimentação altera a atividade do catalisador que pode ser estimada por fatores de desativação. O catalisador testado mostrou-se muito ativo e os resultados obtidos são bastante satisfatórios dentro dos erros experimentais da unidade.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. A.P. Meyer; J.A.S. Bett; R.A. Sederquist; G. Vartanian, "Parametric Analysis of 1,5 KW Methanol Fuel Cell Power Plant Designs", United Technologies - Power Systems Division, 1978.
2. T.A. Brabbs, "Catalytic Decomposition of Methanol for Onboard Hydrogen Generation: NASA TP-1247, 1978.
3. B.S. Baker, P. Voyentzie, "Methanol Fuel Cell Power Plants", 19º Seminário Nacional sobre Sistemas Eletroquímicos: Baterias e Células a Combustíveis, 1980.
4. Levenspiel, Octave: Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, Inc., 1962.
5. "Catalyst Handbook", Wolfe Scientific Books, London, 1970.
6. "Advanced Technology Fuel Cell Program", EPRI Project 114-2 Interim Report N° EM-576, November 1977, Power Systems Division of United Technologies Corporation.
7. W.M. Keely, "X-Ray Diffraction Technique for Rapid Surface Area Determination", Analytical Chemistry 38, 147-48 (1966).

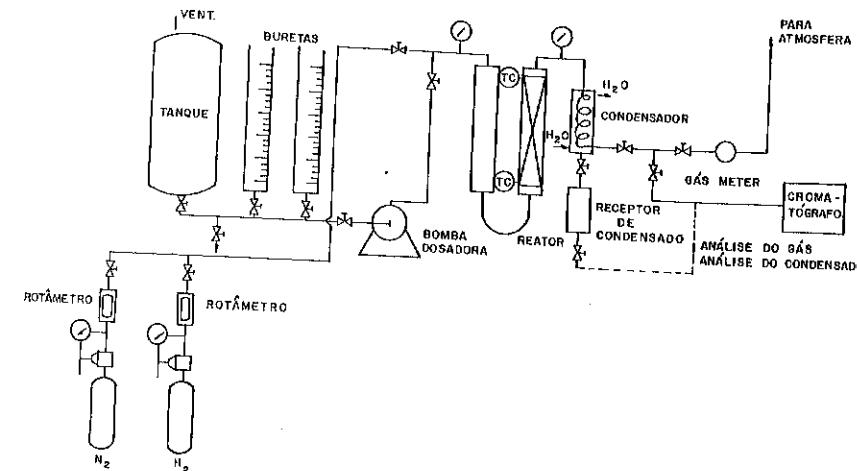


FIG. 1 - Fluxograma da unidade semi-piloto de reforma com vapor.

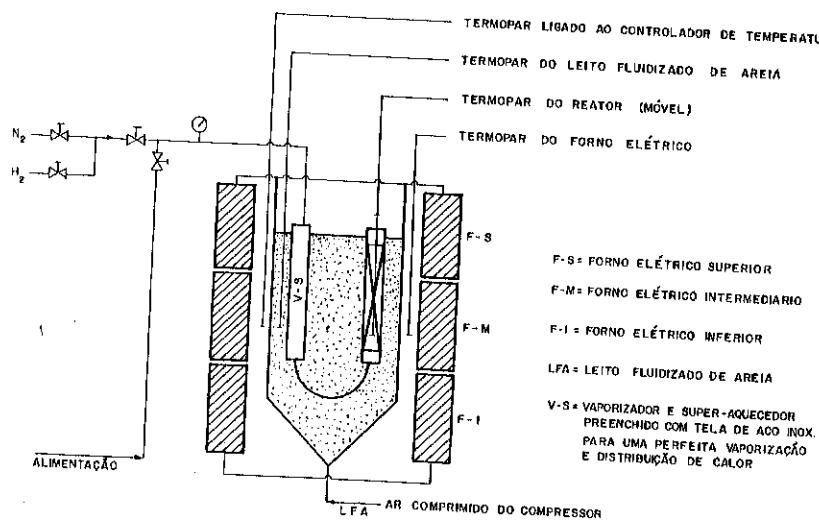


FIG. 2 - Esquema do sistema de aquecimento do reator.

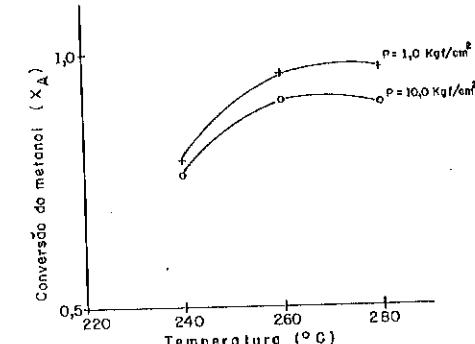


FIG. 3 - Efeito da pressão para  $v_e = 0,6 \text{ h}^{-1}$  e  $R = 1,5$

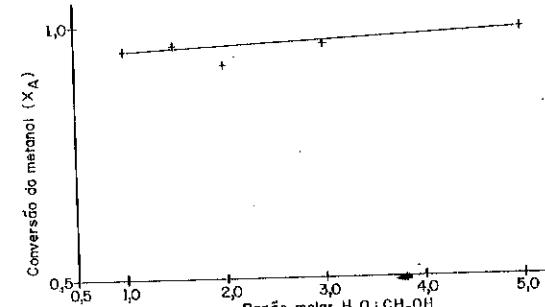


FIG. 4 - Efeito da razão molar  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH}$  para  $P = 1,0 \text{ kgf/cm}^2$ ,  $T = 260^\circ\text{C}$  e  $v_e = 0,6 \text{ h}^{-1}$

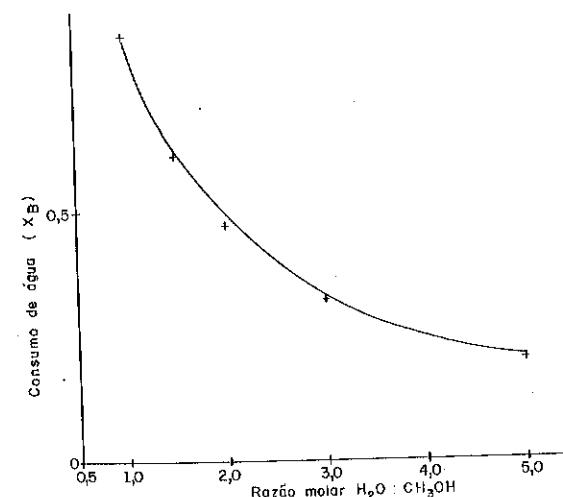


FIG. 5 - Consumo de água x razão molar  $\text{H}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH}$  para  $T = 260^\circ\text{C}$ ,  $v_e = 0,6 \text{ h}^{-1}$  e  $P = 1,0 \text{ kgf/cm}^2$

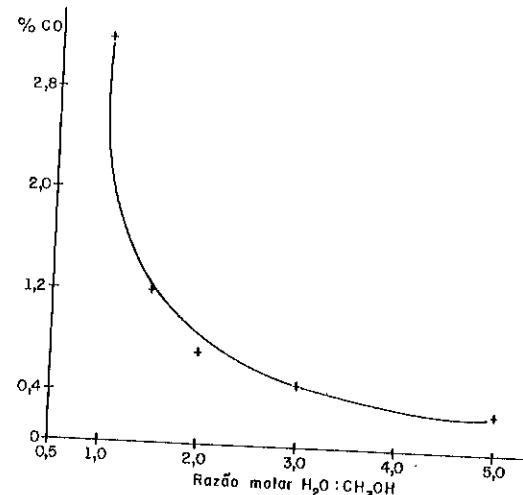


FIG. 6 - Porcentagem de monóxido de carbono no produto gasoso para  $P = 1,0 \text{ kgf/cm}^2$ ,  $T = 260^\circ\text{C}$  e  $v_e = 0,6 \text{ h}^{-1}$

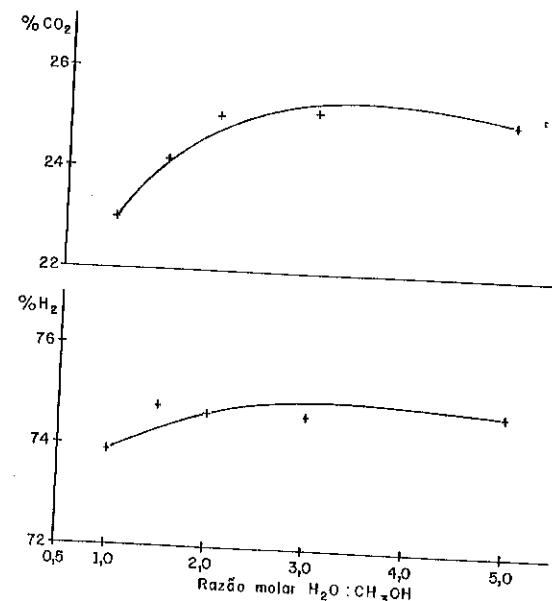


FIG. 7 - Porcentagem de hidrogênio e dióxido de carbono no gás para  $P = 1,0 \text{ kgf/cm}^2$ ,  $T = 260^\circ\text{C}$  e  $v_e = 0,6 \text{ h}^{-1}$

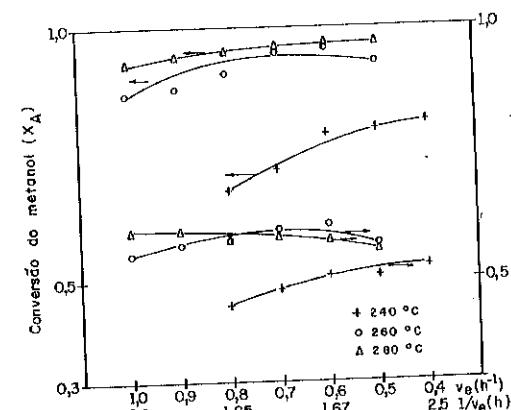


FIG. 8 - Conversão x velocidade espacial para  $P = 1,0 \text{ kgf/cm}^2$  e  $R = 1,5$

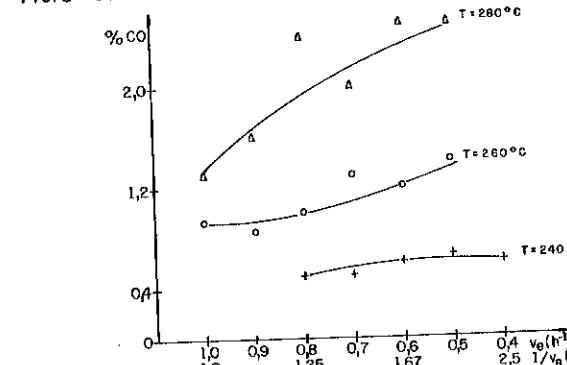


FIG. 9 - Porcentagem de monóxido de carbono no gás para  $P = 1,0 \text{ kgf/cm}^2$  e  $R = 1,5$

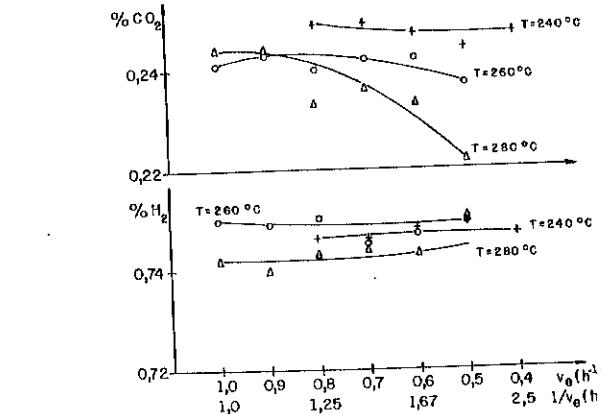


FIG. 10 - Porcentagem de hidrogênio e dióxido de carbono no gás para  $P = 1,0 \text{ kgf/cm}^2$  e  $R = 1,5$

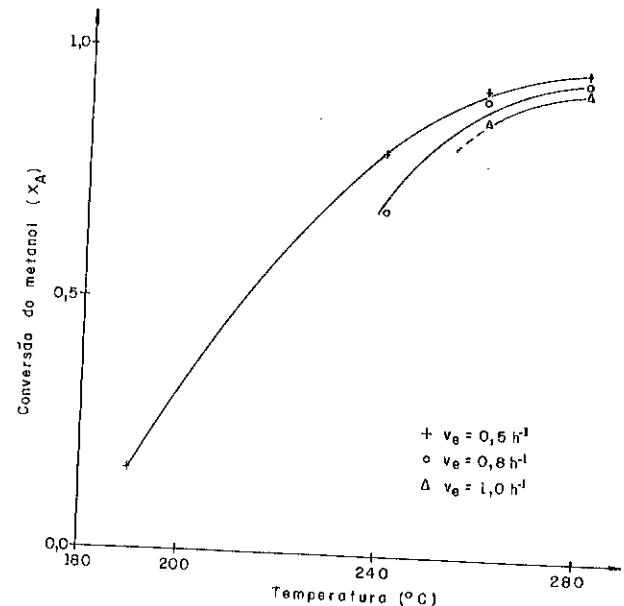


FIG. 12 - Conversão do metanol para  $P = 1,0 \text{ kgf/cm}^2$  e  $R = 1,5$

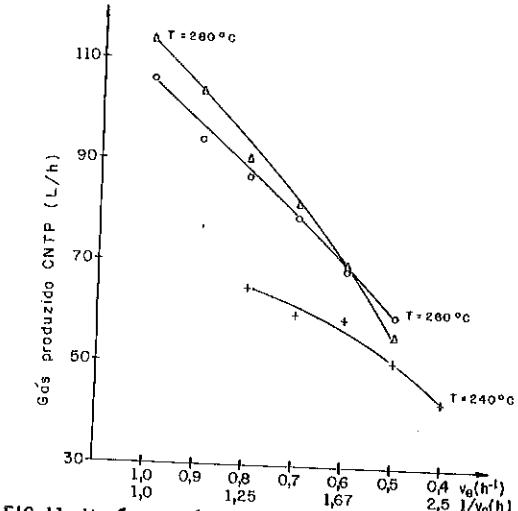


FIG. 11 - Vazão de gás produzido para  $P = 1,0 \text{ kgf/cm}^2$  e  $R = 1,5$

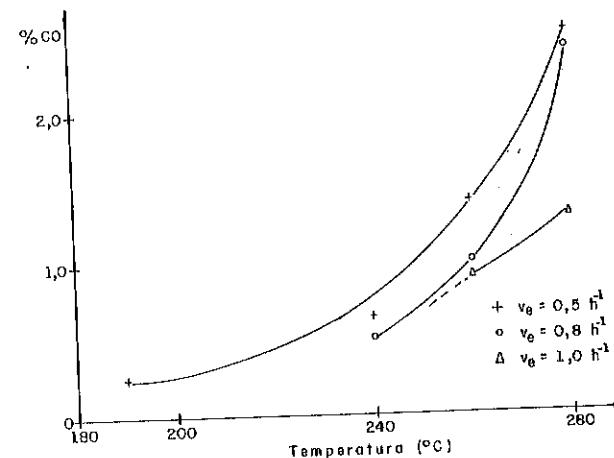


FIG. 13 - Porcentagem de monóxido de carbono no gás para  $P = 1,0 \text{ kgf/cm}^2$  e  $R = 1,5$

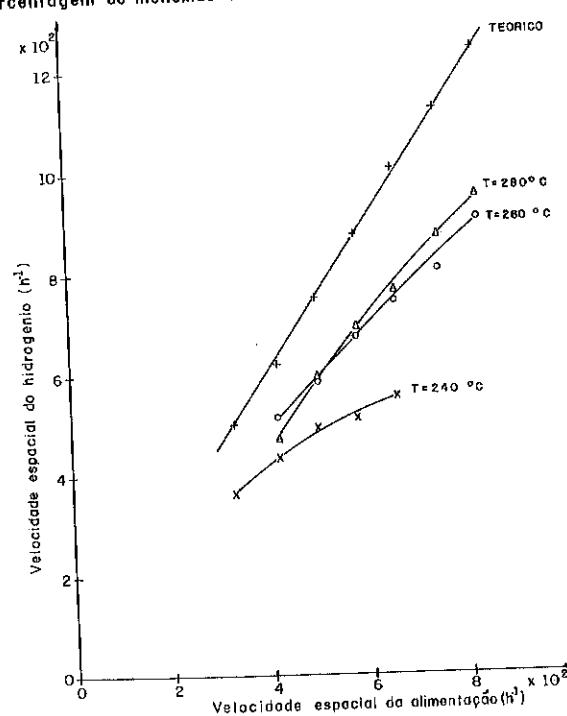


FIG. 14 - Velocidade espacial do hidrogênio para  $P = 1,0 \text{ kgf/cm}^2$  e  $R = 1,5$

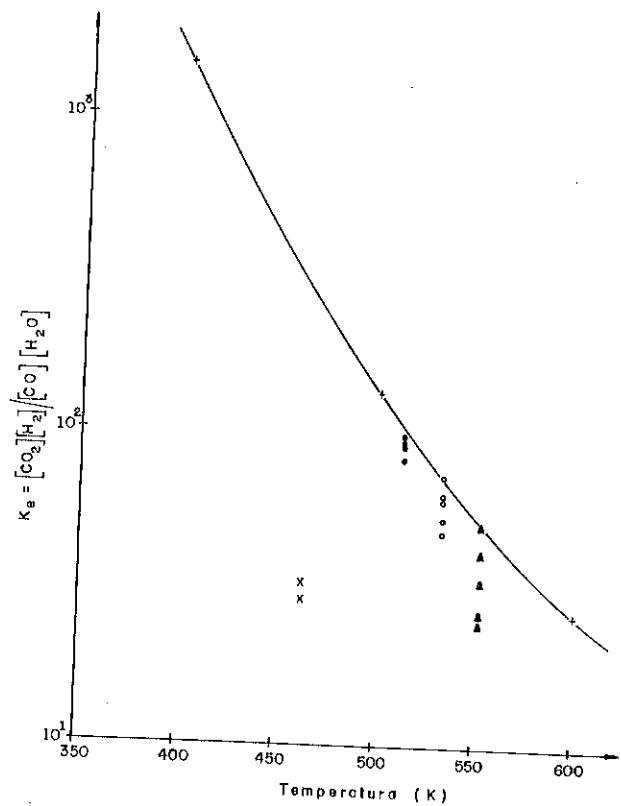


FIG. 15 - Constante de equilíbrio x temperatura

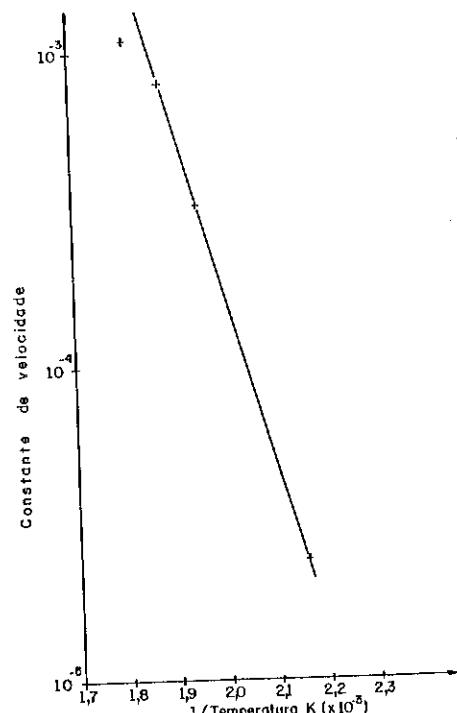


FIG. 16 - Constante de velocidade x temperatura

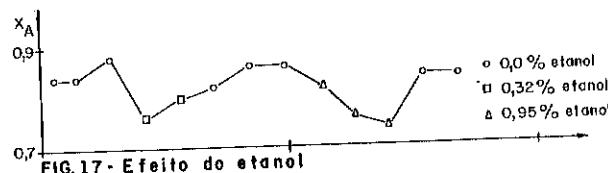


FIG. 17 - Efeito do etanol

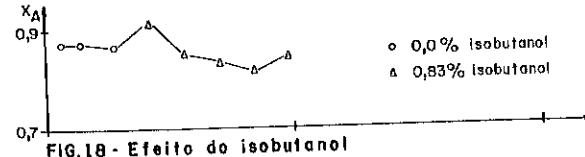


FIG. 18 - Efeito do isobutanol

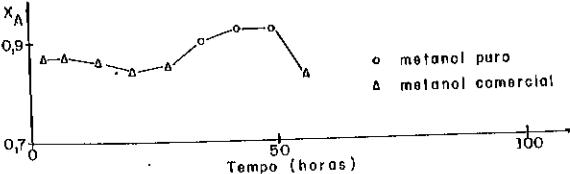


FIG. 19 - Efeito do metanol comercial

## 2º SEMINÁRIO DE CATALISE

"HIDROGENAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS POR TRANSFERÊNCIA DE HIDROGÊNIO COM  
ÁLCOOL ETÍLICO"

Valdai Ide  
Kenji Takemoto  
IPT  
Martin Schmal  
COPPE  
Consultor do IPT

**RESUMO** - A hidrogenação de óleos vegetais é normalmente feita com catalisadores de níquel, por hidrogênio gasoso, visando a diminuição de compostos insaturados, como o ácido linolênico. No presente estudo realizou-se a hidrogenação dos óleos de tungue e soja, usando etanol absoluto como agente hidrogenante.

Utilizou-se um reator de batelada de 450 ml, com pressões iniciais diferentes, às temperaturas de 200, 225 e 250°C e tempos de reação de 30 a 360 min.

Os catalisadores usados foram os de níquel, comercial e preparado e cobre-cromo.

Foram feitos índices de iodo e foi determinada a composição química dos óleos, por cromatografia gasosa, antes e após hidrogenação.

Os melhores resultados obtidos para o índice de iodo foram encontrados nas experiências realizadas à temperatura de 250°C e com tempo de reação de 5 horas.

Os resultados do óleo de tungue e de soja encontrados foram semelhantes aos obtidos pela literatura.

**ABSTRACT** - Hydrogenation of vegetable oils is usually made on nickel catalysts with gaseous hydrogen in order to decrease the level of their unsaturated substances, like the linolenic acid. This paper presents experimental results for the hydrogenation of tung oil and soybean oil using absolute ethanol. A 450 ml volume batch reactor was used in the experiments with different initial pressures at temperatures of 200, 225 and 250°C, and reaction time in the interval of 30 to 60 minutes. The catalysts used were a commercial and a laboratory prepared Kieselgur supported nickel catalyst. A Copper-Chromium

laboratory prepared catalyst was also used. Iodine values were determined and chemical analysis of oils by gas chromatography were performed before and after hydrogenation.

The best results for the iodine values were obtained in the experiments realized at 250°C with a reaction time of 5 hours. The results of this investigation for both tung and soybean oils are in agreement with the data available in the literature.

## 1. INTRODUÇÃO

O Brasil é um país de grande produção agrícola na qual se ressalta a produção de óleos vegetais, sendo os principais, o óleo de soja, o óleo de amendoim, o óleo de algodão e o óleo de babaçu. Estes produtos podem ser consumidos diretamente como óleo comestível e outra parte transformada em gordura vegetal hidrogenada onde o óleo é parcialmente hidrogenado para atender as mais variadas necessidades da indústria.

A hidrogenação do óleo vegetal visa a saturação das duplas ligações dos ácidos graxos insaturados constituintes deste material, como ácido oléico, ácido linoléico e principalmente ácido linolênico.

Comumente esta reação é feita pela adição de hidrogênio gasoso obtido pela eletrólise da solução aquosa de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio à temperatura cerca de 70°C.

Como catalisador é utilizada suspensão de níquel metálico em forma de pó extremamente fino, obtido pela redução térmica de formiato de níquel suportado em gordura hidrogenada.

Chakrabarty, Basu e colaboradores utilizaram o óleo de tungue como matéria-prima o qual é um triglicéride secativo, contendo em sua composição 57% de ácido elaeosteárico que apresenta três duplas ligações conjugadas (1).

Utilizaram como doador de hidrogênio o álcool etílico que é um álcool primário e o 2-propanol como álcool secundário, com 100% em excesso em relação à massa do óleo.

Estes autores utilizaram também, um catalisador com teor de 25% de níquel, em concentrações de 1 e 2% em relação à massa de óleo, e temperaturas de 200, 225 e 250°C, variando-se a pressão e o tempo de reação.

Esta reação de hidrogenação foi realizada em autoclave.

Finalmente, os autores procuraram estudar o efeito do álcool secundário sobre sua capacidade de doação de hidrogênio para o óleo vegetal.

Os melhores resultados foram obtidos à temperatura de 250°C com 2% de catalisador de níquel em relação à massa do óleo e a um tempo de reação de 6 horas (1).

Garibay utilizou como matéria-prima o óleo de soja e hidrogênio gaseoso (2).

Segundo este autor a hidrogenação do óleo de soja depende da seletividade do catalisador, condições de hidrogenação e o produto final desejado. O óleo, o hidrogênio e o catalisador precisam encontrar certas condições de reação de modo a obter uma boa hidrogenação.

Moulton e colaboradores determinaram a velocidade de reação, a seletividade de reação linoleato/linolenato, a formação trans e formação dienos conjugados utilizando uma mistura de catalisadores comerciais na hidrogenação do óleo de soja contendo 0,5, 1, 2, 10 e 20 partes de catalisadores de níquel (25% de níquel) por 1000 partes de catalisadores de cobre-cromo (ppm).

A velocidade de hidrogenação aumentou com o aumento da quantidade de níquel. A adição de 0,5, 1 e 2 ppm de catalisador de níquel para catalisador de cobre-cromo resultou em um pequeno decréscimo na seletividade comparada com o catalisador de cobre-cromo. A hidrogenação destas misturas de catalisadores foi suficiente para reduzir o ácido linolênico a zero; os índices de iodo foram 102-108 comparando a 109-112 para cobre-cromo puro e menor que 80 para níquel (6).

O objetivo do presente trabalho é hidrogenar os óleos vegetais tungue e soja utilizando-se o álcool etílico como agente doador de hidrogênio em lugar de hidrogênio gaseoso, bem como estudar os efeitos de catalisadores específicos sobre o grau de hidrogenação e diminuição da porcentagem do ácido linolênico o qual confere ao óleo vegetal a sua instabilidade.

## 2. PROCEDIMENTO

### Reagentes

Foram utilizados como matérias-primas o óleo de tungue e o óleo de soja cuja análise química por cromatografia gasosa revelou a presença dos seguintes ácidos graxos, conforme a Tabela I.

Foram determinados os índices de refração e de iodo destes óleos, cujos resultados constam da Tabela II.

TABELA I - Composição dos ácidos graxos

Ácidos Graxos (%)	Óleo de Tungue (*)	Óleo de soja
ácido elaeosteárico (C <sub>18</sub> )	82	-
ácido linolênico (C <sub>18</sub> )	8,5	6,5
ácido linoléico (C <sub>18</sub> )	-	50,7
ácido oléico (C <sub>18</sub> )	4,0	28,9
ácido esteárico (C <sub>18</sub> )	-	2,4
ácido palmítico (C <sub>16</sub> )	5,5	9,8

(\*) Não foi possível detectar com clareza os ácidos graxos do óleo de tungue, por cromatografia gasosa, devido provavelmente à decomposição do material quando em contato com a luz e ar. Estes dados foram retirados da literatura (3).

TABELA II - Ensaios físicos e químicos do óleo de tungue e de soja

Óleo Vegetal	Índice de Refração a 25°C	Índice de Iodo
Tungue	1,518	163
Soja	1,473	132

#### Catalisadores

Inicialmente utilizou-se um catalisador comercial de níquel suportado, pré-ativado com teor de 23% de níquel.

A análise química do material suportado deste catalisador revelou a presença de 69% de compostos extraalveis em éter etílico, constituídos por ésteres de ácidos graxos (13,8% de ácido palmítico e 55,2% de ácido esteárico).

#### Catalisador níquel suportado

A seguir foi preparado o catalisador de níquel impregnado sobre Kieselgur da seguinte maneira: Inicialmente misturou-se Kieselgur triturado com uma solução aquosa de nitrato de níquel 2,5N. Uma solução aquosa de carbonato de amônio 1,8 N foi adicionada à solução inicial formando carbonato de níquel. A mistura resultante foi filtrada e lavada com água destilada. O precipitado obtido foi seco em estufa à temperatura cerca de 105°C, e reduzido à temperatura de 300°C com fluxo de uma mistura de 3,6% de hidrogênio em nitrogênio

durante 6 horas (4).

#### Sistema de reação

Utilizou-se um reator batelada tipo Parr de 450 ml de capacidade (Figura 1).

Inicialmente são pesados 50 g de amostra de óleo e colocadas no reator. Adicionam-se 50 ml de álcool etílico absoluto (100% em excesso em relação à quantidade teórica) e 1,0 g de catalisador de níquel (2% em peso em relação à massa do óleo).

O reator é então colocado dentro de um forno e aquecido gradativamente até a temperatura desejada, com agitação constante e sob pressão inicial pré-estabelecida. Após cerca de 30 minutos atinge-se a temperatura desejada, lê-se a pressão final e neste instante comeca-se a contar o tempo de reação.

Após atingir o tempo desejado (que pode ser de 0,5 a 6 horas), retira-se o forno de aquecimento, resfriando-se o reator quase imediatamente para não dar continuidade à reação. O material obtido durante o processo é filtrado a vácuo, usando clorofórmio para dissolver a amostra.

Após filtração são eliminadas, por evaporação, as matérias voláteis existentes no óleo hidrogenado, tais como o excesso de álcool etílico, o acetaldeído formado na reação e o clorofórmio utilizado como solvente, além de outros produtos voláteis que se formam durante o processo.

Determina-se o índice de iodo bem como a composição dos produtos por cromatografia gasosa.

#### 3. RESULTADOS

Com a finalidade de determinar a capacidade da transferência de hidrogênio do etanol para o óleo vegetal e verificar o grau de saturação foram feitas experiências, utilizando-se o óleo de tungue e o óleo de soja, cujas composições químicas são extremamente complexas e diferentes. Nestas reações de hidrogenação foram utilizados os catalisadores de níquel com altas concentrações de níquel, cerca de 23%, normalmente usadas nas reações de hidrogenação com hidrogênio gasoso e níquel suportado, preparados em laboratório, além de um catalisador Cu-Cr-Ti-O-021 (7) utilizado na hidrogenação do óleo de soja. Partindo-se de uma mistura óleo-etanol, na proporção de 1:1, com concentrações de 2% de catalisador em relação à massa do óleo, com pressão inicial pré-estabelecida, em um reator de batelada, determinou-se a influência da temperatura na hidrogenação do óleo de tungue, utilizando o catalisador comercial de níquel. Os

resultados da saturação dos ácidos graxos do óleo, medidos através do índice de iodo, com o decorrer da reação em função do tempo, para diferentes pressões iniciais são mostrados na Tabela III. A Figura 2 mostra o efeito da temperatura, variando-se de 200, 225 e 250°C, em função do tempo de reação. Nota-se que para cada temperatura, atinge-se um valor limite do índice de iodo não inferior a 65. Isto indica que há um limite de transferência de hidrogênio do etanol para a saturação dos ácidos graxos do óleo sem a presença de hidrogênio gasoso.

Para se verificar o efeito do suporte do catalisador na transferência de hidrogênio, para o óleo de tungue, fez-se uma reação de hidrogenação com o catalisador de níquel suportado em Kieselgur, com menor concentração de níquel (15,3%), porém, de maior área de contato, medindo-se o grau de saturação à temperatura de 250°C e, nas mesmas condições experimentais anteriores (pressão inicial de  $1,049 \times 10^2$  kPa e tempos de reação de 1,3 e 5 horas). Os resultados são mostrados na Figura 3, juntamente com a hidrogenação feita utilizando o catalisador de níquel comercial. Houve menor índice de saturação neste intervalo de tempo. O catalisador de níquel/Kieselgur mostrou menor atividade e um comportamento semelhante a reação de hidrogenação feita com o catalisador de níquel comercial à temperatura inferior (200°C).

O óleo de soja com composição química diferente também foi hidrogenado nas mesmas condições, à temperatura de 250°C, com etanol na proporção de 1:1 e utilizando-se os catalisadores de níquel comercial e níquel suportado em Kieselgur. Os resultados são mostrados na Figura 4, juntamente com os valores obtidos para o óleo de tungue. Observa-se que a hidrogenação do óleo de soja com o níquel comercial e com o níquel suportado é inferior a hidrogenação com o óleo de tungue, indicando que a transferência de hidrogênio para o óleo de soja é menos efetiva. Os catalisadores de níquel, comercial e suportado apresentam a mesma atividade e eficiência na transferência de hidrogênio, consequentemente na saturação dos compostos insaturados. Após longo intervalo de tempo atinge-se praticamente o mesmo índice de saturação obtido com o óleo de tungue e níquel comercial.

A concentração do catalisador na solução do óleo é fundamental para o contato do solvente e reagente na transferência de hidrogênio. Para verificar o efeito destas concentrações, variaram-se as concentrações de catalisadores de níquel/Kieselgur entre 0,5 a 2%, em relação à massa do óleo de soja, a 250°C e nas mesmas condições ex-

perimentais. Os resultados são mostrados na Figura 5. Nota-se que há realmente um efeito da concentração, variando-se de 0,5 a 2%. A capacidade de hidrogenação dos ácidos graxos insaturados aumenta devido ao maior contato do reagente com o catalisador. Contudo, fez-se ainda uma experiência com 5% de catalisador, obtendo-se o mesmo valor de saturação encontrado para 2% de catalisador, com o mesmo tempo de reação.

TABELA III - Índice de iodo (saturação) do óleo de tungue com o tempo de reação, mantendo-se constantes pressão e temperatura

Temperatura 200°C			
Pressão (kPa)		Índice de iodo	
Tempo (h)	Índice de iodo	Tempo (h)	Índice de iodo
0,5	115	0,5	129,0
1,0	94,5	2,0	72,0
3,0	84,5	3,0	85,0
Temperatura 225°C			
Pressão (kPa) 13,37 x 10 <sup>2</sup>		Índice de iodo	
Tempo (h)	Índice de iodo		
0,5	78,0		
2,0	72,0		
3,0	71,5		
4,0	77,0		
-	-		
6,0	68,0		
Temperatura 250°C			
Pressão (kPa)		Índice de iodo	
Tempo (h)	Índice de iodo	Tempo (h)	Índice de iodo
0,5	75,0	0,5	81,0
1,0	74,0	2,0	76,0
2,0	66,0	-	-
3,0	68,0	-	-
4,0	68,0	-	-
5,0	65,0	-	-

062

Isto indica que um aumento da concentração não altera o efeito de transferência do hidrogênio do etanol para o óleo e a sua capacidade de hidrogenação dos compostos insaturados. O efeito desidrogenante do etanol com catalisadores Cu-Cr poderia ser a causa da geração de hidrogênio gasoso para hidrogenar o óleo. Fez-se esta hidrogenação com o catalisador Cu-Cr nas mesmas condições experimentais anteriores obtendo os resultados mostrados na Tabela IV e Figura 5. A sua capacidade de hidrogenação é muito pequena quando comparada com o níquel suportado e concentração de 1% deste catalisador em relação à massa do óleo. O efeito do níquel é, portanto, muito superior, indicando que a transferência de hidrogênio não é devido somente a desidrogenação do etanol, formando hidrogênio gasoso e acetaldeído. A presença do acetaldeído observada indica porém o grau de hidrogenação do etanol.

TABELA IV - Índice de iodo do óleo de soja com o tempo de reação com o catalisador de níquel/Kieselgur (1) e catalisador de Cu-Cr, TO-021 (2).

Temperatura: 250°C				
Pressão inicial (kPa)	Pressão final (kPa)	Tempo (h)	Índice de iodo	
			1	2
1,049 x 10 <sup>2</sup>	40,69 x 10 <sup>2</sup>	1	85,0	117
1,049 x 10 <sup>2</sup>	40,69 x 10 <sup>2</sup>	3	82,0	109
1,049 x 10 <sup>2</sup>	34,71 x 10 <sup>2</sup>	5	75,0	105

A caracterização química dos óleos antes e após a hidrogenação é difícil devido à complexidade dos compostos constituintes. Esta caracterização foi feita com o óleo de soja em coluna cromatográfica de FFAP suportada em chromosorb, antes e após a hidrogenação com o níquel comercial e o níquel suportado em Kieselgur, à 250°C. Os resultados encontram-se na Tabela V. Podemos verificar que com a hidrogenação do óleo de soja, o ácido linolênico, cujo ácido graxo é o que confere ao óleo maior instabilidade devido conter em sua cadeia carbônica três duplas ligações conjugadas, foi totalmente hidrogenado, transformando-se em ácido oléico e linoléico.

TABELA V - Composição do óleo de soja antes e após hidrogenação com catalisador de níquel comercial (1) e catalisador de níquel suportado em Kieselgur (2).

Ácidos graxos (%)	Original	Hidrogenado	
		1	2
ácido palmítico (C <sub>16</sub> )	9,8	11,1	11,7
ácido esteárico (C <sub>18</sub> )	2,4	8,1	4,9
ácido oléico (C <sub>18:1</sub> )	28,9	68,6	65,4
ácido linolênico (C <sub>18:2</sub> )	50,7	12,2	18,0
ácido linoléico (C <sub>18:3</sub> )	6,5	0,0	0,0

#### 4. DISCUSSÃO

A atividade e a seletividade da hidrogenação do óleo de tungue e do óleo de soja dependem da capacidade doadora de hidrogênio do solvente na presença de catalisadores suportados ou não e da concentração em massa desse catalisador.

O efeito da temperatura é bastante sensível sobre a taxa de hidrogenação com 2% de níquel comercial em relação à massa do óleo e etanol. A taxa cresce com o aumento da temperatura, variando-se de 200, a 225 e a 250°C. A variação é pouco sensível para temperaturas baixas mas é elevada a partir de 225°C. As taxas de hidrogenação iniciais são elevadas para 250°C, obtendo-se a seguir um leve decréscimo de hidrogenação, atingindo-se um patamar do valor do índice de iodo cerca de 65 para a temperatura de 250°C. A taxa inicial de hidrogenação obtida por Chakrabarty e colaboradores a 250°C é inferior, utilizando-se a mesma concentração de níquel, mas obtiveram praticamente o mesmo valor após longo tempo de reação.

A taxa de transferência de hidrogênio do etanol é grande nos instantes iniciais.

O limite máximo de doação de hidrogênio é atingido rapidamente a 250°C. Estes autores encontraram resultados semelhantes para estas temperaturas usando etanol e óleo de tungue. A hidrogenação do óleo de soja com etanol a 250°C é inferior a do óleo de tungue utilizando o catalisador de níquel comercial indicando que a taxa de transferência de hidrogênio do etanol para o óleo de soja é menor. Mas esta taxa de transferência de hidrogênio depende do catalisador, pois para a mesma temperatura de 250°C o óleo de soja apresenta praticamente o mesmo grau de hidrogenação do que a do

óleo de tungue utilizando o catalisador de níquel/Kieselgur, porém a sua taxa inicial é a mesma da utilizada com o catalisador de níquel comercial.

Aumentando-se a concentração do catalisador aumenta-se a taxa inicial de hidrogenação bem como o grau de hidrogenação do óleo de soja. Mas com 2% de massa do catalisador em relação à massa do óleo a uma mesma temperatura de 250°C, a taxa e a conversão de hidrogenação crescem aos níveis máximos, pois com um excesso de 5% de catalisador estes níveis não mais se alteram. Isto significa que os fenômenos de transferência de massa não são mais os fatores limitantes do processo, podendo-se dizer que o contato reagente-catalisador é efetivo e que neste caso são os fenômenos cinéticos os fatores limitantes da reação. Observa-se porém que mesmo para maiores concentrações de catalisador os níveis de hidrogenação de óleo de soja são inferiores aos do óleo de tungue, indicando que a transferência de hidrogênio do etanol para o óleo de tungue é mais efetiva que para o óleo de soja, já que o valor mínimo do índice de iodio para o óleo de soja, já que o valor mínimo do índice de iodio para o óleo de tungue foi 65 e para o óleo de soja foi 75,5 e 70 com os catalisadores de níquel comercial e níquel/Kieselgur respectivamente no mesmo intervalo de tempo. Estes resultados são compatíveis com os obtidos por Chakrabarty como óleo de tungue e etanol que encontrou a 250°C um valor de 60 para o índice de iodo utilizando catalisador comercial.

A natureza do catalisador é fundamental para a transferência de hidrogênio para os óleos vegetais. Variaram-se os tipos de catalisadores para a hidrogenação do óleo de soja e para as mesmas condições de temperatura. Notou-se que com os catalisadores de níquel suportado em Kieselgur o grau de hidrogenação e consequentemente a transferência de hidrogênio foi semelhante aquela para o catalisador de níquel comercial. Com o níquel comercial o grau de hidrogenação do óleo de soja foi semelhante ao obtido com o níquel/Kieselgur. O efeito do suporte isoladamente é desprezível já que os resultados experimentais com Kieselgur não apresentaram efeito hidrogenante do óleo de soja. Pode-se admitir que a natureza ácida do suporte tenha influência sobre a dispersão do metal e correspondentemente sobre a natureza da transferência de hidrogênio do etanol para o óleo. Esta hipótese é reforçada comparando-se a hidrogenação do óleo de tungue e do óleo de soja utilizando-se os catalisadores de níquel comercial suportado em gordura hidrogenada e catalisador de níquel suportado em Kieselgur. Verifica-se que a hidrogenação

do óleo de soja com o níquel comercial foi bem inferior a da hidrogenação do óleo de tungue; com o catalisador de níquel/Kieselgur a hidrogenação do óleo de soja com este suporte, foi praticamente igual a do óleo de tungue utilizando o catalisador comercial, indicando que a acidez do catalisador decide sobre a transferência de hidrogênio do etanol para o óleo de soja. Para verificar se houve desidrogenação do etanol obtendo H<sub>2</sub> molecular e acetaldeído foram feitas as hidrogenações com o catalisador de Cu-Cr, típicas de reações de desidrogenação. Os resultados mostraram que tanto a formação de acetaldeído como o grau de hidrogenação com catalisador Cu-Cr foram inferiores. Isto nos leva a conclusão de que a transferência de hidrogênio se dá por doação de protones ou íons de hidrogênio do solvente para a superfície do catalisador e consequente hidrogenação do óleo com o hidrogênio adsorvido sobre a superfície do catalisador. A forma de adsorção e o seu mecanismo não são conhecidos.

A hidrogenação do óleo de soja é bastante seletiva para os catalisadores comercial e níquel/Kieselgur a 250°C, conforme mostra a Tabela V.

Há dois tipos preferenciais de seletividade na hidrogenação do óleo de soja:

A primeira é a que permite que a hidrogenação do ácido linolênico ocorra antes do que as dos ácidos linolênico e olênico. A segunda é a saturação preferencial do ácido linolênico sobre o olênico.

O catalisador de níquel é considerado do segundo tipo pois não é muito efetivo para a saturação preferencial do ácido linolênico em relação ao ácido linolênico, mas pode ser muito efetivo na hidrogenação seletiva do ácido linolênico em relação ao ácido olênico (2). A Tabela V mostra que ambos os catalisadores de níquel, o comercial e o suportado em Kieselgur são efetivos na redução dos ácidos linolênico e linolênico, porém não para o ácido olênico. Os resultados mostram que há uma hidrogenação de cerca de 70% do ácido linolênico e hidrogenação total do ácido linolênico. O produto desta hidrogenação foi em parte a obtenção do ácido olênico, cuja porcentagem é aumentada em cerca de 130% e em parte em ácido esteárico cuja porcentagem triplicou no processo.

Nota-se por estes resultados que, com ambos os catalisadores de níquel houve hidrogenação seletiva dos ácidos mais insaturados em relação ao ácido olênico.

Pode-se dizer que para os catalisadores de níquel, comercial e suportado em Kieselgur a hidrogenação foi mais seletiva para os ácidos

linolênico e linolênico. Não é possível caracterizá-los, porém, como sendo catalisadores de níquel do primeiro ou segundo grupo, daí, talvez a pequena porcentagem de ácido linolênico em relação ao ácido linolênico no óleo de soja original.

Os resultados obtidos com o catalisador de cobre-cromo T0-021 são coerentes com os obtidos na literatura (6) que indicam valores de 109-112 comparáveis aos de 105-117 desse trabalho, e os valores do índice de iodo do óleo de soja com o catalisador de níquel/Kieselgur foram inferiores a 80, no período de tempo de 5 horas, como mostra a Tabela IV.

#### 5. CONCLUSÃO

A hidrogenação do óleo de tungue e a hidrogenação do óleo de soja com etanol e catalisadores de níquel tanto comercial como preparado é eficiente chegando-se a índices de iodo de 65. Há, portanto, transferência de hidrogênio do etanol para a superfície dos catalisadores, permitindo-se a saturação e hidrogenação do ácido linolênico.

A concentração de catalisadores influí sobre o grau de hidrogenação e principalmente sobre a etapa determinante do processo. Concentrações até 2 % de catalisador em relação à massa do óleo são suficientes para hidrogenar efetivamente o óleo. Concentrações mais altas não afetam a hidrogenação.

A temperatura influí sobre a hidrogenação dos óleos e o melhor índice de saturação obtém-se a temperaturas mais altas. A taxa aumenta sensivelmente com o aumento de temperatura e depende do catalisador.

A taxa de hidrogenação do óleo de tungue é maior do que a do óleo de soja com o catalisador de níquel comercial. O efeito do suporte é significativo sobre a hidrogenação do óleo de soja sem afetar normalmente a sua taxa inicial. Na hidrogenação do óleo de soja, o níquel suportado em Kieselgur é tão efetivo quanto ao de níquel comercial.

A transferência de hidrogênio se dá por doação de íons hidrogênio e não devido à desidrogenação do etanol, sob forma de hidrogênio molecular. Com o catalisador de Cu-Cr este efeito foi menor. O catalisador de níquel tem efeito preferencial para a saturação do ácido linolênico em relação ao ácido linolênico mas pode ser muito

efetivo na hidrogenação seletiva do ácido linolênico em relação ao ácido olênico.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

1. CHAKRABARTY, M.M.; BHATTACHARYYA, D.; BASU, A.K. - Conjugated hydrogenation of triglycerid oil containing conjugated acid. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 49: 510-514, Sept. 1972.
2. GARIBAY, I.M. - Practical Features in Soybean Oil Hydrogenation. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 58: 201-203, March, 1981.
3. CAÑAS CARBALLIDO, M. - Aceites vegetales fijos, fluidos o concretos brutos, purificados o refinados. In: *Enciclopedia Técnologica Arancelaria*. Madrid, Entasa Publicaciones Técnicas, 1973, t. 8, v.2, cap. 15.07, p. 64-5.
4. COVERT, L.W.; CONNOR, R.; ADKINS, H. - Nickel/Kieselgur (impugnation) *Journal of the American Chemical Society*. 54: 457, 1932.
5. CONNOR, R.; FOLKERS, K.; ADKINS, H. - Preparation of catalysts from Copper - barium ammonium chromates. *Journal of the American Chemical Society* 54: 1139-1140, March, 1932.
6. MOULTON, K.J.; BEAL, R.E.; GRIFFIN, E.L. - Hydrogenation of soybean oil with copper catalysts containing small amounts of nickel catalysts. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 50 (11): 450-454, Nov., 1973.
7. FAHMY, S.L. & SCHMAL, M. - Estudo de catalisadores de cobre para formação de acetaldeído a partir de etanol. In: *Simpósio Ibero Americano de Catálise*, 8. Atas Huelva, 1982, v. 1.
8. NATHERLANDS. Pat. nº 7800268. Enterically strongly resorbable preparations of difficultly resorbable drugs. Jan. 9, 1978, 12p.
9. COWAN, J.C.; EVANS, C.D.; MOSER, H.A.; LIST, G.R.; KORITALA, S.; MOULTON, K.J.; DUTTON, H.J. - Flavor evaluation of copper-hydrogenated soybean oils. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 47 (12): 470-474, 1970.
10. SNYDER, J.M.; SCHOLFIELD, C.R.; MOUNTS, T.L. - Laboratory-scale continuous hydrogenation: copper catalysis. *Journal of American Oil Chemists' Society*, 56 (4): 506-509, 1979.
11. MOUNTS, T.L.; KORITALA, S.; FRIEDRICH, J.P.; DUTTON, H.J. - Selective hydrogenation of soybean oil: effect of pressure in copper catalysis. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 55 (4): 402-406, Apr. 1978.

12. FRAGALE, C.; GARGANO, M.; ROSSI, M. - Catalytic hydrogenation of vegetable oils: The activity of the prereduced copper-chromite catalyst. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. Bari, 59 (11): 465-469, Nov. 1982.

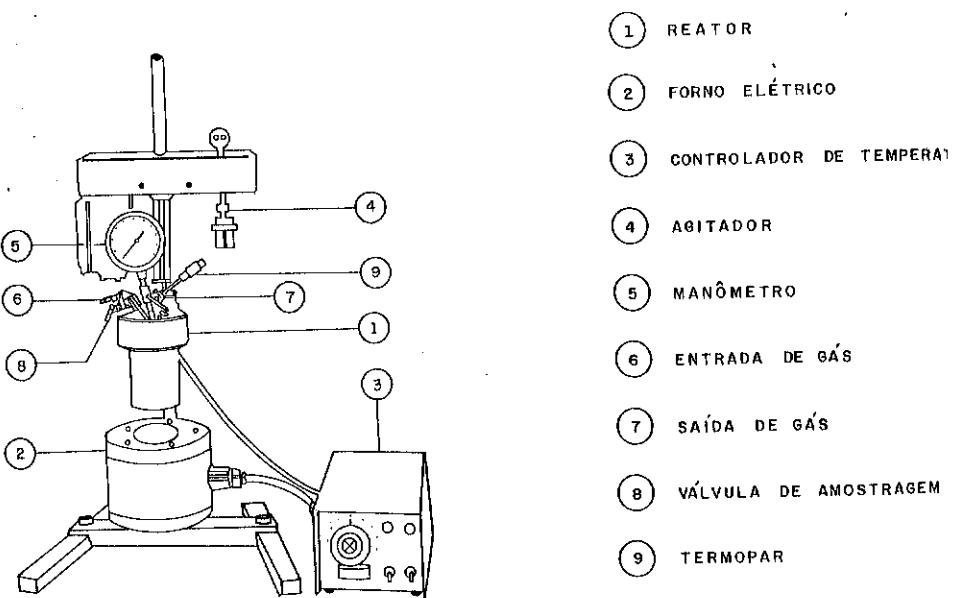


FIG. 1 - Reator Parr

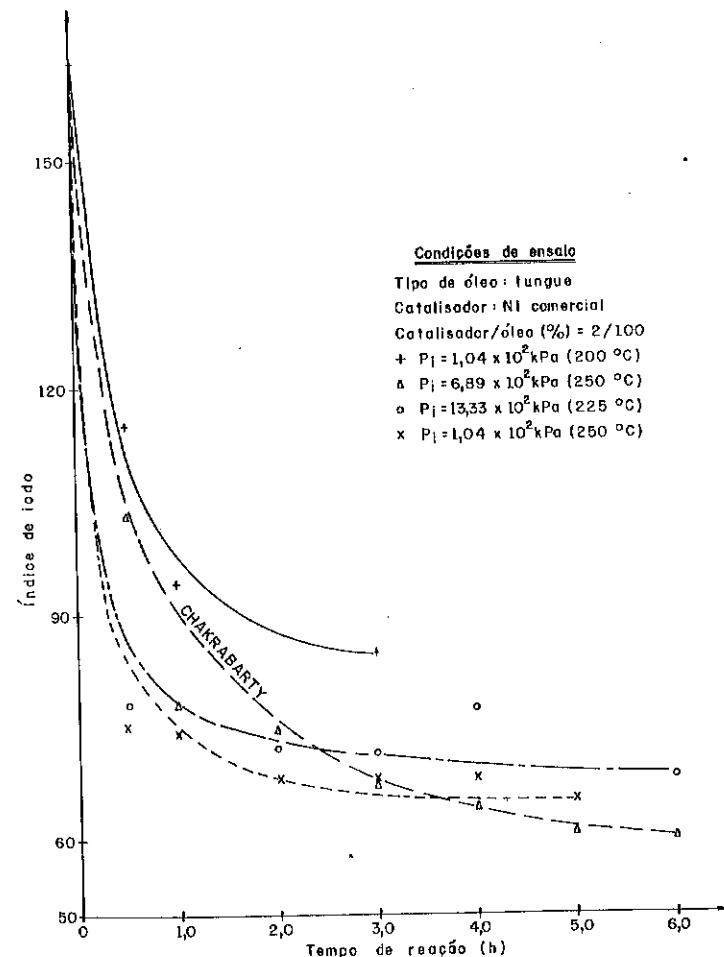


FIG. 2 - Variação do índice de iodo em relação ao tempo de reação mantendo-se constantes a pressão e temperatura.

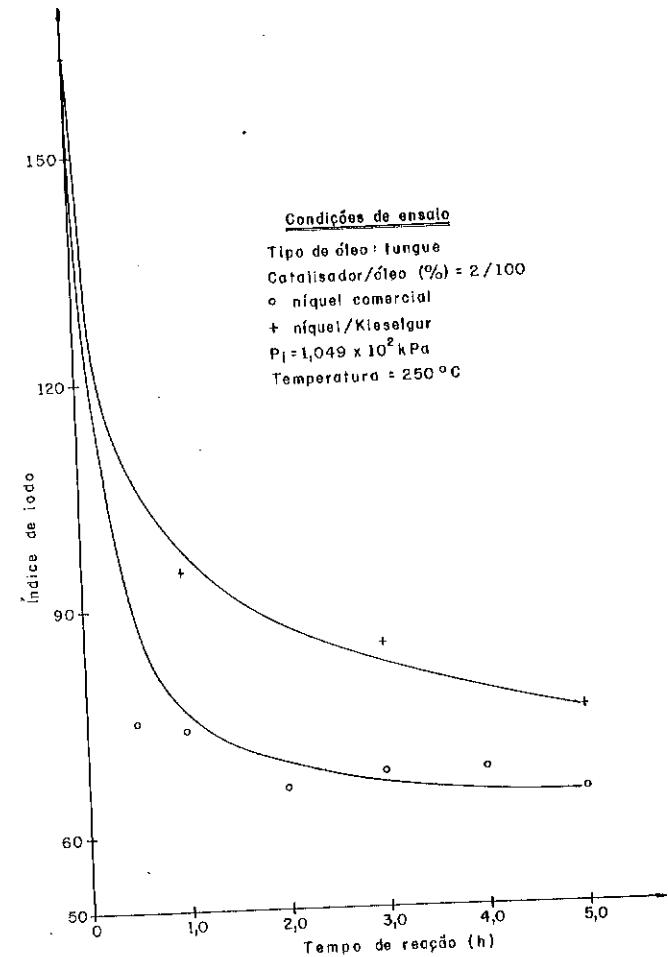


FIG. 3 - Variação do índice de iodo com o tempo de reação mantendo-se constantes pressão e temperatura.

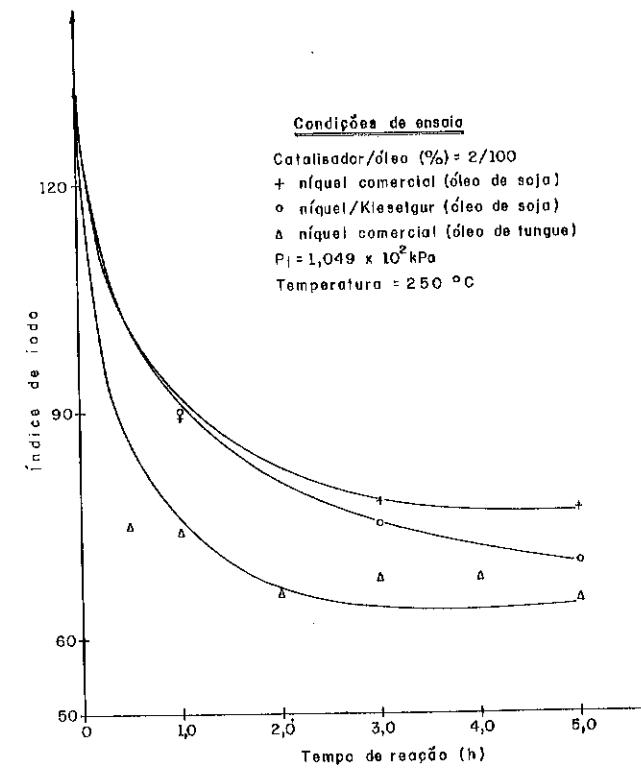


FIG. 4 - Variação do índice de iodo com o tempo de reação, mantendo-se constantes pressão e temperatura.

## 29 SEMINÁRIO DE CATALISE

## "DESIDROGENAÇÃO OXIDATIVA DO ETIL BENZENO SOBRE ÓXIDO DE FERRO PURO"

Regina Eleusis Silveira dos Santos e  
Remolo Ciola

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

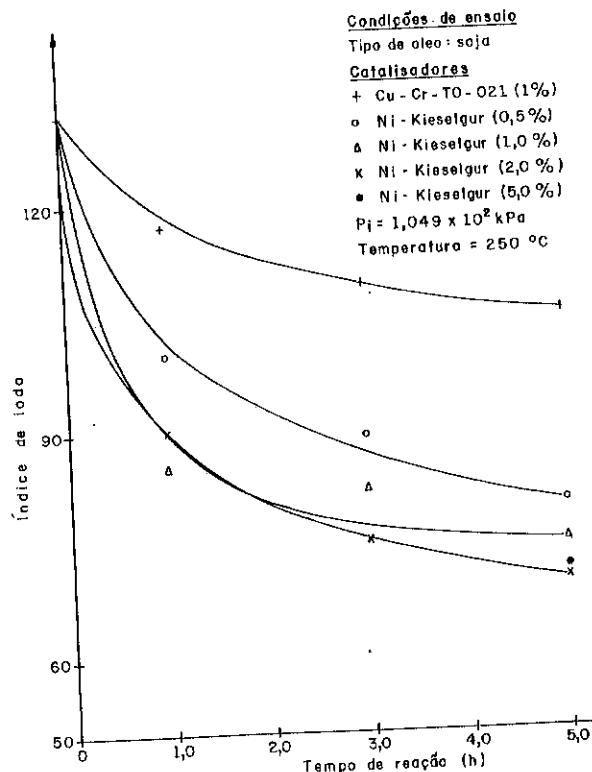


FIG. 5 - Variação do índice de iodo com o tempo de reação, mantendo-se constantes pressão e temperatura.

**RESUMO** - Neste trabalho foi estudada a atividade catalítica do óxido de ferro III na desidrogenação oxidativa do etil benzeno a estireno.

A fim de se interpretar adequadamente o processo foram determinados alguns parâmetros catalíticos julgados importantes e posteriormente a mistura de alimentação foi otimizada.

A velocidade espacial foi variada à temperatura e composição dos reagentes constantes sendo que a influência da temperatura foi investigada na faixa de (350 à 550) °C.

Desta forma, ficaram estabelecidas as condições ótimas de operação respeitando-se o compromisso existente entre seletividade e atividade catalítica.

Os resultados obtidos indicaram a viabilidade de seu uso como suporte dada a sua elevada seletividade e estabilidade, a qual poderá ser melhorada com o emprego de promotores estruturais convenientes.

**ABSTRACT** - The catalytic activity of ferric oxide relative to the oxidative dehydrogenation of ethyl benzene to styrene was studied. Some important parameters relevant to the process interpretation were evaluated.

A variation of space velocity with temperature was studied in the range (350 - 550) °C for several constant feed composition, to establish optimal selectivity and catalytic activity.

The results showed the applicability of the catalyst as a support with high selectivity and stability possible to be enhanced with addition of structural promoters.

### 1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho inicial, foi avaliado um catalisador de óxido de ferro III para a desidrogenação oxidativa do etil benzeno e estireno, principalmente como suporte como foi empregado para outros sistemas por Ciola (1 e 2).

O processo de desidrogenação oxidativa é substancialmente irreversível o que elimina a restrição termodinâmica do equilíbrio e apresentaria a vantagem de operação a menores temperaturas do que a desidrogenação normal. Por outro lado, dependendo da atividade, esturado poro e seu suporte a reação pode ou não se tornar seletiva.

Uma avaliação do óxido de ferro III tornou-se necessária antes do seu emprego como suporte. Nestes experimentos somente o óxido de ferro III puro foi avaliado, sem a introdução de qualquer um dos promotores geralmente usados ( 3, 4, 5, 6 e 7 ).

### 2. PROCEDIMENTO

O catalisador foi preparado por precipitação do nitrato de ferro III com hidróxido de amônio a frio, filtrado, lavado e calcinado a 600°C durante 08 horas, empastilhado, triturado, empregando-se nestas experiências, material com granulometria na faixa de (14-28) mesh. Sua caracterização está summarizada na Tabela I abaixo.

CARACTERIZAÇÃO DO CATALISADOR					
T <sub>calc</sub> (°C)	S <sub>g</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	V <sub>g</sub> (m <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	T(A°)	L <sub>g</sub> (A°)	ESTRUTURA(Raio X)
400	58,80	0,36	12.10 <sup>5</sup>	787,310 <sup>8</sup>	HEMATITA
600	22,20	0,51	45.10 <sup>5</sup>	78,710 <sup>8</sup>	HEMATITA
800	9,21	0,19	41.10 <sup>5</sup>	35,510 <sup>8</sup>	HEMATITA

Foi utilizada uma instalação catalítica convencional com reator tubular de vidro devidamente aquecido e contendo uma massa catalítica igual a  $(2,08 \pm 0,005)$ g de óxido de ferro III pelo qual a mistura de alimentação oxigênio, nitrogênio e etil benzeno era passada continuamente. A mistura emergente era condensada na saída do reator para posterior análise por cromatografia em fase gasosa. Na análise cromatográfica utilizou-se uma coluna 20% de carbowax 20M sobre Chromosorb 102 e um sistema de deteção por condutividade térmica. Para fins quantitativos foi utilizado o método da Resposta Térmica Relativa onde as áreas dos picos dos chromatogramas obtidos ao serem divididas pelos fatores de conversão RTR, tornam-se proporcionais ao número de moles das substâncias correspondentes à esse pico ( 8 e 9 ).

### 3. RESULTADOS

Sabendo-se que para uma interpretação racional do comportamento catalítico, o conhecimento da área superficial do catalisador é fundamental importância, foi então inicialmente feito um estudo da variação da área superficial com a temperatura, Figura I, e tempo de calcinação, Figura II.

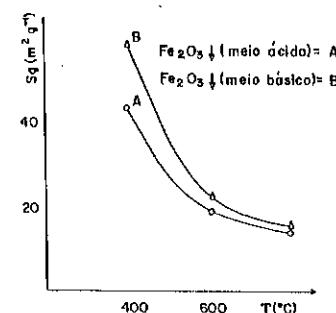


Fig.I - Variação da área superficial do catalisador (Sg) com a Temperatura T (°C).

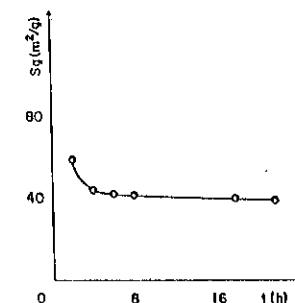


Fig.II - Variação da área superficial do catalisador (Sg) com o Tempo de Calcinação (t).

Como a presente reação pode ser vista, de forma simplificada, como sucessiva; as condições de operação do catalisador foram então estabelecidas. Após, verificamos a influência da composição da mistura N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> na variação da conversão do etil benzeno e distribuição dos produtos. Para isto, as variáveis independentes foram fixadas e, para cada composição da mistura (N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub>) variou-se a temperatura do leito catalítico entre ( 200 e 550 )°C. Os resultados estão sumarizados na Tabela II e representados na Figura III. A dependência da conversão em estireno com a área superficial do catalisador nas diferentes temperaturas do leito catalítico pode ser observada na Figura IV.

VARIAÇÃO DA COMPOSIÇÃO (N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> ) DE ENTRADA	CONVERSÃO EM ESTIRENO X% (MOLES)							
	TEMPERATURA DO REATOR TR (°C)							
	200	250	300	350	400	450	500	550
100% N <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	*	0,25	1,29
80% N <sub>2</sub> e 20% O <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	*	0,58	1,20	3,10	5,61
60% N <sub>2</sub> e 40% O <sub>2</sub>	0,0	0,0	0,0	0,16	0,84	2,40	6,40	11,38
40% N <sub>2</sub> e 60% O <sub>2</sub>	0,0	0,0	*	0,18	1,70	2,60	6,90	12,05
20% N <sub>2</sub> e 80% O <sub>2</sub>	0,0	0,0	*	0,18	1,78	2,92	7,30	14,02
100% O <sub>2</sub>	0,0	0,0	*	0,19	1,82	2,94	7,85	13,40

Tabela II - Variação da conversão em estireno em função da temperatura do reator e da relação N<sub>2</sub> / O<sub>2</sub> de entrada. (\*) traços de estireno.

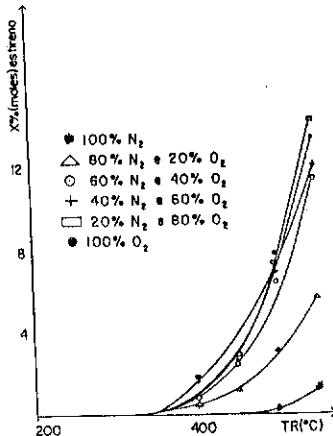


Fig. III - Variação da Conversão em estireno com a mistura (N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>) nas diferentes temperaturas do reator TR.

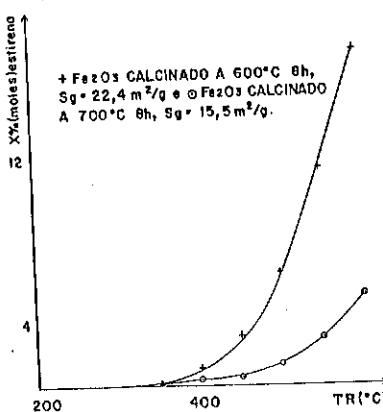


Fig. IV - Variação da conversão em estireno com a área superficial do catalisador (Sg).

A seguir foi analisada a variação da conversão do etil benzeno e distribuição dos produtos com o fator tempo (W/F) no intervalo de temperatura de 350 à 550°C.

Curvas de conversão versus fator tempo entre 350 à 550°C mostram

seletivo. Os resultados estão dispostos na Tabela III e IV e representados nas figuras V, VI e VII.

CONVERSÃO X (MOLES)	W/F = 0,007 (Kg Cat h Mol <sup>-1</sup> )					
	TEMPERATURA DO REATOR TR (°C)	350	400	450	500	550
Metano	*	*	*	*	*	0,10
Etileno	*	*	0,10	0,16	0,69	
Benzeno	*	*	0,10	0,16	0,69	
Tolueno	*	*	*	*	*	0,10
Estireno	0,10	0,60	0,78	2,2	4,80	

CONVERSÃO X (MOLES)	W/F = 0,244 (Kg Cat h mol <sup>-1</sup> )					
	TEMPERATURA DO REATOR TR (°C)	350	400	450	500	550
Metano	*	*	0,92	1,27	2,03	
Etileno	*	0,35	1,50	1,89	3,76	
Benzeno	*	0,35	1,50	1,89	3,76	
Tolueno	*	*	0,92	1,27	2,03	
Estireno	0,56	2,51	8,80	14,65	18,75	

Tabela III - Variações da conversão do etil benzeno com o Fator tempo, à várias temperaturas do reator.

CONVERSÃO X (MOLES)	W/F = 0,007 (kg cat h Mol <sup>-1</sup> )					
	TEMPERATURA DO REATOR TR (°C)	350	400	450	500	550
Estireno	0,10	0,60	0,78	2,2	4,80	
W/F = 0,016						
Estireno	0,14	0,72	1,40	2,76	7,20	
W/F = 0,038						
Estireno	0,16	1,14	2,40	6,40	11,40	
W/F = 0,083						
Estireno	0,32	1,47	5,10	11,40	14,72	
W/F = 0,244						
Estireno	0,56	2,51	8,80	14,65	18,75	

Tabela IV - Variação da conversão em estireno com o Fator Tempo, à várias temperaturas do reator.

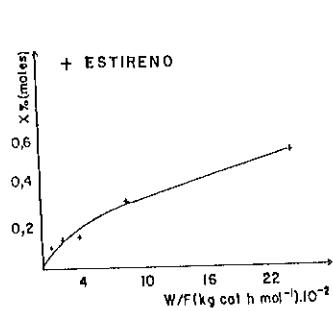


Fig. V - Conversão do etilbenzeno versus fator tempo  
TR = 350 °C

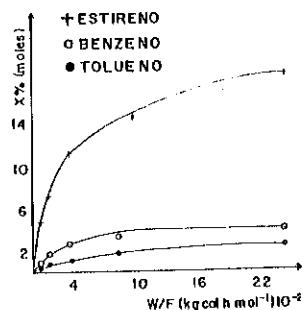


Fig. VI - Conversão do etilbenzeno versus fator tempo TR=550 °C

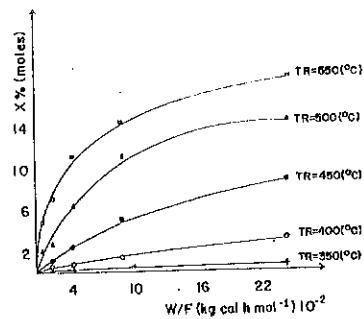


Fig. VII - Conversão em estireno versus fator tempo nas diferentes temperaturas do reator.

A velocidade inicial ( $r_i$ ) de formação do estireno foi determinada nas diferentes temperaturas do reator (10).

Plotamos então  $\ln r_i$  versus  $T^{-1}$  e comparando-a com um diagrama de Arrhenius analisamos em regimes cinéticos possíveis o que é mostrado na Figura VIII.

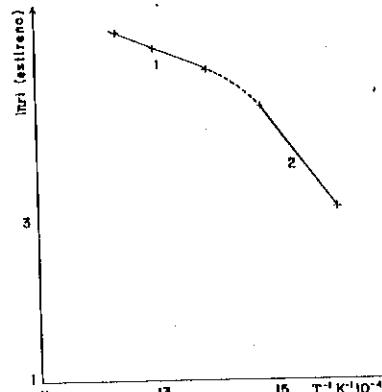


Figura VIII - Variação da velocidade inicial de formação do estireno com a temperatura do reator  $Ea_1 \approx 12 \text{ Kcal mol}^{-1}$  e  $Ea_2 \approx 32 \text{ Kcal mol}^{-1}$ .

A conversão em função do tempo de campanha, oferece uma queda de 10% em 16 horas à 550 °C mostrando a necessidade de promotores estruturais (Figura IX).

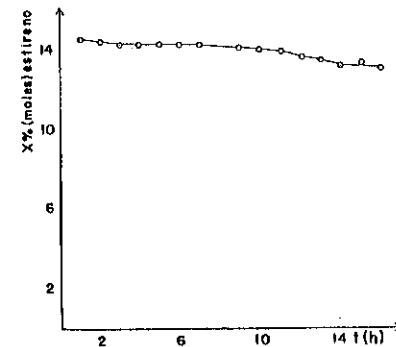


Figura IX - Desativação catalítica de  $Fe_2O_3$ , usado com o tempo.

#### 4. DISCUSSÃO

Os estudos realizados nesta fase inicial nos permitiram avaliar o comportamento do óxido de ferro III na reação de desidrogenação oxidativa do etil benzeno à estireno, tomada como modelo. A otimização da composição da mistura  $N_2$  e  $O_2$ , Figura III, foi então inicialmente feita a fim de se trabalhar em condições favoráveis e minimizar a degradação do substrato em subprodutos mais oxidados os quais, são de menor valor comercial. O compromisso entre os dados de conversão em estireno e seletividade foi decisivo na escolha da composição da mistura a ser usada nos experimentos posteriores. Os dados das tabelas II e III citadas anteriormente mostram que acima de  $(400 \pm 5)^\circ C$  ocorre um aumento na conversão em estireno sendo que não ultrapassa a faixa de 30% em moles de etil benzeno convertidos. Por outro lado analisando a relação  $N_2/O_2$  de entrada notamos que o aumento na quantidade de oxigênio acarreta uma maior conversão em estireno porém, com menor seletividade o que nos levou a escolher a mistura com 60%  $N_2$  e 40%  $O_2$  como sendo a ótima.

Uma vez que o conhecimento dos parâmetros catalíticos é fundamental para que se consiga uma interpretação adequada do processo qual participa um catalisador, alguns parâmetros, julgados importantes foram determinados e se encontram na Tabela I. O óxido de Ferro III usado nos experimentos apresenta área superficial  $S_g = 22,4 m^2 g^{-1}$ , poros largos  $\bar{r} = 45 \times 10^5 \text{ \AA}^6$  e curtos  $\bar{L}_g = 78,7 \text{ mg}^{-1}$ . Estas características devido ao tipo de seletividade envolvida são favoráveis à bons rendimentos do intermediário de uma reação sucessiva. Pelos dados obtidos observamos que o óxido de ferro III utilizado nos experimentos mostrou-se muito pouco ativo isto é, baixa atividade catalítica em relação a conversão em estireno muito embora bastante seletivo o que justifica a escolha de  $600^\circ C$  como sendo a temperatura de calcinação, Figura I. A calcinação durante 8 horas baseou-se em duas razões importantes isto é, trabalhar com área superficial adequada ao processo evitando a degradação do produto desejável e teoricamente proporcionar bons rendimentos de estireno e operar em condições seguras onde a área superficial encontra-se numa região em que sua variação torna-se desprezível levando a resultados confiáveis dentro do erro experimental, Figura II.

Analizando os dados das tabelas III e IV observamos que para uma temperatura do leito catalítico fixa a conversão em estireno aumenta com o aumento do fator tempo. Podemos interpretar este resultado assumindo que para fluxos baixos de substrato, o tempo de contacto do substrato com a superfície catalítica será maior, proporcionando

um maior número de colisões da espécie ativa o que conduz a uma maior conversão. Por outro lado a medida em que se aumenta a temperatura do meio racional, num mesmo fluxo, a conversão em estireno atinge um valor máximo aproximadamente igual a 19% em moles muito embora com menor rendimento devido às perdas por reações de dealquilação.

Na grande maioria das reações catalíticas heterogêneas é difícil desacoplar os efeitos de transporte de massa (etapas físicas) com a reação química, obtendo-se regimes cinéticos diferentes. A fim de se verificar este comportamento, a velocidade inicial de formação de estireno foi calculado para cada temperatura, através das curvas obtidas plotando-se conversão em estireno versus fator tempo à diferentes temperaturas do reator. Desta forma, comparando-se a curva da Figura VIII com diagrama típico de Arrhenius, tornou-se possível analisar os regimes cinéticos prováveis do processo. Os valores encontrados de energia de ativação e a forma de curva permitiu-nos verificar que para baixos valores de temperatura, trecho 2, as etapas físicas não são fatores limitantes e a velocidade seja a da reação propriamente dita, enquanto que para altos valores de temperatura trecho 1, teremos provavelmente a cinética falseada por processos de difusão na interfase.

Nos experimentos realizados o catalisador foi usado num período de 8 horas e posteriormente regenerado por ar sintético durante 4 horas a  $380^\circ C$ . Mesmo sendo o sistema autoregenerativo, o óxido de ferro III, apresentou perda de atividade, havendo necessidade de regenerações periódicas.

#### 5. CONCLUSÃO

Dos resultados discutidos decorre portanto, que nenhum satisfaz planamente ao compromisso atividade catalítica, rendimento desejável para preparação do estireno na desidrogenação oxidativa do etil benzeno sobre óxido de ferro III puro.

Dentro dos limites de precisão dos experimentos realizados as condições favoráveis ao processo foram: catalisador  $Fe_2O_3$ , calcinado a  $600^\circ C$  durante 8 horas,  $S_g = 22,4 m^2 g^{-1}$ , granulometria 14 - 28 mesh,  $W = (2,08 \pm 0,005) g$ ,  $TR = (550 \pm 5)^\circ C$ ,  $W/F = 0,244 \text{ kg cat K mol}^{-1}$ , relação  $N_2/O_2$  de entrada (60% / 40%), obtendo-se uma conversão em estireno máxima de aproximadamente 19% em moles.

É de grande importância ressaltar, neste ponto, que uma otimização perfeita do processo somente será possível quando numa etapa posterior for determinada a equação cinética envolvendo também efeitos de diâmetro da partícula, para os catalisadores mais adequados e com elas se projetar os reatores.

Para o estabelecimento do mecanismo provável da reação faz-se necessário um estudo mais profundo da natureza dos sítios ativos uma vez eliminados os problemas de difusão.

Posteriormente os estudos prosseguirão no sentido de se utilizar catalisadores mistos de óxido de ferro III (suporte) com a introdução dos promotores geralmente usados para a referida reação. Uma vez feita a caracterização destes catalisadores mais promissores e contornando-se os problemas de transporte de massa intrafase e interfase na atividade e seletividade do catalisador usaremos estes dados com base de estudo para outros sistemas reacionais de desidrogenação oxidativa.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

1. R. Ciola, M. Abramovici, patente nº 178370, (1970).
2. R. Ciola, M. Abramovici, patente nº 153602, (1970).
3. E.H. Lee, *Catalysis Rev.* 8, 285 (1973).
4. A. Cortez y J.L. Seoane, *Acta Cient. Venez.*, 24 (supl.2), 200 (1973).
5. N.P. Evmenenko, Ya. B. Gorokhovatskii, *Kinetika i Kataliz*, 11 103 (1970).
6. E.W. Pitzer, *Ind. and Eng. Prod. Res. and Dev.*, 11, 299 (1972).
7. T. Tomohiko, I. Kazuyoshi, I. Yuzuru, H. Iadashi and M. Yuichi, *J. of. Catalysis*, 79, 47-57 (1983).
8. Cromatografia em Fase Gasosa, R.Ciola, ed. Edgard Blucher, pg. 67 (1.973).
9. Fundamentos da Catálise, R.Ciola, ed. Edgard Blucher, pg. 143 (1.981).
10. T.E. Corrigam, *Chemical Eng.* abril, maio, junho e julho (1955).

#### 2º ENCONTRO DE CATALISE

#### "SÍNTSE E UTILIZAÇÃO DE SABÕES METÁLICOS COMO ACELERADORES DE PROCESSOS DE POLIMERIZAÇÃO"

Autores: Antonio Carlos Massabni  
Antonio Carlos Fávero Caires \*  
Antonio Carlos Cintra Mastrângelo \*

\* alunos de Iniciação Científica

Departamento de Química Geral e Inorgânica  
Instituto de Química de Araraquara - UNESP

**RESUMO** - Este trabalho tem por objetivo a síntese, a caracterização de sabões metálicos e o estudo de sua capacidade em acelerar reações de polimerização, como o naftenato de cobalto(II) comercial. Foram feitas as sínteses do oleato e do linoleato de cobalto(II) e de vários outros sabões de íons metálicos de transição. Os linoleatos foram obtidos a partir do ácido linoleico, extraído de óleo de milho. Emulsões em tolueno, contendo cerca de 6% de metal, foram testadas para se comparar a eficiência do sabão obtido com a do naftenato comercial. A polimerização consiste na reação da resina ortoftálica com o estireno, utilizando peróxido de etilmelilcetona como catalisador. O oleato e o linoleato de cobalto(II) mostraram-se excelentes aceleradores da reação e são equivalentes ao naftenato comercial. A eficiência foi demonstrada pelo controle do tempo de formação do gel e de endurecimento do polímero. Os solventes e os demais sabões não tem influência no processo. Os polímeros obtidos com os sabões sintetizados têm as mesmas características do polímero com o naftenato comercial. Tais características foram confirmadas por testes de microdureza. As espectroscopias vibracional e eletrônica foram utilizadas para a caracterização dos ácidos graxos e dos sabões metálicos obtidos.

**ABSTRACT** - This work deals with the synthesis, the characterization of metallic soaps and the study of their capacity to accelerate polymerization reactions, like the commercial cobalt(II) naphe-

nate. Cobalt(II) oleate and linoleate, and soaps of other transition metal ions, were synthesized. The linoleate soaps were obtained starting with linoleic acid, extracted from corn-oil. Toluene emulsions containing about 6% metal were tested in order to compare the efficiency of the soap prepared, with that of the commercial naphtenate. Polymerization consists of the reaction between orthophthalic resin and styrene using ethylmethylketone peroxide as catalyst. Cobalt(II) oleate and linoleate are excellent accelerators of the reaction and they are equivalent to the commercial naphtenate. The efficiency of the soap was proved by means of time control for gel formation and hardness of the polymer. Solvents and other soaps do not have any influence on the process. The polymers obtained with the synthesized soaps have the same features as the polymer obtained with commercial naphtenate. Such features were confirmed by means of microhardness tests. Vibrational and electronic spectroscopies were used in order to characterize the fatty acids and the metallic soaps obtained.

## 1. INTRODUÇÃO

É fato conhecido que os sabões metálicos de cobalto(II), da classe dos naftenatos, são excelentes aceleradores de processos de polymerização por poliadição, embora pouco se tenha esclarecido sobre o mecanismo de atuação dos sabões nesses processos (1-4).

Os naftenatos de cobalto(II) encontram seu principal uso na aceleração de reações de formação de resinas tridimensionais termofixas de poliésteres insaturados, resultantes da copolimerização entre uma cadeia linear de poliéster insaturado e um monômero do tipo vinila (4).

Por outro lado, a família dos ácidos naftênicos que dão origem a esses sabões, é um dos subprodutos do petróleo (3). Isto torna o material um tanto caro em países onde não existe petróleo rico em ácidos naftênicos, caso típico do Brasil.

O presente trabalho tem por objetivo a síntese de sabões metálicos e a investigação da capacidade dos mesmos em alterar a velocidade das reações referidas acima, procurando dessa forma, substituir os ácidos naftênicos por outros ácidos graxos que ocorrem em abundância em muitas espécies animais e vegetais brasileiras e que são de fácil extração.

Os principais ácidos graxos, saturados e insaturados, encontrados em gorduras e óleos, animais e vegetais, e que pretendemos utilizar, são os seguintes: láurico, mirístico, palmítico e esteárico (en-

contrados em sebo, toucinho e óleo de palmeira), oleico, linoleico e linolênico (óleos de oliva, linhaça, algodão, soja e milho) (5).

Nesta fase do trabalho, verificou-se a influência de alguns sabões, principalmente o oleato e o linoleato de cobalto(II), na aceleração da reação de polimerização, por poliadição, entre uma resina ortotálica de poliéster insaturado e o monômero de estireno (4). O acelerador convencionalmente usado na indústria é o naftenato de cobalto(II). A aceleração do processo foi determinada através do tempo de solidificação do polímero.

O linoleato de cobalto(II) foi sintetizado a partir do ácido linoleico extraído do milho e o oleato foi obtido do ácido oleico, produto comercial p.a.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL E RESULTADOS

### 2.1. Extração do ácido linoleico do milho

O elevado custo do ácido linoleico nos levou a um processo de extração a partir do milho, que possui cerca de 34% (34g/100g ácido graxo total) deste ácido graxo (5). Com o ácido puro efetuou-se a síntese do linoleato de cobalto(II) (3).

Os demais ácidos graxos aqui utilizados na síntese de outros sabões metálicos (ácidos oleico, palmítico e esteárico) foram os produtos comerciais p.a.

A técnica de extração do ácido linoleico do óleo de milho encontra-se descrita na referência (6) e foi por nós utilizada com algumas modificações. O óleo de milho foi obtido por Trituração de cerca de 2kg de milho seco.

A caracterização do produto obtido foi feita através da medida do índice de refração e da análise do espectro na região do infravermelho. Os resultados obtidos foram comparados com os do ácido linoleico, produto da Merck com 99,5% de pureza. Os espectros dos dois ácidos estão na Figura 1.

Os dois espectros são muito semelhantes, com todas as bandas praticamente coincidentes e os índices de refração de ambos são idênticos (1,4672 a 27°C) e igual ao fornecido na literatura à mesma temperatura (6,7).

Esses resultados nos permitem concluir que o ácido linoleico extraído é praticamente puro.

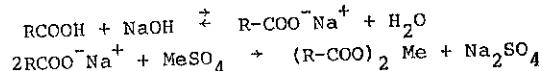
## 2.2. Síntese dos sabões metálicos

Através do método de precipitação (1,3) foram obtidos os seguintes sabões metálicos: oleato de cobalto(II), oleato de cobre(II), oleato de ferro(II), oleato de níquel(II), linoleato de cobalto(II), palmitato de cobalto(II) e estearato de cobalto(II).

## 2.3. Saponificação do ácido graxo

Para a saponificação foram utilizadas proporções estequiométricas do ácido graxo e de hidróxido de sódio. A mistura foi aquecida a 100-150°C em chapa elétrica sob agitação constante. Depois de 2 horas ocorreu a formação de uma pasta do sabão de sódio,  $R-COO^-Na^+$ . Esse sabão foi dissolvido em água, a solução foi filtrada e tratada a 100°C com solução saturada do sulfato do metal. O sabão metálico formado, insolúvel em água, fica como um produto oleoso na superfície da mistura. O sabão foi lavado com água destilada e colocado em dessecador a vácuo contendo pentóxido de fósforo.

Equações das reações envolvidas:



R é o radical do ácido graxo e Me o ion metálico de transição, com número de oxidação + 2.

Na tabela I estão os ácidos graxos com suas respectivas fórmulas e os sabões metálicos sintetizados, com suas respectivas cores. O oleato e o linoleato de cobalto(II) foram obtidos na forma de uma pasta avermelhada. Os demais sabões são sólidos.

## 2.4. Análise do oleato de cobalto(II)

Com o intuito de se determinar a porcentagem do metal presente no oleato de cobalto(II) uma massa conhecida do composto foi tratada com uma mistura de  $HNO_3$  e  $H_2SO_4$  (1:1) em chapa elétrica (250-300°C). O produto resultante foi dissolvido em água deionizada e o pH foi ajustado a 5,0 com tampão acetato. O Co(II) foi determinado por titulação de reitor com EDTA e  $CuSO_4$ , ambos 0,010M, seguindo-se o procedimento de Flaschka (8).

TABELA I

Ácido Graxo	Fórmula	Sabão Metálico	Cor
Oleico	$CH_3(CH_2)_7CH:CH(CH_2)_7COOH$	oleato de cobalto(II)	avermelhada
		oleato de cobre(II)	verde escura
		oleato de níquel (II)	verde clara
		oleato de ferro (II)	marrom
Linoleico	$CH_3(CH_2)_4CH:CHCH_2:CH(CH_2)_7COOH$	linoleato de cobalto(II)	avermelhada
		palmitato de cobalto(II)	roxa
Palmitico	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$		
Esteárico	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	estearato de cobalto(II)	roxa

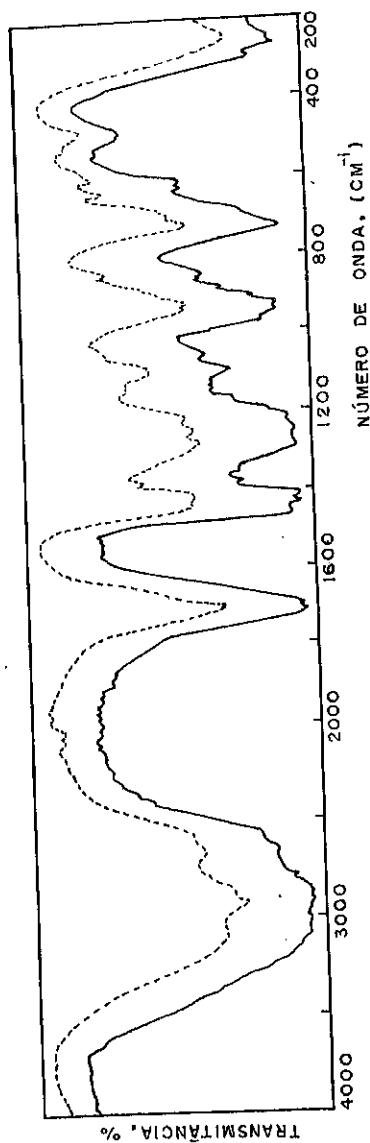


FIGURA 1 - Espectros no infravermelho (filme líquido):  
 ----- ácido linoleico Merck (99,5%)  
 —— ácido linoleico obtido na extração.

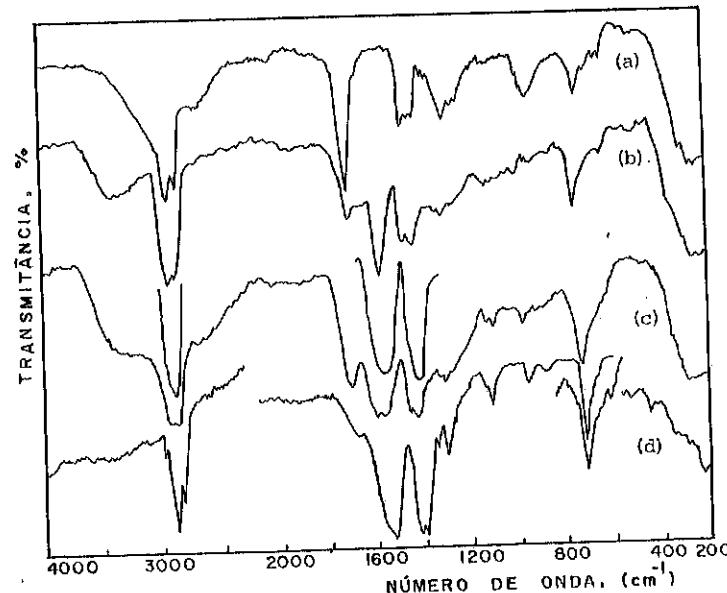


FIGURA 2 - Espectros no infravermelho: (a) ácido oleico (filme líquido); (b) oleato de sódio (filme líquido); (c) pasta de co<sub>2</sub> balto(II) (filme líquido); (d) oleato de cobalto(II) - sólido roxo (pastilha de KBr).

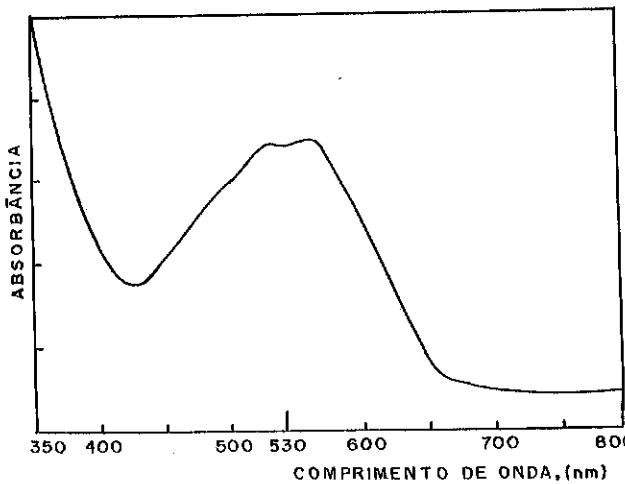


FIGURA 3 - Espectro visível do oleato de co<sub>2</sub> balto(II) (pasta avermelhada) em tolueno, conc.  $10^{-3}$  M.

A análise foi repetida quatro vezes, tendo-se encontrado o valor médio 7,90% de Co(II) na amostra.

Se o composto apresentasse a fórmula  $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}:\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COO}]_2\text{Co}$  a porcentagem de Co(II) esperada seria de 9,50%. A diferença se deve provavelmente à presença de água coordenada e/ou a pequena quantidade de ácido graxo livre.

Como todos os sabões foram sintetizados de maneira similar e mo devem apresentar massas moleculares muito próximas considerou-se a porcentagem aproximada de 8% de metal em cada sabão.

A solubilidade dos sabões foi testada em vários solventes orgânicos. O tolueno mostrou ser o solvente mais adequado para os sabões de cobalto(II). Foram preparadas soluções contendo cerca de 6% de Co(II) em tolueno para serem utilizadas na reação de polimerização.

#### 2.5. Caracterização do oleato de cobalto(II)

A pasta avermelhada do oleato de cobalto(II) quando tratada com acetona anidra dá origem a um sólido amorfó de cor roxa. Este produto foi seco em dessecador contendo  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .

Medidas de espectroscopia vibracional (infravermelho) e eletrônica foram feitas com a finalidade de se esclarecer as estruturas dos dois compostos.

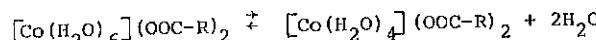
Na Figura 2 estão representados os espectros no infravermelho (região 4.000-200  $\text{cm}^{-1}$ ) do ácido oleico (a), do oleato de sódio (b), do oleato de cobalto(II)-pasta (c) e do oleato de cobalto(II)-sólido roxo (d).

Pela análise e comparação dos espectros da Figura 2 pode-se tirar as seguintes conclusões (9):

- o ácido oleico utilizado deve ser o isômero cis;
- o oleato de sódio (iônico) apresenta duas bandas 1400 e 1550  $\text{cm}^{-1}$ , relativas aos estiramentos simétricos e antissimétricos do anion carboxilato;
- o oleato de cobalto(II) na forma de pasta-Fig.2 (c) - apresenta as duas bandas do  $\text{COO}^-$  nas mesmas posições do oleato de sódio e uma banda larga na região 3.000-3.500  $\text{cm}^{-1}$ , indicativa da presença de água;
- o oleato de cobalto(II) sólido - Fig.2 (d) - apresenta as bandas relativas ao  $\text{COO}^-$  em 1420 e 1540  $\text{cm}^{-1}$ , ligeiramente deslocadas em relação ao oleato de sódio. Esse deslocamento e a ausência de bandas de estiramento  $\nu(\text{OH})$  sugerem que não há  $\text{H}_2\text{O}$  no composto e que os carboxilatos devem estar coordenados ao Co(II).

O espectro na região visível do oleato de cobalto(II) - pasta, representado na Figura 3, mostra uma banda larga com máximo de absorção em 530 nm. Tanto a posição quanto a intensidade da banda deixam dúvida quanto à estrutura uma vez que poderia tratar-se de um composto octaédrico ou mesmo tetraédrico de cobalto(II) (10).

Além disso, poderiam ocorrer as duas formas em equilíbrio, dependendo do número de moléculas de água coordenadas, supondo-se o oleato fora da esfera de coordenação, em ambos os casos:



Pela posição e intensidade da banda da Figura 3 a forma hexaCoordenada parece existir em maior proporção.

É provável ainda que o sólido roxo, sem moléculas de água coordenadas, apresente uma estrutura tetraédrica com a coordenação de dois  $\text{COO}^-$  bidentados. Essa hipótese é reforçada pelo resultado da análise de Co(II) no sólido 9,50%, coincidente com o valor esperado para a fórmula  $[(\text{R-COO})_2\text{Co}]$ . Outros dados, principalmente de espectroscopia eletrônica, deverão ser obtidos para se confirmar a estrutura tetraédrica proposta.

Outro fato experimental importante observado é que os sabões de cobalto(II), incluindo-se a pasta avermelhada e o sólido roxo, mudavam bruscamente de cor, passando a apresentar uma coloração marrom escura quando expostos ao ar. Este fenômeno ocorria mais rapidamente com o sólido do que com a pasta. Os demais sabões de Ni(II), Fe(II) e Cu(II) não se alteravam. Alteração similar ocorria com os sabões de cobalto(II) em presença de peróxido de etilmelilcetona, usado em reações de polimerização (11).

Esse comportamento dos sabões de cobalto(II) parece estar relacionado com o fato deles acelerarem de forma tão efetiva reações de polimerização.

Quando se borbulha oxigênio numa solução de oleato de Co(II),  $10^{-4}\text{M}$  em tolueno, observa-se a mesma alteração de cor, de avermelhada a marrom. No espectro eletrônico ocorre um deslocamento do máximo de absorção da banda em 530nm para 337,5nm. Esses dados sugerem uma oxidação do íon  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^{3+}$ .

É provável, então, que a oxidação do  $\text{Co}^{2+}$  favoreça a formação de radicais livres do peróxido no meio reagente, acelerando o processo de polimerização (11).

Para comprovar se realmente ocorre a oxidação do  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Co}^{3+}$  foram feitas algumas medidas de voltametria cíclica, mas os resultados obtidos até o momento não são conclusivos.

Os espectros vibracionais foram feitos num aparelho da Perkin Elmer mod. 567 e para a região visível foi utilizado um espectrofotômetro Varian mod. 219.

#### 2.6. Teste de eficiência dos sabões nas reações de polimerização

A fim de se verificar a eficiência dos sabões na aceleração de reações de polimerização, utilizou-se a reação de poliadição entre uma resina ortoftálica de poliéster insaturado e o monômero de estireno (4). Os resultados obtidos foram comparados com a eficiência do naftenato de cobalto(II), que é o acelerador comercial convencionalmente usado nessas reações.

Foram utilizadas emulsões em tolueno contendo aproximadamente 6% em metal. Estes testes foram feitos obedecendo-se a seguinte proporção: 30g de resina ortoftálica de poliéster insaturado, 4,5g de monômero de estireno e 6 gotas de peróxido de etilmelilcetona (iniciador da reação). Esta mistura foi dividida em 7 partes exatamente iguais que foram colocadas em fôrmas de P.V.A. previamente lubrificadas com graxa de silicone. A cada fôrma foi adicionada uma gota de emulsão de cada um dos sabões metálicos, exceto em uma delas (branco). Foram, então, determinados os intervalos de tempo para a formação de gel e para a solidificação (4).

Os resultados obtidos estão indicados na Tabela 2.

Tabela 2

Sabão metálico	Tempo de formação do gel	Tempo de solidificação
oleato de cobalto(II)	1 h 30 min.	3 h 30 min.
naftenato de cobalto(II)	1 h 30 min.	3 h 30 min.
oleato de cobre(II)	24 h	48 h
oleato de ferro(II)	30 h 30 min.	50 h
oleato de níquel(II)	30 h 30 min.	50 h
linoleato de cobalto(II)	1 h 30 min.	3 h 30 min.
branco	24 h	48 h

Um segundo teste de eficiência foi feito com seguinte proporção: 10g de resina ortoftálica de poliéster insaturado, 2,0g de monômero de estireno, 2 gotas de peróxido de etilmelilcetona e 2 gotas de acelerador (menos para o branco). Essa proporção foi usada para cada fôrma de teste.

Os resultados obtidos estão na Tabela 3.

Tabela 3

Sabão metálico	Tempo de formação do gel	Tempo de solidificação
oleato de cobalto(II)	20 min.	1 h
naftenato de cobalto(II)	20 min.	1 h
oleato de cobre(II)	4 h	24 h
oleato de ferro(II)	6 h	30 h
oleato de níquel(II)	6 h	30 h
linoleato de cobalto(II)	20 min.	1 h
branco	4 h	28 h

#### 2.7. Influência do solvente

Para se verificar se o solvente do sabão metálico exerce alguma influência no processo foram preparadas emulsões a 6% em metal em solventes diferentes, utilizando-se o oleato de cobalto(II).

Os solventes utilizados (benzeno, tolueno, ciclohexano e n-hexano) não tem nenhuma influência no tempo de formação de gel (53 min.) ou no tempo de solidificação (83 min.).

Nesses testes foi utilizada a seguinte proporção para cada caso: 60g de resina ortoftálica de poliéster insaturado, 15g de estireno, 0,5ml de peróxido de etilmelilcetona e 0,5ml da emulsão do acelerador.

#### 3. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

O linoleato e o oleato de cobalto(II) atuam de maneira semelhante ao naftenato, que é o acelerador comercial convencionalmente utilizado, no que diz respeito ao tempo de solidificação do polímero.

Pode-se concluir também, pelos dados experimentais, que o íon  $Co^{2+}$  deve exercer importante papel no mecanismo da reação, pois os demais íons metálicos ( $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$  e  $Cu^{2+}$ ) apesar de possuirem o mesmo radical orgânico em seus sabões, praticamente retardam o processo.

Uma outra particularidade importante é que os sabões de  $Fe(II)$ ,  $Ni(II)$  e  $Cu(II)$ , além de inibir a reação, provocam profundas alterações de cor no polímero, enquanto que o oleato, o linoleato de cobalto(II), e mesmo o naftenato comercial, além de serem aceleradores do processo, não causam alterações de cor no polímero, resultando um produto praticamente incolor.

Outro fato importante é que os polímeros resultantes das reações que continham sabões de  $Cu(II)$ ,  $Fe(II)$  ou  $Ni(II)$  são pouco resistentes e racham com facilidade, enquanto os polímeros com os sabões de cobalto(II) são duros e resistentes.

O palmitato e o estearato de cobalto(II) não foram testados, pois mostraram-se muito insolúveis nos solventes orgânicos utilizados, provavelmente por não apresentarem insaturação, nem ciclo na molécula, e, por isso, foram abandonados. É necessário, portanto, que o radical orgânico contenha um ciclo ou uma insaturação, para facilitar a solubilização do sabão. Por outro lado, o grau de insaturação parece não ter influência no processo, uma vez que os sabões derivados do ácido linoleico, que tem duas insaturações, e do ácido oleico, que tem apenas uma, mostraram-se igualmente bons aceleradores do processo, atuando em tempos iguais.

Quanto maior o grau de insaturação, maior é a tendência do radical a sofrer oxidação. Por isso, um alto grau de insaturação, embora facilite a dissolução, não é vantajoso. Dedicou-se, portanto, maior atenção ao oleato de cobalto(II), porque além de ter-se mostrado solúvel e excelente acelerador da polimerização, tem um grau de insaturação menor que o linoleato de cobalto(II) sendo, assim, menos suscetível à oxidação. Entre todas essas vantagens, existe ainda mais uma: o ácido oleico ser mais barato que o linoleico.

Quanto ao solvente, ele parece não ter influência no processo, devendo servir apenas como um dispersante do sabão. É porém necessário que esse solvente seja apolar e que contenha pelo menos seis átomos de carbono para que o sabão seja totalmente solúvel.

Verificada a eficiência do oleato de cobalto(II) na aceleração da polimerização, restava saber se a qualidade do polímero obtido era a mesma do polímero com o naftenato de cobalto(II) comercial. Para isso foram feitas medidas de microdureza (12), que fornecem informações sobre a resistência do material testado, resistência essa que está intimamente relacionada com a estrutura do material.

Essa medida é muito afetada pelo estado da superfície do material, por isso deve-se ter uma superfície plana. Os blocos de polímeros tiveram suas superfícies lixadas e polidas. O grau de empacotamento do polímero também pode afetar a medida, por isso foram preparados blocos de prova exatamente iguais, em massa e tamanho. Os blocos de prova foram preparados da seguinte maneira (12): 30g de resina ortoftálica de poliéster insaturado, 4,5ml de monômero de estireno, 5 gotas de peróxido de etilmelilcetona e duas gotas de oleato de cobalto(II). Essa mistura foi dividida em quatro fôrmas de P.V.A., previamente lubrificadas com graxa de silicone, em porções exatamente iguais. O mesmo procedimento foi seguido para o naftenato de cobalto(II). Assim, foram construídos oito corpos de prova. Estes blocos foram numerados, sendo que os blocos de 1 a 4 foram acelerados com oleato de cobalto(II) e os blocos de 5 a 8 foram acelerados com naftenato de cobalto(II) comercial.

As medidas de microdureza foram feitas em iguais condições de temperatura e tempo de cura (que também interferem nas medidas) para todos os blocos. Foram feitas medidas em cinco pontos de superfície de cada bloco. O aparelho nos fornece o valor da diagonal que um diamante em forma de cunha faz no material ao perfurá-lo. Essa diagonal é diretamente proporcional à força aplicada, que também é fornecida pelo aparelho. Com isso a dureza do material é dada pela equação  $H.V. = \frac{1,8544 F \cdot 10^{-3}}{d^2}$ , onde  $F$  é a força aplicada em  $gF/mm^2$ ,  $d$  é o valor da diagonal em  $mm$  e  $H.V.$  a dureza em  $Kgf/mm^2$  (12).

Os resultados obtidos mostraram que, com o decorrer do tempo, a dureza do material aumenta, tendendo a um valor constante. Notou-se ainda, que a dureza média dos blocos de polímeros acelerados com o oleato de cobalto(II) e a dureza dos blocos de polímeros acelerados com naftenato de cobalto(II) são muito próximas, o que significa que as estruturas de ambos devem ser equivalentes.

#### 4. CONCLUSÕES FINAIS

Os sabões metálicos de cobalto(II) (oleato e linoleato) mostraram-se excelentes aceleradores dos processos de polimerização investigados. É perfeitamente possível, que os sabões obtidos venham a substituir o naftenato de cobalto(II), que é o acelerador comercial mais utilizado nesses processos. O método de síntese é simples e relativamente barato, por envolver ácidos graxos que além de serem abundantes em muitos vegetais, são de fácil extração. Com poucas modificações do método, outros ácidos graxos poderão ser facilmente extraídos de outros vegetais. Já os naftenatos de cobalto(II) são obtidos dos ácidos naftênicos que são subprodutos de alguns tipos de petróleo em extinção. A existência de petróleo é o único motivo pelo qual esses sabões são usados no exterior e, consequentemente, tornam-se caros em outros países onde esses ácidos são escassos.

Os sabões devem ser preparados com ácidos graxos relativamente solúveis em solventes apolares, para que possam servir como aceleradores nos processos de polimerização. Para isso, o radical orgânico deve conter uma ou mais insaturações na cadeia (caso dos ácidos oleico e linoleico) ou, então, apresentarem um radical cíclico (caso dos ácidos naftênicos), pois isso facilita a solubilidade. Pelo fato das duplas ligações serem suscetíveis à oxidação é desejável um número, o mais reduzido possível, de insaturações na molécula.

Se realmente o processo de aceleração das reações de polimerização envolver reações de óxido-redução como vimos anteriormente, o radical orgânico deve favorecer a oxidação do íon  $Co^{2+}$ . Por esta razão esses radicais derivados de ácidos carboxílicos são utilizados.

É provável também que os sabões metálicos de cobalto(II), sofram oxidação ao ar, o que limitaria seu uso. Porém sua utilização na forma pastosa, em emulsões, usando-se tolueno, benzene, n-hexano, ciclohexano e outros hidrocarbonetos como solventes, dificultam essa oxidação, em primeiro lugar pelo fato da pasta apresentar ácido graxo livre, o que dificulta a penetração de oxigênio, e em segundo lugar, pelo fato da solubilidade do oxigênio ser limitada nesses solventes. Assim, nessas condições, e desde que sejam convenientemente armazenados em frascos bem fechados, esses sabões possuem longo tempo de vida. É conveniente pois, utilizá-los na forma pastosa, já que o sólido além de ser mais facilmente atacado pelo oxigênio do ar é um pouco menos solúvel que a pasta.

## 5. BIBLIOGRAFIA

1. R.Kirk e D.Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. IV, Interscience Encyclopedia, New York, pgs. 212 e 213 (1949)
  2. R.Kirk e D.Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. V, pgs. 195 a 212 (1949).
  3. R.G.Bossert, Journal of Chemical Education, 27(1)10-15 (1950)
  4. B.Golding, "Polymers and Resins", Van Nostrand Co, London (1959).
  5. Handbook of Chemistry and Physics, 52<sup>nd</sup> CRC, ED. (1971-1972).
  6. "Encyclopedia of Organic Synthesis", vol.III, 4<sup>a</sup> Ed. John Wiley and Sons, London (1964).
  7. R.M.Silverstein e G.C.Bassler, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", 2<sup>a</sup> Ed., John Wiley and Sons, London (1967).
  8. H.A.Flaschka, "EDTA Titrations", 2<sup>a</sup> Ed., Pergamon Press (1964)
  9. K.Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", 2<sup>a</sup> Ed., John Wiley and Sons, New York (1970).
  10. A.B.P.Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy", Elsevier Publ. Co., Amsterdam (1968).
  11. D.Dood e M.D.Johnson, "The Organic Compounds of Cobalt(III)", Elsevier Sequoia S.A., London (1972).
  12. Y.A. Geller e A.G.Kakhshdat, "Science of Materials", Mir Publishers, Moscow (1977).

2º SEMINÁRIO DE CATALISE

## "ALQUILACAO CATALITICA DO FENOL COM METANOL"

## Remote SIGLA

INSTITUTO DE QUÍMICA DA USP

Heloysa Martins Carvalho

INSTITUTO DE QUÍMICA DA UFBA

**RESUMO** - A alquilação do fenol com metanol foi estudada na presença de alumina e de diversos catalisadores contendo ( $\text{Cu} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Zn}$ ) suportado sobre alumina. Os efeitos da temperatura de reação, fator tempo e tempo de reação sobre a conversão e rendimento foram analisados visando a obtenção dos produtos mono- e di-metilados nas posições orto do fenol.

**ABSTRACT** - The alkylation of phenol with methanol has been investigated over alumina and over several catalysts containing ( Cu -  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - Zn ) supported on alumina. The influences of the reaction temperature, the contact time and the catalytic decay by the time upon the conversion of phenol and the yields of the mono- and di-*ortho*-methylated products were analysed.

## 1. INTRODUÇÃO

A alquilação catalítica dos fenois com metanol, em fase de vapor, é bem conhecida e é usada industrialmente para a preparação de metilfenois, embora a baixa seletividade limite a sua aplicação.

A mistura dos 3 cresois (*o* - *m* - *p* - metilfenol) é comumente usada, sob forma de emulsão em sabão, como agentes germicidas ativos enquanto o *o*-cresol é usado em grande parte como precursor de inseticidas e germicidas.

Com a introdução do poli (óxido de fenileno), a resina PPO, como um termoplástico de alta resistência térmica e química além de excelentes propriedades elétricas, a síntese do seu monômero, o 2,6-xilenol, despertou especial interesse na indústria química, já que aparentemente este composto não ocorre na natureza.

Como uma típica substituição eletrofílica aromática, a ação do fenol com metanol produz misturas de isômeros além de v-

rias reações secundárias e, nestas condições, o rendimento do produto desejado será favorecido pelo emprego de catalisadores adequados.

Dentre os catalisadores empregados para esta reação, a alumina tem sido o mais estudado embora seja pouco seletivo. Por outro lado, o sistema Cu - Cr - Zn é freqüentemente usado como catalisador de síntese de metanol porém SMITH (1) empregou sistemas Cu - Zn - Al e Cu - Cr - Zn - Al na reação do fenol com metanol, obtendo alta seletividade em 2,6-xilenol a 350 - 400°C, apesar da rápida desativação dos catalisadores.

Os objetivos deste trabalho foram a seleção e a avaliação de catalisadores para a alquilação do fenol com metanol nas posições orto, visando à síntese do o-cresol e do 2,6-xilenol, empregando alumina como catalisador e como suporte, e analisando os fatores que afetam a distribuição dos produtos para o estabelecimento das condições em que o processo é seletivo e preferencial à alquilação nuclear, determinada pela relação C-alquilação/O-alquilação, ou seja, metilação nuclear/eterificação.

Alguns aspectos da cinética da reação foram ainda analisadas, especialmente em relação aos efeitos do transporte de massa intrapartícula sobre a velocidade de reação e energia de ativação.

## 2. PROCEDIMENTO

### 2.1 - Preparação dos catalisadores

As aluminas foram preparadas em escala de bancada (cerca de 100 g) segundo 3 métodos:

-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Cl -  $\text{NH}_3$ ) : 2 l de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1,0 M foram aquecidos a 60 - 70°C e a esta solução foram lentamente adicionados 2 l de  $\text{NH}_4\text{OH}$  3,0 M, até que fosse alcançado pH 7-8. O gel precipitado foi filtrado, lavado com água destilada até a eliminação total dos íons cloreto, então seco a 90°C, 4h e levado a autoclave em presença de água, a 250°C, 26h, sob pressão de vapor d'água de 40 atmosferas. Após esta etapa, o material sólido foi filtrado, seco em estufa a 90°C, 4h e posteriormente calcinado a 600°C, 6h.

-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Na - Al -  $\text{CO}_2$ ) : 750g de  $\text{NaAlO}_2$  foram dissolvidos em 2,5 l de água destilada e o hidróxido de alumínio foi precipitado da solução, isenta de resíduos e de traços de ferro, por borbulhamento de  $\text{CO}_2$ , num pH 10 - 10,5. Analogamente, 750g de  $\text{NaAlO}_2$  foram dissolvidos em 2,5 l de água destilada, e à solução filtrada e aquecida a aproximadamente 100°C, sob agitação, adicionou-se  $\text{HNO}_3$  a 70%, até alcançar um pH 9,5. Este material permaneceu sob

agitação durante 13h, a temperatura ambiente. Os 2 precipitados preparados foram misturados por agitação mecânica e filtrados. O gel separado foi posteriormente lavado com água destilada, seco a 110°C, 15h e finalmente calcinado a 550°C, 12h. Este processo de preparação da alumina pelo método alcalino foi descrito por MUKHLYONOV e Colab (2).

-  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (isoPr -  $\text{H}_2\text{O}$ ) : 1 mol de isopropóxido de alumínio (204,2g) em pó fino, foi lentamente adicionado, sob agitação, a 200 moles de água destilada (3,6 l) a 83°C. O sistema foi deixado em repouso à temperatura ambiente, 24h, depois decantado, filtrado, seco a 110°C em presença de vapor d'água, 48 h, e então calcinado a 550°C, 16h. (3)

A TABELA I mostra algumas características de preparação dos hidróxidos e das aluminas deles resultantes

TABELA I  
PREPARAÇÃO DAS ALUMINAS

Método de preparação	(Cl - $\text{NH}_3$ )	(Na - Al - $\text{CO}_2$ )	(iso-Pr - $\text{H}_2\text{O}$ )
pH final	levemente alcalino	fortemente alcalino	alcalino
Tratamento após a precipitação	-	13 h/T <sub>amb</sub> /agitação	24 h/T <sub>amb</sub> /repouso
Filtração do precipitado	lenta	rápida	rápida
Lavagem	13 x $\text{H}_2\text{O}$	7 x $\text{H}_2\text{O}$	-
Secagem	4 h / 90°C	15 h / 110°C	48h/110°C/vapor d'água
Difração de raio X	baierita	amorfa	pseudobcoemita
Calcinção	6 h / 600°C	12 h / 550°C	16 h / 550°C
Difração de raio X	$\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	amorfa	$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	109,4	194,4	179,9
Observação	ácida	básica	ácida

Em todos os casos, a técnica de impregnação empregada foi basicamente a descrita por CIOLA (4), considerando ainda as observações de MOSS (5) e CERVELLO e colab. (6), em que o volume de solução impregnante era calculado com base no volume de poro ( $V_p$ ) do suporte impregnante e a concentração estabelecida de modo que o catalisador resultante após a calcinação tivesse 10% de material ativo, em óxidos. A solução impregnante contendo os metais na proporção molar ( $Cu : Cr : Zn$ ) = (100 : 10 : 100), foi preparada a partir de soluções padrões dos respectivos nitratos. A TABELA II mostra alguns aspectos da impregnação e dos catalisadores preparados.

TABELA II  
IMPREGNAÇÃO DOS SUPORTES

Suporte	$\eta - Al_2O_3$	$Al_2O_3$	$\gamma - Al_2O_3$
Volume de poro do suporte (mL/g)	0,74	0,94	0,73
Tratamento antes da impregnação	2h / 200°C	2h / 200°C	2h / 200°C
Concentração da solução ( $Cu : Cr : Zn$ )	(97 : 10 : 96)	(97 : 10 : 96)	(100 : 10 : 100)
Tempo de impregnação (minutos)	10	10	60
Secagem	2h / 64°C	2h / 64°C	3h / 80°C
Calcinação	4h / 400°C	4h / 400°C	9h / 550°C
Catalisador final	7,6% ( $CuO - Cr_2O_3 - ZnO$ ) / $\eta - Al_2O_3$	9,4% ( $CuO - Cr_2O_3 - ZnO$ ) / $Al_2O_3$	9,8% ( $CuO - Cr_2O_3 - ZnO$ ) / $\gamma - Al_2O_3$
Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	83,0	146,0	148,2

## 2.2 - Teste de atividade catalítica

Foram investigados os efeitos de temperatura de reação ( $T_R$ ) e do fator tempo ( $\omega/F$ ) sobre a conversão ( $x$ ), rendimento ( $R$ ) e distribuição dos produtos, além da estabilidade dos catalisadores com o tempo de reação, mantendo sempre que possível as mesmas condições de operação.

massa de catalisador ( $\omega$ )	= 2,00 - 3,00g
granulometria	= 20 / 60 mpp
temperatura de reação ( $T_R$ )	= 250 - 550°C
fator tempo ( $\omega/F$ )	= 1,6 - 0,029g . h/m mol de fenol
tempo de amostragem	= 30 min.
concentração dos reagentes (fenol : metanol)	= (1 : 5) molar

Para garantir, ou aproximar, igualdade de condições a cada corrida, uma curva de desativação com o tempo sob condições severas de reação era inicialmente obtida e o reator operado no período de estabilidade de cada catalisador, que então submetido à regeneração com  $O_2$  ou ar, a 400 - 500°C, e à ativação por redução com  $H_2$ , a 300 - 350°C.

Em todas as corridas o reator foi alimentado apenas com misturas fenol : metanol de proporção molar conhecida, preparadas com reagentes analíticos, de pureza determinada cromatograficamente.

O fenol foi tomado como referência para os cálculos, uma vez que os produtos aromáticos resultantes das alquilação com metanol podem ser facilmente coletados por condensação e a obtenção seletiva desses produtos é o principal objetivo deste estudo. Os produtos gaseosos, quando necessário, eram coletados numa ampola instalada no condensador e analisados separadamente.

Os dados experimentais obtidos estão representados graficamente em curvas de conversão percentual ( $x \%$ ) ou de velocidade ( $r$ ), em função das variáveis investigadas, no item 3.

Numa etapa posterior, foram realizadas corridas em que a granulometria do catalisador |10% ( $Cu - Cr_2O_3 - Zn$ )| /  $\gamma - Al_2O_3$  | foi variado, possibilitando a determinação do fator efetividade ( $\eta$ ) e avaliação dos efeitos do transporte de massa intrapartícula na velocidade da reação.

## 2.3 - Análises cromatográficas

As amostras, coletadas na saída do reator e diluídas com metanol, foram analisadas por cromatografia de gás com uma coluna empacotada de 10% UCON LB 550X / Chromosorb WHP, a 134°C, com  $H_2$  como gás de arraste e o detetor de ionização de chama (DIC) operado a 230 - 260°C.

Para a análise quantitativa, nestas condições, foi utilizado o método de calibração pela resposta molar relativa (RMR) utilizando o fenol como padrão. (7)

## 2.4 - Equipamento

A FIGURA 1 mostra um esquema da instalação utilizada para o estudo da reação pelo método de fluxo, na qual um reator integral de leito fixo era continuamente alimentado por uma bomba dosadora e operado à pressão atmosférica constante, temperatura e vazão líquida controladas.

Os reatores usados, confeccionados em vidro Pyrex temperado, tinham 1,0cm de diâmetro interno e 50cm de comprimento, e contêm um compartimento para a instalação de um termopar que, ligado ao registrador, permitia o controle direto da temperatura do leito catalítico.

Além da bomba dosadora para a alimentação do reator, um conjunto de válvulas e controladores de pressão regulavam as vazões dos gases usados na ativação ( $H_2$ ) e regeneração do catalisador ( $O_2$ ) e, eventualmente, na diluição dos reagentes ( $N_2$ ).

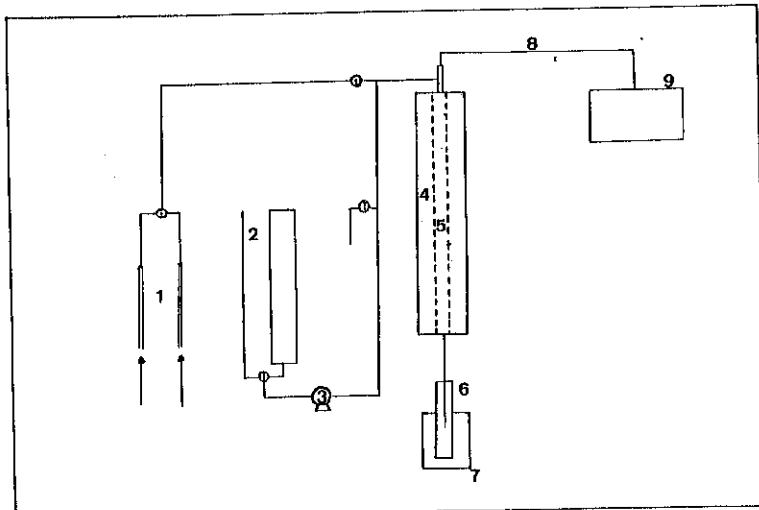


FIG. 1 - Esquema simplificado do equipamento usado para o estudo da alquilação catalítica do fenol com metanol.

1 - fluxímetro para ar e nitrogênio/hidrogênio

2 - reservatório de matéria prima

3 - bomba dosadora

4 - isolante

5 - reator

6 - coletor/condensador

7 - banho de gelo

8 - termopar

### 3. RESULTADOS

#### 3.1 - Alumina como catalisador

A atividade da alumina como catalisador para alquilação do fenol com metanol foi testada inicialmente, obtendo-se as curvas das FIGURAS 2 a 4.

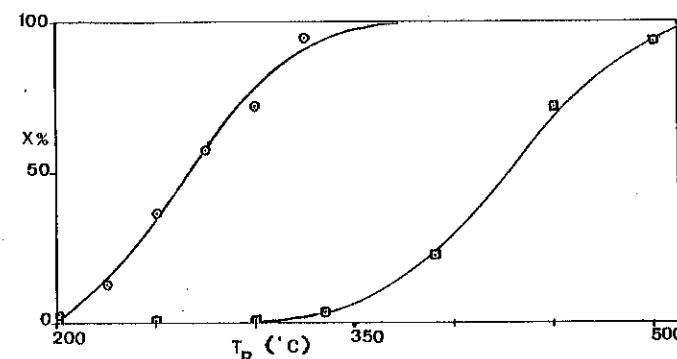


FIG. 2 - Variação da conversão total do fenol com a temperatura de reação - O n -  $Al_2O_3$  □  $Al_2O_3$  - w/F' (fenol) = 0,647 g . h / m mol; F' (fenol) : F' (metanol) = 1:5; w = 3,00g; granulometria = 20/35 mpp.

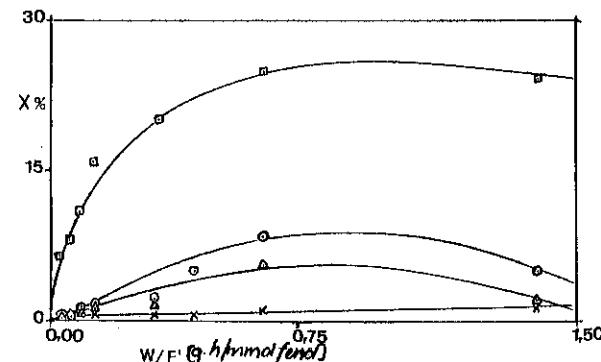


FIG. 3 - Variação da conversão do fenol e da distribuição dos produtos com o fator tempo - catalisador n -  $Al_2O_3$ ; 20/35 mpp; F' (fenol) : F' (metanol) = 1:5;  $T_R$  = 350°C  
 △ Anisol; O 2,6-xilenol; □ o-cresol; X m + p - cresol;  
 / sub-produtos: metil-anisais; xilenois; 2, 4, 6 - trimetil-fenol.

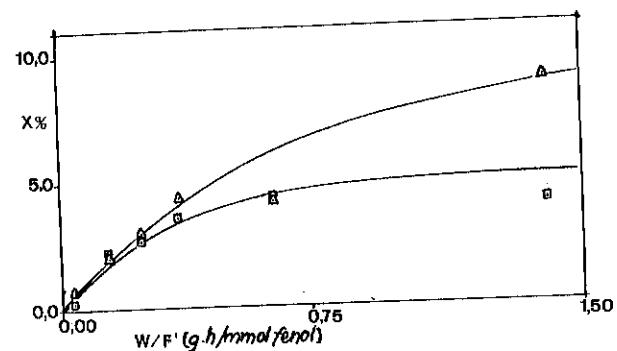


FIG. 4 - Variação da conversão do fenol e da distribuição dos produtos com o fator tempo - catalisador =  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 20/35 mpp;  $w = 3,00\text{g}$ ;  $F'$  (fenol) :  $F'$  (metanol) = 1:5;  $T_R = 350^\circ\text{C}$

### 3.2 - Alumina como suporte

3.2 - Alumina com  $\gamma$ -  
Com os catalisadores  $[7,6\% \text{ (Cu - Cr}_2\text{O}_3 - \text{Zn) / n - Al_2O_3}]$   
 $[9,4\% \text{ (Cu - Cr}_2\text{O}_3 - \text{Zn) / Al}_2\text{O}_3]$  e  $[9,8\% \text{ (Cu - Cr}_2\text{O}_3 - \text{Zn) / } \gamma\text{- Al}_2\text{O}_3]$   
foram obtidas as curvas das FIGURAS 5 e 6.

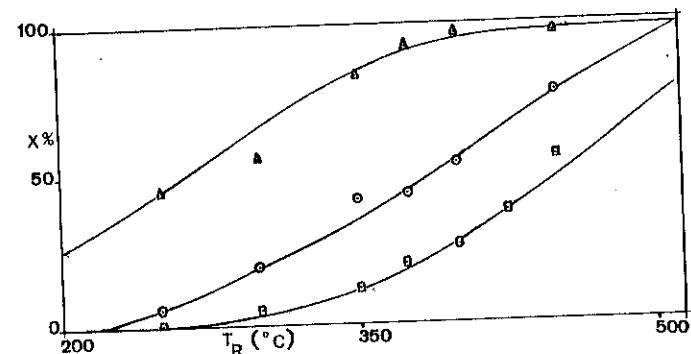


FIG. 5 - Variação da conversão total do fenol com a temperatura de reação:  $\square$  [7,6% (Cu - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Zn) /  $\eta$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]  $\omega$  = 3,00g, 20/35 mpp;  $\square$  [9,4% (Cu - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Zn) / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]  $\omega$  = 3,00g, 20/35 mpp  $\Delta$  [9,8% (Cu - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Zn) /  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]  $\omega$  = 2,00g, 48/60 mpp F'(fenol) : F' (metanol) = 1:5.

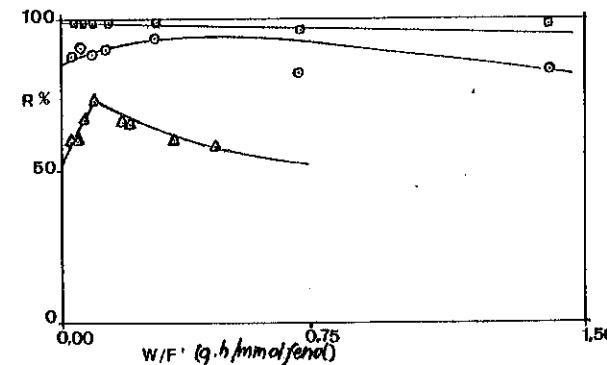


FIG. 6 - Variação do rendimento de (o-cresol + 2,6-xilenol) com o fator tempo  $-T_R = 350^\circ\text{C}$ ;  $F'$  (fenol) :  $F'$  (metanol) = 1:5.  $\square$  [7,6% (Cu + Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Zn)/ $\eta$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]  $\omega = 3,00\text{g}$ , 20/35 mpp;  $\square$  [9,4% (Cu - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Zn)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]  $\omega = 3,00\text{g}$ , 20 / 35 mpp;  $\Delta$  [9,8% (Cu - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Zn)/ $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]  $\omega = 2,00\text{g}$ , 48/60 mpp.

### 3.3 - Avaliação da influência do transporte de massa na velocidade de reação

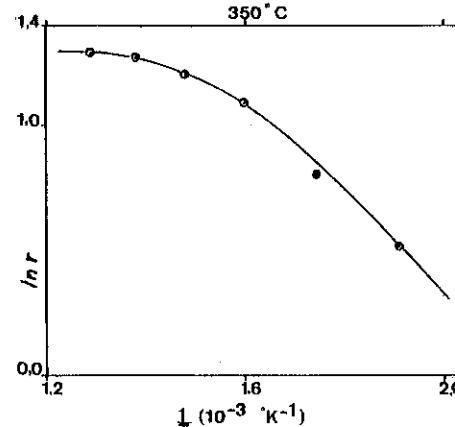


FIG. 7 - Determinação dos regimes de reação catalisador :  
 $[9,8\% (\text{Cu} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Zn})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3]$ ;  $w = 2,00\text{g}$ ; 48/60 mpp  
 $F'(\text{fenol}) : F'(\text{metanol}) = 1:5$ ;  $\omega/F'(\text{fenol}) = 0,264\text{g. h/}$   
 $\text{m mol.}$

TABELA III

## DETERMINAÇÃO DO FATOR EFETIVIDADE A 30% DE CONVERSÃO TOTAL DO FENOL

Catalisador: 9,8% (Cu - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Zn) /  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>       $\omega = 2,00\text{g}$   
 $F'$  (fenol) :  $F'$  (metanol) = 1:5       $T_R = 350^\circ\text{C}$

Granulometria (mpp)	$\bar{d}_p$ (mm)	$\omega/F'$ (fenol) $x = 30\%$	$\eta$
-	3,00	0,182	0,330
10/20	1,26	0,048	1,25
100/150	0,127	0,060	1,00

## 4. DISCUSSÃO

As curvas da FIGURA 2 mostram que, sob condições idênticas de fluxo, massa e granulometria do catalisador,  $\eta$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é mais ativa que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, necessitando de temperaturas inferiores para alcançar altas conversões. Este comportamento pode ser associado à natureza da superfície de  $\eta$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sabendo-se que reações do tipo Friedel-Crafts são catalisadas por ácidos, considerando-se também a distribuição de produtos e a menor seletividade deste catalisador. Assim, até 250°C, o produto principal é o anisol e, com o aumento da temperatura, aumenta o rendimento dos outros produtos, tal que a conversão máxima em o-cresol é alcançada a 300°C e em 2,6-xilenol a 350°C. Nestas condições, a reação em presença de  $\eta$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> produz grandes quantidades de metil-anisois; di-e-tri-metilenois e éter fenílico, limitando sua seletividade.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, básica, só é ativa para a alquilação do fenol com metanol a temperaturas superiores a 300°C, com baixas conversões, da ordem de 20% a 400°C, e altos rendimentos nos produtos orto-alquilados, produtos principais da reação. Contudo, acima de 500°C altas conversões do fenol foram obtidas, com a formação de poli-alquilados, em grande extensão.

As curvas das FIGURAS 3 e 4, obtidas em condições idênticas, evidenciam as diferenças de atividade e seletividade dos 2 tipos de alumina, ou seja, a maior atividade da  $\eta$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é acompanhada pela perda de seletividade, devida a reações de isomerização e transalquilação que interferem na distribuição dos produtos. (7)

Na presença dos catalisadores suportados, a reação ocorre por mecanismos análogos aos dos suportes puros obtendo, contudo, um aumento de seletividade nos produtos orto-metilados, o-cresol e 2,6-xilenol, na faixa de 350 - 400°C.

Entretanto, se a seletividade é aumentada devido à presença do sistema (Cu - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Zn), a estabilidade destes catalisadores é reduzida, desativando-se num tempo de reação da ordem de 6 - 9 h, a 450°C e fluxo lento dos reagentes. Nestas condições a desativação ocorre mais rapidamente devido ao recobrimento da superfície catalítica pelos produtos pesados e perda de área, por sinterização ou simplesmente pela oxidação dos metais depositados.

A decomposição do metanol ocorre por 2 mecanismos: desidratação a éter metílico, com os catalisadores ácidos, ou desidrogenação a CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>, com os catalisadores básicos. As reações do metanol sempre ocorrem e competem com a metilação do fenol, consumindo o alcool em grande extensão.

Considerando-se, que, dentre os catalisadores testados, 9,8% (Cu - Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Zn) /  $\gamma$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentou uma melhor relação atividade/seletividade em o-cresol e 2,6-xilenol, a influência, do tamanho das partículas foi estudado para este catalisador.

Uma rápida análise dos valores obtidos (TABELA III) para o fator efetividade a 30% de conversão total do fenol e 350°C indicam que o transporte de massa intrapartícula é importante para partículas grandes e que, tratando-se de uma reação exotérmica, o calor por ela liberado compensa o decréscimo na velocidade de reação causado pelo gradiente de concentração no interior da partícula, levando a valores de  $\eta > 1$ .

Esta observação também pode ser feita pela forma da curva no diagrama de Arrhenius, obtida para o catalisador, na granulometria 58/60 mpp. Neste caso, o transporte de massa e de calor afetam a velocidade da reação modificando as relações previstas entre a energia de ativação intrínseca e a afetada pela difusão, que na transição entre 2 regimes cinéticos pode assumir valores inferiores a 0,5 E<sub>K</sub>, onde E<sub>K</sub> é a energia de ativação da reação intrínseca (8), da ordem de 12 Kcal/mol.

Os resultados anteriores indicam, portanto que os efeitos do transporte de massa e de calor devem ser avaliados simultaneamente, de modo que a cinética aparente da reação possa ser corrigida e a reação empregada satisfatoriamente na faixa de temperatura de 300 - 450°C, onde a conversão aos produtos orto-metilados é maior.

## 5. CONCLUSÃO

Tomando por base os resultados anteriores, conclui-se que  $\eta$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  são catalisadores mais ativos para a alquilação do fenol com metanol que a alumina amorfa testada, de natureza básica, indicando a importância da acidez do catalisador. Como suportes,  $\eta$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\gamma$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  tornaram-se mais seletivos aos produtos ortometilados, devido a presença do sistema  $\text{Cu} - \text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Zn}$  depositado.

Os efeitos do transporte de massa e calor são importantes na faixa de temperatura de interesse de modo que a cinética da reação nestas condições só poderá ser determinada a partir do conhecimento da extensão destes fenômenos.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. W. E. Smith - Ger. Offen. 2.716.034 (1977) General Electric Co.
2. I. P. Mukhlyonov; E. I. Dobkina; V. I. Deryuzhkina, V. E. Soroko - "Catalyst Thechnology", cap. 4, pág. 149 - 151, Mir Pub., Moscow, (1976).
3. B. E. Yoldas - J. Appl. Chem. Biotechnol. (1973) 23, 803 - 809.
4. R. Ciola - "Fundamentos da Catálise", cap. 3, pág. 17 - 19, ed. Moderna, São Paulo (1981).
5. R. L. Moss - "Preparation and Characterisation of Supported Metal Catalysts", in "Experimental Methods in Catalytic Research", R. Anderson (ed.), pág. 43 - 94, Academic Press, Nova York (1968).
6. J. Cervello; E. Hermana; J. F. Jiménez; J. Melo - "Effect of Impregnation Condition on the Internal Distribution of the Active Species in Catalysts", in "Preparation of Catalysts", B. Delmon, P. A. Jacobs; G. Poncelet (eds.), pág. 251 - 263, Elsevier, Amsterdam, (1976).
7. H. M. Carvalho - "Alguns Aspectos da Alquilação Catalítica do Fenol com Metanol" - Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo (1980).
8. P. Schneider; P. Mitschka - "Intraparticle Diffusion and the Apparent Activation Energy" - IV International Congress on Catalysis", vol. 17 - Novosibirsk, (1968).

## 29 SEMINÁRIO DE CATÁLISE

"ADSORÇÃO ACUMULATIVA DE MONÓXIDO DE CARBONO SOBRE CATALISADOR DE RÓDIO DEPOSITADO SOBRE ALUMINA"

Nivaldo Cabral Kuhnen - Universidade Federal de Santa Catarina  
Geoffrey Webb - Glasgow University

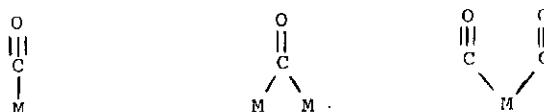
**RESUMO** - Dos dados obtidos a partir da adsorção química do  $[^{14}\text{C}]$  monóxido de carbono sobre Rh/alumina, encontrou-se que o número de moléculas de monóxido adsorvido por átomo de ródio presente no catalisador é de 0,45. Concluiu-se, que uma monocamada de monóxido de carbono químicamente adsorvido foi formada. Uma surpreendente característica dos resultados obtidos é que o tratamento do catalisador, previamente coberto com monóxido de carbono, com hidrogênio possibilita que mais monóxido de carbono seja adsorvido. A reação do hidrogênio com o monóxido de carbono adsorvido ou com os produtos da dissociação do monóxido de carbono parece ser a mais provável razão para o aumento da adsorção de monóxido de carbono.

**ABSTRACT** - From the data obtained from the chemisorption of  $[^{14}\text{C}]$  carbon monoxide on Rh/alumina the number of molecules of carbon monoxide adsorbed per rhodium atom present in the catalyst was found to be 0.45. It could be concluded that a monolayer of chemisorbed carbon monoxide was formed. A striking feature of the results presented in this work is that treatment of a carbon monoxide - precovered catalyst with hydrogen promotes further uptake of carbon monoxide. The reaction of adsorbed hydrogen with carbon monoxide or with the products of the dissociation of carbon monoxide appears to be the most probable reason for the increased carbon monoxide uptake.

## 1. INTRODUÇÃO

A interação do monóxido de carbono com superfícies de metais de transição é um dos mais estudados sistemas de adsorção química no campo da química de superfície.

A ligação do monóxido de carbono com metais envolve uma transferência de elétrons do orbital  $\sigma$  do monóxido de carbono para os orbitais d dos metais e uma retrodoação dos elétrons d dos metais para o orbital  $\pi^*$  vazio do monóxido de carbono. Este raciocínio tem sido usado para explicar o espectro infra-vermelho do monóxido de carbono adsorvido. Nos primeiros trabalhos sobre a adsorção na região do infra-vermelho pelas espécies adsorvidas Eischens (1) relacionou as bandas do infra-vermelho com uma forma linear e uma forma de ponte do monóxido de carbono adsorvido.



Em uma recente revisão do espectro vibracional de monóxido de carbono adsorvido quimicamente Sheppard (2) apresentou evidências experimentais em apoio a interpretação de Eischens.

A interação do monóxido de carbono sobre ródio depositado sobre alumina tem sido extensivamente estudado. Yang (3) utilizando espectroscopia de infra-vermelho realizou os primeiros estudos usando 2% de ródio depositado sobre alumina a mais de vinte anos atrás. Foi proposto a existência de forma  $\text{Rh}(\text{CO})_2$ , cujo infra-vermelho mostrou um duplete a  $2095$  e  $2027 \text{ cm}^{-1}$  devido o acoplamento das vibrações dos dois grupos CO equivalentes. A presença de forma linear ( $\approx 2060 \text{ cm}^{-1}$ ) e da forma de ponte ( $1925 \text{ cm}^{-1}$ ) foram também observadas. Publicações mais recentes (2, 4-6) concordam extremamente bem com os resultados de Yang.

A quimisorção do monóxido de carbono é comumente usada para determinar a área da superfície metálica de catalisadores metálicos suportados. A estequiometria com a qual o gás e o metal interagem deve ser conhecida e supõem-se que não existe quimisorção no suporte.

Medidas da área da superfície metálica de catalisadores de ródio obtidos a partir da adsorção do monóxido de carbono tem sido publicados (3-8).

Os resultados apresentados neste trabalho sobre a quimisorção do monóxido de carbono sobre ródio depositado sobre alumina mos-

tram que formou-se uma monocamada de monóxido de carbono. No presente trabalho foi observado que o tratamento de um catalisador, inicialmente coberto por uma monocamada de monóxido de carbono, com hidrogênio promove uma adicional adsorção do monóxido de carbono. Um evidente aumento da quantia do monóxido de carbono adsorvido sobre o catalisador foi observado no presente trabalho. A localização e a natureza dessa adsorção acumulativa de monóxido de carbono entretanto, não é facilmente interpretada. Serão apresentadas algumas possibilidades para explicar esta adsorção acumulativa do monóxido de carbono.

## 2. PROCEDIMENTO

### Catalisador:

O catalisador contendo 5% de ródio sobre  $\gamma$ -alumina (Óxido de alumínio C, Degussa) foi preparado adicionando-se uma solução aquosa do cloreto do metal, contendo o peso necessário do metal, à uma suspensão aquosa do suporte. O excesso de água foi evaporado e o catalisador foi finalmente seco em uma estufa a 393 K. O catalisador foi estocado na forma de sal até ser utilizado.

Antes de ser utilizado o catalisador foi reduzido em uma corrente de hidrogênio ( $\approx 10 \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ) a 473 K por 12 horas. A ativação foi completada pelo aquecimento em uma atmosfera de hidrogênio purificado a 623 K por mais 6 horas. O catalisador foi então evacuado por 6 horas a 623 K, antes de ser levado a temperatura ambiente sob vácuo. Este procedimento levou a atividades reprodutíveis de uma amostra para outra do catalisador.

### $^{14}\text{C}$ Monóxido de Carbono:

$^{14}\text{C}$  Monóxido de carbono foi preparado pela redução do  $^{14}\text{C}$  dióxido de carbono (1 mCi, atividade específica = 59,1 mCi/mol), fornecido pelo Radiochemical Centre, England, com zinco metálico (9).

### O Reator e os Contadores de Radiação:

O reator foi desenhado de tal modo que permitisse a determinação simultânea da contagem radiativa da superfície do catalisador e da fase gasosa durante a adsorção do  $^{14}\text{C}$  monóxido de carbono a temperatura ambiente. O reator é mostrado na figura 1.

O catalisador foi espalhado uniformemente sobre um recipiente de vidro (R), o qual pode ser removido para uma região (F) para ativação e então ser levado para a posição sob os contadores Geiger-Muller intercalibrados.

O reator (volume  $\approx 500 \text{ cm}^3$ ) foi ligado a um sistema de alto vácuo isento de mercúrio.

Procedimento Experimental:

A adsorção do  $[^{14}\text{C}]$  monóxido de carbono foi investigado admitindo-se pequenas alíquotas do monóxido de carbono marcado no reator e determinando-se a contagem radioativa da superfície do catalisador e da fase gasosa após cada adição.

3. RESULTADOS

A isoterma do  $[^{14}\text{C}]$  monóxido de carbono foi determinada admitindo-se alíquotas de monóxido de carbono radioativo (atividade específica = 0,08 mCi/mmol) ao reator contendo uma amostra de 0,20 g do catalisador  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  previamente reduzido. A isoterma de adsorção é mostrada na figura 2 e mostra uma adsorção típica de monocamada. Após evacuar-se o reator por uma hora observou-se que apenas 2,7% do material adsorvido tinha sido removido da superfície do catalisador.

Após a determinação da isoterma do  $[^{14}\text{C}]$  monóxido de carbono sobre uma amostra (0,10 g) do catalisador  $\text{Rh}/\text{Alumina}$ , o reator foi evacuado. Uma mistura de aleno (12,0 torr) e hidrogênio (36,0 torr) foi introduzida no reator. Quando os produtos da reação foram evaucuados e uma nova isoterma de  $[^{14}\text{C}]$  monóxido de carbono determinada, observou-se que a quantidade do  $[^{14}\text{C}]$  monóxido de carbono adsorvido na superfície do catalisador tinha aumentado (Tabela I). Este processo (hidrogenação do aleno, evacuação,  $[^{14}\text{C}]$  CO isoterma) foi repetido. A quantidade de monóxido de carbono aumentou cada vez. A tabela I mostra também o aumento da quantidade de monóxido de carbono após o catalisador estar em contato com os produtos da reação por 12 horas. A figura 3 mostra as sucessivas isotermas de adsorção do  $[^{14}\text{C}]$  monóxido de carbono aqui descritas.

Deve-se notar que praticamente nenhum acúmulo de monóxido de carbono adsorvido ocorreu, quando o único tratamento entre duas isotermas foi a evacuação do reator (tabela II e III). A tabela III mostra também a adsorção acumulativa do monóxido de carbono sobre 0,20 g  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  após tratamento com 36,0 torr de hidrogênio por 12 horas.

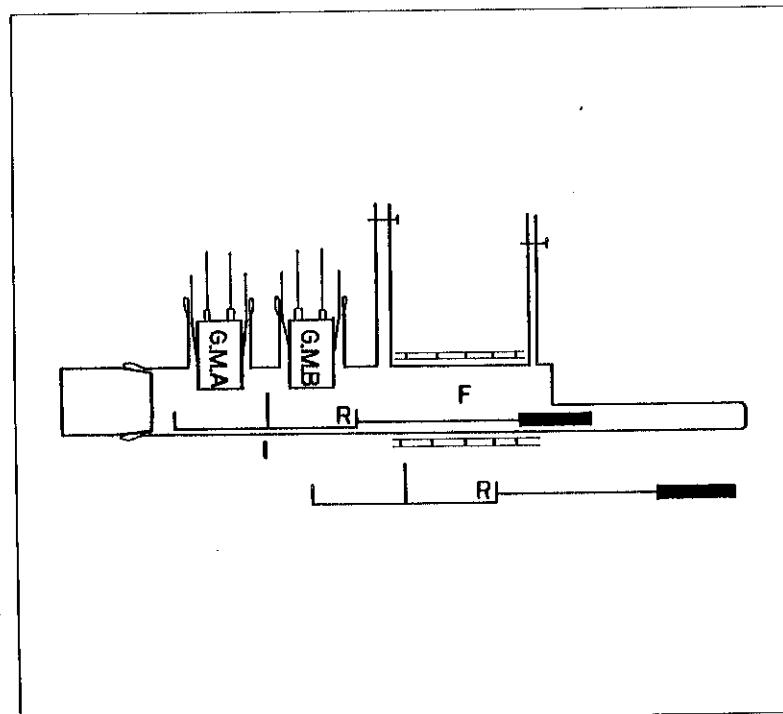


FIG. 1 - Reator e os Contadores de Geiger-Müller.

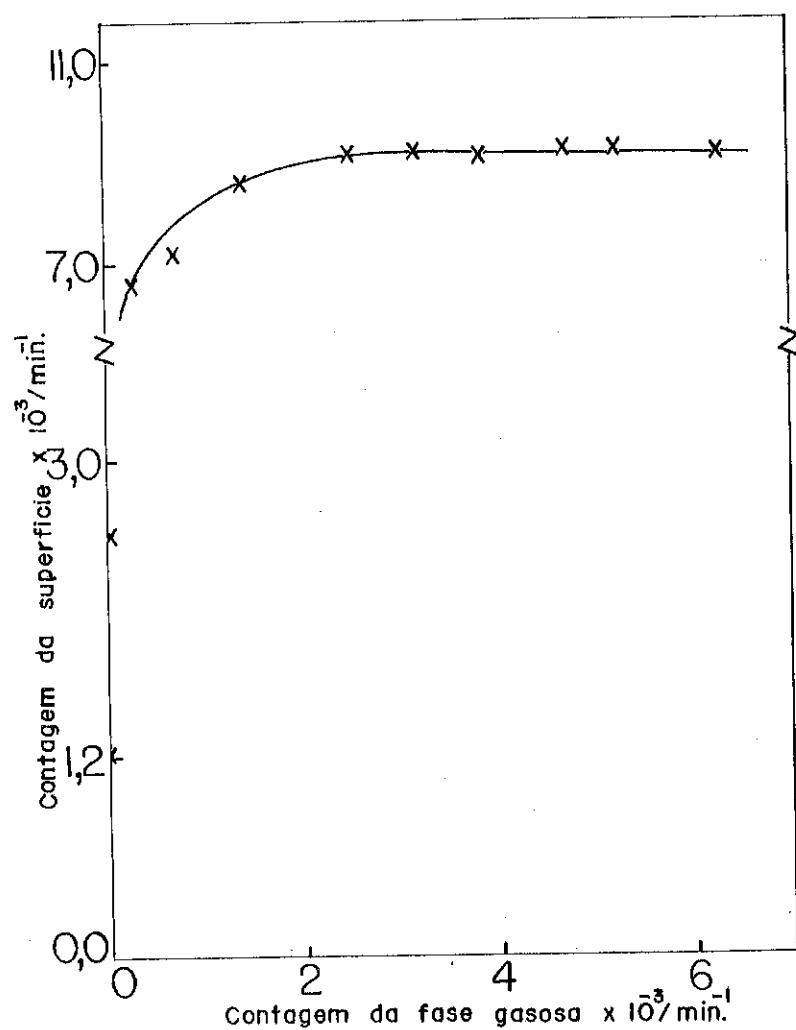


FIG. 2 - Isoterma de adsorção do  $[^{14}\text{C}]$  monóxido de carbono sobre 0,20 g Rh/alumina.

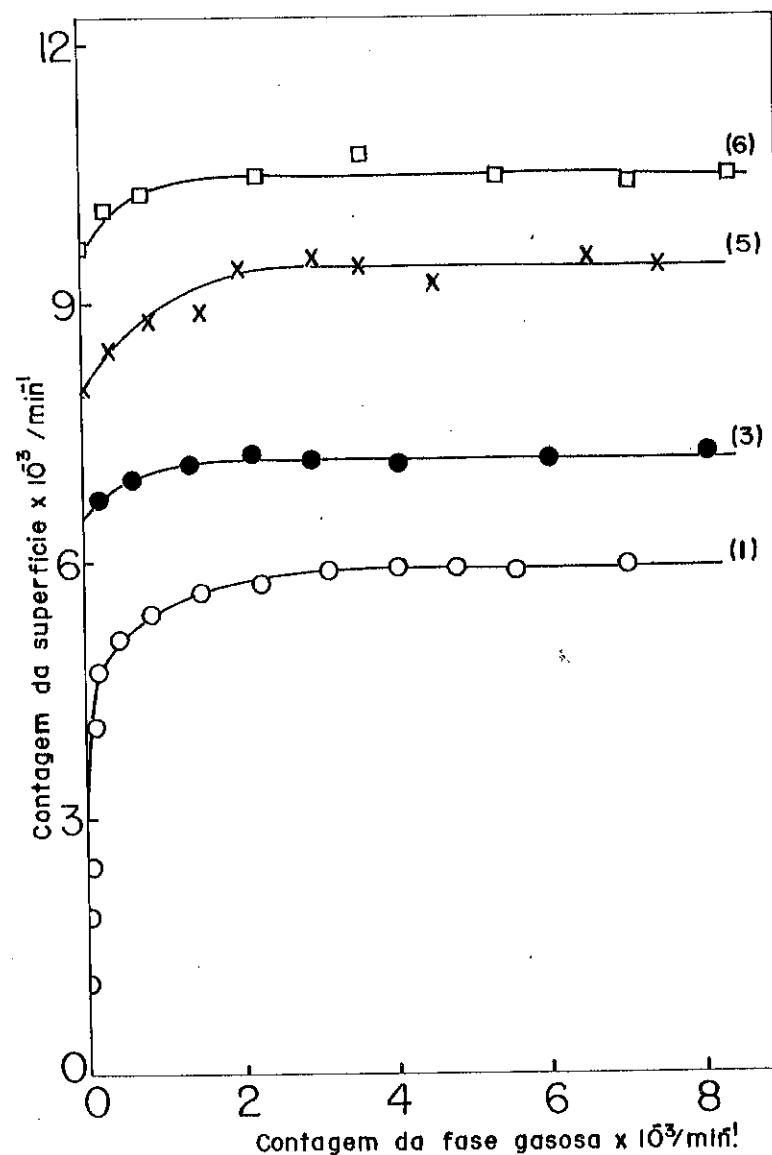


FIG. 3 - Isotermas da adsorção acumulativa do  $[^{14}\text{C}]$  monóxido de carbono. Os números referem-se a sequência das adsorções (ver tabela I).

TABELA I - Adsorção acumulativa do  $[^{14}\text{C}]$  monóxido de carbono sobre 0,10 g de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Sequência das iso-termas de adsorção.	Tratamento do catalisador entre isotermas.	Contagem da superfície $[^{14}\text{C}]$ CO (cpm).	$[^{14}\text{C}]$ CO adsorvido em cada isoterna (cpm).
1	Previlamente reduzido.	5973	5973
2	Evacuação, hidrogenação do aleno, evacuação.	6516	543
3	Ídem isoterna 2.	7039	523
4	Ídem isoterna 2.	7200	161
5	Ídem isoterna 2 e produtos da reação deixados no reator por 12 horas, evacuação.	8567	1367
6	Evacuação, hidrogenação do aleno, evacuação, H <sub>2</sub> (36,0 Torr), evacuação.	10090	1523

TABELA II - Adsorção do  $[^{14}\text{C}]$  monóxido de carbono sobre 0,10 g Rh/Alumina após isotermas de adsorção consecutivas.

Sequência das isotermas de adsorção	Tratamento de catalizador	$[^{14}\text{C}]$ CO contagem da superfície (cpm)	$[^{14}\text{C}]$ CO adsorvido em cada isoterna (cpm)
1	Previlamente reduzido	5492	5492
2	Evacuação	5495	3
3	Evacuação	5562	67

TABELA III - Adsorção acumulativa do  $[^{14}\text{C}]$  monóxido de carbono sobre 0,10 g Rh/Alumina.

Sequência das isotermas de adsorção.	Tratamento de catalizador entre isotermas.	$[^{14}\text{C}]$ CO contagem da superfície (cpm)	$[^{14}\text{C}]$ CO adsorvido em cada isoterna (cpm).
1	Previlamente reduzido.	10.035	10.035
2	Evacuação, H <sub>2</sub> (36,0 torr) por 12 horas, evacuação.	11.227	1.192
3	Evacuação.	11.262	35

#### 4. DISCUSSÃO

Dos dados obtidos da quimisorção do monóxido de carbono sobre  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  previamente reduzido obtém-se que o número de moléculas de monóxido de carbono adsorvido por átomo de ródio presente no catalisador foi de  $0,45 (\frac{\text{CO}}{\text{M}})$ . Este valor é experimentalmente o mesmo que aquele apresentado por Yates (4) e é bastante perto da taxa  $(\text{H}/\text{M})$ , também encontrada por Yates (4) para o mesmo catalisador. Portanto, pode-se concluir, por comparação com os valores da razão  $\frac{\text{CO}}{\text{M}}$  e  $\frac{\text{H}}{\text{M}}$ , da forma da isoterma de adsorção que uma monocamada de monóxido de carbono formou-se sobre o catalisador.

Uma surpreendente característica dos resultados apresentados neste trabalho é que o tratamento de um catalisador, previamente coberto com monóxido de carbono, com uma mistura de hidrogênio e alegria ou com hidrogênio somente possibilita que mais monóxido de carbono seja adsorvido (tabela I). A quantidade de  $[^{14}\text{C}]$  monóxido de carbono adsorvido sobre a superfície de 0,10 g Rh/Alumina aumentou de 5973 cpm, sobre um catalisador previamente reduzido, para 10090 cpm após vários tratamentos com hidrogênio e alegria (tabela I).

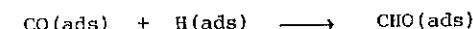
Aumento da quantidade de monóxido de carbono adsorvido sobre o catalisador por coadsorção com hidrogênio sobre ródio policristalino tem sido registrado (10), embora Solymosi (11) não observou nenhum aumento na adsorção do monóxido de carbono durante a coadsorção de hidrogênio e monóxido de carbono sobre um catalisador de ródio/ alumina. Observou-se, claramente no presente trabalho, um aumento na quantidade de monóxido de carbono adsorvido sobre o catalisador. A localização e natureza deste aumento na adsorção do monóxido de carbono, entretanto, não é tão prontamente explicável.

Uma adicional redução do catalisador pelo hidrogênio a temperatura ambiente poderia resultar na formação de novos sítios na superfície do catalisador e assim aumentaria a adsorção do monóxido de carbono. Porém o catalisador foi reduzido sob um fluxo de hidrogênio por várias horas a alta temperatura e aumentos no tempo de redução não produziu nenhum aumento na adsorção do monóxido de carbono.

O hidrogênio poderia induzir uma mudança na estrutura do monóxido de carbono adsorvido passando da forma linear ( $\text{M}-\text{CO}$ ) para a forma gêmea ( $\text{M}-(\text{CO})_2$ ). Assim um aumento na adsorção do monóxido de carbono seria esperado. Estudos com infra-vermelho do monóxido de carbono sobre catalisadores de  $\text{Rh}/\text{alumina}$ , os quais foram inicialmente expostos ao hidrogênio, mostraram que as bandas devida a espécie  $\text{M}-(\text{CO})_2$  eram mais fracas do que sobre catalisadores não expostos ao hidrogênio (12). Assim parece que o hidrogênio adsorvido diminui a

formação das espécies gêmeas ( $\text{M}-(\text{CO})_2$ ) e portanto seria pouco provável que uma mudança na estrutura do monóxido de carbono induzida pela presença do hidrogênio fosse a causa do aumento da adsorção do monóxido de carbono observada neste trabalho.

Uma outra possibilidade que deve ser considerada é que o hidrogênio poderia reagir com o monóxido de carbono adsorvido. Esta interação na superfície entre o hidrogênio e o monóxido de carbono poderia produzir um complexo na superfície o qual seria responsável pelo aumento da adsorção do monóxido de carbono pela criação de novos sítios na superfície.



Os novos sítios na superfície seriam criados ou pela formação de complexos CHO na superfície ou pela formação de um polímero na superfície o qual efetivamente removeria monóxido de carbono da superfície:



#### 5. CONCLUSÃO

A isoterma de adsorção do monóxido de carbono sobre um catalisador de  $\text{Rh}/\text{alumina}$  apresenta uma típica adsorção de monocamada.

Porém, observou-se claramente um aumento na adsorção do monóxido de carbono quando o catalisador foi tratado com hidrogênio.

A reação do hidrogênio adsorvido com o monóxido de carbono adsorvido parece ser a mais provável razão para o aumento na adsorção do monóxido de carbono. Entretanto, um estudo adicional deste fenômeno é necessário antes que coloque-se uma completa explicação dos processos envolvidos.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

- (1) R.P. Eischens, and W.A. Pliskin, *Adv. Catal.* **10**, 1 (1958).
- (2) N. Sheppard and T.T. Nguyen, "Advances in Infrared and Raman Spectroscopy", R.J.H. Clark and R.E. Hester, Heyden, London (1978).
- (3) A.C. Yang and C.W. Garland, *J. Phys. Chem.* **61**, 1504 (1957).
- (4) D.J.C. Yates, L.L. Murrell and E.B. Prestridge *J.Catal.*, **57**, 41 (1979).
- (5) H.C. Yao and W.G. Rothschild, *J. Chem. Phys.* **68**, 4774 (1978).

- (6) J.T. Yates, M.T. Duncan and R.W. Vaughan, *J.Chem.Phys.* 71, 3908, (1979).
- (7) G.R. Wilson and W.K. Hall, *J. Catal.* 17, 190 (1970).
- (8) D.J.C. Yates and J.H. Sinfelt, *J.Catal.* 8, 348 (1967).
- (9) R.B. Bernstein and T.I. Taylor, *Science* 21, 498 (1947).
- (10) A.B. Sexton and G.A. Somorjai, *J.Catal.* 46, 167 (1977).
- (11) F. Solymosi, A. Erdöhelyi and M. Kocris, *J. Catal.* 65, 428 (1980).
- (12) M. Primet, *J.C.S. Faraday I* 74, 2570 (1978).

## 29 SEMINÁRIO DE CATALISE

REAÇÕES QUÍMICAS NO HIDROTRATAMENTO CATALÍTICO  
DE ÓLEO LEVE DE XISTO COM NiMo

Roberto Werneck do Carmo\*

Martin Schmal

COPPE/UFRJ-Programa de Engenharia Química

\*atualmente no Instituto Militar de Engenharia - IME

**RESUMO-** O hidrotratamento catalítico de um óleo leve de xisto de Irati, em fase gasosa, foi estudado em um reator de leito fluidizado, empregando catalisador comercial NiMo suportado em alumina. Foram realizados testes em diversas pressões (50 - 90 atm) e temperaturas (425 - 475°C), obtendo-se uma sensível redução nos teores de enxofre, nitrogênio e oxigênio do óleo. Os efeitos difusivos afetam a hidrodesnitroxilação, que é favorecida pelo aumento da temperatura e da pressão de operação. A composição química do óleo, antes e depois do tratamento, foi determinada por GC/MS. As alterações observadas na composição química e o aumento do caráter aromático do óleo podem ser explicadas pela ocorrência de reações de hidrogenação, hidrocraqueamento, hidrodessulfuração e desoxigenação.

**ABSTRACT-** Vapor phase catalytic hydrotreating of a light Brazilian shale oil was performed in a fluidised bed reactor, over commercial NiMo/Alumina catalysts. Sulfur, nitrogen and oxygen contents were markedly reduced at the operating pressures (50 - 90 atm) and temperatures (425 - 475°C). Hydrodenitrogenation, while favored by increasing temperatures and pressures, was affected by diffusion. GC/MS was used in order to study the composition of both treated and pristine oil. The changes in composition and the increase in the aromatic character are explained in terms of hydrogenation, -desulfurization, -deoxygenation and hydrocracking reactions.

## 1. INTRODUÇÃO

O hidrotratamento catalítico, desenvolvido inicialmente para a

indústria do petróleo, mostrou ser extremamente útil na redução dos teores de enxofre e nitrogênio dos óleos de xisto. Os primeiros trabalhos publicados sobre o assunto<sup>(1-3)</sup> visavam principalmente a obtenção de derivados leves com baixos teores de enxofre.

O hidrotratamento catalítico de óleo de xisto de Irati com NiMo, em um reator de leito fixo, foi estudado por Cunha e colaboradores<sup>(4)</sup>. O emprego de reatores de leito fluidizado para o hidrotratamento do óleo de Irati foi estudado por Silva<sup>(5)</sup> e Martignoni<sup>(6,7)</sup>, que empregaram um catalisador comercial CoMo.

Os trabalhos publicados sobre o hidrotratamento, de forma geral, se limitam ao estudo da remoção de enxofre e nitrogênio, não se preocupando em determinar a composição química do óleo.

A composição química do óleo de Irati foi estudada por diversos pesquisadores. Loureiro<sup>(8)</sup> identificou diversos hidrocarbonetos (alcanos, alcenos, alicíclicos e aromáticos) presentes neste óleo. Vários compostos oxigenados foram encontrados por Costa Neto e colaboradores<sup>(9)</sup>.

É bastante pequeno o número de trabalhos que se referem à composição de um óleo submetido ao hidrotratamento. Em um destes trabalhos, um óleo de xisto israelense foi hidrogenado em condições drásticas por Kustanovich e Giv-al<sup>(10)</sup>, observando-se um sensível aumento no teor de alcanos. A produção de alcanos foi explicada pelos autores em função da hidrodessulfuração: os derivados do tiofeno, quando da remoção de enxofre, dão origem a alcanos. Karr e McCaskill<sup>(11)</sup> realizaram o hidrotratamento catalítico em um reator de paredes permeáveis e determinaram a composição do óleo antes e depois do tratamento. Nenhum trabalho publicado até o momento trata da composição de um óleo de Irati após o hidrotratamento.

## 2. PROCEDIMENTO

O hidrotratamento do óleo de xisto foi feito em uma unidade, cujo fluxograma é mostrado na Figura 1, com capacidade para tratar dois litros de óleo por hora.

O óleo, proveniente do tanque de alimentação (TA), e o hidrogênio armazenado em cilindros, são misturados e enviados ao vaporizador (VP), onde são pré-aquecidos até a temperatura de operação. A mistura hidrogênio/óleo vaporizado é então enviada ao reator (RT). Os produtos de reação são resfriados a fim de que o óleo hidrogenado con-

dense. A separação dos gases é feita inicialmente na pressão de operação (SA) e posteriormente em um separador de baixa pressão (SB): as amostras de óleo tratado são recolhidas no SB.

O controle da temperatura de operação é feito pelo termopar móvel TC-07, que mede a temperatura do interior do leito catalítico. A pressão de operação é controlada pelo PC-07, que atua sobre a saída dos gases.

As amostras de óleo tratado foram analisadas por ressonância nuclear magnética (RNM) e cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrografia de massa (GC/MS)<sup>(\*)</sup>. Os teores de nitrogênio e enxofre foram medidos em aparelhos LECO e DORMAN, respectivamente.

O óleo leve empregado neste estudo foi obtido por pirólise do xisto de Irati pelo processo Petrosix; as características deste óleo são dadas na Tabela I. Foi utilizado em catalisador comercial NiMo suportado em alumina, que tem suas propriedades dadas na Tabela II. A sulfatação do catalisador foi feita com nafta dessulfurizada com 0,8% em volume de dissulfeto de carbono PA (carlo Erba), de acordo com o procedimento seguido por Martignoni<sup>(6)</sup>.

TABELA I - Propriedades do óleo não tratado

massa específica a 27°C, (g/cm <sup>3</sup> )	0,825
enxofre (% em peso)	0,77
nitrogênio (% em peso)	0,288
ponto final de ebulição (°C)	296

TABELA II - Propriedades do catalisador

níquel (% em peso, NiO)	2,7
molibdênio (% em peso, MoO <sub>3</sub> )	12,9
massa específica (g/cm <sup>3</sup> ):	
- real	1,88
- aparente	0,59
superfície específica (m <sup>2</sup> /g):	
- catalisador virgem	219
- catalisador sulfetado	198
Fabricante: United Catalysts	

(\*) realizado na T. N. Karlsruhe.

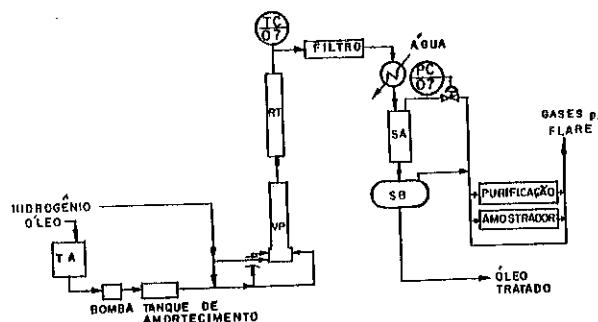


Figura 1 - Fluxograma da unidade de hidrotratamento

## 3. RESULTADOS

A partir da análise do óleo tratado, verificou-se que a remoção dos compostos sulfurados e nitrogenados presentes no óleo é bastante elevada. Em todos os experimentos realizados, obteve-se um óleo com teor de enxofre menor que 0,01%, o que corresponde a remoções de enxofre da ordem de 99% ou mais. A remoção de nitrogênio também foi elevada, como mostra a Tabela III. A análise de uma das amostras de óleo, tratada a 450°C e 70 atm com velocidade espacial de  $1,3 \text{ h}^{-1}$ , mostrou que o teor de dienos conjugados foi reduzido em 97,9%.

TABELA III - Remoção de Nitrogênio

T (°C)	CONDIÇÕES DE OPERAÇÃO	Teor de Nitrogênio (ppm)	Remoção de Nitrogênio (%)	
P (atm)	velocidade espacial ( $\text{h}^{-1}$ )			
425	70	1,3	116	96,0
450	70	1,3	70	97,6
475	70	1,3	53	98,2
450	50	1,3	94	96,7
450	90	1,3	26	99,1
450	70	1,7	44	98,5
450	70	1,9	54	98,1

A massa específica do óleo é sensivelmente reduzida durante o hidrotratamento. Nas condições de operação empregadas no presente trabalho, percebe-se que o efeito da pressão é marcante, como se pode perceber na Figura 2.

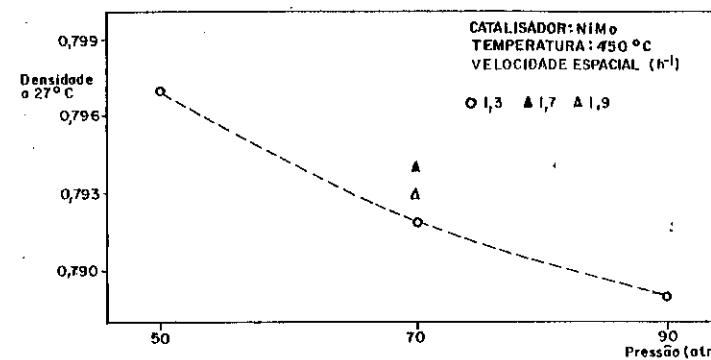


Figura 2 - Redução da massa específica do óleo em função da pressão de operação

As análises do óleo por ressonância nuclear magnética mostram que a porcentagem de prótons aromáticos do óleo tratado é ligeiramente superior à existente no óleo leve original. Este aumento se torna mais pronunciado em altas temperaturas. Em nenhuma das amostras de óleo tratado puderam ser detectados prótons olefínicos. A tabela IV mostra os valores obtidos para diversas amostras tratadas com uma velocidade espacial constante e igual a  $1,3 \text{ h}^{-1}$ .

TABELA IV - Caráter aromático do óleo

AMOSTRA	prótons aromáticos
óleo não tratado	7,0%
óleo tratado a 70 atm e 450°C	7,8%
óleo tratado a 70 atm e 475°C	8,9%
óleo tratado a 50 atm e 450°C	7,3%
óleo tratado a 90 atm e 450°C	7,8%

A análise do óleo não tratado e de amostras de óleo tratado por cromatografia em fase gasosa e espectrografia de massa (GC/MS) permitiu acompanhar as reações que ocorrem no decorrer do hidrotratamen-

to a partir da comparação das análises do óleo antes e depois do tratamento. Observou-se que, independentemente das condições de tratamento, as amostras de óleo tratado têm composições semelhantes, com predominância de alkanos e de aromáticos. Na Tabela V, são apresentadas as substâncias de menor tempo de retenção identificadas no óleo tratado.

TABELA V - Substâncias identificadas no óleo tratado (tempo de retenção menor que 26 minutos)

hexano	etil-ciclopentano
metil-ciclopentano	trimetil-ciclopentano
benzeno	tolueno
heptano*	octano*
3-metil-hexano	etil-metil-ciclopentano
dimetil-ciclopentano	nonano*
etil-benzeno	trimetil-ciclohexano
dimetil-ciclohexano	xileno*

\* ou um isômero

Diversos hidrocarbonetos aromáticos são também encontrados nas amostras de óleo tratado, como por exemplo o naftaleno, indeno, tetralina, indano e alguns derivados, além de diversos derivados do benzeno (tri-, tetra- e penta-metilbenzeno, propil-, butil-, isopropil- e dietil-benzeno, entre outros).

As reações de hidrodesulfuração que ocorreram durante o hidrotratamento puderam ser percebidas pela análise por GC/MS, já que nas amostras de óleo tratado não foi identificado nenhum dos compostos sulfurados presentes no óleo original, como se pode observar a partir dos cromatogramas mostrados na Figura 3.

Foram identificados três compostos oxigenados no óleo não tratado, dois trimetilfenóis e uma cetona. Os dois fenóis não puderam ser detectados nas amostras tratadas, ao passo que uma pequena quantidade de tetrametil-indanona ainda foi encontrada depois do tratamento de tetrametil-indanona ainda foi encontrada depois do tratamento.

As reações de saturação (hidrogenação) de alcenos, alcadienos e ciclenos ocorrem com facilidade, não tendo sido possível detectar compostos insaturados em nenhuma amostra de óleo tratado. Da mesma forma, o estireno - presente no óleo leve de xisto - não é encontrado

do depois do hidrotratamento.

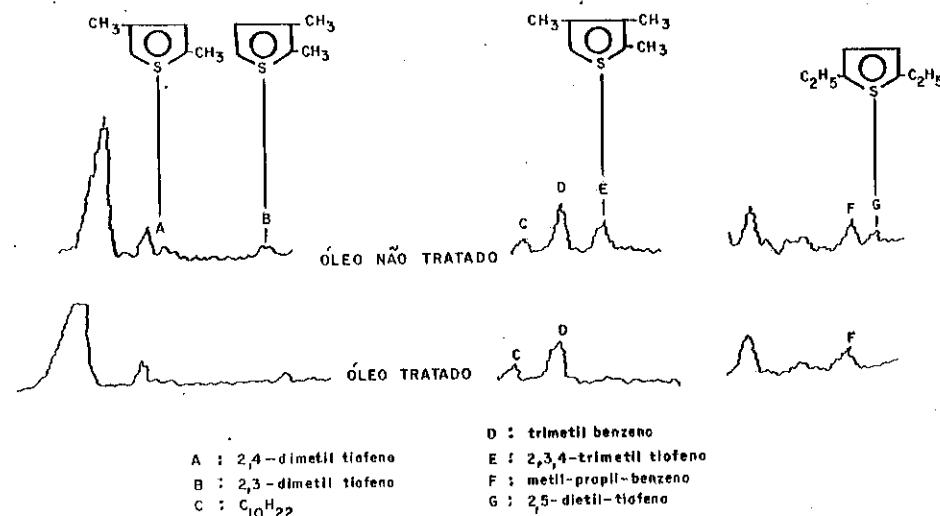


Figura 3 - Eliminação dos compostos sulfurados devido ao hidrotratamento

Os teores de hidrocarbonetos aromáticos polinucleares são sensivelmente afetados pelo hidrotratamento, com um aumento na quantidade de anéis parcialmente saturados. Alguns hidrocarbonetos aromáticos com radicais alquila ligados ao anel tiveram seus teores reduzidos durante o processamento.

#### 4. DISCUSSÃO

Dentre as variáveis de operação empregadas neste trabalho, observou-se que a pressão e a temperatura são as que exercem maior influência sobre o hidrotratamento do óleo de xisto em leito fluidizado. O aumento da pressão de operação favorece a redução da densidade do óleo e aumenta sensivelmente a remoção de nitrogênio. O aumento da temperatura de operação, além de favorecer a remoção de nitrogênio, dá origem a um óleo mais "aromático". A velocidade espacial, nas con-

dições empregadas neste estudo, não influí de forma significativa no processo de hidrotratamento.

O catalisador NiMo empregado neste trabalho mostrou ser, de forma geral, superior ao catalisador CoMo utilizado em outros trabalhos com o mesmo óleo<sup>(12,13)</sup> ou com frações mais pesadas de óleo de xisto<sup>(5,6,7)</sup>. O catalisador CoMo permite obter um óleo praticamente livre de enxofre, mas sua atividade na hidrodesnitrogenação é baixa. Já o catalisador NiMo permite obter bons rendimentos tanto na hidrodesulfuração quanto na hidrodesnitrogenação. O consumo de hidrogênio com NiMo é sensível, podendo tornar-se um fator importante na escolha do catalisador, já que o CoMo, apesar de menos ativo, é mais seletivo em relação à remoção de enxofre e de dienos conjugados.

O óleo leve de xisto permitiu obter níveis mais altos de remoção de impurezas, possibilitando também o emprego de maiores velocidades espaciais. A desativação dos catalisadores é bem inferior àquela observada em trabalhos anteriores em que se empregou uma fração mais pesada de óleo de xisto de Irati<sup>(5,7)</sup>. A formação de coque sobre a superfície do catalisador, com consequente redução da superfície específica, ocorre com maior velocidade do que nos processos descritos na literatura, empregando em geral reatores de leito fixo, como nos trabalhos de Krasuk e colaboradores<sup>(14)</sup>, Cunha e colaboradores<sup>(4)</sup> e Bilbao<sup>(15)</sup>. Dois fatores parecem estar ligados a este fenômeno: o primeiro, de ordem operacional, é a operação do reator em regime intermitente; o segundo, inerente ao tipo de reator empregado, é a utilização de fase gasosa, com o que a formação de coque pode estar sendo favorecida.

A análise do óleo por GC/MS permitiu observar a variação, para mais ou para menos, dos teores de determinadas substâncias presentes no óleo. A partir destes resultados, diversas reações podem ser inferidas. Algumas das reações de hidrocraqueamento e hidrodealquilação são apresentadas na Figura 4.

O craqueamento de alcanos não pode ser observado devido à impossibilidade de se identificar os isômeros pelo seu padrão de fragmentação. Alguns produtos de reações de craqueamento não puderam ser confirmados devido ao elevado teor de alcanos e aromáticos do óleo: uma reação de craqueamento que produzisse, por exemplo, tolueno, causaria apenas uma pequena variação no teor percentual deste composto.

Algumas reações, apesar destas dificuldades, puderam ser percebidas. O craqueamento de compostos cíclicos como o ciclododecano e

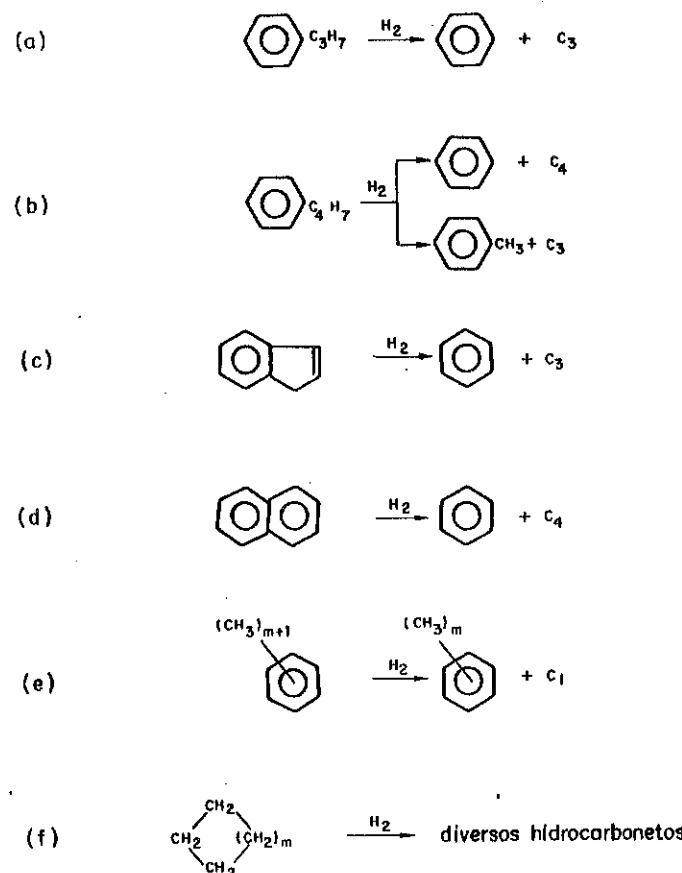


Figura 4 - Possíveis reações de craqueamento e dealquilação

a dealquilação do n-propil-benzeno e do Metil-etyl-benzeno são facilmente observadas. Reações de saturação parcial de substâncias aromáticas presentes no óleo (indeno e derivados, naftaleno) também foram observadas. Estas reações estão de acordo com os poucos trabalhos que abordam o assunto (16,11). As reações de craqueamento e dealquilação podem ser em parte responsabilizadas pelo aumento de caráter aromático do óleo em função do tratamento. Estas reações levariam à eliminação de produtos gasosos, com uma consequente concentração dos prótons aromáticos no óleo, que ocorreria então principalmente pela eliminação de prótons não aromáticos. Reações de aromatização propriamente dita (18), que também podem concorrer para este aumento, não puderam ser identificadas a partir das análises por GC/MS.

Os dados obtidos a partir das análises do óleo permitem propor a seqüência para o hidrocraqueamento do naftaleno. O aumento dos teores de tetralina, benzeno e butil-benzeno (este último só detectado nas amostras tratadas de óleo), e a grande produção de butano que acompanha o hidrotratamento em leito fluidizado (12) sugerem que o craqueamento do naftaleno obedeça ao esquema proposto na Figura 5. Um esquema semelhante foi proposto por Kalechits (17) para o craqueamento de naftaleno com catalisador de tungstênio. Um mecanismo alternativo que pode ocorrer simultaneamente é proposto por Qader e Hill (16), envolvendo as etapas naftaleno → tetralina → indano → benzeno com a produção de hidrocarbonetos gasosos. Este mecanismo não pode ser comprovado com base exclusivamente nas análises por GC/MS; ressalte-se, porém, que o teor de indano aumenta com o hidrotratamento, em parte devido à saturação parcial do indeno.

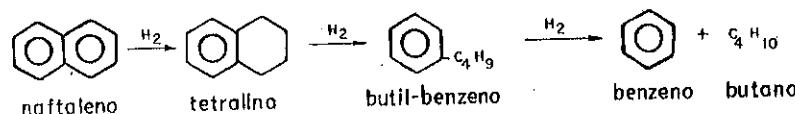


Figura 5 - Hidrocraqueamento do naftaleno durante o tratamento

#### CONCLUSÃO

O hidrotratamento catalítico de óleos leves de xisto em reatores de leito fluidizado permite obter um óleo tratado com baixos teo-

res de impurezas. O catalisador NiMo torna possíveis elevadas, remoções de compostos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e de dienos.

As características do óleo produzido são melhoradas quando se aumenta a pressão ou a temperatura de operação. Nas condições empregadas no presente trabalho, a hidrodesnitroxigenação é limitada, de forma sensível, pela difusão.

A utilização da cromatografia em fase gasosa acoplada à espectrografia de massa permitiu observar diversas reações que acompanham o hidrotratamento. O aumento do caráter aromático do óleo, mais marcante em altas temperaturas, é explicado pela ocorrência de dois tipos de reação: hidrocraqueamento e aromatização propriamente dita.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

1. J. D. Lankford e C. F. Ellis, Ind. Eng. Chem. 43(1): 19 - 24 (1951).
2. E. L. Clark et al., Ind. Eng. Chem. 43(9): 2173-8 (1951).
3. H. Hoog et al., Oil Shale and Channel Coal, Proc. Conf., 2:562-70 (1951).
4. P. Cunha et al., Bol. Téc. Petrobrás 16(3): 299-317 (1972).
5. M. I. P. Silva, Tese M.Sc., COPPE-UFRJ (1980).
6. W. P. Martignoni, Tese M. Sc., COPPE-UFRJ (1981).
7. W. P. Martignoni et al., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., a ser publicado.
8. M. R. B. Loureiro, Tese M. Sc., Inst. Química-UFRJ (1980).
9. C. Costa Neto et al., in Oil Shale and Oil Sand Chemistry (P. P. Strauz e E. M. Lown Editores). New York, Verlag Chem. Int. (1978).
10. Z. Kustanovich e E. Giv-al, Israel J. Technol. 17:58-65 (1979).
11. C. Karr Jr. e K. B. McCaskill, US Dept. of Energy, Report MERC/RJ 78/4 (1978).
12. R. W. do Carmo, Tese M. Sc., COPPE-UFRJ (1983).
13. R. W. do Carmo, M. I. P. Silva e M. Schmal, Actas 8º Simpósio Iberoamericano de Catalysts, 465-73 (1982).
14. J. H. Krazuk et al., Acta Cient. Venezolana 25:49-74 (1974).
15. J. Bilbao et al., Actas 8º Simpósio Iberoamericano de Catalysis, 817-8 (1982).
16. S. A. Qader e G. R. Hill, Preprints Div. Petrol. Chem. ACS 16(2):93-106 (1972).
17. I. V. Kalechits, Khim. Tverd. Topl. 12(4):42-52 (1978).
18. C. Weizmann et al., Ind. Eng. Chem. 43(10):2312-26 (1951).

## 2º SEMINÁRIO DE CATALISE

"CONCENTRAÇÃO SUPERFICIAL DE Na EM  $\text{Al}_2\text{O}_3$  DE TRANSIÇÃO"

Sandra de Castro, John Rogers,  
V.S.Sundaram, Y.L.Lam\* e Cristi-  
na M.M. Sachett\*

Departamento de Física Apli-  
cada, UNICAMP

\*Seção de Química, IME.

**RESUMO** - A concentração superficial de baixo teor de Na (da ordem de 0.03 - 0.3 átomos/ $\text{nm}^2$ ) sobre aluminas de transição foi comparada utilizando a técnica de fotoemissão de Raio X (XPS). Os resultados foram comparados com a análise química e medida de área total das amostras e dados de teste catalítico de desidratação de etanol.

**ABSTRACT** - The surface concentration of Na for aluminas that contain only traces of Na, in the order of 0.03 - 0.3 atoms/ $\text{nm}^2$  was compared using the peak intensity of Na(1s) and Al(2s), in the technique of X-ray photoemission spectroscopy (XPS). In spite of this low concentration, this intensity ratio correlated fairly well with the sodium concentration estimated from chemical analysis and BET surface area measurement. These results were compared with that of dehydration of ethanol, which was considered as a chemical probe of the surface.

## 1. INTRODUÇÃO

Aluminas de transição com traços de sódio na faixa de 200-3000 ppm apresentam atividades e seletividades bastante diferentes na desidratação do etanol. De outro lado, aluminas ricas em sódio, na faixa de 1-5%, apresentam alta seletividade para desidratação de álcoois. Esses efeitos catalíticos são freqüentemente atribuídos ao fato de que o sódio não somente afeta a acidez total de alumina, mas também causa supressão discriminativa de

sítios ácidos de força ou de tipo (Lewis vs Brønsted) diferentes, bem como pode criar novos sitios básicos (1-5).

Em geral, a determinação da impureza da superfície, da ordem de até 0,1% da monocamada (ou 0,01 átomo/nm<sup>2</sup>) pode ser alcançada pela técnica de espectrometria de elétrons do efeito Auger (AES). Infelizmente, em AES convencional, a irradiação por um raio de elétrons causa mobilidade de íons de Na nas amostras. Como consequência, o sódio sai ou difunde dentro da amostra, causando a mu- cia, a amostra a ser caracterizada. Mais recentemente, a técnica de XPS foi aplicada para estimar a concentração superficial de Na nas aluminas (3,6.). Nesses estudos, entretanto, a faixa de concentração estudada foi de 1-5% (1-20 átomos/nm<sup>2</sup>). Além disso, o sódio é usualmente introduzido sobre aluminas pré-formadas; esta introdução também pode causar mudança da alumina original, dependendo do modo de deposição.

No presente trabalho, a técnica de XPS é estendida à caracterização de aluminas de baixo teor de Na, da ordem de 0,03-0,3 átomos/nm<sup>2</sup> (200-3000 ppm). Também a desidratação de etanol foi utilizada como um método químico de análise superficial e correlacionada com os dados de XPS.

## 2. PROCEDIMENTO

### 2.1. As Amostras

A Tabela I resume as propriedades das aluminas empregadas. As medidas de área específica foram feitas pelo método convencional de volumetria por adsorção física de N<sub>2</sub> (método BET) (7). A análise química foi feita por espectrometria de absorção atômica, após dissolução das amostras por ácido sulfúrico concentrado (1 vol. de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> conc: 1 vol. de água). Antes de cada pesagem, cada amostra foi seca ao ar, a 383 K por 24 h, resfriada, dentro de um cadinho de vidro fechado, à temperatura ambiente por 0,5 h, em dessecador e então esse cadinho pesado com e sem a amostra. Não foi detectada interferência do alumínio na determinação do sódio.

Tabela I - Especificações das Aluminas

Amostra	Área BET m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Teor de Na ppm	Tipo de Alumina	Ref. (método de preparação ou fornecedores)
A140	261	300 <sup>+</sup> 131	η	5
A800	271	650 <sup>+</sup> 212	η	5
A1600	385	2580 <sup>+</sup> 410	η	5
F110	155	593	γ	2
KA201	240	2950 <sup>+</sup> 470	Amorfa	2
γ-E	260	140 <sup>+</sup> 35	γ γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , lot 818	Engelhard

### 2.2. Análise de XPS

O espectrômetro empregado foi um McPherson ESCA-36.

Em uma experiência típica, a alumina foi sujeita à irradiação de Raio X de Al K<sub>α</sub>, com potência de excitação de 25 KV x 10mA, sob vácuo de 3 x 10<sup>-6</sup> Torr. A energia de elétron observada foi calibrada com referência à linha de Al-2s. Adota-se na literatura o valor de energia de ligação (B.E.) igual a 119,1 eV como padrão.

Tabela II - Medidas de XPS

Início da Varredura eV	Faixa de Varredura eV	Linha(s) a ser(em) Observada(s)
1100	1100	Todos os elementos
540	500	Na KLL
1085	25	Na(1s)
85.	20	Al(2p)
130	20	Al(2s)

### 2.3. Teste Catalítico

A reação de desidratação do etanol foi feita utilizando um microrreator de vidro, com massa de 50 a 200mg de amostra. Antes de cada teste, a amostra foi ativada por H<sub>2</sub>, a 673K por 2h, com um fluxo de ~ 1 cm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Foi então resfriada à temperatura reacional (443-493K). Etanol, à pressão parcial de 28,8 Torr, líquido em H<sub>2</sub>, foi introduzido através de um sistema de saturador - condensador a 286K ou através de uma minibomba sa-

turador: ambos os sistemas foram apresentados em detalhes em trabalhos anteriores (7,8); os produtos da reação (água, éter, etileno e o etanol não transformados foram analisados por cromatografia, e o etanol não transformado foi apresentado em detalhe anteriormente(8). A seletividade apresentada, S, representa a razão entre a velocidade de etanol transformado a éter e a velocidade de desaparecimento do etanol.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. Dados de XPS

A figura 1 mostra os espectros das amostras típicas em correduras normais (varredura com a faixa 1100 eV). Podemos observar os picos de Na(1s) e Na(KLL) (de efeito de Auger) somente foram presentes nas amostras relativamente ricas em Na. A figura 2 mostra uma comparação qualitativa entre os picos de Na (1s) utilizando uma varredura de 25 eV, mantendo a contagem total aproximadamente constante. Podemos observar que, à medida que a concentração total de Na diminuiu, a intensidade do pico Na(1s) também diminuiu. No extremo da  $\gamma$  - E, nenhum pico Na(1s) pode ser observado.

A Tabela 3 mostra a intensidade relativa de pico do Na (1s) àquela de Al(2s) e compara-a com a densidade superficial de Na, calculada à base de análise química e a área total de cada amostra (Tabela 1). Essa estimativa é válida, com a aproximação de que todos os átomos de Na foram dispersos sobre a superfície de alumina.

Tabela 3 - Dados de XPS e Densidade Superficial Calculada

Amostra	$d_{Na}$ (átomos/ $\text{nm}^2$ ) $\times 10$	$\frac{I_{Na(1s)}}{I_{Al(2p)}}$ ( $\times 10^{-2}$ )
A140	$0.30 \pm 0.13$	$1.00 \pm 0.20$
A800	$0.65 \pm 0.20$	$1.50 \pm 0.20$
A1600	$1.75 \pm 0.30$	$2.00 \pm 0.30$
$\gamma$ -E	$0.14 \pm 0.04$	-
F110	$1.00 \pm 0.35$	$0.70 \pm 0.25$
KA201	$3.20 \pm 0.50$	$3.80 \pm 1.25$

Nota-se que, para a análise de XPS, a incerteza em geral caiu com o aumento de teor total de Na. De outro lado, foi encontrada bastante variação na análise química das amostras. A incerteza, citada na Tabela 3, da concentração superficial foi principalmente devida à incerteza em análise química: a incerteza na medida de área total é menor que 5% em todos os casos. Essa dificuldade provavelmente está ligada a vários fatores: pureza da água, flutuação instrumental, heterogeneidade nas amostragens de alumina e em parte, à secagem das amostras antes das análises. A incerteza citada é o desvio padrão calculado. No caso de alumina  $\gamma$  - E com o menor teor de Na, 12 medidas independentes foram feitas e o desvio padrão relativo à média foi de 25%. Em outro caso, aproximadamente quatro medidas foram feitas e o desvio padrão caiu de 44% a 16% (relativo à média) com o aumento de teor total de Na.

#### 3.2. Teste Catalítico

O primeiro passo do teste catalítico foi verificar se a medida de XPS altera a propriedade do catalisador: A figura 3 mostra que uma amostra típica (F110) mostrou comportamento praticamente idêntico antes e depois da irradiação por raio x, tanto em sua atividade como em sua seletividade na desidratação do etanol.

A tabela 4 compara a atividade e seletividade das amostras na desidratação do etanol.

Tabela 4 - Dados do Teste Catalítico de Desidratação do Etanol

Amostra	Atividade a 493K $\text{mmol g}^{-1}\text{m}^2$	Seletividade a 493K (% conv. < 20%)	$\Delta E_a$ $\text{KJ mol}^{-1}$
A140	7,6	0,60	110
A800	4,5	0,77	130
A1600	1,4	0,90	155
KA201	1,4	1,00	152
F110 (antes da irradiação)	6,4	0,98	75
F110 (após a irradiação)	6,4	0,97	75

#### 4. DISCUSSÃO

##### 4.1. Correlação entre $I_{Na(1s)}/I_{Al(2s)}$ e a Concentração Superficial de Na

A figura 4 mostra uma correlação entre a intensidade relativa de  $Na(1s)$  e  $Al(2s)$  em função da composição superficial de Na, calculada com a hipótese de que todos os átomos de Na estão dispersos na superfície da alumina. Observa-se que os dados podem ser aproximadamente representados por uma linha reta, passando pela origem e com uma inclinação de  $\sim 0,2 \text{ nm}^2/\text{átomo}$ .

Angevine e col.(6), considerando o modelo de  $Na/Al_2O_3$  como átomos (ou íons) de Na dispersos sobre uma placa grossa de  $Al_2O_3$  como substrato, deduziram que a inclinação de  $I_{Na(1s)}/I_{Al(2p)}$  deve ser da ordem de  $0,6 \text{ nm}^2/\text{átomo}$  e obtiveram boa concordância com os dados experimentais obtidos para amostras com 1-5% de Na. Sockart e col. (3), estendendo a consideração teórica, mostraram que, devido às altas áreas de superfície das aluminas geralmente encontradas ( $100\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ), às aproximações envolvidas nos cálculos e à profundidade da amostra percebida pelos elétrons de XPS, várias situações físicas não podem ser distinguidas. Essas situações incluem:

- (i) os átomos de Na estão dispersos sobre a superfície da alumina, que pode assumir formas como: placas, esferas, etc.
- (ii) cristais de  $NaAlO_2$  e  $Al_2O_3$ , de tamanhos similares, estão misturados homogeneamente.
- (iii) os átomos de Na estão dispersos homogeneamente na superfície e no interior da alumina.

Em todas as situações acima, uma correlação linear pode ser obtida e as inclinações de  $0,6$  a  $1,2 \text{ nm}^2/\text{átomo}$  foram calculadas.

Então, considerando que  $I_{Al(2p)} \sim I_{Al(2s)}$ , não é a correlação linear obtida nesse trabalho, mas o baixo valor da inclinação, de  $0,2 \text{ nm}^2/\text{átomo}$ , que merece outras confirmações experimentais. Deve-se lembrar que, no presente trabalho, especialmente nas amostras A140, A800 e A1600 o Na está presente como impureza desde a preparação das aluminas e não foi colocado sobre aluminas pré-formadas. Essa impureza foi parcialmente retirada por lavagens no decorrer da preparação. Então, é possível que, por isso, o Na se localizasse preferencialmente no interior das amostras. De qualquer modo, a figura 4 confirma apresentar os teores de Na na faixa de 200-3000ppm, que as concentrações relativas de Na nas superfícies das aluminas com texturas e estruturas similares, podem ser comprovadas por 2 métodos independentes:

(i) através de dois tipos de medidas, a análise química que pode causar bastante incerteza e a medida da área específica da amostra.

(ii) através da medida da intensidade relativa  $I_{Na(1s)}/I_{Al(2s)}$  com a técnica de XPS.

##### 4.2. Desidratação do Etanol como um Teste Químico da Superfície

Uma vez obtida uma correlação entre  $I_{Na(1s)}/I_{Al(2s)}$  versus quantidade de sódio na superfície, calculada como o discutido na seção anterior, pode-se afirmar que a concentração superficial de Na está variando gradativamente conforme a concentração total de Na, determinada por análise química. Deste modo, pode-se examinar a variação dos dados do teste químico.

Tanabe (9) citou que a velocidade de desidratação do propanol sobre vários sulfatos foi proporcional ao número de sítios ácidos medido pelo método convencional de titulação por amina. Suguiu-se, então, que a desidratação de álcoois pode ser uma medida relativa do número de sítios ácidos. Entretanto, Pines e Häag(1), em seu estudo do efeito de Na e outros íons alcalinos sobre a desidratação de álcoois, observaram que a atividade de desidratação caiu exponencialmente com o aumento do teor de sódio. Dessas duas observações, pode-se interpretar que a desidratação é sensível à força ácida dos sítios ácidos dos catalisadores e que, enquanto os sulfatos testados tiveram distribuições de acidez similares (apenas o número total de sítios mudou de uma amostra a outra), o Na alterou a distribuição de acidez das aluminas. Além disso, o trabalho clássico de Pines (10) mostrou que a desidratação do etanol pode ser uma ação conjunta de dois sítios (um centro ácido e o outro, básico), fazendo uma eliminação trans. Assim, não somente a acidez, mas também a textura da alumina pode afetar a atividade e a seletividade da desidratação. Consequentemente, só se pode examinar a correlação entre aluminas de estruturas similares. Nas amostras A140, A800, A1600, os vários teores de impurezas de Na foram obtidos através de diferentes graus de lavagem, após a coprecipitação de alumínato de sódio e  $CO_2$ . A tabela 4 mostrou que, por este processo, os sítios menos ativos e seletivos para a produção de etileno foram liberados primeiro. Então, a informação do teste catalítico é mais completa do que a obtida da determinação do teor superficial de sódio, pelos métodos citados em 4.1.

Finalmente, é curioso comparar-se as amostras F110 e A800. Enquanto que ambas possuem teores totais de sódio similares e baixos teores de  $\text{SiO}_2$ , a F110 é do tipo  $\gamma$  e tem uma densidade superficial de Na, calculada, maior que a A800, tipo  $\eta$ . Então, poder-se-ia prever que F110 seria menos ativa que A800. Ao contrário, F110 foi mais ativa na desidratação do etanol, mais seletiva, nas condições utilizadas, na produção de etileno e com uma energia de ativação menor.

Os dados de XPS fornecem uma possível explicação: a intensidade relativa  $I_{\text{Na}(1s)}/I_{\text{Al}(2p)}$  de F110 é menor que a de A800, indicando que a densidade real pode ser menor. De fato, F110 tem  $I_{\text{Na}(1s)}/I_{\text{Al}(2p)}$  menor mesmo que A140.

## 5. CONCLUSÕES

O presente trabalho mostrou que a densidade superficial de  $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$  pode ser medida ou comparada através de método de XPS mesmo quando o teor de Na está na faixa de 200 - 3000 ppm. Também mostrou que o teste catalítico fornece informações complementares. Várias hipóteses de distribuição de Na nas aluminas poderão ser testadas no futuro, depositando-se o sódio em alumina pura.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. Pines, H. e Haag, W.O., *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 2471 (1960).
2. Parera, J.M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 15, 234 (1976).
3. Sockart, P.O., Amin, A., Defosse, C. e Rouxhet, P.G., 85, 1406 (1981).
4. Fiedorow, R. e Dalla Lana, I.G., *J. Phys. Chem.*, 84, 2779 (1980).
5. Sachett, C.M.M., Silva, P.R.N., Lam, Y.L., Dufaux, M., Primet, M. e Frety, R., *Rev. Brasil. Aplic. Vac.*, 2, 141 (1982).
6. Angevine, P.J., Vartuli, D.G., Delgass, W.N., *6<sup>th</sup> Proc. Int. Congr. Catal.*, 611 (1976).
7. Silva, P.R.N., Tese de Mestrado, Seção de Química, IME (1981).
8. Silva, R.I., Tese de Mestrado, Seção de Química, IME (1983).
9. Tanabe, K., *Solid Acids and Bases*, Academic Press, New York, (1970).
10. Pines, H. e Manassen, I., *Adv. Catal.*, 10, 71 (1966).

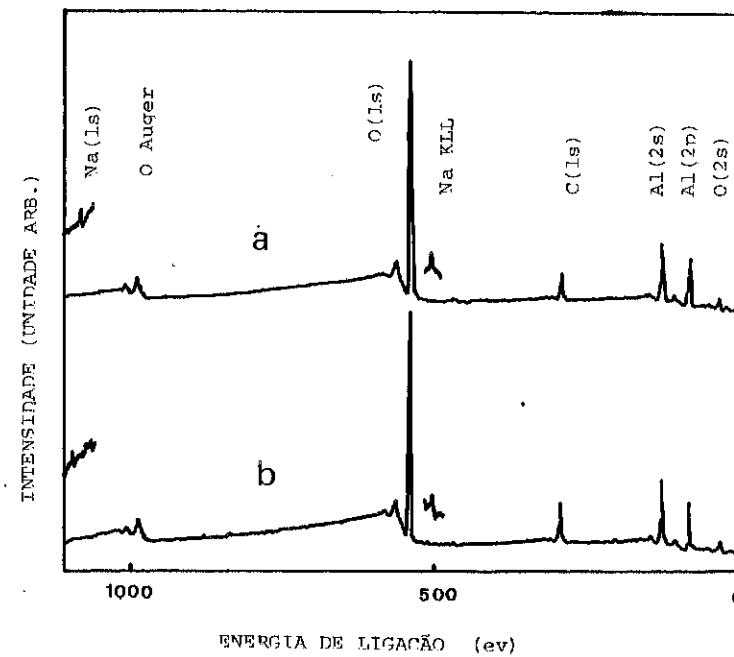


Fig. 1 Espectros típicos de XPS.

Amostras: a) KA201 ; b) F110

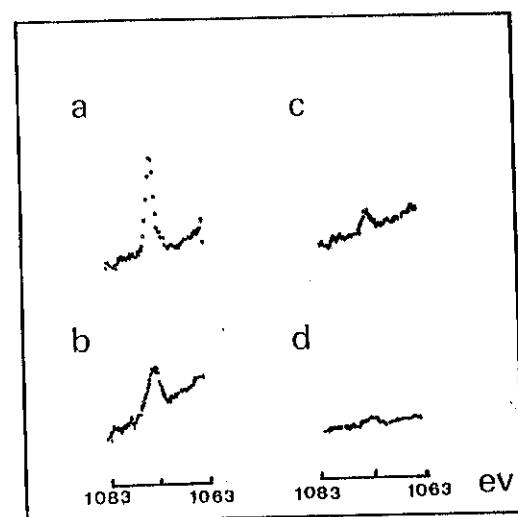


Fig. 2 INTENSIDADE RELATIVA DE Na(1s)

Amostras: a) KA201      b) AL600  
c) A900      d) A140

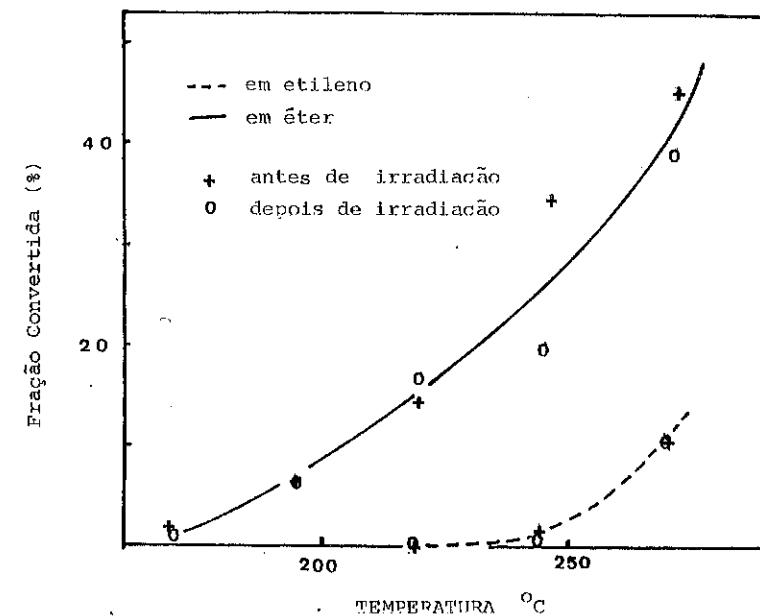


Fig. 3 Comparação da atividade e seletividade de F110 na desidratação do etanol, antes e depois da experiência com XPS.

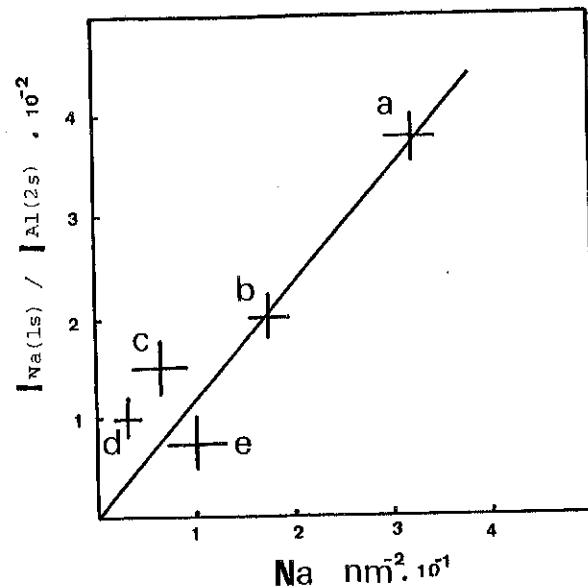


Fig. 4 Correlação entre dados de XPS e concentração superficial de Na calculada.

Amostras: a) KA 201 b) A1600  
c) A800 d) A140 e) F110

## 2º SEMINÁRIO DE CATALISE

## "CONDENSAÇÃO CATALÍTICA DO ETANOL SOBRE CATALISADORES DE $MgO$ e $MgO-SiO_2$ ,"

Ricardo Isidoro da Silva,  
\*Ruth Leibsohn Martins e  
Yiu Lau Lam

Seção de Química, IME  
\*Setor de Catálise, CENPES/  
Petrobrás

**RESUMO** - Catalisadores ácido-básicos ( $MgO-SiO_2$ ) e básicos ( $MgO$ ) bem caracterizados foram estudados na transformação direta de etanol em butadieno, num microrreator de fluxo contínuo, em uma grande faixa de condições experimentais. A seletividade de desidrogenação, SD, definida como a relação entre as velocidades de desidrogenação e desidratação de etanol, permaneceu praticamente constante nas condições experimentais estudadas. Entretanto, a seletividade final em butadieno, SF, definida como a relação entre as velocidades de formação de butadieno e desidrogenação de etanol, foi muito maior para o catalisador de  $MgOSiO_2$  do que para o de  $MgO$ , em baixas conversões. Estudos de adsorção de etanol por espectroscopia no infravermelho mostraram etóxido como intermediário na superfície, o qual pode se transformar em acetato por aquecimento. O etóxido na superfície pode ser um intermediário comum na desidratação e desidrogenação do etanol. Um esquema mais detalhado da reação foi proposto. Como consequência, foi verificado que um catalisador eficiente na produção de butadieno deverá possuir uma condição de acidez ótima, além de uma alta atividade de desidrogenação.

**ABSTRACT**-Well characterized acid-base( $MgO \cdot SiO_2$ ) and basic( $MgO$ ) catalysts were studied in the direct formation of butadiene from ethanol in a flow microreactor under a wide range

of experimental conditions. The dehydrogenation selectivity, SD, defined as the rate of ethanol dehydrogenation over the rate of ethanol dehydration, was relatively constant in these conditions. Yet, the final selectivity, SF, defined as the rate of ethanol transformed to butadiene, divided by the rate of ethanol dehydrogenation was much higher for  $MgOSiO_2$  than MgO at low conversions. Further, adsorption of ethanol observed by infrared spectrometry showed that ethoxide could be a common surface intermediate for both dehydrogenation and dehydration, which transformed to a surface carboxilate on heating. Hence a more detailed reaction scheme was proposed. Consequently it was pointed out that an efficient butadiene catalyst should process both a high dehydrogenation activity and an optimum acidity.

## 1. INTRODUÇÃO

Butadieno tem sido produzido a partir de etanol em escala industrial, em processos de 1 e 2 etapas (produção de acetaldeído e depois sua condensação com etanol) e ambos tem merecido considerável atenção nos últimos anos.

A literatura contém os resultados dos desempenhos de numerosos catalisadores no processo em 1 etapa (1-4). Entretanto, além de reconhecer a importância dos sítios ácidos e básicos na transformação, pouco é citado sobre o seu mecanismo e um grande número de observações são conflitantes, necessitando de futuras explicações. Por exemplo, Bhattacharrya e colaboradores(1-3) e Corson e colaboradores(4) tem relatado vários casos de óxidos de composição similar apresentando diferentes atividades e seletividades. Corson também relatou que a mistura física de catalisadores, eficientes no processo em duas etapas, não foi eficiente no processo em uma etapa. Além disso, vários autores citam a produção de acetaldeído como a etapa determinante da reação, enquanto que outros citaram a produção do crotonaldeído. Niiyama e colaboradores(5) estudaram a relativa importância dos sítios ácidos e básicos através de estudos de envenenamento e testes com óxidos de diferentes acidez e basicidade.

Nesse trabalho, serão comparados, em várias condições experimentais, os comportamentos de um catalisador tipicamente básico

(MgO) e de um ácido-básico ( $MgOSiO_2$ ) de preparação similar. Assim, pode-se estabelecer um mecanismo mais detalhado da reação e destacar-se os principais fatores que controlam a produção de butadieno a partir de etanol.

## 2. PROCEDIMENTO

### 2.1 - Materiais

Foram usados:

Nitrato de Magnésio P.A. (J.T.Baker), Hidróxido de Amônio P.A. (B.Herzog), Aldeído Acético P.A (J.T.Baker), Aerosil 300 (Degussa), 4-Dimetilaminoazobenzeno P.A (Merck), Benzeno P.A. (Reagen), Hidrogênio e Nitrogênio (super seco, White Martins).

### 2.2 - Os catalisadores

Na preparação do MgO, hidróxido de magnésio foi obtido pela adição lenta de uma solução diluída de hidróxido de amônio (5 volumes de água para cada volume de  $NH_4OH$ ) a uma solução (1N) de nitrato de magnésio. O precipitado obtido foi filtrado, lavado, com água destilada (até atingir pH-7,0) e seco a 383K por 5 horas. O hidróxido precursor foi tratado em ar a 773K por 16 horas. O óxido foi então moído e peneirado em uma peneira de Mesh-Tyler 60.

Catalisadores de  $MgOSiO_2$  foram obtidos da precipitação simultânea de uma suspensão de sílica coloidal e nitrato de magnésio por uma solução de hidróxido de amônio. Os hidróxidos assim obtidos sofreram o mesmo tratamento que o descrito para o MgO.

Os teores de silício e magnésio nos óxidos foram determinados por absorção atômica.

A Tabela I resume as especificações dos catalisadores. A quantidade de sítios ácidos do catalisador de  $MgOSiO_2$  (68:32) não foi determinada, mas estudos de adsorção de piridina confirmaram a presença de sítios ácidos nesse catalisador.

Os estudos de adsorção foram realizados num sistema de vácuo acoplado a uma célula de infravermelho, como já descrito em trabalhos anteriores (6,7).

Antes de cada adsorção as pastilhas foram calcinadas a 730K, na presença de oxigênio, durante 1 hora, sendo a seguir degasadas à temperatura de calcinação por 16 horas. O tempo de contato do etanol com a pastilha foi de 1 hora, sendo, a seguir, a célula

tratada sob vácuo, antes de serem feitas as medidas na temperatura ambiente (298K).

Tabela 1: Especificações dos Catalisadores

Catalisador	Área(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Quantidade de sítios ácidos(nmol/g)	Difração de Raios X (Estrutura)	Acidez observada por IV
MgO	50	-	MgO	Não ácido
MgOSiO <sub>2</sub> (68:32)	188	< 0,02	MgO	Ácido
MgOSiO <sub>2</sub> (75:25)	236	0,63 ± 0,03	MgO	Ácido

Y = percentagem método indicador= 4-dimetilaminooazobenzeno(Ho < 3,3) Difratômetro PHILLIPS PW-1940 Adsorção de Piridina

BET

### 2.3 - Teste Catalítico

A aparelhagem usada nos testes catalíticos está esquematizada na figura 1 e consiste de uma bomba injetora de líquidos, um vaporizador, um reator e um cromatógrafo. Para cada teste catalítico, 500mg de catalisador foram colocados no reator de leito fixo, onde foi feita a sua reativação por aquecimento de 298 a 723K sob um fluxo de 0,50 cm<sup>3</sup>s<sup>-1</sup> de nitrogênio em uma hora. A seguir o catalisador foi isolado por meio de um "by-pass" e colocado na temperatura reacional. Ao final de cada experiência, foram repetidas as condições experimentais da primeira medida realizada. Os valores encontrados na repetição foram similares aos obtidos no início da experiência (desvio < 3%). Isso mostrou que não é significante o efeito de desativação.

## 3. RESULTADOS

### 3.1 - Atividade

Na Tabela II são fornecidas as atividades específicas,  $r_m$  (número de moléculas de etanol transformadas por s g de catalisador) e as correspondentes energias de ativação aparente dos catalisadores. Os valores encontrados são comparáveis aos fornecidos pela literatura. É oportuno ressaltar que no estudo de Takezawa e colaboradores(8), o catalisador de MgO foi testado em baixas conversões (< 2%). O cálculo do fator de efetividade da reação em uma conversão de 80% mostrou que  $\bar{n}D_a < 0,01$  e  $\bar{n}\theta^2 < 0,01$ . Logo,

to as evidências experimentais quanto as teóricas indicam ausência de transferência de massa interna e externa nas condições experimentais utilizadas.

Tabela 2: Comparações de Atividades

Catalisador	Condições Experimentais	$r_m$	Energia de Ativação Aparente	Referência
	T(K)	Pressão Parcial de Etanol (moléc. g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	(kJ/mol)	
MgO	653	18,9	2,4±0,5	82
	713	18,9	8,0±0,5	
MgO	--	1,9	-	122
MgOSiO <sub>2</sub> (68:32)	653	18,9	8,7±0,5	48
	713	18,9	17,4±0,5	
MgOSiO <sub>2</sub> (75:25)	653	18,9	9,0±0,5	47
	713	18,9	15,0±0,5	
MgOSiO <sub>2</sub> (75:25)	653	10,1	11,0	58

### 3.2 - Seletividade

Para o catalisador de MgOSiO<sub>2</sub>, quatro produtos orgânicos foram observados: etileno(0), éter etílico (E), acetaldeído (A) e butadieno(B). Para o catalisador de MgO, éter etílico não foi detectado.

A figura 2 ilustra correlações típicas de seletividade fracional dos produtos, SX, com o grau de conversão. A seletividade fracional, SX, foi definida como a relação entre a velocidade de transformação de etanol em X e a taxa total de transformação de etanol. Pode ser verificado que, em geral, SX depende do grau de conversão. A seletividade em acetaldeído diminui à medida em que a seletividade de butadieno aumenta, com o aumento do grau de conversão. Isso é uma indicação de que acetaldeído é um intermediário da formação de butadieno, a partir de etanol.

Para uma melhor compreensão, duas seletividades serão definidas:

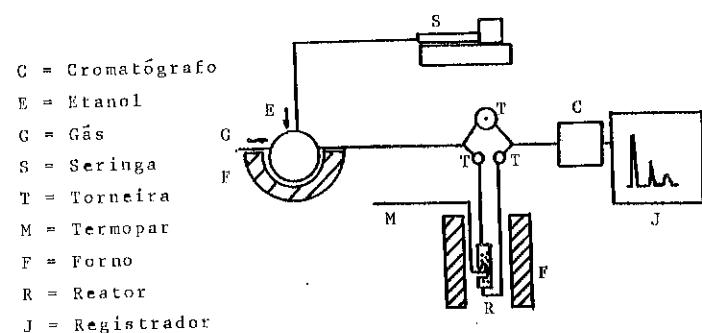


Figura 1: Aparelhagem

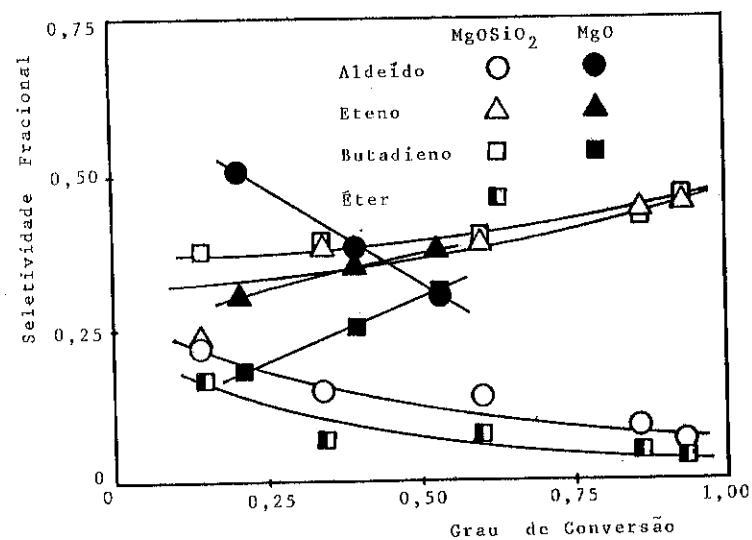


Figura 2: Seletividade Fracional dos Produtos

## i) Seletividade de desidrogenação (SD).

$$SD = SA + SB$$

## ii) Seletividade final em butadieno (SF).

$$SF = \frac{SB}{SD}$$

A figura 3 mostra que SD permanece praticamente constante com o aumento do grau de conversão. MgO apresentou maiores valores para SD do que MgOSiO<sub>2</sub>. Isso é consistente com o caráter mais básico e portanto mais ativo na desidrogenação desse catalisador. A pequena variação dos valores de SD sugere que a desidratação e a desidrogenação do etanol são reações paralelas, envolvendo o mesmo intermediário de adsorção.

A figura 4 mostra a variação de SF com o aumento do grau de conversão. Para um esquema simplificado de reação do tipo  $E \rightarrow A + B$ , a variação de SF com o aumento do grau de conversão foi o esperado. Até uma conversão intermediária (~ 50%), o catalisador de MgOSiO<sub>2</sub> foi muito mais seletivo do que o MgO. Essa diferença diminui com o aumento do grau de conversão. Do ponto de vista prático, um eficiente catalisador para a produção direta de butadieno a partir de etanol deverá possuir altos valores para SD e SF.

## 3.3 - Adsorção de Etanol

As figuras 5a e 5b mostram a condição da superfície do MgO, após adsorção em diferentes temperaturas. Adsorções nas temperaturas de 293 ou 390K resultaram na formação de uma espécie com absorções em 1120 e 1060  $\text{cm}^{-1}$ , típica de etóxido. Após a adsorção desse, a célula foi tratada em vácuo por 1 hora, aquecida até 630K e finalmente resfriada até a temperatura ambiente. A figura 5a mostra que esse tratamento levou ao aparecimento das bandas de acetato (1580, 1420  $\text{cm}^{-1}$ ), o que mostra que etóxido é um precursor da formação de acetato na superfície. A figura 5b mostra que com adsorção à 630K, ambos acetato e etóxido podem ser observados.

A adsorção sobre o catalisador de MgOSiO<sub>2</sub> a 630K resultou na formação de acetato (figura 5c). A adsorção a 293K levou ao aparecimento de pequenas bandas características de acetato (figura 5d). O estudo do espectro na região onde aparecem as bandas de absorção do etóxido não foi possível porque a presença de SiO<sub>2</sub> gerou forte absorção em regiões com número de onda menores que 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

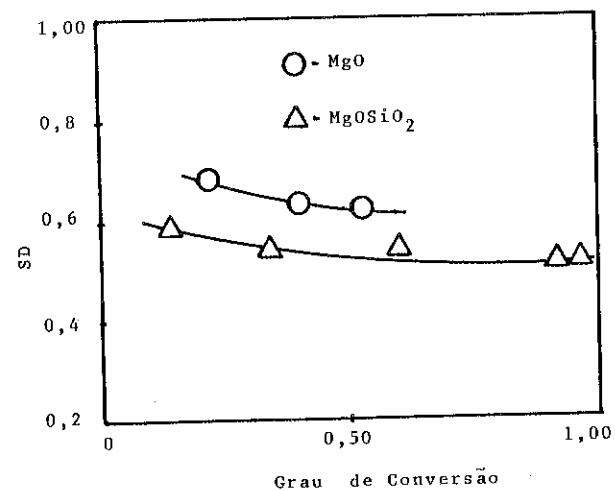


Figura 3: Seletividade de Desidrogenação

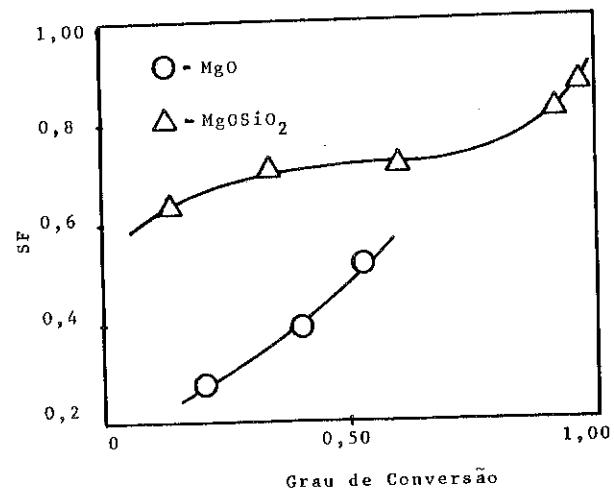


Figura 4: Seletividade Final em Butadieno

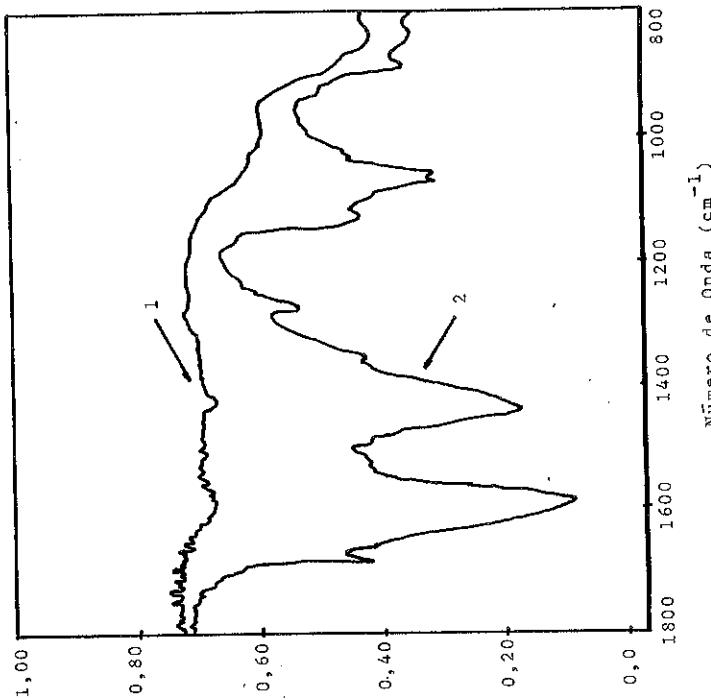


Figura 5b: MgO puro(1) e após adsorção de etanol a 630K(2).

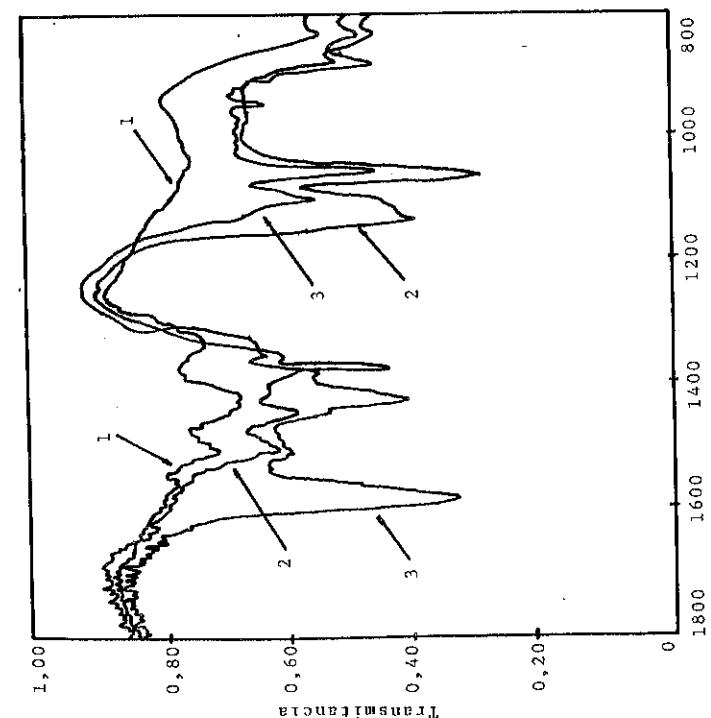


Figura 5a: MgO puro (1), após adsorção de etanol a 390K(2) e então tratamento a vácuo por 1 hora seguido de aquecimento até 630K(3).

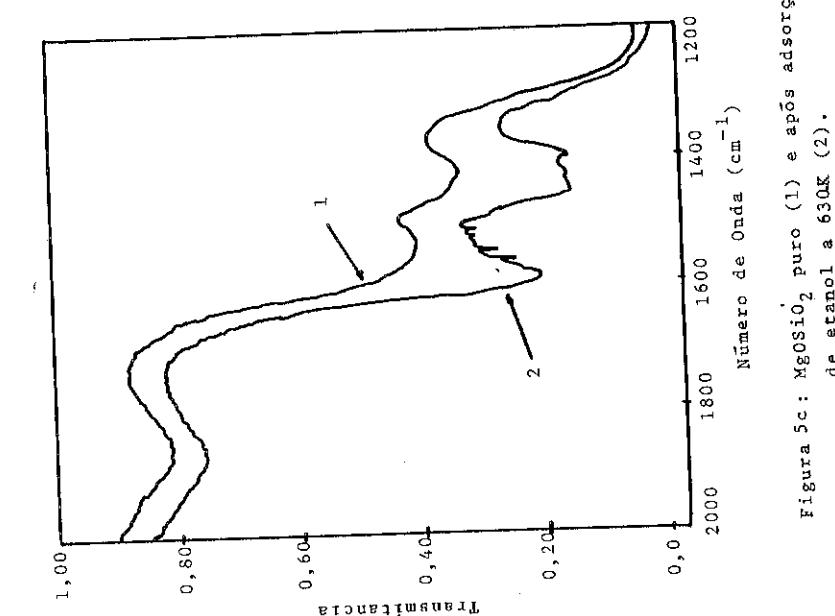


Figura 5c:  $\text{MgOSiO}_2$  puro (1) e após adsorção de etanol a 630K (2).

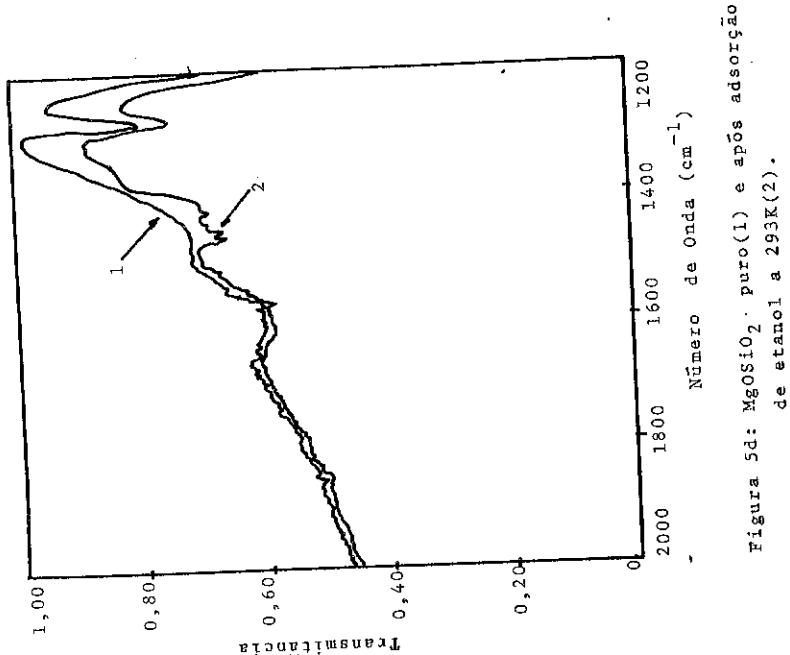


Figura 5d:  $\text{MgOSiO}_2$  puro (1) e após adsorção de etanol a 293K (2).

#### 4. DISCUSSÃO

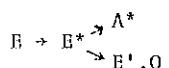
A comparação de estudos catalíticos com reações homogêneas de síntese orgânica indicam que o etanol (E) primeiramente desidrogena sobre sítios básicos, formando acetaldeído (A), o qual condensa e desidrata sobre sítios ácidos, produzindo butadieno (B). Naturalmente, a presença de sítios ácidos, pode causar a desidratação direta do etanol, com formação de eteno (O) e éter etílico ( $E'$ ) como produtos indesejados. Então, a transformação do etanol sobre catalisadores ácido-básicos pode ser representada esquematicamente por duas reações paralelas competitivas.



onde a e b representam sítios ácidos e básicos respectivamente.

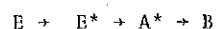
No estudo realizado, não houve significante variação dos valores de SD, sugerindo que a formação de acetaldeído e a desidratação do etanol foram reações paralelas envolvendo o mesmo intermediário de adsorção. A literatura cita que etóxido é um intermediário na desidratação do etanol e esse trabalho mostrou que etóxido é um precursor da formação de acetato.

Então, o esquema anterior pode ser modificado para:



Takezawa e colaboradores (8) citaram que butadieno foi formado pela decomposição do etóxido adsorvido na ausência de etanol, porém nenhum acetaldeído foi observado.

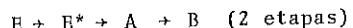
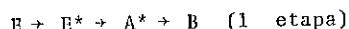
Com base nessas informações, um esquema da formação de butadieno, sem intermediário na fase gasosa, pode ser citado:



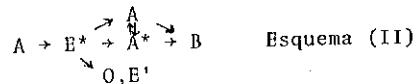
Entretanto, acetaldeído na fase gasosa foi observado e sua formação diminui e a de butadieno aumenta, com o aumento do grau de conversão. Isso também é consistente com a proposição de que acetaldeído (g) é um intermediário na formação de butadieno. (Fig 4).

Consequentemente, existe a possibilidade da obtenção de butadieno a partir de etanol em uma ou duas etapas, dependendo se

o intermediário A dessorve ou não na fase gasosa, isto é:



O esquema completo da transformação será:



Agora, com o auxílio desse esquema detalhado e das novas observações desse trabalho, vai-se interpretar o desempenho e otimizar os catalisadores.

Em primeiro lugar, notamos que algumas observações inconsistentes da literatura podem ser explicadas pelo esquema simples da reação (I). Por exemplo, algumas comparações de seletividade de catalisadores não foram feitas nas mesmas condições experimentais, tais como com o mesmo grau de conversão de etanol (1-5). Por outro lado, a necessidade do sítio ácido na desidratação do produto condensado também é aparente, mesmo que esse sítio cause a desidratação do etanol. Naturalmente, esses comentários também são válidos no caso do esquema detalhado (II).

Entretanto, o esquema (I) conduziu trabalhos anteriores a comparar a importância relativa entre sítios básicos versus sítios ácidos (5). O novo esquema (II) dá mais ênfase e importância ao controle da acidez do catalisador. É oportuno ressaltar como o sítio ácido influencia vários fatores de seletividade, com base no esquema (II) e nos dados de infravermelho:

- i) a competição entre desidrogenação e desidratação (SD).
- ii) a conversão de  $E^*$  em  $A^*$ .
- iii) a possibilidade de dessorção de  $A^*$ , com consequente aparecimento de vários caminhos alternativos de formação de butadieno.
- iv) a desidratação do produto condensado ( $A^* \rightarrow B$ ).

Os 3 últimos itens citados, não somente são ligados a SF, mas também controlam a mudança da etapa determinante do processo global, através de suas velocidades relativas. Por isso, a modificação da acidez através da adição de um promotor (por exemplo cromo), pode representar uma otimização(09).

Finalmente, a existência de uma transformação em 1 etapa de etanol em butadieno explicou porque a combinação física de catalisadores, eficientes no processo de duas etapas, não são necessariamente aplicáveis na transformação em 1 etapa.

## 5. CONCLUSÃO

Esse trabalho mostrou que uma condição de acidez ótima é necessária para uma seletiva obtenção de butadieno a partir de etanol. Também mostrou a possibilidade de etóxido adsorvido ser convertido em acetato e então produzir butadieno, sem fornecer nenhum intermediário na fase gasosa, enfim, a obtenção de butadieno a partir de etanol em uma etapa.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. S.K. Bhattacharyya e N.D. Ganguly, *J.Appl.Chem.*, 12, 97(1962).
2. S.K. Bhattacharyya e N.D. Ganguly, *J.Appl.Chem.*, 12, 105 (1962).
3. S.K. Bhattacharyya e N.D. Ganguly, *J.Sci.Ind.Res.*, 19B, 33 (1969).
4. B.B. Corson, H.E. Jones, C.E. Welling, J.A. Hinckley e E. E. Stanly, *Ind.Eng.Chem.*, 42, 359(1950).
5. H. Niiyama e E. Echigoya, *Bull.Chem.Soc.Jap.*, 44, 1739(1971).
6. R.L. Martins, C.M.C. Figueiredo, A.C. Faro, 1º Seminário de Catálise, Junho de 1981.
7. R.I. Silva, Tese de Mestrado, IME, Rio de Janeiro (1983).
8. N. Takezawa, C. Hanamake e H. Kobayashi, *Journal of Cat.*, 38, 101(1975).
9. R.I. Silva, C.M.M. Sachett e Y.L. Lam, submetido ao *Journal of Catalysis*.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq pelos recursos financeiros, ao Dr. Leonardo Nogueira pela colaboração e a Maria Cristina Lourenço pelo incentivo.

## 2º SEMINÁRIO DE CATALISE

"ALUMINAS CATALÍTICAS VI. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO  
DE ALUMINAS PARA DESIDRATAÇÃO DO ETANOL"

JOSÉ M.C.BUENO, DILSON CARDOSO, GILBERTO DELLA NINA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA/UFSCar

**RESUMO** - Hidróxidos de alumínio foram obtidos a partir de sulfato de alumínio e hidróxido de amônio. Estudou-se a influência do pH de precipitação e tempo de envelhecimento dos hidróxidos de alumínio sobre suas características físicas e químicas e sobre as das aluminas obtidas por calcinação desses hidróxidos.

Os hidróxidos de alumínio preparados, foram caracterizados por difração de raios-X, análise térmica diferencial, área específica e teor de sulfato.

As aluminas obtidas foram caracterizadas por difração de raios-X, área específica e atividade catalítica para desidratação do etanol a 277°C.

**ABSTRACT** - Aluminium hydroxides were obtained from aluminium sulphate and ammonium hydroxide. We studied the influence of the precipitation pH and the aging time of the aluminium hydroxides on their physical and chemical characteristics and on the characteristics of the aluminas obtained by calcination of these hydroxides.

The aluminium hydroxides obtained were characterized by X-ray diffraction, thermal differential analysis, specific area, and sulphate tenor.

The obtained aluminas were characterized by X-ray diffraction and specific area; the catalytic activity of the aluminas was characterized by the ethanol dehydration at 277°C.

## 1. INTRODUÇÃO

A desidratação do etanol para formação de éter etílico e etileno, tornou-se de interesse principalmente em países consumidores de petróleo, pois além de alternativo, apresenta-se complementar aos processos petroquímicos para produção de etileno.

O catalisador de alumina, um dos mais utilizados na desidratação do etanol, encontra também uma larga aplicação como suporte e componente de catalisadores usados em inúmeras reações, sendo estas componentes obtidas por calcinação de hidróxidos ou óxido hidróxidos de aluminas. Dentre os métodos usados na obtenção de hidróxido ou óxido hidróxido de alumínio, encontra-se o da reação de sais de alumínio ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{SO}_4^{2-}$ ) com bases.

Sabe-se que algumas das características físicas e químicas das aluminas, podem determinar sua atividade e seletividade em uma reação específica ou a possibilidade de sua utilização como suporte de um determinado catalisador. As etapas e condições necessárias, para a obtenção de aluminas com propriedades satisfatórias para um determinado processo, dependem também dos materiais de partida.

O objetivo do presente trabalho é o estudo da preparação, caracterização de aluminas, seus precursores e determinação de sua atividade na desidratação do etanol.

## 2. PROCEDIMENTO

Os ensaios de precipitação foram efetuados adicionando-se, sob agitação, solução aquosa de sulfato de alumínio sobre solução aquosa de hidróxido de amônio, até se obter o valor de pH desejado; o precipitado obtido foi envelhecido em contato com a água mãe, sob agitação, temperatura de 30°C e a pH constante.

Coletou-se amostras do precipitado a vários tempos de envelhecimento, as quais foram filtradas e lavadas com água destilada até não se detectar a presença de íons sulfato no filtrado. O precipitado obtido foi seco em estufa à temperatura de 120°C e com renovação da atmosfera interna.

As amostras resultantes foram caracterizadas por difração de raios-X, análise térmica diferencial, medidas de área específica pelo método B.E.T. e teor de íons sulfato.

As amostras de hidróxido de alumínio foram calcinadas, em uma mufla com capacidade de aquecimento até 1200°C e com renovação da atmosfera interna. A programação de aquecimento da mufla, desde a temperatura ambiente até 500°C, foi efetuado conforme a metodologia descrita por Iler<sup>(1)</sup>. Após o aquecimento o material foi mantido a 500°C por 2 horas.

As aluminas resultantes foram caracterizadas por difração de raios-X, medidas de área específica pelo método B.E.T. e atividade catalítica para desidratação do etanol.

A atividade catalítica das aluminas, foram determinadas e comparadas com a atividade de um catalisador comercial (catalisador fornecido pela Salgema Ind. Quím. S/A) da seguinte maneira:

- utilizou-se um reator tubular de leito fixo; o equipamento utilizado está mostrado esquematicamente na fig. 1.
- Levantou-se curvas de conversão de etanol (a temperatura de 277°C) em função do fator tempo (W/F), sendo a massa de catalisador (w) mantida constante nos diversos ensaios.
- Delimitou-se nessas curvas a região em que os efeitos difusivos externos à partícula são mínimos.
- Calculou-se a atividade catalítica relativa através da seguinte expressão:

$$a = \frac{F_{\text{teste}}}{F_{\text{padrão}}} \Big|_{x=\text{cte}}$$

sendo:

$a$  = atividade catalítica relativa;

$F_{\text{teste}}$  = taxa de alimentação de etanol ao reator contendo amostra de alumina teste;

$F_{\text{padrão}}$  = taxa de alimentação de etanol ao reator contendo amostra de catalisador comercial;

$x$  = conversão de etanol.

- O valor da conversão de etanol ( $x$ ) foi tomado igual a 8%.

### 3. RESULTADOS

#### 3.1. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

As amostras de hidróxido de alumínio obtidas por precipitação a pH 9 e 10 e tempos de envelhecimento entre 0-160 horas, apresentam difratogramas com picos largos nas posições características da boehmita, conforme discussão feita por Papeé<sup>(2)</sup> e Christoph<sup>(3)</sup> apresentados na tabela I.

As amostras de hidróxido de alumínio obtidas por precipitação a pH 10,6 e 11 e tempos de envelhecimento menores que 48 e 21 horas respectivamente, apresentam difratogramas com apenas picos largos nas posições características da boehmita. Entretanto as amostras com tempo de envelhecimento maiores que 72 e 48 horas respectivamente, tem picos largos de difração característicos da boehmita e picos que coincidem com os mais intensos característicos da bayerita. Estes apresentam-se mais intensos quanto maior o tempo de envelhecimento.

Na figura 2 estão mostrados os difratogramas das amostras de hidróxido de alumínio obtidos a pH 11 e vários tempos de envelhecimento.

Na tabela II são apresentados os resultados da intensidade integral da reflexão 031 (característica da boehmita), das amostras que contém apenas boehmita como hidróxido cristalino. Os dados de tamanho médio dos cristais de boehmita estão apresentados na tabela III.

Os difratogramas das amostras de aluminas, obtidas por calcinação da amostra de hidróxido de alumínio precipitado a pH 9, 10, 10,6 e 11 e vários tempos de envelhecimento, tem uma série de picos superpostos na região de 19 a 42° (2θ). Nota-se também um pico de baixa intensidade na região de 59-62° (2θ) e dois picos mais intensos incidente a 46° e 66,8° (2θ). A posição destes picos coincide com a posição dos picos mais intensos apresentados pelas aluminas γ e η conforme mostrado na tabela IV; na fig. 3 estão os difratogramas das aluminas obtidas a partir de hidróxido precipitado a pH 10,6.

AMOSTRA DE PSEUDO-BOEHMITA PAPEÉ <sup>(2)</sup>	AMOSTRA DE BOEHMITA CHRISTOPH <sup>(3)</sup>	AMOSTRA		AMOSTRA		AMOSTRA	
		P2-49-9*	P3-45-10*	P4-8-10,6*	P5-8-11*		
d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>
6,70-6,58	100	6,14	100	6,74	100	6,54	100
3,20-3,18	68	3,168	42	3,11	64	3,16	65
2,34	61	2,349	33	2,32	52	2,32	56
1,86	73	1,861	24	1,83	68	1,83	68
		1,848	16		67	1,84	65

\* Denominação das amostras E-τ-pH = nº do ensaio de precipitação - tempo de envelhecimento em horas - pH final da precipitação

TABELA I - Dados de distâncias interplanares (d) e intensidade relativa dos picos de difração observados na região de 5-60° (2θ) das amostras de hidróxido de alumínio e boehmita

Ensaio a pH=9		Ensaio a pH=10		Ensaio a pH=10,6		Ensaio a pH=11	
$\tau$ (h)	$I_1$	$\tau$ (h)	$I_1$	$\tau$ (h)	$I_1$	$\tau$ (h)	$I_1$
1	36	1	63	0	76	1	94
3	39	3	94	1	91	3	91
23	66	8	92	3	89	8	99
49	73	45	90	8	94	22	100
80	78	120	94	22	84		
144	83			48	83		

TABELA II - Dados de intensidade integral ( $I_1$ ) em unidades arbitrárias da reflexão 031 das amostras de hidróxido de alumínio (obtidas a vários pH de precipitação e tempos de envelhecimento ( $\tau$ )).

Ensaio a pH=9		Ensaio a pH=10		Ensaio a pH=10,6		Ensaio a pH=11	
$\tau$ (h)	$L$ (Å)	$\tau$ (h)	$L$ (Å)	$\tau$ (h)	$L$ (Å)	$\tau$ (h)	$L$ (Å)
1	42	1	50	0	48	1	56
3	42	3	54	1	56	3	57
23	50	8	56	3	56	8	60
49	54	21	56	8	56	22	63
80	54	120	62	22	58		
144	54			48	59		

TABELA III - Dados de tamanho médio dos cristais de boehmita ( $L$ ) utilizando-se a reflexão 031 (amostras de hidróxido de alumínio obtidas a vários pH e tempos de envelhecimento ( $\tau$ )).

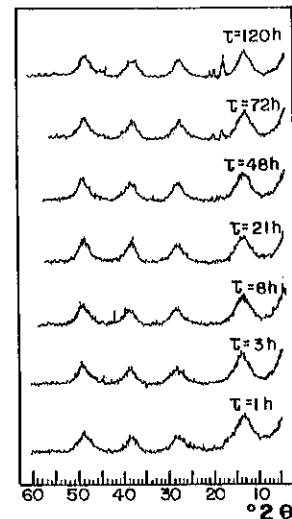
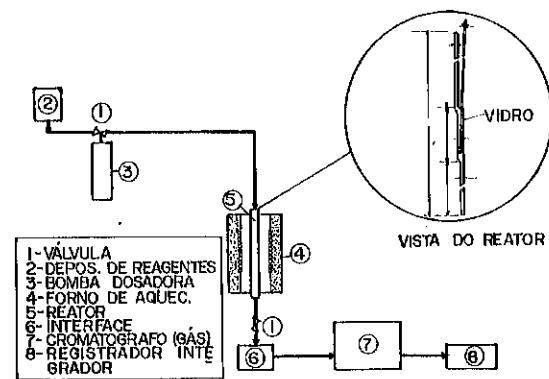


FIGURA 2: Difratogramas das amostras de hidróxidos de alumínio precipitadas a pH 11 em vários tempos de envelhecimento ( $\tau$ ).

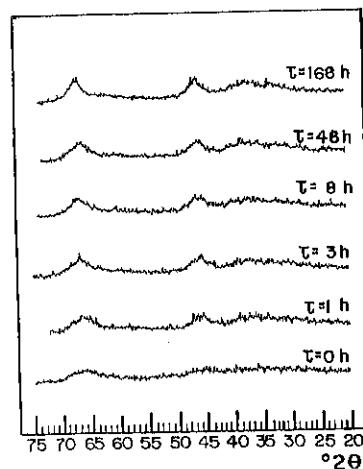


FIGURA 3: Difratogramas das aluminas obtidas a partir de hidróxido precipitado a pH 10,6 em vários tempos de envelhecimento (t).

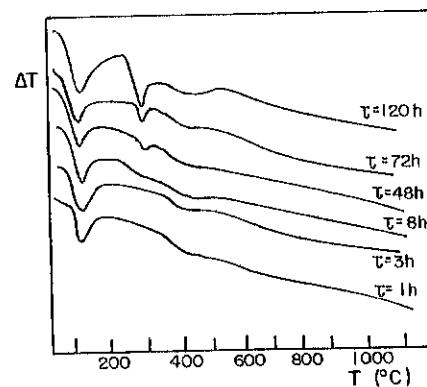


FIGURA 4: Termogramas das amostras de hidróxido de alumínio precipitado a pH 11 em vários tempos de envelhecimento (t).

Amostra de alumina*		Alumina-γ Lippens <sup>(*)</sup>		Alumina-η Lippens <sup>(*)</sup>	
d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	I/I <sub>0</sub>
3,4 a 2,1	**	4,6	12	4,57	16
		2,77	25	2,76	33
		2,397	60	2,395	70
		2,284	33	2,284	36
1,97	75	1,990	65	1,980	70
		1,956			
1,50	8	1,520	15	1,519	16
1,39	100	1,407	100	1,396	100
		1,395			

\* Amostra de alumina obtida a partir do hidróxido precipitado a pH 10,6 e 48 horas de envelhecimento.

\*\* Os difratogramas apresentaram uma série de picos superpostos nessa região.

TABELA IV - Dados de distâncias interplanares (d) e intensidades relativas dos picos de difração de raios-X das amostras de aluminas.

### 3.2. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL

Nos termogramas das amostras de hidróxido de alumínio, obtidas a pH 9, 10, 10,6 e 11, observa-se a presença de um pico endotérmico a 130°C que foi atribuído por Mackenzie<sup>(5)</sup> e Tettenhorst<sup>(6)</sup>, à presença de água adsorvida. Observa-se também um pico largo endotérmico com máximo em torno de 400°C, o qual foi atribuído à presença de boehmita.

Os termogramas das amostras de hidróxido de alumínio, obtidas a pH 10,6 e 11 e tempo de envelhecimento maior que 48 e 8 horas respectivamente, apresentam um pico endotérmico em torno de 280°C, tornando-se mais intenso com o tempo de envelhecimento. Este pico pode ser atribuído à presença de bayerita segundo descrição de Mackenzie<sup>(5)</sup> e aos dados obtidos por difração de raios-X.

Na figura 4 estão apresentados os termogramas das amostras de hidróxido obtidas a pH 11 e vários tempos de envelhecimento.

### 3.3. MEDIDAS DE ÁREA ESPECÍFICA

Encontram-se na figura 5 os resultados das medidas de área específica das amostras de hidróxido de alumínio, obtidos a vários valores de pH de precipitação e tempo de envelhecimento. Na figura 6 estão mostrados os valores de área específica das amostras de alumina, obtidas por calcinação dos hidróxidos de alumínio.

### 3.4. ANÁLISE DE SULFATO CONTIDO NAS AMOSTRAS DE HIDRÓXIDO DE ALUMÍNIO

Na figura 7 encontram-se os resultados das análises de sulfato contido nas amostras de hidróxido de alumínio obtidas a vários valores de pH de precipitação e tempo de envelhecimento. Nota-se uma redução brusca na concentração de sulfato no início do envelhecimento, atingindo posteriormente concentrações praticamente constantes.

### 3.5. MEDIDAS DE ATIVIDADE CATALÍTICA

Na figura 8 estão apresentadas as curvas de conversão do etanol, em função do fator tempo dos ensaios efetuados com amostras de alumina obtidas a partir dos hidróxidos precipitados a pH 10,6. Na figura 9 estão apresentados os valores de atividade catalítica relativa das aluminas em função do pH de precipitação e tendo como parâmetro o tempo de envelhecimento do hidróxido de partida.

## 4. DISCUSSÃO

Baseando-se no fato da intensidade integral de difração de raios-X estar diretamente relacionada com a concentração de material cristalino, através da tabela II observa-se que as concentrações de boehmita nas precipitações efetuadas a pH 9, 10, 10,6 e 11, tendem a um mesmo valor (praticamente constante) com o envelhecimento, independente do pH; o tempo necessário para atingir esta concentração, foi respectivamente de 49, 3, 1 e menos que 1 hora, aproximadamente.

Observa-se na tabela III, um aumento do tamanho dos cristais inicialmente formados, com o aumento do valor de pH final de precipitação. O tamanho dos cristais das amostras obtidas a pH 9 e 10 aumenta substancialmente com o tempo de envelhecimento.

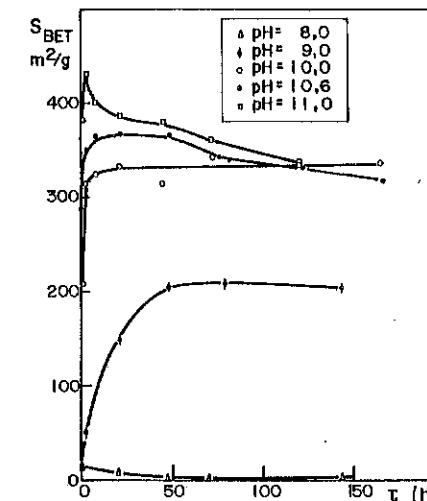


FIGURA 5: Área específica das amostras de hidróxido de alumínio em função do tempo de envelhecimento ( $\tau$ ) e pH de precipitação.

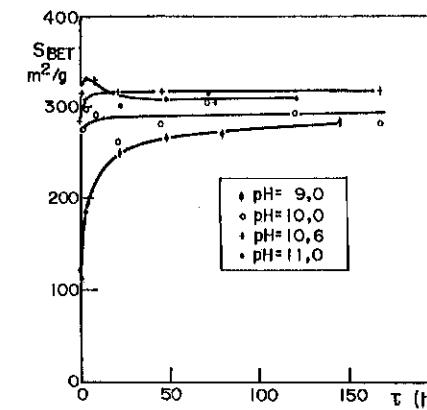


FIGURA 6: Área específica das amostras de aluminas em função do pH de precipitação e tempo de envelhecimento ( $\tau$ ) do hidróxido de alumínio de partida.

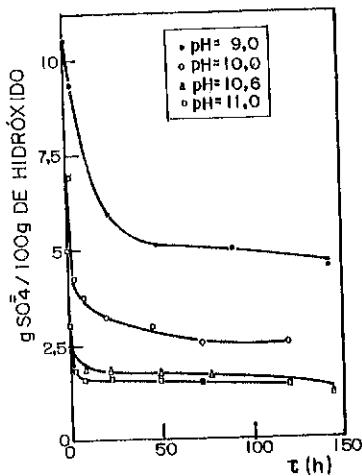
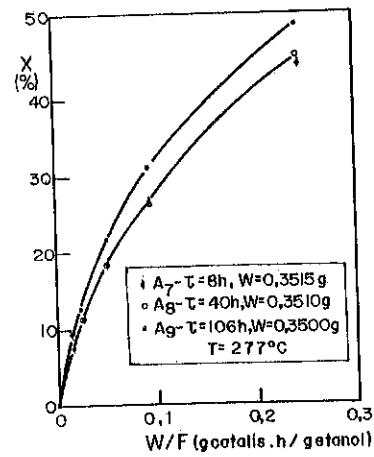


FIGURA 7: Concentração de sulfato nas amostras de hidróxido de alumínio em função do pH de precipitação e tempo de envelhecimento (t).



Através dos dados de área específica dos hidróxidos de alumínio mostrados na figura 5, observa-se que as amostras obtidas a pH 9 e 10 apresentam um aumento substancial da área específica com o aumento do tempo de envelhecimento, enquanto que as precipitações efetuadas a pH maiores que 10 apresentam área específica elevada já no momento da precipitação. As amostras obtidas a pH 9 e 10, após 50 e 10 horas de envelhecimento respectivamente, atingem valores de área específica praticamente constantes. As amostras obtidas a pH 10,6 e 11 apresentam um pequeno aumento de área específica no início do envelhecimento e após atingirem um valor máximo, ocorre uma redução da mesma. Esta redução de área específica se deu a partir das amostras onde se detectou a formação de bayerita, por análise térmica diferencial.

O aumento da área específica das amostras obtidas a valor de pH 9, 10 e 10,6 no início do envelhecimento foi também acompanhado de um aumento na intensidade integral do pico de difração característica da boehmita e uma redução na concentração de sulfato, conforme mostrado na tabela 1 e figura 7, respectivamente.

Através dos valores de área específica das amostras de alumínio mostrado na figura 6, observa-se que a área específica das aluminas obtidas a partir do hidróxido precipitado a pH 9, aumenta fortemente com o tempo de envelhecido do hidróxido até 50 horas, enquanto que as provenientes de hidróxidos precipitados a pH maiores que 9 praticamente independem de seu tempo de envelhecimento.

Através dos dados de atividade catalítica apresentados na figura 9 observa-se 3 regiões distintas, as quais são descritas a seguir:

**REGIÃO I** - corresponde a região na qual, os hidróxidos de partida apresentam-se na forma de boehmita como hidróxido cristalino e sofrem alterações das características estudadas com o tempo de envelhecimento.

**REGIÃO II** - corresponde a região na qual os hidróxidos de partida apresentam-se na forma de boehmita, os quais não sofrem alterações de suas características com o pH de precipitação e tempo de envelhecimento.

**REGIÃO III** - corresponde a região na qual os hidróxidos de partida apresentam-se na forma de mistura de boehmita e bayerita, ocorrendo um aumento da concentração de bayerita com o aumento do pH de precipitação e tempo de envelhecimento.

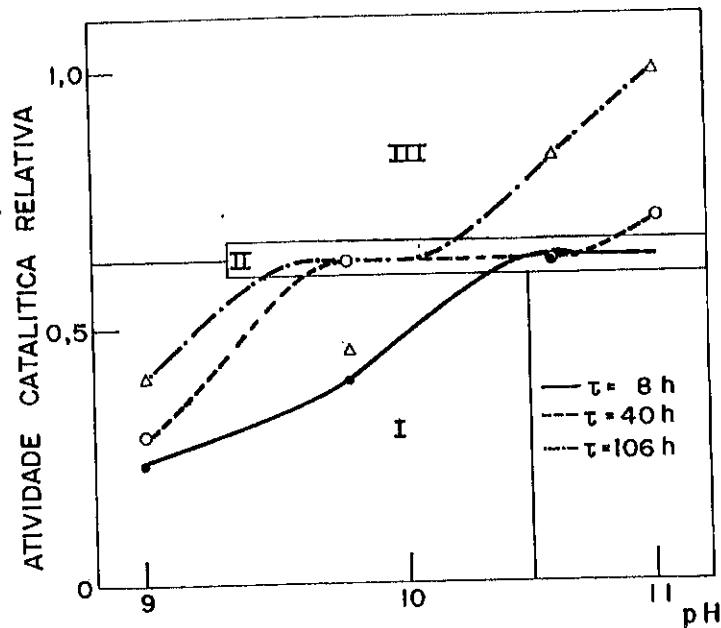


FIGURA 9: Desidratação do etanol - atividade catalítica relativa das aluminas em função do pH de precipitação e tempo de envelhecimento dos hidróxidos de alumínio de partida.

## 5. CONCLUSÃO

Nas condições experimentais adotadas para obtenção de hidróxido de alumínio e aluminas conclui-se:

- As aluminas obtidas a partir de hidróxidos de alumínio que contém apenas boehmita como hidróxido cristalino, os quais sofram variações significativas de concentração de sulfato, concentração de boehmita, tamanho médio de seus cristais e área específica com o tempo de envelhecimento, apresentam um aumento da atividade na desidratação do etanol com o aumento do valor do pH de precipitação do hidróxido de partida.

- As aluminas obtidas a partir de hidróxido de alumínio que continham apenas boehmita, os quais não apresentam variações significativas da concentração de sulfato, concentração de boehmita, tamanho médio de seus cristais e área específica com o tempo de envelhecimento, apresentam um mesmo valor de atividade na desidratação do etanol, independentemente do pH de precipitação e do tempo de envelhecimento do hidróxido de partida.

- As aluminas obtidas a partir de hidróxidos contendo misturas de boehmita e bayerita, foram mais ativas na desidratação do etanol, que as aluminas obtidas a partir de boehmita.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. R.K. ILER, J. Amer. Ceramic. Soc. 44, (12) 618, 1961.
2. D. PAPÉE, R. TERTIAN et R. BIAIS, Bull. Soc. Chim. Fr., Men. Ser 5, 1301, 1958.
3. G.G. CHRISTOPH, D.A. HOFMANN, C.E. CORBATÓ and R.T. TETTENHORST, Clays and Clay Minerals, 27, 81, 1979.
4. B.C. LIPPENS and J.J. STEGGERDA, in "Physical and Chemical aspects of adsorbents and catalysts"; Edited by B.G. Linsen; Academic Press, London and New York, 1970.
5. R. MACKENZIE and BERGGREN, Oxides and hydroxides of higher valency elements in "Differential Thermal Analysis", vol. 1, chapter 9, ed. R.D. Mackenzie, London and New York, Academic Press, 1972.
6. R. TETTENHORST and D.A. HOFMANN, Clays and Clay Minerals, 28, 373, 1980.

2º SEMINÁRIO DE CATALISE"DECOMPOSIÇÃO DO ÓLEO VEGETAL POR ÁCIDOS DE LEWIS E BRÖNSTED"

Maria Amélia Gomes Fernandes,  
 José Carlos Albuquerque e  
 Yiu Lau Lam  
 SEÇÃO DE QUÍMICA, IME.

**RESUMO** - A decomposição catalítica do óleo de soja comercial foi estudada em um reator batelada, onde óleo e catalisador misturados foram aquecidos numa faixa de temperatura entre 270-360°C, em atmosfera de nitrogênio. Catalisadores ácidos tipicamente Brönsted ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_3BO_3$ ) e Lewis ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ) foram depositados sobre sílica ou carvão ativo. As atividades e seletividades destes catalisadores foram avaliadas por análise global dos produtos líquidos. Entre os ácidos de Brönsted o  $H_3PO_4/SiO_2$  foi o mais ativo, sugerindo que a decomposição é dependente da força ácida. Os catalisadores ácidos de Lewis mostraram atividades similares e um pouco menos ativos do que o  $H_3PO_4/SiO_2$ .

**ABSTRACT** - Catalytic decomposition of soybean oil to hydrocarbon was carried out by heating a mixture of catalyst and oil in a glass, batch reactor with reflux, at the range of 270-360°C. Typical Brönsted acids ( $H_3BO_3$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ) and Lewis acids ( $ZnCl_2$ ,  $AlCl_3$ ) mounted on  $SiO_2$  or carbon, were compared by some global analysis of the liquid products. Among the Brönsted acids,  $H_3PO_4/SiO_2$  was the most active, suggesting that there existed an optimum acid strength for the decomposition. Yet, for Lewis acids, both  $ZnCl_2/SiO_2$  and  $AlCl_3/SiO_2$  showed similar activity and were only very slightly less active than  $H_3PO_4/SiO_2$ .

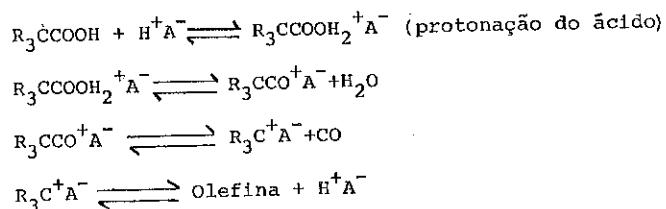
**1. INTRODUÇÃO**

A possibilidade de utilizar óleos vegetais, direta ou indiretamente, como combustíveis especialmente do tipo Diesel, foi lança-

da em 1900 por Rudolf Diesel. As decomposições térmica e catalítica dos óleos vegetais, comumente chamadas de craqueamento, são capazes de gerar compostos orgânicos semelhantes aos do fracionamento do petróleo.

Nas pesquisas realizadas no craqueamento do óleo vegetal até 1950, vários catalisadores de propriedades ácido-básicas diferentes foram utilizados em condições bastante diferentes, não permitindo uma comparação rigorosa do comportamento catalítico. Em geral, catalisadores básicos (1,2,3) geram produtos bastante insaturados, mesmo com óleo quase totalmente saturado. Somente o sabão de cálcio é o mais promissor para dar combustível tipo diesel. Isto pode ser explicado pela propriedade desidrogenante dos catalisadores básicos. Catalisadores altamente ácidos, como zeolitos(4), dão principalmente produtos com características de gasolina, devendo ao sítio fortemente ácido promover ciclização e isomerização. Catalisadores tipo Lewis(5,9) geram produtos com alto teor em aromáticos. Os efeitos das diferenças em forças dos catalisadores utilizados não foram analisados. Notadamente, catalisador tipicamente Brönsted não foi citado em nenhum momento na literatura.

Fundamentalmente, poucos são os estudos que elucidam o mecanismo da decomposição, mesmo com compostos mais simples, que poderiam dar informações mais claras. Estes estudos estão resumidos em um trabalho recente(10). Em suma, foi sugerido que a decomposição do óleo se passa através de sua hidrólise, com formação de ácido e a decomposição deste em hidrocarbonetos. Esta hipótese é suportada por estudos sobre a decomposição de ácidos carboxílicos por catalisadores sólidos ácidos, feitos por Otake e Onoda(11), que propuseram o mecanismo:



onde HA é o ácido de Brönsted. Estes autores sugeriram que a etapa lenta da reação é a protonação do ácido e quanto maior a força do ácido, maior será a atividade catalítica.

Neste trabalho, então, é mostrada uma comparação entre alguns ácidos tipicamente Brönsted e outros tipicamente Lewis, em um reator simples.

## 2. PROCEDIMENTO

Os catalisadores foram preparados por método de impregnação e secos em estufa à 120°C, durante 16 horas. Foram ativados, antes de cada reação, à 400°C durante 2h, dentro do balão reator. As especificações dos catalisadores estão resumidas na Tabela 1. Os reagentes utilizados foram de qualidade P A e estão detalhados em trabalho anterior(13).

Tabela I - Especificações dos Catalisadores

Catalisador	Suporte	Deposição do Ácido
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	Sílica Gel-Davison 62 Granulometria: 60-200 mesh	Impregnação por método do ponto úmido.
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>	Área específica: 340 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> Volume poroso: 115 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup>	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /SiO <sub>2</sub>		Quantidade de ácido= 1.2mmol/g suporte
ZnCl <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub>		
AlCl <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>		
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> /C	Carvão ativo - Merck área específica: 640 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>	Impregnação com excesso de solução e seco com agitação.
ZnCl <sub>2</sub> /C		Quantidade de ácido= 1.2mmol/g suporte

O reator batelada utilizado está ilustrado na figura 1. Em uma experiência típica, o catalisador foi colocado no balão A, o gás de arraste (N<sub>2</sub>) foi introduzido no reator por E e em seguida ligado o aquecimento. Após a ativação do catalisador, o óleo foi introduzido lentamente no balão reator e simultaneamente a temperatura caiu de 400°C para 360°C, mantendo-se constante, ficando o óleo diretamente em contacto com o catalisador, durante o tempo de reação. Após este tempo, o aquecimento foi retirado imediatamente, o balão reator foi resfriado à temperatura ambiente e

O produto líquido obtido da reação foi separado do catalisador, por filtração. A quantidade de produto líquido obtido foi definido como rendimento R.

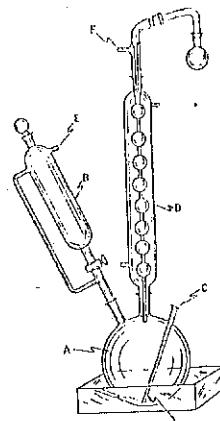


Figura 1: Esquema de um reator de contacto direto.

Sendo o produto líquido uma mistura de óleo original, ácidos, cetonas, aldeídos, hidrocarbonetos saturados e insaturados, o grupo carbonila nos produtos contendo oxigênio foi primeiramente examinado qualitativamente por espectroscopia no Infravermelho (espectrometro: Perkin Elmer 727) e Ressonância Magnética Nuclear (espectrometro: Varian - 300X, de 30 MHz).

A quantidade de ácido livre ( $Q_a$ ) foi determinada pela titulação de 0.1g do produto, diluído em uma mistura de benzeno-ethanol, com uma solução alcóolica de KOH(13). A quantidade de produto saponificável ( $Q_s$ ) foi determinada saponificando 0.1g de amostra e titulando-se o excesso da solução alcóolica KOH, que não reagiu com a amostra, com uma solução 0.1N de HCl(13). A fração de óleo não transformada no produto líquido( $X$ ) foi determinada pela diferença entre produtos saponificáveis e ácidos livres. Considerando que: cetonas não são saponificáveis, quantidades insignificantes de alcoois presentes no produto e uma aproximação de que os comprimentos das cadeias dos ácidos carboxílicos são iguais aqueles no óleo original, a fração de produto líquido não transformado foi definida pela expressão.

$$X = \frac{(Q_s - Q_a) \text{ do produto líquido}}{(Q_s - Q_a) \text{ do óleo}} \times 100$$

### 3. RESULTADOS

#### Análise Espectral

Pelas análises por espectroscopia no infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear (RMN) dos produtos líquidos obtidos, foram observadas as principais transformações ocorridas na decomposição termocatalítica do óleo cru. Nos espectros dos produtos obtidos com os dois ácidos,  $H_2SO_4$  e  $H_3BO_3$ , aparece uma banda larga de carbonila, próxima à região de  $1710\text{cm}^{-1}$ , que pode indicar a presença de uma mistura de compostos carbonílicos, embora nos produtos obtidos com  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$  e  $AlCl_3$ , esta banda mostre somente uma quantidade muito reduzida. (Fig.2).

Análises por espectrometria de RMN, de alguns produtos típicos obtidos, mostram que, com o  $H_3BO_3$ , houve a formação de ácidos carboxílicos, compostos aromáticos e ligações duplas alifáticas. Entretanto, os produtos obtidos com o  $ZnCl_2$  e  $H_3PO_4$  não mostram a presença de ácidos carboxílicos e de ligações duplas alifáticas, mas indicam a presença de aromáticos (Fig.3), acima de 5% em peso.

#### Análise Química: Comparação entre ácidos Lewis e Brönsted.

Baseado nas observações da seção anterior e para simplificar a comparação entre os catalisadores, os resultados das análises químicas estão resumidos na Tabela II e podem ser examinados de acordo com o seguinte raciocínio:

A decomposição da molécula do óleo resultou numa mistura de produtos, muitos dos quais contendo oxigênio ainda, tais como cetonas e ácidos. Esses produtos, por sua vez, se decompõem em hidrocarbonetos, isentos de oxigênio. Por isto, ácidos e cetonas foram considerados, neste trabalho, como produtos intermediários. Deste modo, as atividades relativas de cada catalisador podem ser comparadas, não pelas quantidades de óleo não transformadas( $X$ ) mas pela variação de  $Q_a$  e  $Q_s$ , que nas condições de teste selecionado, é muito mais sensível. A precisão dos resultados é dada pela repetição de testes catalíticos independentes e não somente das análises químicas.

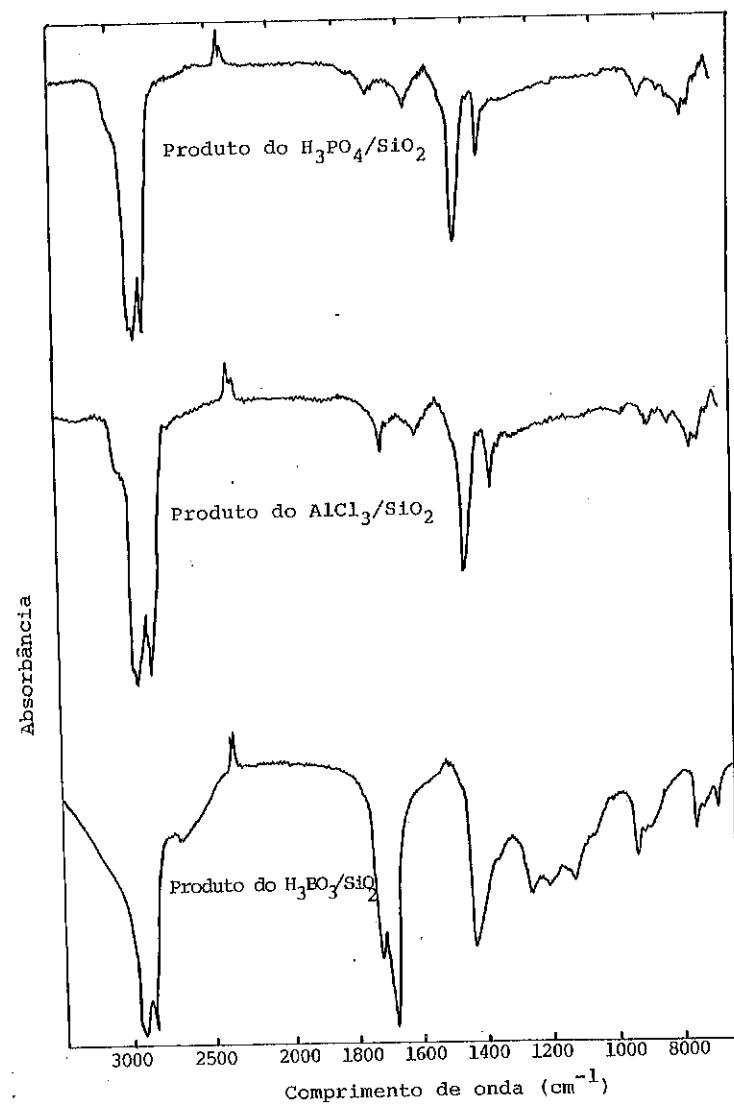
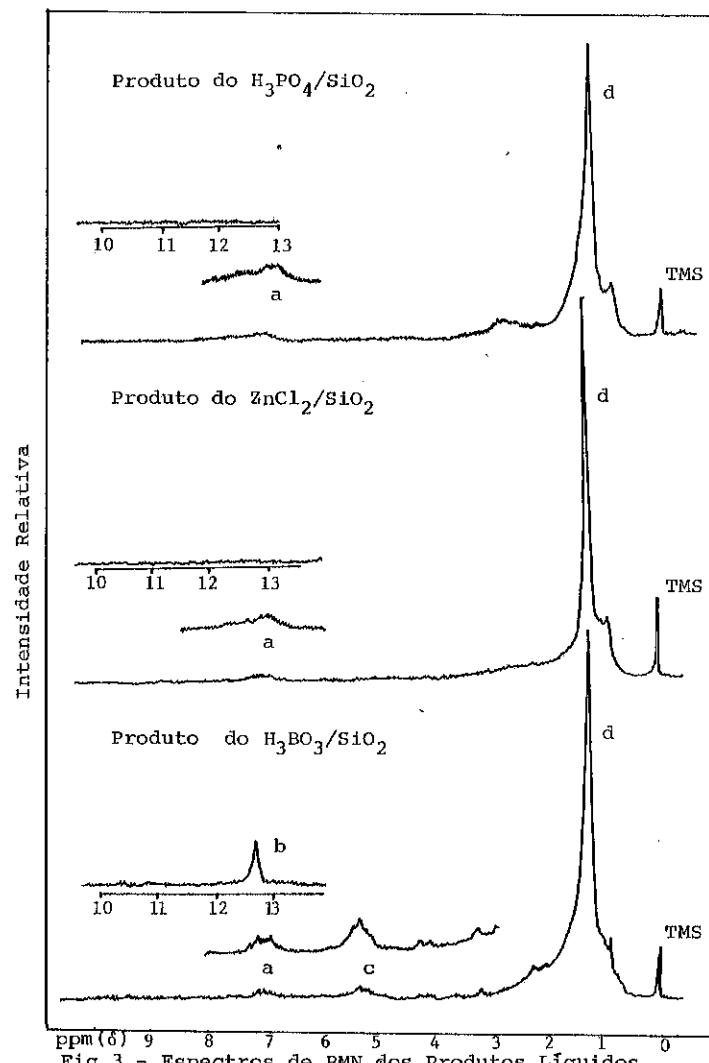


Fig. 2 - Espectro de IV dos Produtos típicos



assinalamento a aromático c olefinico  
do proton: b ácido d alifático

Tabela III  
Decomposição do óleo de soja sobre  $H_3PO_4$  e  $ZnCl_2$  à 360°C.

Catalisador	Tempo de Reação em h	Qa mmol/grama	Qs mmol/grama	X Porcentagem	R Porcentagem
$H_3PO_4/SiO_2$	0.5	0.12	0.43	10	83
$ZnCl_2/SiO_2$	0.5	0.26	0.56	9	80
$H_3PO_4/C$	1.0	0.03	0.37	11	53
$ZnCl_2/C$	1.0	0.11	0.59	15	71

#### 4. DISCUSSÃO

##### Comparação entre ácidos Brønsted

Uma comparação entre os produtos líquidos, provenientes do craqueamento do óleo vegetal sobre vários ácidos, está ilustrada na figura 5. O craqueamento térmico (sobre  $SiO_2$ ) já causa, nas condições empregadas, bastante transformação do óleo, gerando uma grande quantidade de ácidos e deixando somente um teor aproximado de 33% de óleo sem reagir. Entretanto, todos os ácidos de Brønsted causaram um maior grau de transformação, sendo o ácido fosfórico o mais ativo (figura 5).

Conforme a determinação, por Benesi (14), das forças ácidas destes ácidos de Brønsted suportados sobre silíca, a ordem crescente em força é:  $H_3BO_3 < H_3PO_4 < H_2SO_4$ . Utilizando-se a função de Hammett ( $H_O$ ), o  $H_3BO_3$  tem os sítios ácidos entre +4 e -3, o  $H_3PO_4$  tem uma grande quantidade de sítios ácidos entre as forças -3 e -5.6, enquanto que o  $H_2SO_4$  é rico em sítios ácidos entre +4 e -3 e entre -5.6 e -8.2. Deste modo, os resultados obtidos estão coerentes com a explicação de que, com catalisador ácido fraco, a primeira etapa de protonação de ácido ou ester é lenta. Por outro lado, ácido muito forte leva a ciclização e aromatização causando, então, uma rápida desativação do catalisador. Isto justifica que o ácido de força intermediária,  $H_3PO_4/SiO_2$  tem o melhor comportamento.

Tabela II

Produtos de decomposição por catalisadores ácidos Brønsted e Lewis, à 360°C em 1 h de reação.

Catalisadores	Qa mmol/grama	Qs mmol/grama	X porcentagem	R porcentagem
$H_3BO_3/SiO_2$	0.59 ± 0.09	1.22 ± 0.08	20 ± 2.0	71 ± 2.0
$H_3PO_4/SiO_4$	0.09 ± 0.09	0.27 ± 0.08	6 ± 2.0	74 ± 2.0
$H_2SO_4/SiO_4$	0.93 ± 0.09	1.24 ± 0.08	9 ± 2.0	70 ± 2.0
$ZnCl_2/SiO_2$	0.11 ± 0.09	0.29 ± 0.08	6 ± 2.0	75 ± 2.0
$AlCl_3/SiO_2$	0.08 ± 0.09	0.28 ± 0.08	6 ± 2.0	67 ± 2.0
$SiO_2$	1.04 ± 0.09	2.10 ± 0.08	33 ± 2.0	92 ± 2.0
Óleo de soja original	<0.02 ± 0.02	3.30 ± 0.02	-	-

Estes resultados confirmam as observações qualitativas da análise espectral, que mostram serem os ácidos  $H_3PO_4$ ,  $ZnCl_2$  e  $AlCl_3$  muito mais ativos do que os ácidos  $H_2SO_4$  e  $H_3BO_3$ . Deve-se salientar que os produtos obtidos sobre estes catalisadores mais ativos contêm uma quantidade desprezível de compostos carbonilados, como mostrado pela análise espectral.

Os cromatogramas dos produtos obtidos sobre o  $H_3PO_4$  e  $AlCl_3$  são mostrados na figura 4.

##### Comparação entre $H_3PO_4$ e $ZnCl_2$

Outros testes foram feitos para melhor diferenciar um ácido Lewis ( $ZnCl_2$ ) e um ácido Brønsted ( $H_3PO_4$ ). A tabela III mostra que, com um menor tempo de reação, o  $H_3PO_4$  foi mais ativo do que o  $ZnCl_2$ , o que foi também observado com a mudança do suporte de  $SiO_2$  para carvão ativo.

Condição de Análise: Cromatógrafo Varian mod. 1440  
 - coluna: 2 metros de comprimento, 1/8" de diâmetro de cobre, com 5% de Apiezon

- programação de  $T^0$ : 100-230°C, com uma velocidade de 20°C por minuto.

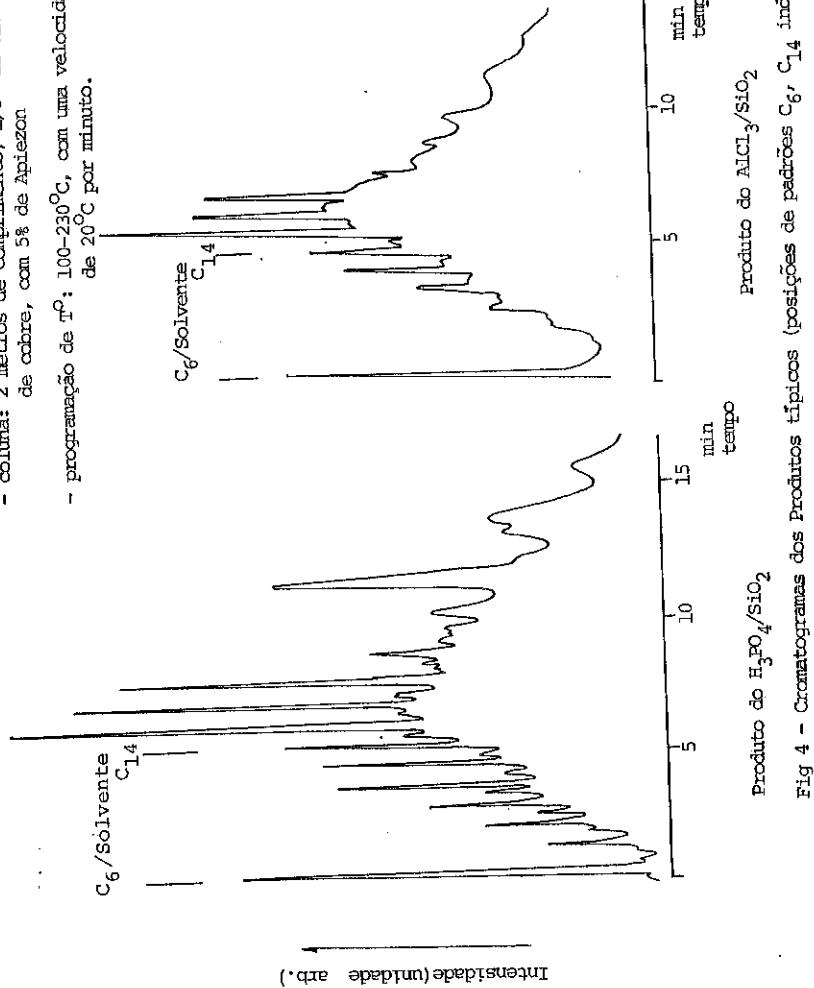


Fig. 4 - Cromatogramas dos Produtos típicos (posições de padrões C<sub>6</sub>, C<sub>14</sub> indicados)

#### Comparação entre ácidos Lewis e Brönsted

É interessante notar que os desempenhos dos ácidos de Lewis são muito similares, apesar do AlCl<sub>3</sub> ter uma força ácida maior do que o ZnCl<sub>2</sub> (15). Pode-se observar, tanto pelos graus de transformação Q<sub>a</sub> e Q<sub>s</sub> (tab. II e fig. 5) como pelo tipo de produtos formados (figs 2 e 3), que os ácidos AlCl<sub>3</sub>, ZnCl<sub>2</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> suportados sobre sílica apresentam comportamentos semelhantes. Além destas, outras semelhanças também podem ser observadas, como o poder calorífico (12) e a distribuição de comprimento de cadeia dos produtos (Fig. 4). Com um tempo de reação menor, a diferença em atividades se mostra mais clara (tabela III), o H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> sendo mais ativo do que ZnCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

Para a semelhança de comportamento, duas interpretações podem ser consideradas: a primeira é que a transformação do óleo pode ser catalisada por ácido tipo Lewis ou Brönsted e a segunda é que existe a transformação do ácido tipo Lewis, durante a ativação ou a reação, gerando sítios Brönsted.

Se somente a primeira interpretação é aceita, isto implica que a transformação do óleo sobre ácido Lewis não é dependente da força ácida, contrária ao observado com os ácidos Brönsted. Por outro lado, devido a presença de água na preparação do catalisador e durante a reação (desidratação de ácido e ester), a transformação dos sítios Lewis em Brönsted é provável. Os espectros de difração de raios X (figura 6) do ZnCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub>, após preparação e ativação (12), mostra apenas uma raia referente a SiO<sub>2</sub> para o sistema H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> e uma segunda raia, característica de ZnCl<sub>2</sub>, para o ZnCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, confirmando a possibilidade de decomposição de ZnCl<sub>2</sub>.

Finalmente, deve-se observar que a transformação do óleo não é dependente do tipo de suporte, uma vez que os resultados do ZnCl<sub>2</sub>/C e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/C (tab. III), também foram similares aos do H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> e ZnCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>.

#### 5. CONCLUSÃO

Dos resultados obtidos neste trabalho, duas observações importantes devem ser ressaltadas:

- ácidos tipo Brönsted são ativos na transformação do óleo vegetal em mistura de hidrocarbonetos. Notavelmente, no caso do

$H_3PO_4/SiO_2$ . A análise do produto mostrou ser este isento de oxigênio, tem um alto poder calorífico e comprimento de cadeia principalmente entre  $C_{12}-C_{25}$ .

- depositando cloreto de zinco ou alumínio sobre C ou  $SiO_2$ , compostos que normalmente geram sítios Lewis, os catalisadores formados têm comportamentos similares ao do  $H_3PO_4/SiO_2$ , independentes das forças ácidas dos cloreto originais.

Outros testes, como uma análise mais completa dos produtos e melhor caracterização dos catalisadores, são necessários para examinar as diferenças possíveis dos comportamentos dos últimos sistemas citados ( $H_3PO_4/SiO_2$ ,  $ZnCl_2/SiO_2$  e  $AlCl_3/SiO_2$ ) e caracterizar o produto obtido como combustível.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

1. Koo, E.C. e Cheng, S.M., Chinese Ind. 1, 2021-39 (1935)
2. Chang, C.C. e Wan, S.W., Motor Fuels from tung oil, Ind. Eng. Chem. 39, 1543-8. (1947).
3. dos Anjos, R.S.S. e col. Boletim Técnico da Petrobrás, 24, 139-147 (1981) e dos Anjos, J.R.S. e col. Applied Catalysis, 5, 299 (1983).
4. Weisz, P.B., Haag, W.O. e Rode Wald, P.G., Sciences 206, 57 (1979).
5. Mailhe, A., Journal des Usines a Gaz 47, 65-8 (1923).
6. Mailhe, A., Journal des Usines a Gaz 47, 321-24 (1923).
7. Ping, K., J. Chinese Chem. Soc. 3, 95-102 (1935).
8. Ping, K., J. Chinese Chem. Soc. 3, 281-7 (1935).
9. Dalal, N.M. e Mehta, T.N., J. Indian Chem. Soc., Ind. and News Ed. 2, 213-45 (1939).
10. Pastura, N.M.R., Degradção de Óleo Vegetal por Catalisadores de Níquel-Molibdênio, tese de Mestrado, IME (1982).
11. Otake, M. e Onoda, T., Journal of Catalysis 38, 494-497 (1975).
12. Fernandes, M. Amélia G., Acidez de Catalisador Sólido e Craqueamento de Óleo Vegetal, tese de mestrado, IME (1983).
13. International Union of Pure and Applied Chemistry Applied Chemistry Division - Comission on oils, Fats and Derivatives - Standard Methods for the Analysis of oils, Fats and Derivatives - 6<sup>a</sup> ed. part 1 (section I and II) - Pergamon Oxford (1972).

14. Benesi, H.A., J. Amer. Chem. Soc. 78, 5490 (1956).

15. Tanabe, K., "Solid Acids and Bases", Kodanasha, Tokyo (1970).

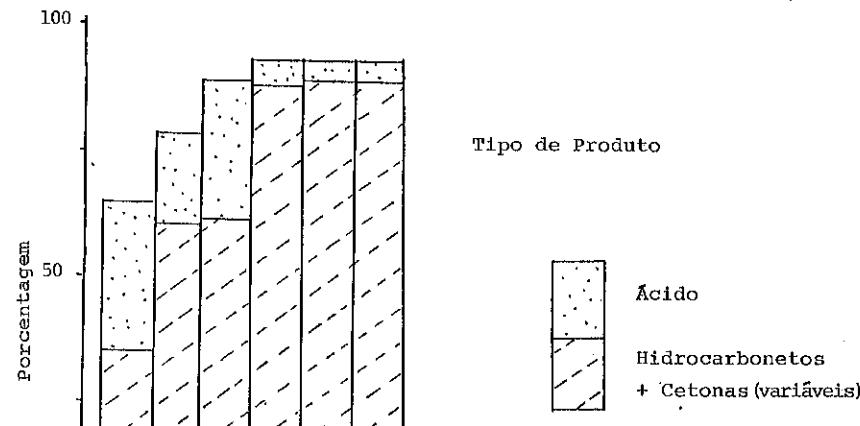


Figura 5: Distribuição de produto com aumento do grau de transformação.

- |                                  |                    |
|----------------------------------|--------------------|
| Catalisador a) $SiO_2$ (termico) | d) $ZnCl_2/SiO_2$  |
| b) $H_3BO_3/SiO_2$               | e) $H_3PO_4/SiO_2$ |
| c) $H_2SO_4/SiO_2$               | f) $AlCl_3/SiO_2$  |

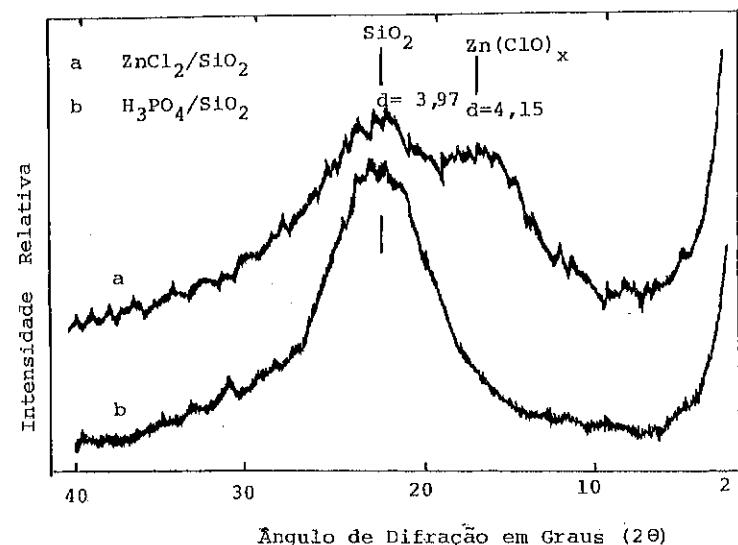


Figura 6: Diagrama de difração de Raios-X dos catalisadores:  $ZnCl_2/SiO_2$  (a) e  $H_3PO_4/SiO_2$  (b).

## 2º SEMINARIO DE CATALISE

### "INFLUENCIA DE LA ALIMENTACION EN LA DESACTIVACION DEL CATALIZADOR DE REFORMACION DE NAFTAS"

J.N. Beltramini, E.E. Martinelli, E.J. Churín, N.S. Figoli, J.M. Parera  
INCAPE - Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica

**RESUMEN** - En el proceso de reformación de naftas se produce la desactivación del catalizador por formación de depósito carbonoso, que es función de diferentes parámetros, entre ellos el tipo de alimentación. En el presente trabajo se estudian las modificaciones de actividad y la cantidad de coque depositado en un catalizador de  $Pt/Al_2O_3$  cuando se alimenta con hidrocarburos puros y distintos cortes de naftas.

Al estudiar hidrocarburos puros, se encontró que en la serie de las n-parafinas, el normal heptano era el menos formador de carbón. Para los naftenos, el núcleo de cinco átomos de carbono tiene mayor tendencia a la formación de carbón que el de seis y en los aromáticos aumenta al aumentar el peso molecular.

Utilizando naftas de distinta composición, se encuentra que la formación de coque depende de su punto de ebullición medio como así también de su composición, como se vio al comparar naftas de igual rango de punto de ebullición.

**ABSTRACT** - During naphtha reforming the catalyst is deactivated by coke deposition. The deactivation is a function of different parameters, such as the nature of the feed. It is here studied the modifications of activity and the amount of coke deposited on the catalyst when a  $Pt/Al_2O_3$  is fed with pure hydrocarbons and different naphtha cuts.

Studying n-paraffins, n-heptane was the one which produced less coke deposition. With naphthenes the five carbon atoms ring produced more coke than the six carbon atoms ring. Among aromatics coke deposition increases with their molecular weight.

When naphthas of different compositions were used, it was found that coke formation is related to their mean boiling

points and to their composition, as was observed when comparing naphthas of the same boiling point range.

### 1. INTRODUCCION

El reformado de naftas es el proceso por el cual se incrementa el octanaje por aumento de la concentración de aromáticos y parafinas isómeras. Esto se logra con el uso de catalizadores bifuncionales, que constan de un componente metálico (platino, o platino promovido con otros metales: Re, Sn, Ir, etc.) depositado sobre alúmina clorada.

Durante el proceso se desarrollan reacciones deseables de deshidrocicлизación de parafinas a aromáticos, isomerización de parafinas y deshidrogenación de naftenos, acompañadas de otras no deseables como lo son el hidrocraqueo a parafinas de menos de cinco átomos de carbono y la formación de depósito carbonoso.

La formación de coque depende del catalizador, las condiciones operativas y de la alimentación. En el presente trabajo se estudia la influencia del tipo de alimentación en la desactivación de un catalizador monometálico  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para tal fin se analiza dicha influencia utilizando hidrocarburos puros o naftas de distinta composición.

### 2. PROCEDIMIENTO

Se utilizó un catalizador monometálico  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  preparado siguiendo la técnica de Castro et al. (1-2), conteniendo 0,37% Pt, 0,9% Cl sobre  $\gamma$ -alúmina Cyanamid Ketjen CK 300 de  $180 \text{ m}^2/\text{g}$  de superficie específica.

La determinación de la actividad de los catalizadores se realizó en un equipo escala banco que opera a altas presiones y que fuera descripto (3). El análisis de los productos se realizó cromatográficamente en línea.

Las medidas de estabilidad se realizaron mediante una prueba de desactivación acelerada descripta oportunamente (4). La misma consiste en operar el catalizador en condiciones normales durante un primer y tercer período de 7 horas cada uno ( $P=30 \text{ atm}$ ,  $\text{H}_2:\text{HC}=8$ ), usando condiciones de mayor severidad en un período intermedio de 20 horas ( $P=10 \text{ atm}$ ,  $\text{H}_2:\text{HC}=4$ ). Todo el test se lleva a cabo isotérmicamente a  $515^\circ\text{C}$  y velocidad espacial igual a  $6 \text{ h}^{-1}$ . Con anterioridad (5) se comprobó la validez de la misma comparando la naturaleza del coque formado con el obtenido en condiciones normales de operación.

Un ejemplo de la prueba de desactivación acelerada aparece en la figura 1. Otros autores (6-7) también han utilizado métodos de desactivación acelerada para la evaluación de estabilidad de cataliza-

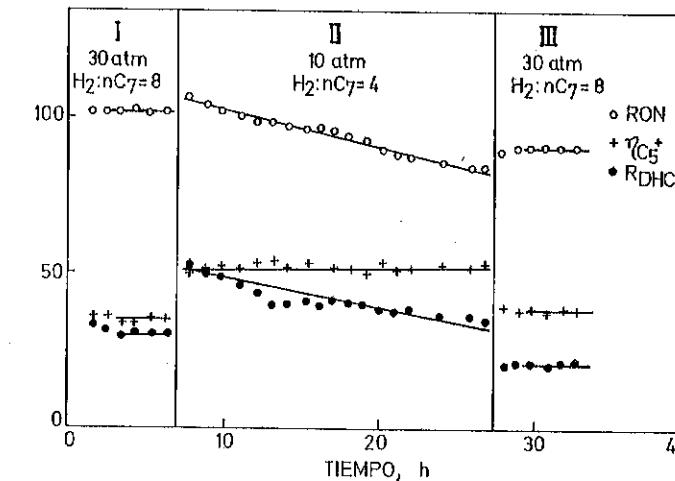


FIG. 1. Prueba de desactivación acelerada para catalizador monometálico  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; alimentación: n-heptano

dores.

El análisis de carbón final sobre el catalizador se realizó por el método de volumetría de los gases de combustión.

### 3. RESULTADOS

#### A. Estudio con compuestos puros

La variación de actividad para el caso de compuestos puros fue medida en función de la diferencia de conversión ( $\Delta X$ ) entre los períodos I y III de la desactivación acelerada.

Se trabajó con los siguientes compuestos puros:

- Parafinas normales: pentano, hexano, heptano, octano y decano.
- Nafténicos: ciclopentano, metilciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano.
- Aromáticos: benceno, tolueno, etilbenceno, m-xileno, o-xileno, n-propilbenceno, isopropilbenceno.

a) Los porcentajes de conversión a productos de hidrocraqueo, isomerización, aromatización y ciclización en los períodos I y III, en función del número de átomos de carbono de la parafina normal alimentada pueden verse en la figura 2. Observamos que para todas las

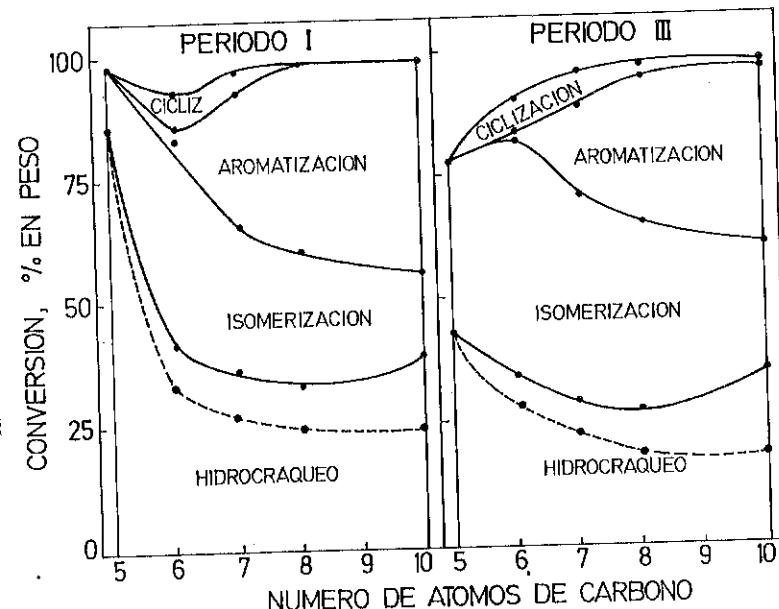


FIG. 2. Selectividad durante el periodo I y III de la desactivación acelerada en función del número de átomos de C de la parafina alimentada. (---) C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub>.

parafinas, el hidrocraqueo y la aromatización decrecen y la isomerización crece con el carbón depositado. No se observó alquilación y los productos principales de ciclización fueron: ciclohexano, metilciclopentano, metilciclohexano y etilciclopentano.

En la tabla 1 se muestra la cantidad de carbón depositado sobre el catalizador y la variación de actividad ( $\Delta X$ ) en función del número de átomos de carbono de la parafina normal. Se encontró que aparece un mínimo para el caso del normal heptano.

Comparando los resultados de la tabla 1 y de la figura 2, se observa que la cantidad de carbón sobre el catalizador, la desactivación y la cantidad de gases producidos decrecen en el orden siguiente: n-pentano > n-hexano > n-heptano. Para parafinas superiores a n-heptano se incrementa la cantidad de carbón y la desactivación pero no la producción de gases, con el aumento del n.º de átomos de carbono.

TABLA 1. Depósito de carbón sobre el catalizador y variación de la conversión total entre los períodos I y III para diferentes parafinas normales

Parafina	% C	$\Delta X$
n-pentano	0,79	20,0
n-hexano	0,44	2,3
n-heptano	0,25	1,3
n-octano	0,61	1,8
n-decano	1,29	2,3

b) En la tabla 2 se observan los valores de depósito carbonoso y las variaciones de actividad, cuando se trabajó con hidrocarburos nafténicos.

TABLA 2. Carbón depositado sobre el catalizador y variación de la actividad ( $\Delta X$ ) para nafténicos usados como alimentación

Nafténico	% C	$\Delta X$
ciclopentano	3,94	34,0
metilciclopentano	3,09	20,0
ciclohexano	0,34	2,0
metilciclohexano	0,29	1,0

De la tabla se puede ver el importante rol que desempeña el anillo de 5 átomos de carbono en la formación de carbón sobre el catalizador; diversos autores lo han considerado como un importante precursor (8-12).

Para ambos anillos (5 y 6 átomos de carbono), la presencia de un grupo metilo disminuye la formación de coque.

c) Las variaciones de actividad ( $\Delta X$ ) y de depósito carbonoso cuando se trabajó con hidrocarburos aromáticos se muestra en la tabla 3.

Al aumentar el peso molecular del aromático se incrementa la cantidad de coque depositado sobre el catalizador. La posición o la estructura del grupo alquilo unido al anillo aromático desempeña una importante función en la deposición de carbón.

Para aromáticos en que el peso molecular aumenta con el crecimiento de la cadena lateral lineal, la secuencia de incremento de carbon sobre el catalizador es:

benceno < tolueno < etilbenceno < n-propilbenceno

Un orden similar de desactivación fue encontrado por Formichev et al. (13).

TABLA 3. Depósito carbonoso y variación de actividad para diferentes hidrocarburos aromáticos

Aromático	% C	$\Delta X$
benceno	0,51	2,4
tolueno	0,64	4,5
etilbenceno	1,38	7,7
m-xileno	1,00	7,5
o-xileno	1,82	11,9
n-propilbenceno	4,92	16,8
i-propilbenceno	3,17	34,7

B. Estudio con diferentes cortes de naftas

Se prepararon diferentes cortes de naftas, a partir de tres naftas enteras de distintas procedencias, cuyas propiedades se resumen en la tabla 4.

TABLA 4. Propiedades de la nafta usada y sus cortes

Alimentación	Rango P.E.	P	N	A	RON	PE
	(°C)	(%)	(%)	(%)		(°C)
Nafta A	55-140	64,2	24,2	11,6	59	103,4
	55-85	62,6	24,7	12,7	71,2	72,3
	85-120	76,4	15,4	8,2	61,6	102,9
	120-140	74,8	3,2	22,0	69,3	128,4
Nafta B	85-160	61,9	6,3	31,8	70,2	135,0
	85-120	51,9	31,1	17,0	63,9	112,2
	120-140	53,6	17,0	29,4	73,6	131,3
	140-160	61,3	~	38,7	80,3	142,3
Nafta C	100-200	56,6	6,4	37,0	78,5	149,5
	100-130	64,6	19,6	15,8	64,1	112,0
	100-150	64,0	14,2	21,4	70,0	124,9
	100-170	53,1	12,4	34,5	74,3	138,8

Cada corte fue ensayado a través de la prueba de desactivación acelerada, midiéndose al final de la prueba la cantidad de carbón y la variación de actividad a través del  $\Delta$ RON (variación del número de octanos) entre los períodos I y III.

En las figuras 3 y 4 se muestra la influencia del punto de ebullición medio de los cortes en la cantidad de carbón depositado sobre el catalizador y en la desactivación, respectivamente.

Mediante cuadrados mínimos se correlacionó la cantidad de carbón depositado sobre el catalizador y la variación de actividad ( $\Delta$ RON)

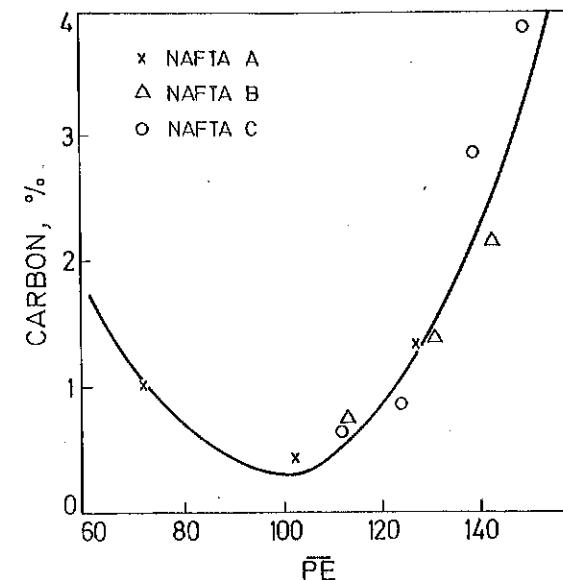


FIG. 3. Influencia del  $\overline{P}E$  de los diferentes cortes de nafta en la formación de depósito carbonoso -a través de la prueba de desactivación acelerada-

como una función del  $\overline{P}E$  (punto de ebullición medio), obteniéndose:

$$\% C = 12,67 - 0,248 \overline{P}E + 0,001244 \overline{P}E^2$$

$$\Delta RON = -17,83 + 0,343 \overline{P}E - 0,001765 \overline{P}E^2$$

Tanto de las figuras 3 y 4, como de las correlaciones obtenidas, se observa que existe un valor mínimo en la deposición de carbón, como en la variación de actividad, para puntos de ebullición medio de alrededor de  $100^{\circ}C$ , valor éste que coincide con el punto de ebullición del normal heptano, la parafina que como se mencionó anteriormente era la menos formadora de carbón, con un fuerte incremento para valores superiores a  $140^{\circ}C$ .

Es interesante comparar cortes con el mismo rango de punto de ebullición para observar la influencia de la composición. Por medio de la tabla 5, se comparan los valores de depósito carbonoso sobre el catalizador y la composición de los cortes  $85-120^{\circ}C$  y  $120-140^{\circ}C$  de las naftas A y B.

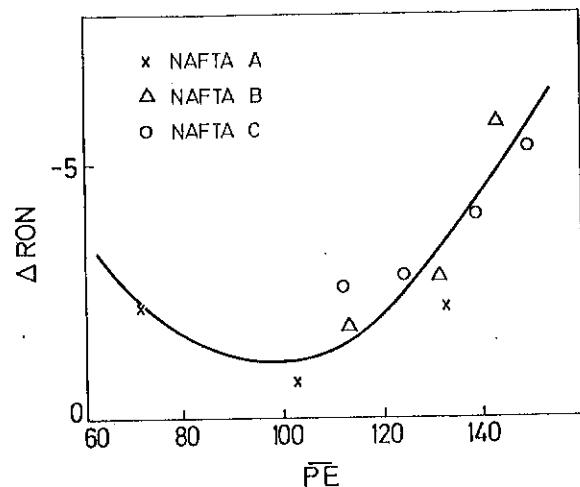


FIG. 4. Influencia del  $\overline{P_E}$  de los diferentes cortes en la variación de actividad, medida como  $\Delta\text{RON}$ , luego de la desactivación acelerada

TABLA 5. Contenido de carbón y composición de cortes de igual rango de punto de ebullición provenientes de naftas de distinta composición

Corte	% C	Parafinas				Aromáticos				MCP
		C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>7</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>9</sub>	
85-120°C (naftha A)	0,36	1,1	52,0	8,3	2,1	0,6	6,9	0,2	-	0,7
85-120°C (naftha B)	0,78	2,3	36,6	9,7	3,3	1,4	4,8	9,3	1,5	1,2
120-140°C (naftha A)	1,00	-	0,4	30,8	42,2	-	1,1	16,3	2,5	-
120-140°C (naftha B)	1,38	-	6,4	26,2	21,0	-	0,8	25,4	3,2	-

El corte 85-120°C de la naftha B tiene un contenido mayor de aromáticos que el proveniente de la A. Las parafinas y los aromáticos son de alto peso molecular y es alta también la concentración de metilciclopentano, que como se vio en el estudio de hidrocarburos puros, es un fuerte formador de carbón. Estas diferencias justifican el do-

ble de carbón encontrado para el corte 85-120°C de la naftha B.

En forma similar el corte 120-140°C proveniente de la naftha B, produce más carbón que el de la A, debido a la presencia de mayor cantidad de aromáticos de más alto peso molecular.

#### 4. CONCLUSIONES

En la figura 5 se resumen los valores de depósito carbonoso para los diferentes hidrocarburos puros ensayados. Se encontró que para el caso de parafinas de bajo peso molecular (pentano, hexano) la formación de carbón está relacionada con la aparición de naftenos de anillos de cinco átomos de carbono, en cambio para parafinas de alto peso molecular (octano, decano) la causa de la formación de depósito carbonoso es debida a la aparición de aromáticos de su mismo número de átomos de carbono, teniéndose un valor mínimo para el normal heptano.

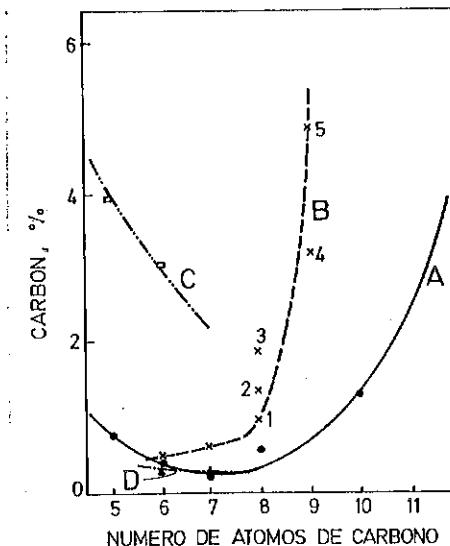


FIG. 5. Depósito carbonoso sobre el catalizador en función del número de átomos de carbono del hidrocarburo utilizado como alimentación. A, parafinas lineales; B, aromáticos: 1, etilbenceno; 2, m-xileno; 3, o-xileno; 4, isopropilbenceno; 5, n-propilbenceno; C, nafténicos de anillo de 5 átomos de carbono; D, nafténicos de anillo de 6 átomos de carbono.

Al comparar diferentes cortes de naftas se encontró que los más interesantes para usar en reformación, desde el punto de vista de la desactivación, son los que poseen puntos de ebullición medio de alrededor de 100°C, en cuya composición la mayor proporción está dada por la presencia de compuestos de 7 átomos de carbono, que como se verifica son los menos formadores de carbón.

Se estudió la posibilidad de realizar una predicción que permita, en función de un parámetro tal como el punto de ebullición medio, determinar la conveniencia del uso de un dado corte en el proceso de reformación, pero cabe aclarar que además deben tenerse en cuenta la composición de la nafta, ya que como fue observado, juega un rol importante en la deposición de carbón.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

1. A.A. Castro, O.A. Scelza, E.R. Benvenuto, G.T. Baronetti, J.M. Parera, 6º Simposio Iberoamericano de Catálisis, Río de Janeiro, Brasil, 1978. Trabajo N° 55.
2. A.A. Castro, O.A. Scelza, E.R. Benvenuto, G.T. Baronetti, J.M. Parera, J. Catal. 69, 222 (1981).
3. M.R. Sad, N.S. Fígoli, J.N. Beltramini, E.L. Jablonski, R.A. Lazzaroni, J.M. Parera, J. Chem. Tech. Biotechnol. 30, 374 (1980).
4. N.S. Fígoli, M.R. Sad, J.N. Beltramini, E.L. Jablonski, J.M. Parera, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 19, 545 (1980).
5. N.S. Fígoli, J.N. Beltramini, E.E. Martinelli, J.M. Parera, J. Chem. Tech. Biotechnol. 32, 445 (1982).
6. G.J.M. Van Keulen, Proc. Sixth Int. Cong. on Catal., London, 1976. The Chemical Society, London, 1977, pág. 1051.
7. J.A. Nevison, C.J. Obaditch, M.H. Dalson, Hydroc. Process. 53 (6), 111 (1974).
8. R.A. Bakulin, M.E. Levinter, Katal. Knov. Vglevod. 3, 45 (1978).
9. Yu.M. Zharov, G.M. Panchenkov, Tu.N. Kovlaskov, Kinet. Catal. 21, 580 (1980).
10. R.A. Bakulin, M.E. Levinter, F.G. Viger, Neftekhimiya 5, 707 (1974).
11. B.J. Cooper, D.L. Trimm, Catalyst Deactivation, B. Delmon and G.F. Froment (eds.), Elsevier Sc. Pub. Co., Amsterdam, 1980, p. 63.
12. G.G. Myers, W.H. Land, P.B. Weisz, Ind. Eng. Chem. 53, 299 (1961).
13. Yu.V. Formichev, T.V. Kurchatkina, M.E. Levinter, E.F. Boshakov, Neftekhimiya 13, 540 (1974).

#### 2º SEMINARIO DE CATALISE

#### "HIDROLISIS DE CLOROBENCENO. DESACTIVACION Y REACTIVACION DE UN CATALIZADOR DE FOSFATO DE LANTANO"

N.S. Fígoli, H.R. Keselman, P.C. L'Argentiere, C.L. Lazzaroni  
INCAPE - Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica

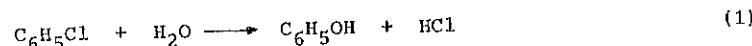
**RESUMEN** - La hidrólisis de clorobenceno para la obtención de fenol es catalizada por el fosfato de lantano, actuando el Cu como un eficaz promotor. Durante la reacción se deposita coque sobre el catalizador, por lo que se recurre a regeneraciones periódicas en presencia de aire para mantener la actividad. En experiencias realizadas sin quemado de coque periódicos, la actividad cae marcadamente, pero la actividad que el catalizador hubiera tenido luego del mismo tiempo y si hubiera sido sometido a regeneraciones periódicas, puede ser restituída por quemado con aire a 400°C durante 30 minutos. Si a continuación se sigue con regeneraciones periódicas, el catalizador se comporta normalmente ya que la acumulación de coque no produjo daños irreversibles en el catalizador. Hay además una variación de actividad producida por la disminución del contenido de Cu del catalizador que puede ser eliminado colocando antes de la entrada del reactor un lecho de mallas de Cu. La cantidad de Cu y temperatura a la cual debe ser mantenido dependen de la temperatura de operación del catalizador, su masa y su contenido de Cu.

**ABSTRACT** - Chlorobenzene hydrolysis is catalyzed by lanthanum phosphate, being Cu an efficient promoter. During the reaction coke is deposited on the catalyst, and periodic regenerations with air are required to keep the activity constant. During experiments made without the periodic regenerations, the activity sharply decreased. The activity that the catalyst should have after the same time and if it were periodically regenerated, is restored by burning with air at 400°C during 30 min. Continuing with periodic regenerations, the catalyst behaviour is normal: coke accumulation has not produced an irreversible damage of the catalyst.

There is also a modification of activity produced by the decrease in Cu content of the catalyst. That decrease can be eliminated placing Cu particles at the entrance of the catalytic bed. The amount of Cu and the temperature at which Cu must be kept depend on the reaction temperature, and on the amount of catalyst and its Cu content.

### 1. INTRODUCTION

La hidrólisis de clorobenceno para la obtención de fenol es catalizada por distintos materiales (1-6), siendo el Cu un eficaz promotor para todos ellos. En algunos casos se obtiene benceno como producto secundario, disminuyendo la selectividad.



Durante la reacción se deposita coque sobre el catalizador, por lo que es necesario realizar regeneraciones periódicas para mantener la actividad. En el presente trabajo se estudia la desactivación y reactivación de un catalizador de fosfato de lantano promovido con Cu utilizado en la hidrólisis de clorobenceno.

### 2. PROCEDIMIENTO

El catalizador fue preparado a temperatura ambiente agregando lentamente y con agitación una solución de  $(NH_4)_2HPO_4$  sobre una de  $La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ . Se incrementa luego el pH a 6 adicionando  $NH_4OH$ . El gel formado se filtra y se lava en el filtro con agua desmineralizada. El producto se seca a 120°C durante 24 h y se calcina 2 h a 500°C. Los recipientes y el agitador usados son de polietileno.

Las pruebas de actividad y selectividad catalítica se realizaron en un equipo estandar que opera a presión atmosférica. Los reactivos, clorobenceno y agua, se introducen al reactor a través de bombas de jeringa. El reactor está dentro de un horno eléctrico, controlado electrónicamente dentro de  $\pm 0,5^\circ C$ . El análisis de reactivos y productos se realiza por cromatografía gaseosa, utilizándose una columna de Carbowax 20 M +  $PO_4H_3$  sobre Chromosorb W y detector de ionización. A partir de los datos cromatográficos se calcula la conversión total de clorobenceno, selectividad a fenol, etc.

En condiciones normales, la reacción se lleva a cabo efectuando cada dos horas un quemado del coque depositado sobre el catalizador, antes y después de lo cual se pasa vapor de agua a la temperatura de corrida durante 30 minutos.

El contenido de coque de los catalizadores usados se analiza por combustión-volumetría.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El Cu es un eficaz promotor del fosfato de lantano en la hidrólisis de clorobenceno. Existe un valor de Cu sobre el catalizador para el cual la conversión a fenol es máxima (7), de alrededor de 0,15%, según aparece en la Figura 1. Los niveles de actividad, medidos en función de la conversión a fenol, dependen de la temperatura de operación.

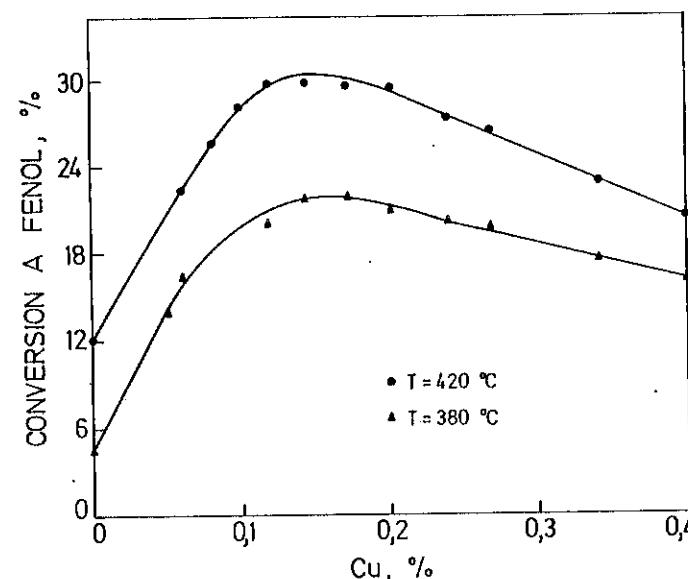


FIG. 1. Variación de la conversión a fenol en función del contenido de Cu del catalizador a 380°C (▲) y 420°C (●), agua:clorobenceno = 4,7 (molar), velocidad espacial = 0,42  $h^{-1}$

Durante la reacción, y a pesar de las reactivaciones periódicas, se produce una disminución de la actividad y modificación de la selectividad que se debe a la pérdida de Cu del catalizador (8).

Este fenómeno aumenta con la temperatura. El cobre se pierde como  $Cl_2Cu$ , ya que en esa forma se detecta sobre las paredes a la salida del reactor.

Experiencias en las cuales el lecho catalítico fue dividido en dos zonas, la superior (por donde entran los reactivos) con catalizador promovido con cobre y la inferior con catalizador sin promover,

mostraron que gran parte del cobre perdido por el lecho superior fue tomado por el inferior (8).

Variaciones de actividad en corridas sin reactivaciones periódicas

Se trabajó a 380°C con un catalizador que contiene 0,37% Cu. Operando con regeneraciones periódicas se observa, como aparece en la Figura 2, un ligero aumento de actividad (medido en función de la conversión a fenol), que se debe a que el catalizador tiene un contenido de Cu tal que, cuando disminuye, se produce primeramente un aumento.

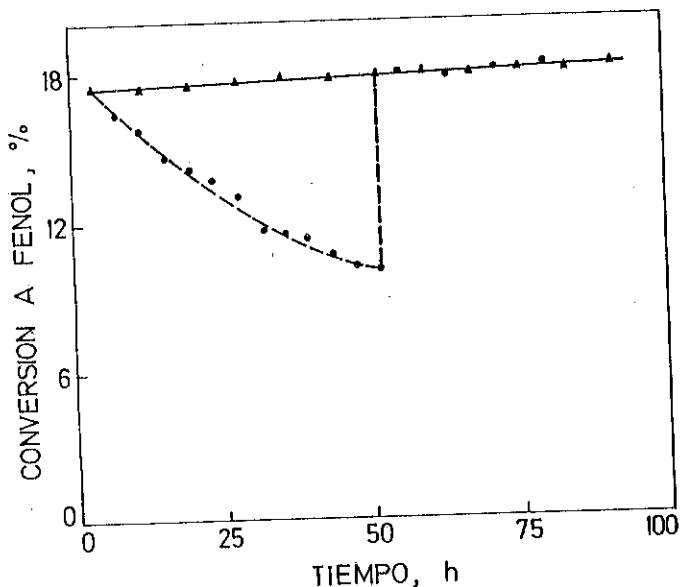


FIG. 2. Variación de la conversión a fenol en función del tiempo, para experiencias con regeneraciones cada 2 h (▲) y sin regeneración durante las primeras 50 h (●).  $T = 380^{\circ}\text{C}$ , agua:clorobenceno (molar) = 4,7, velocidad espacial =  $0,42 \text{ h}^{-1}$

de actividad, como se deduce de la Figura 1. Al operar sin reactivaciones periódicas hay una caída brusca de actividad. Esta disminución de actividad se debe a un aumento del coque depositado en el catalizador, según aparece en la Tabla 1.

Volviendo a la Figura 2 se puede observar que si después de las primeras 50 horas de operación sin regeneración se efectúa el quemado

Tabla 1. Variación del coque depositado en el catalizador (% C) con el tiempo de duración de la experiencia.  $T = 380^{\circ}\text{C}$ , agua:clorobenceno = 4,7 (molar), velocidad espacial =  $0,42 \text{ h}^{-1}$

Tiempo de operación (h)	% C
4	0,80
8	0,94
15	1,75

de coque por pasaje de aire diluido en  $\text{N}_2$  durante 30 minutos a la temperatura de reacción, se recupera la actividad que el catalizador hubiera tenido si se lo hubiera operado desde el comienzo con reactivaciones cada 2 horas, y la mantiene al continuar con regeneraciones periódicas. La acumulación de coque sobre el catalizador no produjo cambios irreversibles.

Mantenimiento de la actividad catalítica por adición de Cu

Habiéndose encontrado que la pérdida de actividad del catalizador se debe a la deposición de coque y a la pérdida de Cu y dado que la pérdida de actividad por deposición de coque puede ser subsanada con quemados periódicos, se estudió el rejuvenecimiento del catalizador por agregado de Cu durante la reacción, para aumentar su tiempo de vida útil. En la industria, para mantener la actividad disminuida por pérdida de Cu, se aumenta la temperatura de reacción paulatinamente, pero de esta manera se incrementa la pérdida de Cu. En forma periódica, y cuando el reactor no está en uso, se agrega fosfato de cobre sobre el lecho catalítico.

Para nuestros estudios se colocó sobre el reactor catalítico otro reactor calefaccionado y controlado independientemente, conteniendo mallas de Cu de 0,5 mm de diámetro por 5 mm de largo. En una primera experiencia el reactor conteniendo mallas de Cu se mantuvo a distintas temperaturas, llevándose a cabo la reacción catalítica a  $420^{\circ}\text{C}$ . Se seleccionó esta temperatura ya que, como se demostrara antes (8), la pérdida de Cu aumenta con la temperatura de operación del catalizador y de esta manera es de esperar una más rápida desactivación. Se utilizó un catalizador conteniendo inicialmente 0,08% de cobre. Para este contenido de cobre su disminución trae aparejado disminución de la actividad catalítica. En la Figura 3 se observa junto a la curva de caída de actividad (medida en función de la conversión a fenol) sin el agregado continuo de Cu (A), los resultados obtenidos cuando se introdujo el reactor conteniendo mallas de Cu. La curva B muestra los resultados obtenidos cuando se fijó una primera temperatura de  $415^{\circ}\text{C}$ ,

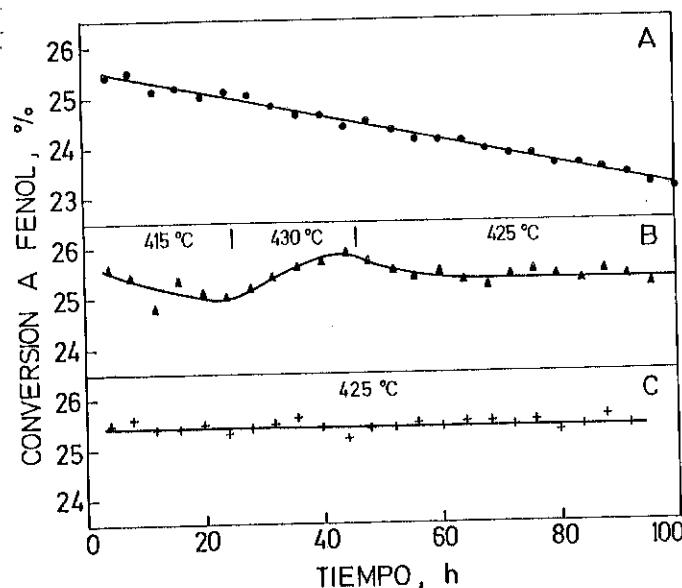


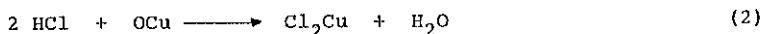
FIG. 3. Variación de la conversión a fenol en función del tiempo para experiencias sin el agregado de cobre (curva A) y mediante su agregado en operación (curvas B y C).  $T = 420^{\circ}\text{C}$ , y agua:clorobenceno (molar) = 4,7, velocidad espacial =  $0,42 \text{ h}^{-1}$

con la cual se mantenía la caída de actividad con el tiempo. La temperatura se elevó luego a  $430^{\circ}\text{C}$  pero a esta temperatura la actividad elevaba sobre el valor inicial. Finalmente la temperatura del reactor se elevaba sobre el valor inicial. La curva C presenta una nueva corrida donde se fijó desde el comienzo la temperatura del reactor contenido mallas de Cu se fijó en  $425^{\circ}\text{C}$ , con lo cual la actividad volvió a los niveles iniciales. La curva C presenta una nueva corrida donde se fijó desde el comienzo la temperatura del reactor contenido cobre en  $425^{\circ}\text{C}$ , y la actividad se mantuvo constante a lo largo de 100 horas.

Estos resultados revelan que la presencia de un lecho de mallas de cobre antes del lecho catalítico permite que la actividad del catalizador se mantenga constante. Sin embargo análisis del catalizador demuestran que en él el Cu se encuentra al estado de  $\text{Cu}^{+2}$ .

La reacción (1) se produce, con bajos niveles de conversión, sobre catalizadores de Cu (al estado de óxido) sobre kieselgur. En nuestro sistema el cobre metálico colocado en el reactor superior se oxida durante el calentamiento en corriente de aire y durante la operación

de quemado del carbón depositado sobre el catalizador. El óxido de cobre (II) así formado cataliza moderadamente la hidrólisis del clorobenceno formándose una pequeña cantidad de HCl que reacciona con el óxido de cobre, para generar cloruro de cobre (II), y según demostramos anteriormente (9):



A temperaturas cercanas a los  $400-450^{\circ}\text{C}$  parte del  $\text{Cl}_2\text{Cu}$  es vaporizado transfiriéndose al lecho de catalizador, el cual capta parte de dicho cobre. De esta manera, el catalizador puede ser continuamente alimentado con vapores de cloruro de cobre (II) desde el reactor con alambres de cobre metálico, a los que se calefacciona a una temperatura adecuada para lograr que el catalizador mantenga una conversión en valores estables durante un tiempo prolongado de operación.

#### 4. CONCLUSIONES

El catalizador de fosfato de lantano promovido con cobre sufrió dos tipos de desactivaciones durante la hidrólisis de clorobenceno. Una es debida a la acumulación de coque sobre el catalizador, pero la actividad puede recuperarse por quemado con aire bajo condiciones controladas, para evitar que elevaciones mayores de temperatura aceleren la pérdida de cobre del catalizador. La otra desactivación se debe a la pérdida de cobre del catalizador, y está relacionada con la temperatura de operación. Esta desactivación era considerada hasta la actualidad irreversible. Sin embargo, colocando previo al reactor un lecho de cobre a una temperatura adecuada, la actividad del catalizador puede mantenerse.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

1. L.K. Freidlin, A.A. Balandin, G.A. Fridman, *Izvest. Akad. Nauk. SSSR, Otdel Khim. Nauk.* 11, 1328 (1957).
2. W. Kehl, R.J. Rennard, U.S. Pat. 3.752.878 (1983) to Gulf Research
3. W.T. Reichle, *J. Catal.* 17, 297 (1970).
4. Y. Izumi, Y. Mizutami, *Bull. of the Chem. Soc. of Japan* 52, 3065 (1979).
5. N.S. Figoli, H.R. Keselman, P.C. L'Argentiere, C.L. Lazzaroni, *J. Catal.* 77, 64 (1982).
6. J.M. Cowley, J.C. Wheatley, W.L. Kehl, *J. Catal.* 56, 185 (1979).
7. N.S. Figoli, H.R. Keselman, P.C. L'Argentiere, in "Proc. of

- the 7th Int. Congress on Catal." (T. Seiyama and K. Tanabe, Eds.), p. 1460. Elsevier, Amsterdam, 1981.
8. N.S. Figoli, P.C. L'Argentiere, H.R. Keselman, C.L. Lazzaroni, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22, 56 (1983).
9. P.C. L'Argentiere, H.R. Keselman, C.L. Lazzaroni, N.S. Figoli, React. Kinet. Catal. Lett. (en prensa).

29 SEMINÁRIO DE CATALISE

"NOVOS CATALISADORES PARA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS"

Ulf F. Schuchardt  
Osvaldo Candido Lopes

INSTITUTO DE QUÍMICA - UNICAMP

**RESUMO** - Estudamos novos catalisadores para transesterificação de óleos vegetais, com a finalidade de melhorar o processo de obtenção de ésteres metílicos e etílicos. Para os óleos vegetais utilizados nos experimentos, determinamos as porcentagens de umidade e acidez e o índice de iodo. Testamos e comparamos a atividade catalítica de 30 diferentes ácidos e bases na transesterificação dos óleos vegetais. Os produtos obtidos foram caracterizados por ressonância magnética de próton e cromatografia gasosa. Foram determinadas ainda as porcentagens de saponificação dos monoglicerídeos e dos diglicerídeos formados. Nossas pesquisas revelaram a existência de uma família de catalisadores orgânicos de alta eficiência que podem ser heterogeneizados em polímeros orgânicos, para serem usados em reatores contínuos. Esses novos catalisadores apresentam várias vantagens em relação aos catalisadores convencionais usados na indústria.

**ABSTRACT** - We have studied new catalysts for the transesterification of vegetable oils, in order to improve the process of obtaining their methyl and ethyl esters. For the vegetable oils utilized in these experiments the percentage of humidity and acidity, as well as the iodine index, were determined. We tested and compared the catalytic activity of 30 different acids and bases for the transesterification of vegetable oils. The products were characterized by proton magnetic resonance and gas chromatography. The percentages of saponification and of the monoglycerides and diglycerides formed were determined. Our studies showed the existence of a family of organic catalysts, which show high efficiency and can be heterogenized in organic polymers, in

order to be used in a continuous reactor. These new catalysts present several advantages over the conventional catalysts presently used in industry.

### 1. INTRODUÇÃO

A partir de 1973, o preço do petróleo começou a subir vertiginosamente, criando dificuldades econômicas crescentes para os países importadores, principalmente para o nosso país, que possui uma infraestrutura de transportes baseada em rodovias. Em 1972, eram gastos 10% do total de nossas exportações na compra de petróleo; em 1980 este total representava 55% de nossas divisas (1). Diante da flutuação dos preços de nossas matérias primas no mercado internacional, e da possibilidade de haver um colapso total na importação de petróleo, devido a conflitos internacionais, iniciou-se estudos no sentido de substituir o petróleo por fontes alternativas de energia, tais como o etanol, carvão, xisto, potencial hidráulico, energia solar, óleos vegetais, hidrogênio, gasogênio e metanol (1). O Governo, inicialmente, optou pelo uso do etanol (PROÁLCOOL) na tentativa de reduzir as importações de petróleo. Porém, a comercialização do álcool combinada a uma política de elevação sistemática dos preços, resultou na queda de consumo da gasolina, sem considerável diminuição na demanda de óleo Diesel. Assim, o país teve que manter o volume de importações, pois o refino do petróleo produz os derivados em certas proporções, entre eles o óleo Diesel (2).

A utilização de etanol em motores Diesel, apresenta uma elevação de consumo de 60 a 70% em volume, além de haver a necessidade da utilização de um aditivo (como p.e. dinitrato de dietileno glicol) para aumentar o índice de cetano do combustível (1). Dentre as possíveis fontes alternativas que pudesse substituir o Diesel, sem implicar em mudanças drásticas no motor, os óleos vegetais apresentam-se como candidatos naturais, já que a primeira menção a respeito do uso de óleos vegetais em motores Diesel foi feita pelo próprio RUDOLF DIESEL (1). Por volta de 1979 teve início a implantação do PROÓLEO, que objetiva substituir até 1985 16,2% do óleo Diesel por óleos vegetais e, para isto, o Brasil precisará produzir 3,5 milhões de litros de óleos vegetais por dia (1).

Surgiram basicamente quatro linhas de pesquisa:

- O uso dos óleos vegetais diretamente no motor, com algumas adaptações. Os problemas apresentados são a alta viscosidade dos óleos vegetais, queima incompleta e formação de depósitos no motor, bem como um cheiro desagradável devido à formação de acroleína.

- A mistura de óleos vegetais com Diesel, também exigindo adaptações no motor. Foram verificados os mesmos inconvenientes, embora em menor intensidade (3).

- O craqueamento térmico-catalítico dos óleos vegetais produzindo hidrocarbonetos semelhantes ao Diesel. Este processo apresenta algumas vantagens mas é caro e garante no máximo 70% de rendimento (4).

- A transformação dos óleos vegetais em ésteres e glicerina com álcoois na presença de catalisadores (transesterificação). Os ésteres obtidos, além de apresentarem uma ampla aplicação industrial, podem ser queimados diretamente no motor sem adaptações (5). A transformação dos óleos vegetais em ésteres resulta numa diminuição da densidade, viscosidade, ponto de fulgor, ponto de névoa, resíduo de carbono e um notável aumento do número de cetano (1). Esta linha é favorecida pelos fabricantes de motores Diesel (VW, M.W.M. e Mercedes-Benz).

O Brasil apresenta um potencial excepcional para a produção de diferentes espécies oleaginosas. Assim, a escolha deve ser baseada no potencial de produção por hectare e ano, bem como na facilidade técnica de obtenção do óleo. Neste contexto, atenção especial merece o dendêzeiro pela sua alta produtividade por área cultivada (atinge até 6000 litros/ha x ano), com possibilidades de cultivo em larga escala, principalmente na Amazônia, levando cerca de 7 anos para iniciar a sua produção. Também, deve-se levar em consideração a soja que apresenta um potencial de 500 litros/ha x ano em duas colheitas e oferece as vantagens de mecanização e exportação do farelo; o amendoim, que chega a produzir 1000 litros/ha x ano; o babaçu, 2000 litros/ha x ano; a colza, 1180 litros/ha x ano; o girassol, 650 litros/ha x ano e ainda, outros óleos como o de milho, arroz, pinhão, abacate e espécies selvagens (Joanésia, 5800 litros/ha x ano) (1).

Os óleos vegetais são basicamente constituídos de triglicerídeos, ácidos graxos livres, fosfatídeos, vitaminas e esteróis (6). O refino dos óleos vegetais implica na eliminação dos ácidos graxos livres e fosfatídeos. Os catalisadores mais efetivos na transesterificação dos óleos vegetais são os hidróxidos e metóxidos de metais alcalinos, os ácidos protônicos e de Lewis (7). Os hidróxidos de metais alcalinos são os mais usados industrialmente, mas apresentam as desvantagens de serem homogêneos, de formarem sabão na presença de umidade, funcionarem apenas com óleos refinados (degomados e neutralizados), não permitirem o processo contínuo e apresentarem problemas na produção de ésteres etílicos (8).

## 2. PROCEDIMENTO

### 2.1. Caracterização e Composição

São determinados a porcentagem de umidade dos óleos pelo método A.O.C.S. Ca 2a-45 (9), o índice de acidez pelo método Ashland AC IC-73 (9) e o índice de iodo (Wijs) pelo método A.O.C.S. Cd 1-25 (9). O teor de água nos álcoois é examinado pelo método Karl Fischer (10) no aparelho Karl-Fischer Automatic E 57. A composição dos óleos em ácidos graxos é determinada por cromatografia gasosa, usando o novo método Schuchardt/Lopes (11).

### 2.2. Transesterificação com Metanol

Para transesterificação dos óleos de soja, amendoim, e dendê, 40 g de cada óleo são introduzidos em balões de 250 ml em série, equipados com condensadores de refluxo. O catalisador, dissolvido em 10 ml de metanol comercial, é introduzido nos balões. A mistura é aquecida a 60°C durante uma hora com agitação magnética. Logo a seguir o conteúdo dos balões é transferido para funis de separação. As misturas são acidificadas com ácido clorídrico diluído, para converter o sabão formado em ácidos graxos livres. Os ésteres são extraídos com éter de petróleo e lavados com água para eliminar o ácido clorídrico, traços de glicerina e o excesso de metanol. O éter de petróleo é evaporado em um rotavapor. O produto final é pesado e os ácidos graxos livres são titulados com uma solução de hidróxido de sódio padronizado. Assim determinamos a porcentagem de acidez, o desgaste do catalisador e o rendimento da transesterificação. A pureza dos ésteres obtidos é examinada por ressonância magnética protônica (RMP). Para os catalisadores menos efetivos a reação é realizada como descrito anteriormente e o rendimento determinado através do espectro de RMP.

### 2.3. Transesterificação com Etanol

A reação é efetuada como descrito em 2.2. com tempo de reação de 80 minutos. Para o cálculo do rendimento são determinados o índice de hidroxila pelo método A.O.C.S. Cd 13-60 (9), o teor dos monoglicerídeos pelo método de Hartman (12) e dos diglicerídeos pela diferença do índice de hidroxila e monoglicerídeos. A porcentagem de sabão é determinada pela titulação dos ácidos graxos livres com hidróxido de sódio. O rendimento em éster etílico é obtido pela diferença.

### 2.4. Transesterificação com Uso do Novo Catalisador "M"

Após a transesterificação dos óleos vegetais, sob as mesmas condições descritas em 2.2., as fases são separadas por decantação e

o excesso de metanol ou etanol, retido na fase do éster, evaporado. O éster obtido é pesado, a sua pureza verificada por RMP e o seu rendimento calculado.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. Caracterização e Composição

As características dos óleos utilizados nos experimentos são mostradas na TABELA I.

TAB. I - Porcentagem de umidade, de acidez e índice de iodo dos óleos

óleo	umidade [%]	acidez [%]	índice de iodo
soja refinado	0,20	0,28	132,80
soja degomado	0,10	2,14	133,16
amendoim refinado	0,20	0,21	100,70
amendoim degomado	0,11	0,96	101,20
dendê refinado	0,18	0,09	55,08
dendê bruto	0,12	6,70	85,20

A composição dos óleos em ácidos graxos é mostrada na TABELA II (próxima página).

O conteúdo de água nos álcoois, determinado pelo método Karl Fischer, é mostrado na TABELA III.

TAB. III - Porcentagem de água

álcool	água [%]
metanol comercial (Merck)	0,0723
etanol anidro (Zulu)	0,557

### 3.2. Transesterificação com Metanol

As porcentagens de saponificação, de desgaste do catalisador e o rendimento na transesterificação dos óleos refinados com catalisadores convencionais são mostradas na TABELA IV.

TAB. II - Composição dos óleos em ácidos graxos

ácido graxo	laurílico	mirístico	palmitílico	esteárico	oleico	linoleico	araquidônico	linolénico
peso molecular	200	228	256	284	282	280	312	278
número de carbonos e duplas ligações	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2	20:0	18:3
soja refinado [%]	-	-	12,7	2,8	22,9	55,7	-	5,8
soja degonado [%]	-	-	11,4	2,5	19,6	54,5	-	10,5
amendoim refinado [%]	-	-	13,9	3,3	42,8	38,8	1,2	-
amendoim degonado [%]	-	-	12,0	4,2	42,2	39,8	1,8	-
dendê refinado [%]	-	0,1	40,7	5,3	42,7	10,4	-	-
dendê bruto [%]	0,1	0,4	29,9	4,4	35,8	26,8	-	2,4

## Condições de operação

Aparelho: Instrumentos Científicos Modelo CG-35

Detector: Condutividade térmica

Integrador: Instrumentos Científicos Modelo CG-100

Coluna: DEGS-Modelo CHRW, diâmetro interno 3/16",

comprimento 2,2 m, aço inox.

Fase estacionária: Succinato de dietileeno glicol 17%

Gás de arraste: hélio

Fluxo de gás: 50 ml/min.  
 Temperatura do bloco de injeção: 240°C  
 Temperatura da coluna: 190°C  
 Temperatura do detector: 270°C

TAB. IV - Porcentagem de saponificação, de desgaste de catalisador e rendimento em éster metílico para catalisadores convencionais

catalisador	óleo refinado	saponificação [%]	desgaste do catalisador [%]	rendimento em éster metílico [%]
NaOH 0,30 g	soja	1,65	31,06	96,9
	amendoim	1,70	31,86	96,5
	dendê	1,60	31,06	96,5
KOH 0,30 g	soja	1,60	30,10	97,2
	amendoim	1,55	29,00	97,3
	dendê	1,62	30,56	97,4
NaOCH <sub>3</sub> 0,20 g	soja	0,66	18,60	98,7
	amendoim	0,65	17,80	98,6
	dendê	0,65	18,45	98,7
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,60 g	soja	0,69	6,45	98,2
	amendoim	0,68	6,18	98,1
	dendê	0,70	6,65	98,1
NaOH/K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,30 g NaOH 1,0 g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	soja	1,45	27,23	97,3
	amendoim	1,40	26,13	97,5
	dendê	1,35	26,13	97,7
NaOH/Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0,30 g NaOH 1,0 g Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	soja	1,50	28,16	96,1
	amendoim	1,55	29,00	96,0
	dendê	1,50	29,10	96,8

O rendimento em éster metílico na transesterificação de óleos refinados, apenas degomados e de dendê bruto, empregando o novo catalisador "M", é mostrado na TABELA V.

TAB. V - Rendimento em éster metílico para o novo catalisador "M"

óleo	catalisador "M" [g]	rendimento em éster metílico [%]
soja refinado	0,4	99,6
amendoim refinado	0,4	99,6
dendê refinado	0,4	99,5
soja refinado	0,8	99,9
amendoim refinado	0,8	99,9

(cont.)

(continuação)		
dendê refinado	0,8	99,8
soja degomado	0,8	98,0
amendoim degomado	0,8	98,0
dendê degomado	0,8	96,0
dendê bruto	0,8	90,0

Testamos também outros catalisadores de menor eficiência para a transesterificação dos óleos refinados com metanol. Os rendimentos, calculados com base nos espectros de RMP, são apresentados na TABELA VI.

TAB. VI - Rendimento em éster metílico para outros catalisadores

nome	fórmula	rendimento
metil lítio	$\text{LiCH}_3$	alto: > 90%
hidróxido de cálcio	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	
óxido de cálcio	$\text{CaO}$	médio:
ácido p-toluenosulfônico	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{OH}$	> 7%
ácido sulfúrico, 98% em água	$\text{H}_2\text{SO}_4$	
trifluoreto de boro, 20% metanol	$\text{BF}_3 \cdot \text{CH}_3\text{OH}$	< 30%
carbonato de sódio	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	
óxido de magnésio	$\text{MgO}$	
alumina, báscico amorfo	$\text{Al}_2\text{O}_3$	
dicloreto de estanho	$\text{SnCl}_2$	
tricloreto de alumínio	$\text{AlCl}_3$	
ácido clorídrico, 37% em água	$\text{HCl}$	baixo:
isopropóxido de alumínio	$[(\text{CH}_3)_2\text{CHO}]_3\text{Al}$	< 3%
resina catiônica IR-120	---	
resina aniónica DOWEX 1x8, 20-50 MESH	---	
trifluoreto de boro eterato	$\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	
hexametilfosforamida	$[(\text{CH}_3)_2\text{N}]_3\text{PO}$	
etanolamina	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	
o-nitrofenol	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)\text{OH}$	

### 3.3. Transesterificação com Etanol

As porcentagens de saponificação, dos monoglicerídeos e diglicerídeos formados e o rendimento em éster etílico, para a transesterificação de óleos refinados com catalisadores convencionais, são mostradas na TABELA VII.

TAB. VII - Porcentagens de saponificação, dos monoglicerídeos e diglicerídeos e o rendimento em éster etílico para catalisadores convencionais.

catalisador	óleo refinado	saponificação [%]	monoglicerídeos [%]	diglicerídeos [%]	rendimento em éster etílico [%]
NaOH 0,36 g	soja	2,6	5,3	1,8	89,2
	amendoim	2,5	5,1	2,0	89,6
	dendê	2,8	5,6	2,0	89,0
KOH 0,36 g	soja	2,7	5,0	1,6	89,7
	amendoim	2,8	5,1	1,9	89,4
	dendê	3,0	5,8	2,0	89,2
NaOCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 0,30 g	soja	1,9	3,0	0,0	94,5
	amendoim	2,0	3,5	0,1	93,1
	dendê	2,1	3,2	0,3	92,6

O novo catalisador "M" permite também a transesterificação dos óleos apenas degomados com etanol. A TABELA VIII mostra o rendimento em éster etílico para os óleos refinados e degomados.

TAB. VIII - Rendimento em éster etílico para o novo catalisador "M"

óleo	catalisador "M" [g]	rendimento em éster etílico [%]
soja refinado	0,8	99,8
amendoim refinado	0,8	99,8
dendê refinado	0,8	99,6
soja degomado	1,2	95,2
amendoim degomado	1,2	96,3
dendê degomado	1,2	93,1

#### 4. DISCUSSÃO

De acordo com a TABELA I podemos observar que a quantidade de água contida nos óleos é pequena pois a mesma é praticamente insolúvel nos óleos vegetais. A acidez dos óleos refinados é muito baixa, com exceção do dendê bruto, o que dificulta o seu processo de transesterificação. O índice de iodo e a cromatografia gasosa (TABELA II) mostram que o dendê é o óleo mais saturado enquanto o óleo de soja é o mais insaturado. A cromatografia gasosa ainda revela que o peso molecular médio dos ésteres metílicos é da faixa de 280 a 290 e que 5 ácidos graxos diferentes participam, em teores consideráveis, na composição dos óleos vegetais. O óleo de dendê normalmente possui em torno de 40% de ácido palmitico, o qual pode dificultar o processo de combustão em motores Diesel. A TABELA III mostra que o álcool etílico anidro comercial possui muito mais água que o metanol comercial, o qual dificulta a transesterificação produzindo sabão e emulsões com catalisadores convencionais.

De acordo com a TABELA IV, não encontramos diferenças significativas na transesterificação dos diferentes óleos refinados, utilizando o mesmo catalisador. O desgaste do catalisador é calculado com base na porcentagem de saponificação, sendo esta uma reação rápida que é terminada nos primeiros minutos da reação. Assim, encontramos um máximo de 31% de desgaste para o hidróxido de sódio e um mínimo de 6% para o carbonato de potássio. O desgaste de metóxido de sódio está na faixa de 18 a 19%. A adição de carbonato de potássio ao hidróxido de sódio diminui levemente a formação de sabão, mas não vemos vantagem no seu uso, pois o carbonato de potássio atua sozinho como um bom catalisador. Uma menor inibição da saponificação é verificada para a adição de carbonato de sódio, que pode ser explicada pela sua insolubilidade em metanol. Os rendimentos mais elevados são obtidos com metóxido de sódio e carbonato de potássio. Apesar de metóxido de sódio apresentar um rendimento superior, os hidróxidos de sódio e potássio ainda têm sido os mais utilizados industrialmente, por uma questão de preço.

Comparando as TABELAS IV e V, podemos observar que o catalisador "M" é mais eficiente que os catalisadores convencionais, mostrando rendimentos maiores de éster metílico que o metóxido de sódio. O catalisador "M" ainda apresenta rendimentos superiores a 96% para os óleos apena degomados.

Segundo a TABELA VI, metil litio é um bom catalisador para a transesterificação, mas é um reagente muito caro e sensível à umidade. O hidróxido de cálcio é menos efetivo que os hidróxidos de sódio e

e potássio, descritos anteriormente. Esta diferença pode ser associada a uma menor capacidade de formação de metóxido. O óxido de cálcio mostra uma eficiência média, enquanto o óxido de magnésio é ineficiente. Isopropóxido de alumínio, tricloreto de alumínio e dicloreto de estanho apresentam baixos rendimentos. O tricloreto de alumínio é muito sensível à umidade, sendo inativado nos primeiros segundos da reação. Certamente a medida que aumentamos sua quantidade, temos maiores rendimentos. O ácido p-toluenosulfônico é pouco efetivo, mas, aumentando a porcentagem deste catalisador, obtivemos bons resultados. A alumina básica mostrou-se totalmente ineficiente, mas não descartamos a possibilidade de algumas aluminas apresentarem rendimentos mais elevados. O ácido sulfúrico supera o clorídrico em rendimento por conter somente 2% de água. As resinas catiônicas e aniónicas apresentam uma velocidade de transesterificação muito baixa. O trifluoreto de boro, 20% em metanol, mostra pequena eficiência quando utilizado na transesterificação direta, mas apresenta uma alta eficiência na transformação de sabões em ésteres. O trifluoreto de boro-éter, mostra-se totalmente ineficiente levando-nos a crer que o aduto trifluoreto de boro-éter é mais estável que o aduto trifluoreto de boro-metanol. Hexametilfosforamida, etanolamina e o-nitrofenol são totalmente ineficientes na transesterificação. O carbonato de sódio, por ser muito pouco solúvel em metanol, apresenta uma eficiência média.

Os resultados da transesterificação com etanol, utilizando-se catalisadores convencionais, são mostrados na TABELA VII. Reações conduzidas em condições essencialmente anidras podem promover a decantação da glicerina, mas uma pequena quantidade de água é suficiente para formar emulsões e manter a glicerina suspensa no meio reacional. Em nossos experimentos a decantação da glicerina só se processou com a acidificação da mistura. Os hidróxidos de sódio e potássio mostram resultados semelhantes, mas os rendimentos do éster etílico não ultrapassam 90%. O etóxido de sódio é mais eficiente que os hidróxidos de metais alcalinos, diminuindo consideravelmente as quantidades dos monoglicerídeos e diglicerídeos formados. Comparando as TABELAS VII e VIII podemos observar que o catalisador "M" é mais eficiente que os catalisadores convencionais na transesterificação com etanol, fornecendo rendimento de éster etílico de até 99,8%, além de permitir a decantação da glicerina sem acidificação da mistura. O catalisador "M" catalisa com alta eficiência a transesterificação de óleos apena degomados, pois com o aumento da porcentagem de "M" podemos aumentar o rendimento. Por outro lado, é desfavorável a utilização de

concentrações maiores que 1% dos catalisadores convencionais, por estes serem pouco solúveis nos álcoois, além de aumentar a porcentagem de saponificação.

#### 5. CONCLUSÃO

As vantagens do uso do novo catalisador são:

- não forma sabão ou emulsão em presença de água: o catalisador "M" é uma base orgânica, que não possui metal na sua composição;
- utiliza óleos brutos, apenas degomados: experimentos realizados em nosso laboratório, mostram que o catalisador "M" esterifica os ácidos graxos livres de maneira indireta, ligando-os primeiro à glicerina liberada e em seguida transesterificando-os;
- utiliza também álcool etílico anidro comercial: o catalisador "M" sofre uma pequena interação com a água, tendo possibilidades de formação de adutos. Para todos os efeitos consideramos a transesterificação favorecida e portanto a quantidade de adutos formados é pequena e pode ser desprezada;
- fornece os ésteres em altos rendimentos: nossos experimentos mostraram que "M" é um catalisador de alta eficiência.

Além das vantagens já mencionadas, o catalisador pode ser facilmente heterogeneizado em polímeros orgânicos, permitindo o processo contínuo sem perda do catalisador. O catalisador "M" pertence a uma família de catalisadores que normalmente possui quatro substituintes nos quais podem ser efetuadas reações químicas, sem que haja alteração do sítio ativo da catálise. Assim, os catalisadores "M" podem ser ancorados em polímeros orgânicos adequados.

A heterogeneização dos novos catalisadores está sendo processada em nosso laboratório. Em seguida, será feita a seleção dos polímeros que apresentem melhor atividade catalítica, melhores propriedades físicas e maior resistência contra a lixiviação. A essa altura, daremos início ao dimensionamento e à construção de uma planta mini-piloto, onde testaremos a viabilidade do processo contínuo. O funcionamento da planta mini-piloto dar-se-á da seguinte forma: o álcool e o óleo, contidos em tanques suspensos e distintos, serão bombeados para um tanque de agitação e aquecimento. A mistura álcool-óleo será bombeada para o reator contínuo de leito fluidizado contendo o catalisador ligado ao polímero de forma granulada. Os produtos de reação serão submetidos a uma destilação para recuperação do álcool em excesso. Posteriormente serão resfriados e centrifugados. A glicerina será retirada pela parte inferior da centrifuga e os ésteres pela parte superior.

Para o novo processo contínuo, utilizando catalisadores orgânicos heterogeneizados em polímeros orgânicos, foi feito um depósito de patente de invenção no INPI.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

1. A.C.S. Aguiar, R.P. Rio, S. Romano e R.W. Siekmann, Energia 2, 9 (1980).
2. N.L. Allinger, M.P. Cava, D.C. Jongh, C.R. Johnson, N.A. Lebel e C.L. Stevens, "Química Orgânica", Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 2 ed., p. 28 (1978).
3. H. Engelman, K. Kaufman, D. Zimmerman e P. Nixon, J. Am. Oil Chemists' Soc. 57, 805A (1980).
4. R. Frety, Y.L. Lam, J.C.R. Albuquerque e J.R.S. Anjos, Anais "1º Seminário de Catálise", 137 (1981).
5. G.H. Pischinger, R.W. Siekmann, A.M. Falcon e F.R. Fernandes, manuscrito fornecido pela Volkswagen A.G.
6. L. Hartman, "Tecnologia Moderna da Indústria de Óleos Vegetais", Fundação Centro Tropical de Pesquisa e Tecnologia de Alimentos, Campinas (1971).
7. H.P. Kaufmann, F. Grandel e B. Grothues, Fette-Seifen-Anstrichmittel 10, 919 (1958).
8. H.J. Wright, J.B. Segur, H.V. Clark, S.K. Cobunm, E.E. Langdon e R.N. Dupuis, Oil and Soap 21, 145 (1944).
9. R.O. Walker, "Official and Tentative Methods of the American Oil Chemist's Society", Sherex Chemical Co. Inc., Dublin Ohio, 3ª edição, vol. I e II (1979).
10. A.I. Vogel, J. Bosset, R.C. Denney, G.H. Jeffery e J. Mendum, "Análise Inorgânica Quantitativa", Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, 4 ed., p. 509 (1981).
11. U.F. Schuchardt e O.C. Lopes, "Processo de Preparação de Ésteres Metílicos, com Catalisadores Orgânicos e Método de Determinação Rápida de Composição de Óleos e Gorduras (1980)
12. L. Hartman e W. Esteves, Am. Oil Chemists' Soc. 53, 584 (1976).

\* Este trabalho teve auxílio financeiro da FINEP e do CNPq.

U.F.S. agradece ao CNPq pela bolsa de pesquisador e O.C.S. à FAPESP pela bolsa de doutoramento.

2º SEMINÁRIO DE CATALISE

"REAÇÕES DE HIDROCARBONETOS EM CATALISADORES  
DE Rh/TiO<sub>2</sub> E Rh/SiO<sub>2</sub>"

Arnaldo da Costa Faro Jr.  
Petróleo Brasileiro S.A.-PETROBRÁS  
Prof. Charles Kemball, F.R.S.  
University of Edinburgh, Chemistry Dpt.

**RESUMO** - Diversas reações de hidrocarbonetos (hidrogenólise do neopentano, reações do metilciclopentano, troca isotópica do metano e do ciclopentano com deutério) foram estudadas sobre um catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub> submetido a dois tipos de tratamento de redução.

Verificou-se que o catalisador reduzido a alta temperatura em hidrogênio (773 K) era menos ativo do que o reduzido a baixa temperatura (473 K), em todas as reações. Atribuiu-se este efeito a uma interação forte entre o metal e o suporte (IFMS) quando o catalisador é reduzido a temperatura elevada.

Diferentes reações foram influenciadas em graus diversos pelo IFMS. A reação mais afetada foi a hidrogenólise do neopentano, seguindo-se a troca isotópica do ciclopentano e, por fim, a troca isotópica do metano e as reações do metilciclopentano.

Os resultados foram discutidos em termos de interações eletrônicas entre o suporte e o metal e de efeitos de diluição de conjuntos metálicos ("ensembles"). Conclui-se que o segundo tipo de efeito correlaciona melhor as observações experimentais.

**ABSTRACT** - Several hydrocarbon reactions (neopentane hydrogenolysis, methylcyclopentane reactions, methane and cyclopentane exchange with deuterium) were studied on a Rh/TiO<sub>2</sub> catalyst reduced at two different temperatures.

The high-temperature (773 K) reduced catalyst was less active than the low-temperature (473 K) reduced one in all reactions considered. The effect was attributed to a strong metal-support interaction (SMSI) when the catalyst is reduced at high temperature.

Different reactions were suppressed to different degrees

due do SMSI. Neopentane hydrogenolysis was most strongly suppressed, followed by cyclopentane exchange and, finally, methane exchange and methylcyclopentane reactions.

The results were discussed in terms of electronic interactions between the metal and the support and of ensemble effects. This last type of effect seems to correlate better the experimental results.

## 1. INTRODUÇÃO

A influência do suporte sobre as propriedades catalíticas de metais é fenômeno bem documentado na catálise heterogênea. No caso de suportes refratários convencionais (sílica, alumina, sílica-alumina, etc...), tais influências não são suficientemente intensas para alterar significativamente a capacidade adsorptiva do metal em relação a adsorbatos comuns com o hidrogênio e o monóxido de carbono.

Recentemente, descobriu-se que metais de transição depositados sobre óxidos redutíveis de elementos dos grupos IVB e VB e reduzidos em hidrogênio a temperatura elevada perdem sua capacidade de quimisorver  $H_2$  e CO(1,2). Este fenômeno é atribuído a uma interação forte entre o metal e o suporte (IFMS) e está bem caracterizado, principalmente no caso do dióxido de titânio como suporte(1).

Como seria de se esperar, a supressão de propriedades adsorptivas causadas pela IFMS, são acompanhadas de alterações nas propriedades catalíticas do metal. As reações mais estudadas, neste aspecto, têm sido as reações de hidrogenação do monóxido de carbono(3-5). As informações a respeito de outras reações de importância, como hidrogenólise, isomerização e hidrogenação-desidrogenação de hidrocarbonetos são ainda relativamente escassas(6-9).

Pretende o presente trabalho estender os conhecimentos existentes sobre o efeito dos IFMS neste tipo de reação e contribuir para a elucidação do mecanismo pelo qual tal fenômeno altera as propriedades catalíticas do metal.

Foi escolhido, para este estudo, um catalisador de 0,6% em peso de Rh suportado sobre titânia (rutilo). Comparou-se a atividade e a seletividade do catalisador quando reduzido a 473K em hidrogênio (tratamento BT) com as mesmas propriedades do catalisador reduzido a 773K (tratamento AT), em relação a diversas reações modelo, como a hidrogenólise do neopentano, troca isotópica de metano e ciclopentano com deuteríio e reações do metilciclopentano. O estudo foi efetuado em reatores estáticos, a pressão reduzida, acoplados a linhas de vácuo convencionais, utilizando-se cromatografia em fase gasosa (rea-

ções de hidrogenólise) e espectrometria de massas (reações de troca isotópica) como métodos analíticos. Os catalisadores foram caracterizados por métodos quimissortivos e titulação  $H_2/O_2$  em um sistema de pulsos.

## 2. PROCEDIMENTO

### 2.1 MEDIDAS CINÉTICAS

As medidas cinéticas foram efetuadas em reatores estáticos com volume de aproximadamente 200 cm<sup>3</sup>, acoplados a linhas de vácuo convencionais, conforme descrito na literatura(10,11).

Condições iniciais padronizadas foram empregados em todas as corridas, sendo sempre introduzidas no reator cerca de  $2 \times 10^{20}$  moléculas, numa relação hidrogênio (ou deuteríio): hidrocarboneto da ordem de 10:1, perfazendo uma pressão total da ordem de 10k Pa, exceto na reação de troca isotópica do ciclopentano, quando cerca de  $4 \times 10^{20}$  moléculas eram introduzidas numa relação deuteríio: hidrocarboneto da ordem de 20.

A quantidade de catalisador variava de 0,005 a 0,2g, sendo escolhida de forma a manter a taxa de conversão abaixo de 1% min<sup>-1</sup>. Cada corrida era efetuada com uma nova amostra de catalisador.

Nas reações de hidrogenólise, a análise dos produtos era feita retirando-se periodicamente amostras de cerca de 1cm<sup>3</sup>, que eram injetados num cromatógrafo equipado com detetor de ionização por chama. Na hidrogenólise do neopentano, foi utilizada uma coluna de n-octano em Porasyl-C (80-100 mesh), de 3m de comprimento por 1/8" de diâmetro, operada à temperatura ambiente. Nesta coluna, todos os alcanos com até 5 átomos de carbono eram completamente separados em cerca de 10 minutos. Nas reações do metilciclopentano, dois cromatógrafos eram operados em paralelo. Um deles estava equipado com uma coluna capilar de esqualano de 50m de comprimento e permitia separação de todos os alcanos e cicloalcanos contendo entre 3 e 6 átomos de carbono, mais o benzeno, em aproximadamente 20 minutos. Metano e etano eram separados numa coluna idêntica à descrita para a hidrogenólise do neopentano. As medidas de área de picos cromatográficos eram feitas automaticamente, utilizando-se um integrador eletrônico.

Nas reações de troca isotópica, o reator era acoplado diretamente a um espectrômetro de massas de varredura magnética (Micromass modelo MM-601-MS), através de uma fuga capilar. Uma varredura do espectro nas regiões de interesse era efetuada a cada 2 - 3 minutos. Os picos eram registrados num registrador potenciométrico convencional e sua altura era medida manualmente. Eletrons de 16 e V eram utilizados

dos na ionização das moléculas.

## 2.2 TRATAMENTO DOS DADOS

Nas reações de hidrogenólise, as áreas cromatográficas eram convertidas em frações molares de cada componente, utilizando-se fatores de calibração obtidos na própria aparelhagem empregada, injetando-se pressões conhecidas de cada componente puro. Taxas iniciais de conversão eram obtidas medindo-se a inclinação inicial de curvas de fração molar de reagente vs. tempo. Distribuições iniciais de produtos eram obtidas medindo-se a inclinação inicial de curvas de fração molar de produto vs. conversão.

Os espectros de massa eram tratados por um programa de computador padronizado, que permitia a correção dos espectros em função da contribuição de isótopos naturais e de ions-fragmento, e que fornecia a composição isotópica correspondente a cada espectro. Os dados de composição isotópica eram tratados pelos métodos descritos por KEMBALL(12). Os principais resultados extraídos das experiências de troca isotópica eram a taxa inicial de conversão de reagente não deutero, a distribuição inicial de produtos deuterados e a multiplicidade da troca isotópica. A multiplicidade é definida como o número médio de átomos de deutério introduzido por molécula de reagente convertido e pode ser calculada a partir da expressão:

$$M_d = \frac{1}{100} \sum i D_i \quad (1)$$

onde  $M_d$  é a multiplicidade e  $D_i$  é a contribuição percentual de uma espécie isotópica contendo  $i$  átomos de deutério para a distribuição inicial de produtos.

## 2.3 CATALISADORES

O catalisador de  $\text{Rh/TiO}_2$  foi preparado por impregnação úmida de uma amostra de rutilo(Tioxide International Ltd.) com uma solução aquosa contendo uma quantidade de  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  (Alfa Ventron) suficiente para obtenção de um produto final com 0,6% em peso de Rh. Após a impregnação, o catalisador foi secado ao ar por dois dias à temperatura ambiente e depois numa estufa a 393K por 24 horas. O catalisador foi inicialmente reduzido em corrente de hidrogênio purificado por passagem numa unidade Deoxo, trapa de peneira molecular 4A e trapa imersa em nitrogênio líquido, por 16 horas a 773K. Após a redução, o catalisador foi reoxidado a 673K em corrente de ar sintético seco, por duas horas, e estocado em dessecador. O tratamento de reoxidação garantiu que todas as corridas fossem iniciadas com o suporte em estado oxidado. O teor de Rh do catalisador foi medido por espectrometria de emissão verificando-se estar dentro de 10% do va-

lor esperado.

O catalisador de  $\text{Rh/SiO}_2$  foi obtido dos laboratórios da Universidade de Yale e continha 3% em peso de Rh. A dispersão metálica desse catalisador era de 89%, segundo medidas de quimissorção de hidrogênio(13).

Imediatamente antes de cada corrida, as amostras de catalisador eram submetidas a um de dois pre-tratamentos padronizados, já no próprio reator onde eram efetuadas as experiências:

Tratamento BT - os catalisadores eram reduzidos por 2 horas em corrente de hidrogênio a 473K e, em seguida, evacuados a esta mesma temperatura por 15 minutos sob alto vácuo( $1,3 \times 10^{-3}$  kPa).

Tratamento AT - os catalisadores eram reduzidos por 16 horas em corrente de hidrogênio a 773K e evacuados a esta temperatura por 15 minutos sob alto vácuo.

## 2.4 MEDIDAS DE QUIMISSORÇÃO

As medidas de dispersão do metal foram feitas empregando-se a técnica de pulsos múltiplos e o equipamento descritos por CASTELLS (14). Resumidamente, a técnica consiste em injetar pulsos de volume conhecido de um gás dosador numa corrente de gás de arraste que passa continuamente sobre o catalisador. Em geral, alguns pulsos são consumidos e não produzem sinal num detector de condutividade térmica colocado à jusante do catalisador. Pelo número de pulsos consumidos, pode-se calcular a quantidade de gás dosador adsorvido.

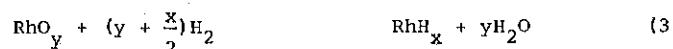
A seguinte seqüência de medidas era efetuada sobre cada amostra analisada:

HC1 - Após a redução a baixa(473K) ou alta(773K) temperatura, o catalisador era purgado por 15 minutos a 773K em corrente de nitrogênio. O catalisador era então resfriado à temperatura ambiente e pulsos de hidrogênio eram injetados. Esta medida corresponde a uma quimissorção de hidrogênio.

OT1 - Logo após HC1, pulsos de oxigênio eram injetados, correspondendo a uma titulação com oxigênio, segundo a equação:



HT1 - Em seguida a OT1, pulsos de hidrogênio eram injetados, correspondendo a uma titulação de hidrogênio, segundo a equação:



OT2 e HT2 - o ciclo de titulações com oxigênio e hidrogênio era repetido.

HC2 - após HT2, o catalisador era purgado em nitrogênio a 773K, resfriado até a temperatura ambiente e a medida de quimissorção de hidrogênio era repetida.

OC - após HC2, o catalisador era novamente purgado em nitrogênio a 773K, resfriado à temperatura ambiente e pulsos de oxigênio eram introduzidos, correspondendo a uma quimissorção de oxigênio.

### 2.5 REAGENTES E MATERIAIS

O hidrogênio utilizado no pré-tratamento dos catalisadores nas medidas cinéticas foi obtido da British Oxygen Corporation e era purificado segundo o método descrito no item 2.3. Na preparação das misturas reacionais, o hidrogênio era purificado por difusão através de membrana de Pd-Ag.

O deutério empregado nas experiências de troca isotópica, foi obtido da Matheson, tinha pureza isotópica de 99,5% e era purificado por difusão, da mesma forma que o hidrogênio.

Todos os gases empregados nas medidas de quimissorção eram purificados segundo os métodos descritos por CASTELLS (14).

Os hidrocarbonetos foram obtidos da British Drug House e eram de pureza superior a 99,5% (metilciclopentano) ou 99,9% (demais hidrocarbonetos). Eles eram ainda purificados por destilação a vácuo e diversos ciclos de congelamento-evacuação-descongelamento antes de cada corrida.

### 3. RESULTADOS

Na tabela I são resumidos resultados de quimissorção/titulação com pulsos, para o catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub> submetido a diversos pré-tratamentos. Observa-se que os resultados referentes à corrida 1 revelam uma estequiometria anormal, na medida em que o número de moléculas de oxigênio adsorvido por cada átomo de Rh foi aproximadamente o dobro do número de moléculas de hidrogênio adsorvido. Segundo FUENTES e FIGUERAS (15), cada átomo de Rh superficial em catalisadores de Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, adsorve um átomo de oxigênio ou um átomo de hidrogênio à temperatura ambiente.

TABELA I  
RESULTADOS DE QUIMISSORÇÃO/TITULAÇÃO PARA O CATALISADOR DE  
0,6% Rh/TiO<sub>2</sub> (1)

Corrida	P.T. <sup>(2)</sup>	HC1	OT1	HT1	OT2	HT2	HC2	OC
1	BT	0.11	0.36	0.69	0.33	0.67	0.12	0.24
2	AT	0	0.46	0.52	0.27	0.52	0.08	-
3	BT <sup>(3)</sup>	0.10	0.28	0.61	-	-	-	-

(1) - Resultados expressos em número de moléculas de gás doador consumido por átomo de Rh no catalisador. HC1 e HC2 quimissorção de H<sub>2</sub>; HT1 e HT2-titulação com H<sub>2</sub>; OT1 e OT2-titulação com oxigênio; OC-quimissorção do oxigênio. Todas as medidas foram efetuadas à temperatura ambiente.

(2) - Pré-tratamento do catalisador: BT-redução a 473K; AT-redução a 773K.

(3) - Amostra inicialmente reduzida a 773K e reoxidada a 673K com pulsos de oxigênio.

Não se pode afirmar, com certeza, se o catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub>-BT apresenta deficiência de adsorção de hidrogênio ou excesso de adsorção de oxigênio. Cabe ressaltar, no entanto, que nossos resultados reproduziram os obtidos por MERIAUDEAU et al (9), também com um catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub>, submetido a um pré-tratamento BT. Os mesmos investigadores estimaram o tamanho médio de partícula de seu catalisador por medidas de quimissorção de hidrogênio, quimissorção de oxigênio e microscopia eletrônica de transmissão. Verifica-se, dos resultados apresentados, que boa concordância entre os dados de quimissorção e microscopia eletrônica era obtida, quando se admitia uma estequiometria 1:1 de oxigênio adsorvido para Rh superficial (9). Em função deste fato, admitimos que valor correspondente a OC na tabela I para a corrida 1 é um estimador adequado para a dispersão do catalisador BT, que é, portanto, de 48% (2 x OC).

Na tabela II, são mostrados alguns resultados referentes à hidrogenólise do neopentano. O cálculo das freqüências de reação indicadas para o catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub> foi feito a partir das taxas de conversão iniciais, admitindo-se uma dispersão de 48% para amostras submetidas a ambos os tipos de pré-tratamento (AT e BT). Consideramos, portanto, que não ocorre sinterização do metal durante o tratamento AT, o que é substancialmente por uma simples comparação dos resultados mostrados na tabela I para as corridas 1 e 3. Resultados de microscopia eletrônica publicados na literatura confirmam esta hipótese (9).

Para o catalisador de Rh/SiO<sub>2</sub>, a dispersão de 89% reportada por HALLER e ROUCO (13) foi utilizada nos cálculos de freqüência de reação.

As distribuições iniciais de produtos (seletividades) são expressas em termos do número de moléculas de cada produto formado por molécula de reagente convertida. Apenas no caso do catalisador Rh/TiO<sub>2</sub>-AT pode-se observar n-butano entre os produtos de reação. Nos de

mais casos, apenas produtos de demetilações sucessivas do neopentano foram observados.

As energias de ativação aparentes foram determinadas variando-se a temperatura de reação na faixa de 403 a 498K, apenas para os catalisadores BT. No caso do catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub>-AT, a repetibilidade das medidas de freqüência de reação não foi suficiente para que se obtivessem energias de ativação com qualquer significado físico. No entanto, as freqüências de reação mostradas na tabela II para este catalisador podem ser reproduzidas dentro de um fator de aproximadamente 3 e devem ser considerados corretas quanto à ordem de grandeza.

TABELA II  
HIDROGENÓLISE DO NEOPENTANO EM Rh/TiO<sub>2</sub> e Rh/SiO<sub>2</sub><sup>(1)</sup>

Catalisador	P.T. (2)	T/K (3)	10 <sup>4</sup> v/s <sup>-1</sup> (4)	Seletividade <sup>(5)</sup>					Ea/kJmol <sup>-1</sup> (6)
				M	E	P	IB	NB	
Rh/TiO <sub>2</sub>	BT	403	1,2	1,04	0,03	0,03	0,95	0	108 ± 10
		445	23,9	1,20	0,11	0,09	0,83	0	
Rh/SiO <sub>2</sub>	BT	404	0,04	1,04	0,08	0,04	0,92	0	146 ± 10
		445	3,0	1,26	0,19	0,11	0,76	0	
Rh/TiO <sub>2</sub>	AT	573	0,8	1,34	0,28	0,20	0,59	0,03	-
		614	3,7	2,00	0,59	0,25	0,22	0,05	

(1)-Pressão inicial de reagentes: 4,2kPaH<sub>2</sub>; 0,6kPaC<sub>5</sub>H<sub>12</sub>.

(2)-Pré-tratamento do catalisador: BT-redução a 473K; AT-redução a 773K.

(3)-Temperatura da reação.

(4)-Freqüência da reação(moléculas de reagente convertidas por átomo de Rh na superfície por unidade de tempo).

(5)-Seletividades expressas em número de moléculas de produto formado por molécula de reagente convertida.M-metano;E-etano;P-propeno;IB-isobutano;NB-n-butano.

(6)-Energia de ativação aparente.

A figura 1 demonstra o efeito da temperatura de reação sobre o parâmetro M<sub>b</sub>, que caracteriza a profundidade da reação de hidrogenólise. M<sub>b</sub> é igual ao número de ligações carbono-carbono rompidas por molécula de neopentano convertida e é calculado a partir da expressão(4), onde S<sub>i</sub> é a seletividade para formação de um produto contendo i átomos de carbono:

$$M_b = \left( \sum_{i=1}^4 S_i \right) - 1 \quad (4)$$

Verifica-se, da figura 1, que os pontos referentes aos catalisadores de Rh/SiO<sub>2</sub> e Rh/TiO<sub>2</sub>-BT podem ser correlacionados por uma mesma curva.

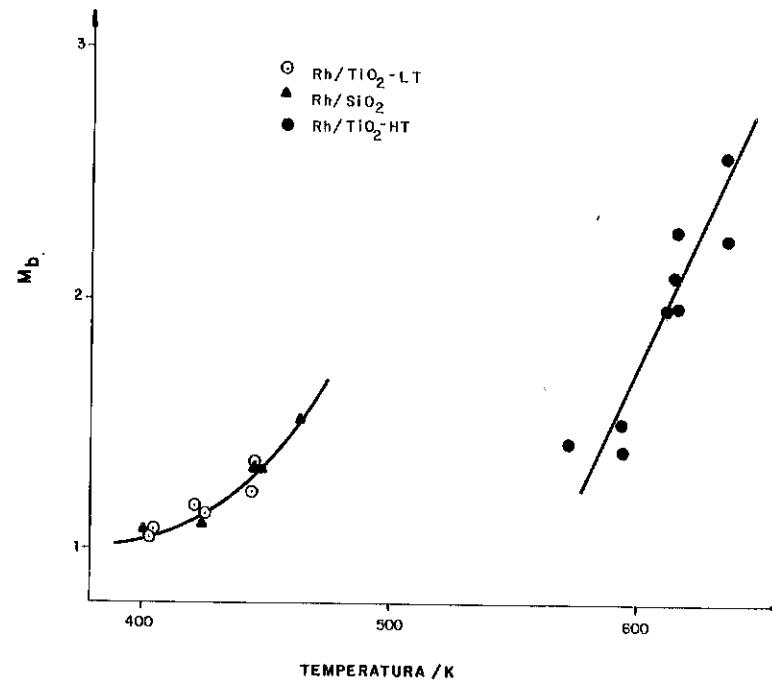


FIGURA 1 - Efeito da temperatura na profundidade de hidrogenólise-reação do neopentano.

va, enquanto pontos referentes ao catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub>-AT caem numa curva separada. Em particular, verifica-se que reações de hidrogenólise múltipla, através das quais mais do que uma ligação carbono-carbono é rompida por ciclo de adsorção-dessorção, começaram a contribuir a uma temperatura bem mais elevada no catalisador Rh/TiO<sub>2</sub>-AT do que nos demais catalisadores.

Na tabela III, são resumidos resultados referentes à troca isotópica do metano. Ao contrário da reação do neopentano, onde foi necessário aumentar a temperatura de reação de cerca de 170K para que fossem obtidas freqüências de reação no catalisador Rh/TiO<sub>2</sub>-AT comparáveis às observadas no catalisador BT, na troca isotópica do metano freqüências de reação mensuráveis puderam ser obtidas à mesma temperatura em ambos os catalisadores. Isto indica que a reação do metano é menos sensível aos efeitos de IFMS do que a hidrogenólise do neopentano. A distribuição de produtos e a multiplicidade de troca isotópica foram semelhantes em todos os catalisadores estudados.

TABELA III

TROCA ISOTÓPICA DO METANO EM Rh/TiO<sub>2</sub> e Rh/SiO<sub>2</sub> a 464K<sup>(1)</sup>

Catalisador P.T. <sup>(2)</sup>	10 <sup>4</sup> v/s <sup>-1</sup> <sup>(3)</sup>	Distribuição de Produtos <sup>(4)</sup>				Md <sup>(5)</sup>
		D1	D2	D3	D4	
Rh/TiO <sub>2</sub> BT	32	58,1	11,8	5,0	24,8	2,0
Rh/TiO <sub>2</sub> AT	2,3	68,3	9,2	3,7	18,7	1,7
Rh/SiO <sub>2</sub> BT	4,3	64,2	11,0	4,8	21,7	1,9

(1)-Pressão inicial dos reagentes: 0,55kPa CH<sub>4</sub>; 5,4kPa D<sub>2</sub>.

(2)-Pré-tratamento: BT-redução a 473K; AT-redução a 773K.

(3)-Frequência de reação.

(4)-D<sub>i</sub>-percentagem de produtos contendo i átomos de deutério na distribuição inicial de produtos.(5)-Multiplicidade da troca isotópica. M<sub>d</sub> =  $\sum_{i=1}^4 i \frac{D_i}{100}$ 

A tabela IV resume os resultados obtidos nas reações do metilciclopentano. O número de produtos formados nesta reação é elevado, incluindo alcanos de 1 a 6 átomos de carbono, ciclopentano, cicloexano, benzeno e metilciclopentenos. Desta forma, é conveniente agrupar estes produtos em termos de alguns processos que explicam sua formação. Estes processos, e respectivos produtos, são os seguintes:

- (1) Abertura de anel (n-hexano, 2-metilpentano, 3-metilpentano);
- (2) Hidrogenólise múltipla (alcanos de 1 a 5 átomos de carbono);
- (4) Demetanação (ciclopentano);
- (5) Expansão do anel (cicloexano + benzeno);
- (6) Aromatização (benzeno);
- (7) Desidrogenação (metilciclopentenos).

Os resultados mostrados na tabela IV referem-se a frequências de reação, em termos de consumo de metilciclopentano através de cada um destes processos. Observa-se que, como na troca isotópica do metano, frequências de reação mensuráveis foram obtidas em ambos os tipos de Rh/TiO<sub>2</sub> à mesma temperatura. É também interessante ressaltar que não se pode observar formação de olefinas sobre o catalisador de Rh/SiO<sub>2</sub>, enquanto sobre Rh/TiO<sub>2</sub> (BT e AT) não se observou cicloexano entre os produtos de reação. Verifica-se, dos dados da tabela IV, que diferentes reações do metilciclopentano foram suprimidas em graus diversos pela IFMS, sendo a hidrogenólise múltipla a reação mais afetada e a desidrogenação a menos afetada.

TABELA IV

REAÇÕES DO METILCICLOPENTANO EM Rh/TiO<sub>2</sub> e Rh/SiO<sub>2</sub> a 573K<sup>(1)</sup>

Catalisador	P.T. <sup>(2)</sup>	10 <sup>4</sup> v/s <sup>-1</sup> <sup>(3)</sup>					
		A.A.	DM.	H.M.	E.A.	A	DH.
Rh/TiO <sub>2</sub> BT	BT	0.6	0.5	11.9	0.7	0.7	10.8
Rh/SiO <sub>2</sub> BT	BT	0.8	0.6	21.9	4.2	2.9	0
Rh/TiO <sub>2</sub> AT	AT	0.1	0.1	0.5	0.1	0.1	5.9

(1)-Pressão inicial de reagentes: 1.3kPa C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>; 8.8kPa H<sub>2</sub>.

(2)-Pré-tratamento: BT-redução a 473K; AT-redução a 773K.

(3)-Frequências de reação. A.A.-abertura de anel; DM.-de-metanação; H.M.-hidrogenólise múltipla; E.A.-expansão do anel; A-aromatização; DH-desidrogenação.

A tabela V resume resultados referentes à troca isotópica do ciclopentano. Das frequências de reação reportadas nesta tabela, verifica-se ter sido necessário aumentar a temperatura da reação de cerca de 100K para que se obtivessem no catalisador Rh/TiO<sub>2</sub>-AT taxas de reação comparáveis (mas ainda consideravelmente menores) às obtidas com o catalisador BT. Neste aspecto, a troca isotópica do ciclopentano comporta-se de forma análoga à hidrogenólise do neopentano. Observa-se, nas distribuições iniciais de produto, um aumento de selectividade para formação do produto monodeuterado no catalisador Rh/TiO<sub>2</sub>-AT em relação ao catalisador BT. Este efeito é oposto ao esperado simplesmente do aumento na temperatura de reação, indicando que a troca isotópica múltipla é mais afetada pela IFMS do que a troca isotópica simples.

#### 4. DISCUSSÃO

Os resultados mostrados na tabela I referentes à corrida 2 demonstram que a capacidade do catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub> para quimissão de hidrogênio é suprimida após redução a 773K. Este fato está de acordo com o que é amplamente conhecido na literatura a respeito das IFMS. Já que não houve consumo de hidrogênio na primeira medida de quimissão (HC-1), é de se esperar que o valor correspondente a OT1 na experiência 2 represente, na realidade, uma quimissão de oxigênio. Verifica-se que o catalisador Rh/TiO<sub>2</sub>-AT não somente é capaz de quimissorver oxigênio, mas o faz em quantidade maior do que o catalisador BT (compare-se OT1 na corrida 2 com OC na corrida 1). No entanto, nem todo o oxigênio quimissorvido é titulável, conforme demonstra o consumo de hidrogênio na titulação HT1. Após o ciclo de titulação, uma nova quimissão de hidrogênio (HC2) demonstra que par-

TABELA V

TROCA ISOTÓPICA DO CICLOPENTANO SOBRE  $\text{Rh/TiO}_2$  E  $\text{Rh/SiO}_2$  (1)

Catalisador	P.T.	(2)	T/K (3)	$10^4 \nu/\text{s} - 1$ (4)	% Distribuição de Produtos (5)									M <sub>d</sub> (6)
					D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8	D9	D10
$\text{Rh/TiO}_2$	BT	250	9,0	37,8	32,5	12,8	8,2	6,0	1,3	0,7	0,2	0,1	0,1	2,2
$\text{Rh/SiO}_2$	BT	250	2,9	40,3	26,9	14,3	9,3	5,8	2,3	1,2	0,8	0,5	0,2	2,4
$\text{Rh/TiO}_2$	AT	341	1,2	53,4	25,3	9,8	4,7	4,4	0,7	0,5	0,4	0,3	0,4	1,9

(1) - Pressão inicial dos reagentes: 9,5kPa  $\text{H}_2$ , 0,48kPa  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ .

(2) - Pré-tratamento: BT-redução a 473K; AT-redução a 773K.

(3) - Temperatura de reação.

(4) - Freqüência de reação.

(5) - Di-% de produto contendo i átomos de deutério na distribuição inicial de produtos.

(6) - Multiplicidade da troca isotópica.  $M_d = \sum_{i=1}^{10} i \frac{D_i}{100}$ 

te da capacidade quimissortiva do metal foi recuperada. Estes resultados podem ser explicados se parte do oxigênio consumido em OT1 associou-se ao suporte, num processo de reoxidação parcial. Em consequência, a IFMS é parcialmente destruída e o catalisador recupera boa parte de sua capacidade para quimissortão de hidrogênio.

Os resultados referentes à corrida 3 indicam que a quimissortão de hidrogênio é quase totalmente restaurada se o catalisador AT é reoxidado com pulsos de oxigênio a 673K.

Os resultados das medidas cinéticas (tabelas II a V) demonstram que todas as reações foram suprimidas devido à IFMS, mas que diferentes reações foram afetadas de formas diversas. A julgar pelo aumento de temperatura necessário para que se obtivessem freqüências de reação comparáveis nos catalisadores BT e AT, a ordem decrescente de sensibilidade à IFMS das diversas reações estudadas é a seguinte:

hidrogenólise do neopentano > troca isotópica do ciclopentano > troca isotópica do metano ~ reações do metilciclopentano.

É particularmente intrigante que as reações de hidrogenólise do metilciclopentano tivessem sido tão pouco afetadas pela IFMS, enquanto a troca isotópica do ciclopentano, que envolve apenas ativação de ligação carbono-hidrogênio, fosse tão afetada. Uma possível interpretação para este fato é fornecida pelos dados mostrados na tabela VI, onde são comparados resultados obtidos com o catalisador de  $\text{Rh/TiO}_2$ -BT e com um catalisador de  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  em condições experimentais semelhantes (16, 17).

TABELA VI  
COMPARAÇÃO DE ATIVIDADE DE CATALISADORES DE  $\text{Rh/TiO}_2$  E  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$

Reação	T/K	Frequências de Reação	
		$\text{Rh/TiO}_2$ -BT	$\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$
Hidrogenólise do neopentano	423	$5,7 \times 10^{-4}$	$7,8 \times 10^{-8}$
Troca isotópica do ciclopentano	250	$8,2 \times 10^{-3}$	$6,3 \times 10^{-5}$
Troca isotópica do metano	473	$5,1 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-2}$
Reações do metilciclopentano	520	$1,5 \times 10^{-3}$	$0,6 \times 10^{-3}$

Verifica-se, destes dados, que, embora o Rh e a Pt difiram quanto à atividade para hidrogenólise do neopentano por várias ordens de grandeza, suas atividades para reações do metilciclopentano diferem por um fator de pouco mais de 2. Por outro lado, ambos os catalisadores apresentam atividade semelhante para troca isotópica do metano, mas diferem por duas ordens de grandeza na troca isotópica do ciclopentano. A ordem de sensibilidade das diversas reações estudadas quan-

to a mudança na natureza do metal parece, portanto, correlacionar-se com a sensibilidade das mesmas reações à IFMS, seja qual for o motivo determinante destas sensibilidades.

A comparação feita entre o Rh, metal nobre do grupo  $VIII_2$ , com a Pt, metal nobre do grupo  $VIII_3$ , poderia sugerir que o efeito da IFMS consiste em conferir ao Rh um comportamento semelhante ao dos metais situados à sua direita na tabela periódica, devido a um preenchimento de banda do metal por transferência de elétrons do suporte reduzido para o metal(9). No entanto, considerações sobre a distribuição de produtos obtida nas reações de troca isotópica, não nos permite substanciar esta hipótese. Os dados existentes na literatura a respeito da troca isotópica do metano(16,18,19) e do ciclopentano(20) indicam que os metais nobres do grupo  $VIII_3$  (Pd, Pt) são mais seletivos para troca isotópica múltipla do ciclopentano e menos seletivos para troca isotópica múltipla do metano do que os metais nobres do grupo  $VIII_2$ . No presente trabalho, o efeito oposto foi observado no que se refere à troca isotópica do ciclopentano, enquanto a troca isotópica do metano foi pouco afetada. Em particular, os resultados referentes à multiplicidade da troca isotópica do metano parecem sugerir que esta reação ocorre, no catalisador sob o efeito de IFMS, em átomos ou conjuntos de átomos de Rh que apresentam tendência praticamente normal para formação de ligações múltiplas com um átomo de carbono.

Tem-se sugerido na literatura que reações de hidrogenólise de um modo geral se passam em conjuntos metálicos ("ensembles") maiores do que reações de hidrogenação-desidrogenação(21). Portanto, se admitirmos que no catalisador sob efeito de IFMS alguns átomos ou grupos isolados de átomos de Rh permanecem ativos na superfície, muitos dos efeitos aqui observados poderiam ser explicados. Assim, a troca isotópica do metano seria pouco afetada por se passar em pequenos conjuntos metálicos, enquanto a hidrogenólise do neopentano seria muito afetada pelo motivo oposto. Dentre as reações do metilciclopentano, as de desidrogenação (formação de olefinas) são menos influenciadas do que as que envolvem mudanças no esqueleto de carbono (abertura de anel, aromatização, demetanação, hidrogenólise múltipla).

É conveniente ressaltar a observação recentemente feita por BOUDART(22), de que reações que necessitam de um conjunto metálico maior são freqüentemente mais sensíveis a modificações na natureza do metal do que reações que ocorrem em pequenos conjuntos. Se as reações mais afetadas pela IFMS são também as que se passam em conjuntos metálicos maiores, não é inesperado que estas mesmas reações sejam

mais sensíveis à natureza do metal, como se depreende dos dados da tabela VI.

O presente trabalho não permite concluir sobre o motivo pelo qual uma grande fração da superfície metálica parece ser desativada pela IFMS, enquanto alguns átomos ou grupos de átomos permanecem ativos. No entanto, é relevante notar que pelo menos três das diversas interpretações propostas na literatura para a influência da IFMS sobre as propriedades catalíticas do metal levariam a um efeito deste tipo, quais sejam:

1. Formação de uma liga entre o metal e o titânio(1);
2. Contaminação da superfície do metal com átomos ou íons de titânio(7);
3. Formação de resíduos carbonáceos devido à pequena concentração de hidrogênio na superfície do metal(8).

Os resultados apresentados permitem concluir que o catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub>-BT comporta-se de forma semelhante ao catalisador de Rh/SiO<sub>2</sub> na maioria das reações estudadas, no que diz respeito à seletividade. É, no entanto, cerca de uma ordem de grandeza mais ativo, o que está de acordo com comparações de atividade entre Rh/SiO<sub>2</sub> e Rh/TiO<sub>2</sub> já publicadas na literatura(23). Nas reações do metilciclopentano, no entanto, o catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub>-BT apresentou comportamento intermediário entre Rh/SiO<sub>2</sub> e Rh/TiO<sub>2</sub>-AT. De qualquer forma, em todas as reações estudadas, a temperatura de redução teve maior influência nas propriedades catalíticas do metal do que a natureza do suporte (TiO<sub>2</sub> ou SiO<sub>2</sub>), ao contrário do que tem sido observado no caso das reações de hidrogenação do monóxido de carbono(5).

## 6. CONCLUSÕES

O estudo dos efeitos de IFMS sobre a atividade de um catalisador de Rh/TiO<sub>2</sub>, em relação a diversas reações de hidrocarbonetos, demonstra que, em todas as reações estudadas, a atividade do catalisador é diminuída pela interação com o suporte. Reações diferentes são, no entanto, influenciadas em graus diversos, sendo mais afetadas aquelas reações que são também mais sensíveis a mudanças na natureza do metal.

Este fato pode ser interpretado se ocorre transferência de elétrons do suporte reduzido para o metal, de tal forma que este adquira propriedades catalíticas semelhantes a elementos situados à sua direita na tabela periódica, ou se grande parte da superfície metálica é desativada, de forma que apenas poucos átomos ou grupos de átomos permaneceram cataliticamente ativos.

A segunda hipótese parece correlacionar maior número de resultados.

Agradecimento: Agradecemos à Sra. Maria Dunlop pela realização das análises por espectrometria de emissão.

#### 7. BIBLIOGRAFIA

1. S.J.Tauster, S.C.Fung, R.L.Garten, J.Am.Chem.Soc., **100**, 170 (1978).
2. S.J.Tauster, S.C. Fung, J.Catalysis, **55**, 29 (1978).
3. M.A.Vannice, R.L.Garten, J.Catalysis, **56**, 236 (1979)
4. R.Burch, A.R.Flambard, J.Chem.Soc.,Chem.Commun., - , 1151 (1980).
5. F.Solymosi, I.Tombácz, M.Koczis, J.Catalysis, **75**, 78 (1982).
6. E.I.Ko, R.L.Garten, J.Catalysis, **68**, 233 (1981).
7. S.Engel, B.Freitag, W.Mörke, W.Roschke, M.Wilde, Z.Anorg. Allg.Chem., **474**, 209 (1981).
8. J.R.Anderson, Am.Chem.Soc.,Div.Pet.Chem.,Prepr., **26**, 361 (1981).
9. P.Meriaudeou, O.H.Ellestad, M.Dufaux, C.Naccache, J.Catalysis, **75**, 243 (1982).
10. C.Kemball, Proc.Roy.Soc., **A207**, 539 (1951).
11. R.S.Dowie, C.Kemball, J.C.Kempling, D.A.Whan, Proc.Roy.Soc., **A327**, 491 (1972).
12. C.Kemball, Adv.Catalysis, **11**, 223 (1959).
13. A.J.Rouco, G.L.Haller, J.Catalysis, **72**, 246 (1981).
14. R.C.Castells, in VI Congresso Iberoamericano de Catálise, Rio de Janeiro, 1978.
15. S.Fuentes, F.Figueras, J.Catalysis, **61**, 443 (1980)
16. D.Garden, M.Phil.Thesis, Edinburgo, 1981
17. A.C.Faro Jr., resultados não publicados.
18. T.C.Wong, L.F.Brown, G.L.Haller, C.Kemball, J.C.S.Faraday Trans.I, **71**, 519 (1981).
19. C.Kemball, Proc.Roy.Soc.A., **217**, 376 (1953)
20. J.A.Roth, B.Geller, R.L.Burwell Jr., J.Res.Inst.Catalysis, Hokkaido Univ., **16**, 221 (1968).
21. J.H.Sinfelt, Adv.Catalysis, **23**, 91 (1973).
22. M.Boudart, in Proceedings of the VI International Congress on Catalysis, Londres, 1977, p.1.
23. G.L.Haller, D.E.Resasco, A.J.Rouco, Faraday Discuss.Chem. Soc., 1981, "preprint" do trabalho # 7.

#### 2º SEMINÁRIO DE CATALISE

#### "ESTUDO DE ALUMINA DE TRANSIÇÃO POR MICROCALORIMETRIA MUDANÇA DO CALOR DE ADSORÇÃO DE AMÔNIA COM A TEMPERATURA DE PRÉ-TRATAMENTO DAS AMOSTRAS"

R.Frety, C.M.M.Sachett\*,  
A.Auroux e P.C.Gravelle

INSTITUT DE RECHERCHES SUR  
LA CATALYSE, FRANÇA

\*SEÇÃO DE QUÍMICA, IME

**RESUMO** - A microcalorimetria foi usada para acompanhar a evolução da adsorção de amônia em alumina, em função da temperatura de pré-tratamento, sob vácuo. Isotermas de adsorção a 423K mostraram duas fases: na primeira, A, a adsorção é rápida e quase total ( $P_{NH_3} \leq 10^{-2}$  torr); na segunda, B, é mais lenta. Na fase A, o calor diferencial da adsorção é bastante elevado (30 ~ 40 kcal/mol) e cai, na fase B a valores entre 10 ~ 20 kcal/mol. Em função da temperatura do pré-tratamento, os calores de adsorção apresentam um mínimo e as superfícies um máximo a 873K. Os resultados confirmam que a adsorção de amônia é sensível aos pré-tratamentos da alumina e mostram a potência do método, aqui descrito, em seguir a acidez da alumina.

**ABSTRACT** - Adsorption calorimetry was used to follow the interaction between ammonia and alumina, in relation with the temperature of outgassing of the latter. The alumina was obtained by thermal decomposition of aluminium trihydroxide formed by precipitation of sodium aluminate with  $CO_2$ . Adsorption isotherms at 423K showed two domains: in the first, A, the adsorption is rapid and almost total ( $P_{NH_3} \leq 10^{-2}$  torr) whereas in the second, B, it is more limited. In A, differential heat of adsorption is high (30 ~ 40 kcal/mol) but decreases to 10 ~ 20 kcal/mol in B domain. For different outgassing temperatures, the adsorption heats show a minimum and the surface areas a maximum at 873K. Results agree with the idea that ammonia adsorption is very sensitive to the alumina treatment and that calorimetry method is useful to describe acidic properties of alumina.

## 1. INTRODUÇÃO

As aluminas de transição são importantes em Catálise. Por um lado, são usadas diretamente como catalisador, como na reação de desidratação do etanol ou na reação de Clauss. Por outro lado, são ainda mais usadas como suporte de fases ativas. Por exemplo, catalisadores de Pt (reformação de nafta), de Ni (reformação com vapor de água, metanização), de Co-Mo ou Ni-Mo (hidrotratamentos) e muitos outros são suportados em aluminas que dão ao conjunto as suas propriedades de área específica, de porosidade, de resistência mecânica ou térmica. As propriedades catalíticas das aluminas vêm da existência, em sua superfície, de grupamentos OH, de sítios ácidos e básicos; essas espécies já foram bastante estudadas (1) mas, devido à complexidade da superfície, ao fato de que várias preparações não geram exatamente os mesmos resultados (importância das impurezas, dos tratamentos térmicos) e ao fato de que os aparelhos de investigação têm, a cada dia, melhores desempenhos, pode ser útil examinar novamente estes sítios.

Por outro lado, as propriedades ácidas das aluminas foram principalmente examinadas através de reações teste ou com auxílio de moléculas básicas adsorvidas, observadas por titulação, por espectroscopia no infravermelho, por termodesorção (2).

Paradoxalmente, a determinação direta do calor de adsorção de bases, parâmetro ligado à força de interação sítio ácido-molécula adsorvida e, consequentemente, à força do sítio ácido, foi raramente usada (3-5), enquanto que esta medida provou ser bastante útil no caso de silicas-aluminas e zeólitas (6,7).

Este trabalho usa a microcalorimetria de adsorção para:

- determinar a quantidade de  $\text{NH}_3$  adsorvida sobre alumina de transição preparada no laboratório;
- medir o calor de adsorção de  $\text{NH}_3$ , em função de vários tratamentos térmicos dados à amostra.

Os resultados serão também discutidos em relação a vários dados da literatura.

## 2. PROCEDIMENTOS

### 2.1 - Preparação das amostras

A alumina foi preparada a partir de solução aquosa de aluminato de sódio, estabilizada por NaOH. Um precipitado de trihidróxido de alumínio foi obtido por passagem descontínua de  $\text{CO}_2$  na solução, à 303K, mantendo-se o pH aproximadamente 11. Nesta fase de precipitação, o sólido retém alto teor de Na, que é diminuído através de lavagens com água destilada. O hidróxido foi seco em estufa a 390K e, então,

decomposto sob fluxo de  $\text{N}_2$ , à temperatura final de 823K, por 4 horas.

Análise X mostrou ser esta alumina mal cristalizada, principalmente de forma  $\eta$ , sendo ainda visível pequena porção de fase  $\gamma$ . Análises químicas mostraram 140 ppm de Na e 60 ppm de Si no composto final.

As áreas específicas das amostras foram obtidas por gravimetria, usando Ar como gás de adsorção. O cálculo da área apoiou-se no método BET, tomando-se  $13,8 \text{ \AA}^2$  como tamanho da molécula adsorvida (1 mg adsorvido ocupa  $\sim 2 \text{ m}^2$ ).

### 2.2 - Medidas do calor de adsorção

O aparelho de medidas é composto de três partes. A parte I serve para o pré-tratamento das amostras contidas em célula de quartzo, a qual será depois colocada ao lado de outra célula de referência, no calorímetro. Esta parte pode ser colocada sob vácuo ( $10^{-4}$  torr) ou colocada sob pressão parcial de vários gases.

A parte II consiste em um aparelho clássico de volumetria, com medidores de pressão (manômetro Mc Leod, manômetro de capacidade) e volumes padronizados.

A parte III é o microcalorímetro TIAN-CALVET de condução (modelo de alta temperatura SETARAM). As partes II e III são ligadas a grupo de bombas que permitem chegar à uma pressão residual de  $\sim 10^{-6}$  torr.

O conjunto experimental e as precauções a tomar já foram descritas (8). Pode-se lembrar aqui que todas as padronizações (volumetria, calorimetria...) foram realizadas nas condições exatas da experiência (mesmos gás, pressões, temperaturas) e a amônia usada (AIR LIQUIDE) foi seca sobre fio de sódio e desoxigenada por ciclos de congelação, bombeamento, aquecimento.

As condições de medidas (peso de amostra  $\sim 100$  mg, temperatura de adsorção  $\sim 423$  K, pressão de adsorção  $10^{-3} \sim 3$  torr) foram escolhidas a fim de minimizar a adsorção física e evitar as possibilidades de condensação da amônia dentro dos poros da alumina.

Antes de cada determinação calorimétrica, as amostras foram tratadas sob vácuo ( $\sim 10^{-4}$  torr) à temperatura variável entre 573 e 1073K durante uma noite. Elas foram então resfriadas sob vácuo estático, transferidas com a célula ao calorímetro mantido a 423K e dessorvidas novamente a essa temperatura sob vácuo ( $\sim 3 \times 10^{-6}$  torr), até o calorímetro chegar ao equilíbrio térmico. Neste momento, pequena dose de  $\text{NH}_3$  foi introduzida na célula e mediu-se, para cada dose, o volume adsorvido e o calor liberado correspondente. A precisão sobre os volumes adsorvidos é da ordem de 0.05 cc, enquanto que a precisão so-

bre as áreas dos termogramas, medidas por planimetria, foi próxima de 3 ~ 4%.

### 3. RESULTADOS

A FIGURA 1 mostra a evolução da superfície das amostras, em função da temperatura de pré-tratamento, assim como a percentagem de perda de peso durante o tratamento. O aumento da superfície corresponde à desidroxilação da alumina, até ~ 873K; depois, as variações de peso sendo mais limitadas, tem-se um decréscimo da área provocado pela sinterização e recristalização da alumina. Esta sinterização é talvez auxiliada por rearranjo de grupamentos OH.

A FIGURA 2 mostra as isotermas de adsorção da amônia, para as várias temperaturas de pré-tratamento. Para pressões pequenas, a adsorção é rápida e quase total enquanto que, para pressões altas, as quantidades adsorvidas aproximam-se de um valor limite, diferente para cada temperatura de tratamento. Para pressões intermediárias, uma curvatura marcada aparece nas isotermas. De maneira geral, as formas das curvas lembram as isotermas do tipo I da classificação de Brunauer. Entretanto, os modelos de Langmuir não permitem uma linearização das isotermas em toda escala de pressões; isso implica numa ausência de homogeneidade energética das superfícies das amostras.

A FIGURA 3, mostrando o calor diferencial de adsorção, em função do volume adsorvido, para cada temperatura de tratamento confirma essa heterogeneidade. As curvas apresentam duas partes distintas. Na parte A, os calores de adsorção são altos e variam pouco com o aumento do volume adsorvido; esta parte corresponde à adsorção quase total das isotermas. Na parte B, cuja extensão total não foi determinada por razões experimentais, os calores são menores e também variam pouco com o aumento dos volumes adsorvidos. A e B são separadas por uma região de transição, onde o calor de adsorção varia rapidamente com o volume adsorvido. Na faixa de pressão usada, os calores variam de ~ 10 kcal/mol para os tratamentos a 573 e 973K, de maneira pseudo-paralela.

### 4. DISCUSSÃO

#### 4.1 - Fixação dos parâmetros experimentais

Os trabalhos existentes mostrando a aplicação da calorimetria à adsorção da amônia sobre aluminas foram realizados à temperatura vizinha da ambiente. Os resultados parecem um pouco diferentes. Kervorian e Steiner (3) observaram que o calor de adsorção de  $\text{NH}_3$  sobre alumina passa por um mínimo, para um grau de cobertura de ~ 0.05, fenômeno se-

guido de máximo pouco marcado perto de  $\theta \sim 0.1$ , fenômeno atribuído ao papel das interações adsorbato-adsorbato, criadas entre moléculas vizinhas. Isto é um pouco estranho quando se lembra que, nesta faixa de cobertura, só há um  $\text{NH}_3$  adsorvido por  $160 \text{ \AA}^2$ . De fato, esta observação não foi confirmada por Whalley e Stone (4) ou Masuda e col. (5). Esses autores, ao contrário, mostraram que os calores de adsorção decrescem continuamente quando  $\theta$  aumenta. Mas as formas das curvas  $Q = f(\theta)$  variam de amostra para amostra; a única tendência clara, para todos os trabalhos, é que, para coberturas maiores do que 15%, todas as curvas tendem ao mesmo valor do calor de adsorção, 10 ~ 12 kcal/mol, valor duas vezes superior ao calor de liquefação.

Esses trabalhos não mostraram a incidência da temperatura de dessorção das amostras e, ao contrário, tentaram ligar, com sucesso relativo, as diferenças entre as curvas à pureza das amostras e principalmente aos teores de sódio, potássio. De outro lado, medidas com silica-aluminas e zeóliticas realizadas a 423K conduzem a bons resultados (6)(7); esta temperatura limita a possibilidade de condensação da amônia nos poros e impede os gradientes de adsorção dentro do leito catalítico.

Essas razões, ligadas ao fato de que, por infravermelho, a complexidade dos espectros de amônia adsorvida parece menor a 423K do que a 293K, justifica as escolhas experimentais:

- peso de catalisador ~ 100 mg, para limitar possíveis adsorções preferenciais;
- temperatura de 423K, para aumentar a velocidade da adsorção e assim facilitar a colheita de calorias;
- uso de calorímetro de condução, de alta sensibilidade.

#### 4.2 - Formas das curvas calorimétricas

Mesmo apresentando a forma geral das isotermas do tipo I, nem as transformadas de Freundlich, nem as de Langmuir permitem obter retas em toda faixa de pressão usada: como consequência, a superfície das aluminas deve ser heterogênea, qualquer que seja o pré-tratamento, para a adsorção de amônia. Esta heterogeneidade é confirmada pela forma das curvas de calor de adsorção. Esses dados, com os da literatura, mostram a grande sensibilidade das aluminas aos tratamentos, sensibilidade revelada pela amônia. Convém indicar que as maiores diferenças aparecem para coberturas fracas, quando se compara os dados atuais e os da literatura; ao contrário, para coberturas maiores do que 15-20%, as curvas tendem a valores mais próximos.

As diferenças entre os calores iniciais de adsorção, entre os

vários autores podem, a priori, ter duas razões:

- uma razão experimental: os equipamentos de medida e as condições de medidas sendo muito diferentes;
- uma razão química: as amostras sendo quimicamente diferentes (tipo de alumina, pureza, porosidade).

Sem ter uma argumentação certa, a razão experimental parece a responsável; isto implica que as comparações deste trabalho com os da literatura só podem ser feitas de maneira qualitativa e não quantitativa.

#### 4.3 - Papel da temperatura do pré-tratamento

A FIGURA 4 mostra, em função da temperatura do pré-tratamento, o volume adsorvido (curva b) para uma pressão de  $\sim 0.1$  torr de  $\text{NH}_3$  e os calores de adsorção, ou iniciais (curva c) ou para a pressão de 0.1 torr (curva a). Junto aos resultados da FIGURA 1, essas curvas levam a várias observações.

Primeiro, existe um certo paralelismo entre as curvas a, b e c: crescimento do volume adsorvido e do calor de adsorção até  $\sim 773\text{K}$ , passagem por um mínimo a  $873\text{K}$ , nova subida até  $973\text{K}$  e leve diminuição de depois. Antes de  $773\text{K}$ , os calores crescem um pouco mais do que os volumes adsorvidos, implicando num aumento progressivo da força da interação amônia-sítio de adsorção.

Essas curvas lembram as obtidas por Yamaguchi e col (2a) sobre alumina  $\eta$ , onde a acidez foi seguida, em função da temperatura de calcinação ao ar, com vários indicadores de Hammett. Esses autores atribuem o mínimo a uma modificação estrutural das amostras. Devido, nesse caso, a variações limitadas da superfície, uma modificação estrutural seria provavelmente limitada à superfície e não mássica; esta modificação poderia ser provocada pelo rearranjo dos OH. Esses últimos, vistos com a espectroscopia no infravermelho, aparecem quase isolados às temperaturas acima de  $773\text{K}$  (9).

Segundo, as amostras tratadas a  $973\text{K}$ , que ainda têm uma boa superfície, apresentam ao mesmo tempo uma grande quantidade de amônia adsorvida e o maior calor de adsorção; se cada molécula de amônia fosse ligada a um sítio ácido e se o calor de adsorção fosse uma grandeza proporcional à força de acidez, parece que a temperatura de  $973\text{K}$  é próxima à temperatura ótima de tratamento para estabelecer as melhores propriedades texturais e ácidas para as aluminas puras. Além disso, o uso de tratamentos abaixo e acima desta temperatura poderia gerar, nas aluminas, verdadeira "taylorização" das propriedades ácidas.

O terceiro ponto da discussão da FIGURA 4 é o fato de que as

curvas a e c variam quase paralelamente, para as várias temperaturas de tratamento, a diferença sendo  $\sim 10$  kcal/mol. É difícil imaginar modelos de sítios ácidos com força variando de maneira continua entre  $\sim 40$  e  $10$  kcal/mol (como revelado pela adsorção da amônia) devido ao altíssimo número de configurações superficiais necessárias. De outro lado, para altas pressões, o calor de adsorção ultrapassa o calor de liquefação da amônia: este fato foi atribuído por Whalley e Stone (4) a uma contribuição de ligações por pontes de hidrogênio, aumentando o calor da adsorção física. Esta possibilidade já foi vista para a adsorção de compostos contendo funções OH ou NH sobre superfícies hidroxiladas (10). Por analogia, pode-se pensar que o mesmo fenômeno pode acontecer em superfícies cobertas com  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_x$ , resultando da adsorção química do  $\text{NH}_3$ .

A parte B das curvas  $Q = f(\theta)$  não seria, assim, devida a sítios ácidos de baixa força, mas seria uma consequência das perturbações trazidas pela amônia adsorvida sobre os sítios da parte A. Essas perturbações teriam também como papel, homogeneizar a força geral dos sítios. Esta visão está de acordo com uma antiga hipótese de Hsieh (11) para sílica-aluminas e é coerente também com:

- as modificações trazidas ao calor de adsorção da amônia pelos OH da alumina ( $T < 773\text{K}$ );
- a existência de vários tipos de ligações  $\text{NH}_3$  - superfície, como revelado por infravermelho (1d).

Esta última hipótese tem consequências experimentais importantes: só os graus de cobertura limitados teriam relação com a verdadeira acidez das aluminas. Além disso, o regime de transição entre as partes A e B das curvas  $Q = f(\theta)$  seria devido à adsorção mista da amônia sobre os últimos sítios fortes livres e à adsorção sobre sítios perturbados por moléculas pré-adsorvidas.

#### 5. CONCLUSÕES

A adsorção da amônia sobre alumina, seguida por microcalorimetria traz uma visão quantitativa da energia dos sítios ácidos. A técnica mostra, entretanto, que os sítios são muito sensíveis a numerosos fatores, entre os quais a ocupação direta do sítio per si ou da sua vizinhança por várias entidades (OH,  $\text{NH}_x$ ...) são preponderantes.

Conseqüentemente, a repartição dos sítios ácidos e das suas forças só pode ser determinada para graus de cobertura pequenos.

O melhor compromisso para ter alumina com grande número de sítios ácidos cuja força seja alta, reside no tratamento térmico, sob

vácuo, perto de 1000K.

Novas experiências, com maiores pressões de  $\text{NH}_3$  são entretanto necessárias para confirmar o modelo proposto.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

1. Ver, por exemplo, os artigos:
  - a) B.C. Lippens e J.J. Steggerda, *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, B.G. Linsen, ed., Academic Press, New York, (1970), p.171.
  - b) H. Knözinger, *Recent Progress in Hydrogen Bonds*, P. Schuster, G. Zundel e C. Sandorfy, eds., North Holland Publ., Amsterdam, (1976).
  - c) H.P. Boehm, *Adv. Catal.*, 16, 179 (1966).
  - d) H. Knözinger, *Adv. Catal.*, 25, 184 (1976).
  - e) H. Knözinger e P. Rathnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 17, 31 (1978).
2. Ver, por exemplo, revistas como:
  - a) K. Tanabe, *Solid Acids and Bases - Their Catalytic Properties*, Kodansha, Tokyo and Academic Press, New York, (1970), p.45.
  - b) L. Forni, *Catal. Rev.*, 8, 65 (1974).
  3. V. Kervorian e R.O. Steiner, *J. Phys. Chem.*, 67, 545 (1963).
  4. F.S. Stone e L. Whalley, *J. Catal.*, 8, 173 (1967).
  5. T. Masuda, H. Taniguchi, K. Tsutsumi e H. Takahashi, *J. Jap. Petrol. Inst.*, 22, 67 (1979).
  6. A. Auroux, J.C. Vedrine e P.C. Gravelle, *Adsorption at the Gas-Solid and Liquid-Solid Interface*, J. Rouquerol e K.S.W. Sing, eds., Elsevier, Amsterdam, (1982), p.305.
  7. H. Taniguchi, T. Masuda, K. Tsutsumi e H. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan.*, 53, 362, (1980). *Seisan Kenkyu*, 31, 623, (1979) e outras publicações deste grupo.
  8. P.C. Gravelle, *Adv. Catal.*, 22, 191 (1972).
  9. J.B. Peri, *J. Phys. Chem.*, 69, 211 (1965).
  10. A.V. Kiselev, *Disc. Faraday Soc.*, 40, 205 (1975).
  11. P.Y. Hsieh, *J. Catal.*, 2, 211 (1963).

#### AGRADECIMENTO

Este trabalho foi realizado durante o estágio de C.M.M. Sachett, no Institut de Recherches sur la Catalyse, graças ao auxílio do Programa Bilateral de Cooperação CNRS-CNPq.

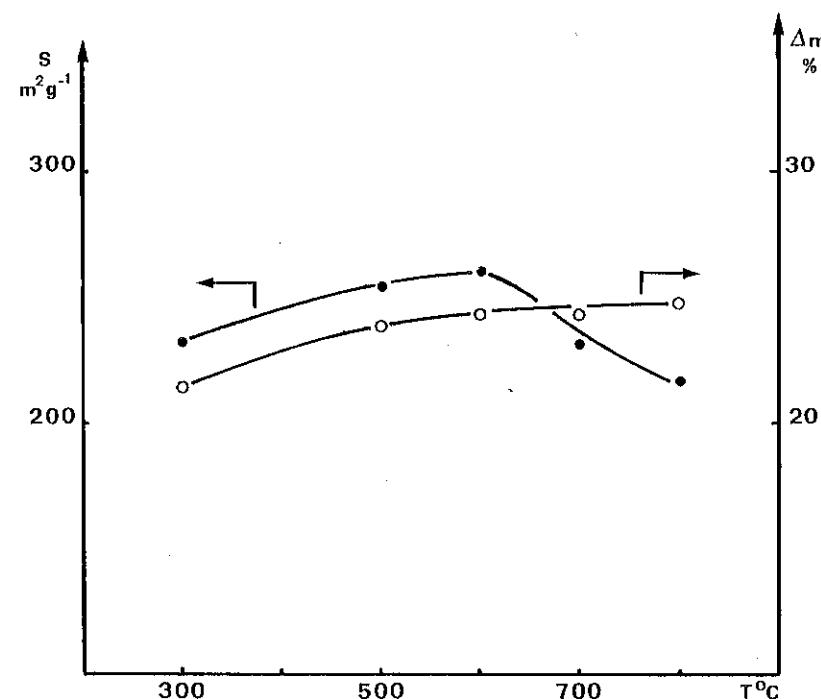


FIG. 1 - Variação, com a temperatura de pré-tratamento sob vácuo, da área específica e das percentagens da perda de peso da alumina.

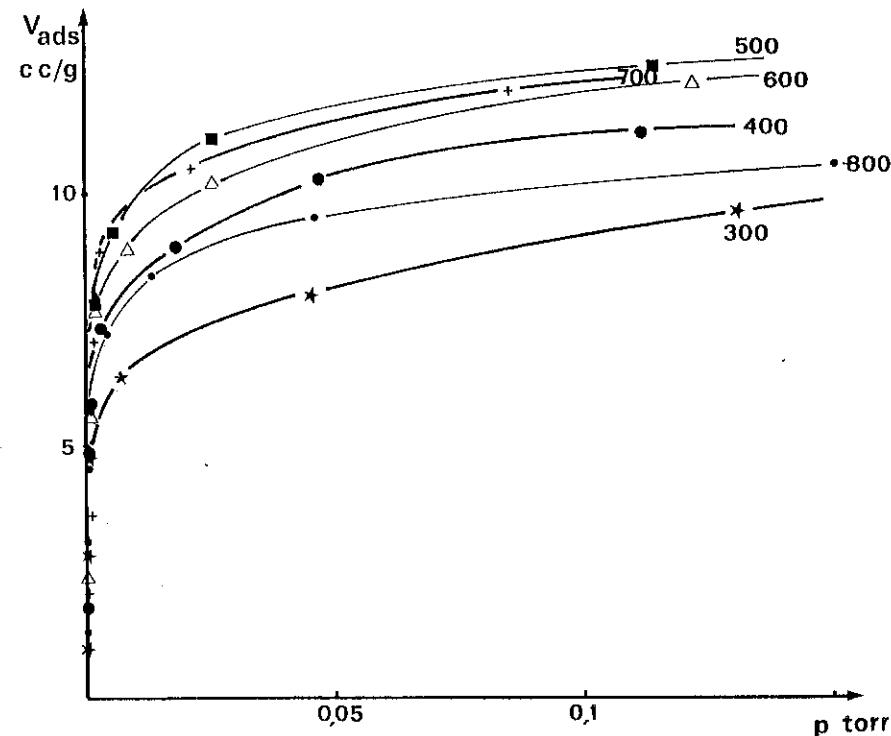


FIG. 2 - Isotermas de adsorção da amônia a 423K, para as várias temperaturas de pré-tratamento sob vácuo da alumina.

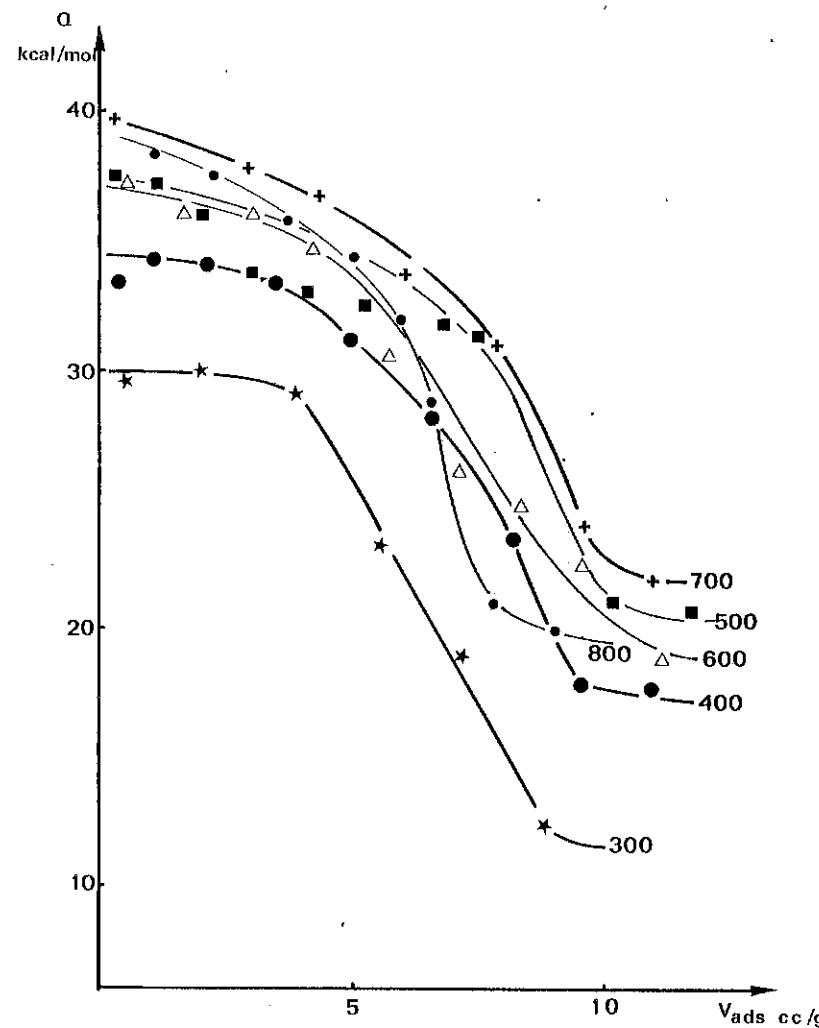


FIG. 3 - Evolução do calor diferencial de adsorção de amônia sobre alumina, a 423K, em função do volume total de amônia adsorvida e para várias temperaturas de pré-tratamento sob vácuo.

DESIDRATAÇÃO CATALÍTICA DE ETANOL, 2-PROPANOL E  
t-BUTANOL SOBRE ÓXIDO DE ALUMÍNIO

Shantappa Sidramappa Jewur e José Melo de Carvalho  
Departamento de Química  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
Natal, 59000 - RN

RESUMO

Etanol, 2-propanol e t-butanol sofrem reação de desidratação sobre óxido de alumínio dando alcenos e água. O etanol e 2-propanol produzem pequenas quantidades de éteres correspondentes. As cinéticas das reações de desidratação desses álcoois a alcenos foram estudadas a diferentes temperaturas ( $190 - 420^{\circ}\text{C}$ ), com variação do tempo de contato, usando reator diferencial de fluxo contínuo. As energias de ativação observadas foram: máxima para o etanol e mínima para o t-butanol. A reatividade desses álcoois obedeceu a seguinte sequência: etanol < 2-propanol < t-butanol. A desidratação do t-butanol pode processar inteiramente através do mecanismo  $E_1$ , devido a maior estabilidade do íon carbônio terciário. Com o decrescimento da estabilidade do íon carbônio de terciário para o álcool primário. A desidratação do etanol pode ocorrer predominantemente através do mecanismo  $E_2$ . O caminho do mecanismo da desidratação de álcoois para alcenos é também discutido baseado nas dados de formação de éter dietílico e éter diisopropílico.

ABSTRACT

Ethanol, 2-propanol and t-butanol undergo dehydration reaction giving rise to olefins and water. Ethanol and 2-propanol produced corresponding ethers in addition to ethylene and propylene respectively. Kinetics of the dehydration reactions of these alcohols to olefins has been carried out at different temperatures ( $190 - 420^{\circ}\text{C}$ ), with varying contact time, using differential tubular flow reactor. The observed energy of activation for the dehydration of these alcohols to olefins is maximum in the case of ethanol and minimum in the case of t-butanol. The reactivity of these alcohols follows sequence of ethanol < 2-propanol < t-butanol. Dehydration of t-butanol may proceed entirely through  $E_1$  mechanism due to the greater stability of the tertiary carbonium ions. With the decreasing stability of the carbonium ion from tertiary alcohol to primary alcohol, the dehydration of ethanol may proceed predominantly through  $E_2$  mechanism. The routes of dehydration reactions of alcohols has been discussed in the light of the observed formation of diethyl ether and diisopropyl ether from ethanol and 2-propanol respectively.

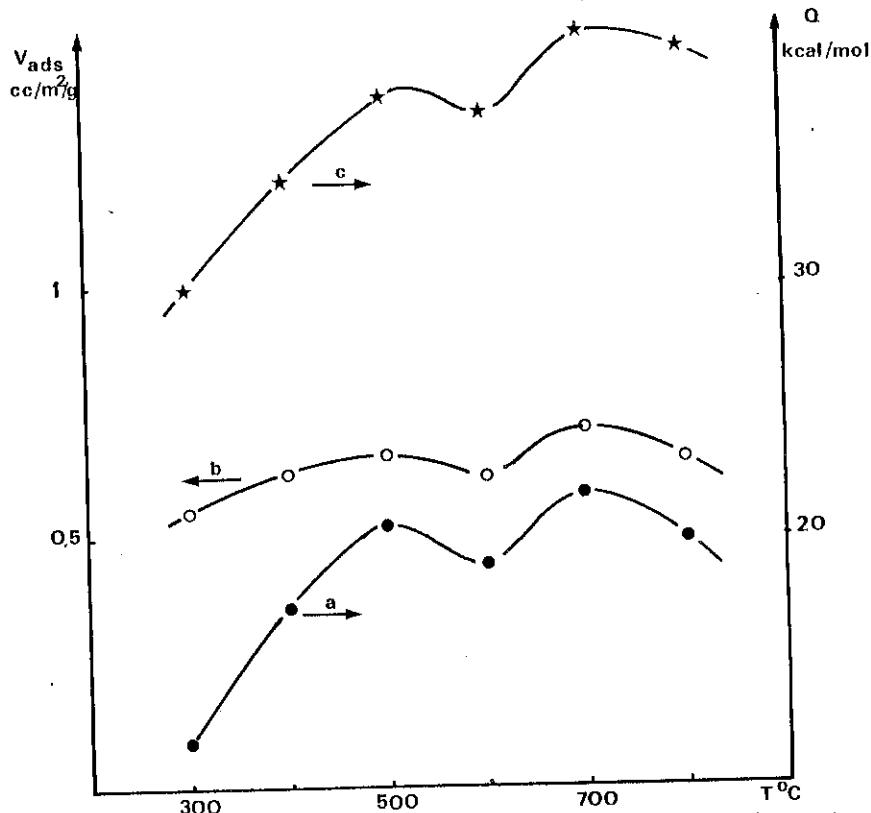


FIG. 4 - Evolução, com a temperatura do pré-tratamento sob vácuo, da alumina:

- a - Do calor de adsorção para uma pressão de equilíbrio de  $\sim 0.1\text{ torr}$  de amônia.  
b - Do volume de amônia adsorvido para uma pressão de adsorção de  $0.1\text{ torr}$ .  
c - Do calor inicial de adsorção.

## 1. INTRODUÇÃO

Os álcoois sofrem reações de desidratação, deidrogenação e condensação bimolecular sobre catalisadores óxidos metálicos. As reações de desidratação produzem alcenos e água. Os éteres são obtidos através de condensação catalítica de duas moléculas de álcool primário ou secundário. As reações de deidrogenação produzem aldeídos e cetonas a partir de álcoois primários e secundários respectivamente. Álcoois terciários não sofrem deidrogenação nem eterificação. Entretanto, desidratação destes álcoois produz alcenos e água. Catalisadores ácidos promovem a formação de alcenos e éteres, enquanto que catalisadores básicos promovem a produção de aldeídos ou cetonas. O catalisador de óxido de alumínio é tipicamente ácido. A desidratação de álcoois em fase gasosa sobre o óxido de alumínio foi relatada por Knozinger<sup>1</sup>, Winfield<sup>2</sup>, Pines e Manassen<sup>3</sup> e Saunders e Cockerill<sup>4</sup>. Uma variedade de mecanismos clássicos foi proposta para a desidratação catalítica de álcoois. Destes mecanismos, aqueles envolvendo ion carbônio( $E_1$ ), um carbanion( $E_{1cb}$ ) ou uma eliminação concertada( $E_2$ ) são mais comuns; embora a eliminação  $\beta$  é que pode ser considerada o fator mais usual. A desidratação de álcoois que possuem número de carbono superior a três pode processar-se através da eliminação  $\gamma$ , com a migração do hidrogênio  $\beta$  ou a de outro  $\beta$ -substituinte.

Cada um dos mecanismos de eliminação ( $E_1$ ,  $E_2$  e  $E_{1cb}$ ) pode contribuir em diferente grau durante a desidratação de um álcool sobre um catalisador específico. Desse forma, diz-se que uma reação de desidratação pertence a um certo tipo de mecanismo se a contribuição de tal mecanismo é predominante. A formação simultânea de éter e alceno a partir do álcool durante a reação de desidratação complica o mecanismo da reação. Em presente trabalho, as informações sobre a formação de éteres são aproveitadas para explicar os possíveis caminhos da reação de desidratação de álcoois.

## 2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

### 2.1. O REATOR DIFERENCIAL TUBULAR DE FLUXO CONTÍNUO

Reações de desidratação de álcoois foram estudadas usando o reator diferencial tubular de fluxo contínuo sob a pressão atmosférica. O sistema de alimentação do reagente, o desenho do reator e o procedimento do estudo da desidratação catalítica de álcoois são discutidos abixo(figura 1):

#### 2.1.1. SISTEMA DE ALIMENTAÇÃO DO REAGENTE

O fluxo de mercúrio sob pressão constante desloca o reagente no reator. O capilar de vidro(Cp1) introduzido no reservatório de mercúrio(Rm) mantém a pressão da coluna de mercúrio constante. O capilar(Cp2) também ajuda controlar as taxas de fluxos de mercúrio constantes. A elevação ou abaixamento do reservatório de mercúrio(Rm) permite o controle do fluxo do reagente. O mercúrio po-

de ser retirado de reservatório de reagente(Rr) e usado para reabastecimento de Rm. O sistema de alimentação permite que seja o reator alimentado simultaneamente com o reagente líquido e o gás sob as pressões parciais variadas.

#### 2.1.2. REATOR CATALÍTICO

O reator(R) é feito de vidro pyrex com diâmetro interno de 2cm e o comprimento de 30 cm. O poço do termopar percorre cerca da metade do comprimento dentro de reator. O catalisador é posicionado no reator de tal maneira em torno do poço do termopar que fica em contato com o termopar(T) localizado nesse poço que registra a temperatura do catalisador através de um milivoltímetro(M). Para evitar reações homogêneas na fase gasosa, pequenas bolinhas de vidro são colocadas na frente e atrás. O outro extremidade do reator é ligado ao dedo frio(D) que condensa e coleta os produtos líquidos. A velocidade de formação de produtos gasosos é medida através do bolômetro(B) ligado ao dedo frio(D). O reator é colocado dentro de um forno(F) cuja temperatura é regulada por um variável(V) e um regulador de energia(E) como mostrado na figura 1.

#### 2.1.3 PROCEDIMENTO DE REAÇÃO CATALÍTICA

Os fluxos de reagentes são calibrados separadamente para cada reagente em função da altura do reservatório de mercúrio(Rm). O termopar(T) de ferro-constantano é calibrado para medir a temperatura do catalisador(Ca). Uma quantidade fixa de 0,75 g (de volume 0,4125 ml) de  $Al_2O_3$  é colocado dentro do reator como foi explicado anteriormente. A ativação ou regeneração do catalisador é feita através da passagem de um fluxo de 30 ml/min de ar seco mantido durante uma hora, à temperatura de 450°C. O fluxo definido do reagente é introduzido no reator mantido à temperatura desejada. A reação de desidratação de cada álcool é feita variando o tempo de contato ou fator de tempo. O valor de tempo de contato é dado pela seguinte expressão:

$$\text{tempo de contato em segundos} = \frac{Vc \times Vm \times 273 \times 3600}{Vr \times T \times 22400}$$

Onde, Vc - volume do catalisador em ml, Vm - volume molar do reagente líquido em ml, Vr - taxa de fluxo de reagente em ml/h e T - temperatura em Kelvin da reação.

As reações de desidratação de álcoois são realizadas variando o tempo de contato com a temperatura da reação fixa. As conversões percentuais de álcoois para olefinas são estudadas nas várias temperaturas variando o tempo de contato. Produtos líquidos junto com o reagente não reagido são condensados no dedo frio(D). Os produtos gasosos são direcionados ao bolômetro(B). D é imerso no gelo tiriturado. Os produtos líquidos são retirados de dedo frio e analisados usando cromatógrafo de gás com a coluna de 20% carbowax/cromosorb P. A taxa de formação de produtos gasosos é medida com o auxílio de bolômetro. A análise cromatográfica dos produtos gasosos é feito usando a coluna de  $\beta, \beta'$  -

oxidipropionitrila/cromosorb P.

#### 2.1.4. CATALISADOR E REAGENTES

$\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é usado como catalisador durante este trabalho.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é preparado pelo método de decomposição térmica do isopropóxido de alumínio. O mesmo é preparado em laboratório através do método dado por Vogel<sup>5</sup>. Isopropóxido de alumínio é decomposto à temperatura de 200°C durante 20 horas e o óxido de alumínio então obtido sofre calcinação à 450°C durante 20 horas. O óxido de alumínio mostrou a densidade de 0,55 g/ml. Etanol absoluto(CARLO ERBA), 2-propanol(BAKER) e t-butanol(MERCK) foram constatados cromatograficamente puros e são usados sem purificação adicional.

#### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As conversões percentuais de etanol, 2-propanol e t-butanol nas olefinas correspondentes em função do tempo de contato são graficamente representadas nas figuras 2, 4 e 6, respectivamente. As figuras 3, 5 e 7 são gráficos de Arrhenius de desidratação do etanol, 2-propanol e t-butanol respectivamente. As faixas de temperaturas, os valores de energia de ativação para formação de olefinas e as temperaturas mínimas nas quais estes álcoois começam sofrer desidratação dando olefinas são dadas na tabela 1. A energia de ativação cresce do t-butanol para o etanol. Isto significa que a reatividade destes álcoois obedece a sequência: t-butanol > 2-propanol > etanol. Este resultado está em acordo com as observações de Dohse<sup>6</sup> sobre desidratação de álcoois primários, secundários e terciários na presença de óxido de alumínio.

Carrizosa e Manuera<sup>7,8</sup> estudaram desidratação de etanol, 2-propanol e t-butanol entre outros álcoois sobre TiO<sub>2</sub>, usando reator de fluxo e a técnica de desorção por temperatura programada(DTP). A grandeza de energia de ativação obedeceu o seguinte ordem: 2-propanol > etanol > t-butanol. Este observação refletir que as reatividades destes álcoois tem a seguinte sequência: t-butanol > etanol > 2-propanol, sobre TiO<sub>2</sub>. O catalisador TiO<sub>2</sub> é também considerado como um ácido sólido. A acidez do TiO<sub>2</sub> é menor do que a da Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Portanto a acidez sozinha não pode influir na sequência da reatividade dos álcoois primários, secundários e terciários. Outras características intrínsecas dos catalisadores também empenham um papel importante. Outrossim, as temperaturas iniciais das reações de desidratação sobre TiO<sub>2</sub> são menores para os álcoois terciários e maiores para os álcoois primários, tendo as temperaturas intermediárias para os álcoois secundários. Carrizosa e Manuera<sup>7,8</sup> propuseram que o mecanismo de desidratação destes álcoois é unimolecular. E mais, que a desidratação de 2-propanol e t-butanol processa-se por caminho de íon carbônio

As conversões centesimais dos álcoois com o tempo de contato fixo de 0,1 segundo são plotados em função da temperatura na figura 8. As temperaturas mínimas onde a desidratação tem início são extrapoladas e dadas na tabela 1. O álcool mais reativo (t-butanol) começa a desidratar-se à temperatura de

TABELA 1

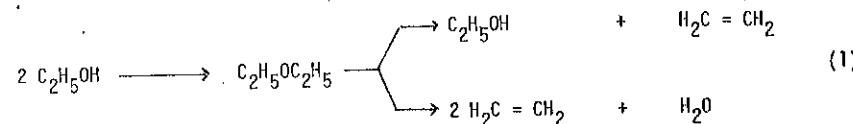
Parametros Cinética das Reações de Desidratação de Etanol, 2-Propanol e t-Butanol

Álcool	Olefina	Faixa de temp. (°C)	Temp. inicial da desidratação(°C)	Energia de ativação(kJ/mol)
Etanol	Etileno	310 - 420	286	103,4
2-Propanol	Propileno	230 - 350	206	76,6
t-Butanol	Isobutileno	190 - 310	138	42,2

137°C seguido por 2-propanol à 206°C e etanol à 287°C. A remoção do grupo OH é facilitada pelo efeito inductivo dos grupos metílicos que controlam a desidratação dos álcoois. É possível que a desidratação do t-butanol possa processar-se inteiramente através do íon carbônio intermediário, devido à grande estabilidade do íon carbônio terciário<sup>9</sup>. Com o decrescimento da estabilidade do íon carbônio do terciário para o primário, a contribuição do mecanismo do íon carbônio (E<sub>1</sub>) decresce do álcool terciário para o álcool primário. A desidratação do etanol pode ocorrer predominantemente através do mecanismo E<sub>2</sub> consertado.

É conhecido que a formação de éter dietílico a partir de etanol sobre catalisadores óxidos metálicos ácidos inferiores à 300°C. Com um aumento na temperatura a partir de 200°C<sup>10</sup> a concentração percentual do éter dietílico nos produtos de desidratação de etanol sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cresce e passa por um máximo à cerca de 270°C. Com um acréscimo adicional na temperatura a composição percentual do éter dietílico diminui. As quantidades equimolares de éter dietílico e água são formadas à temperaturas menores que 270°C. O etileno começa a aparecer nos produtos somente à temperaturas acima de 240°C. Com um crescimento adicional na temperatura, a concentração do etileno aumenta mais rápido do que a da água. A decomposição térmica do éter dietílico sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nas temperaturas superiores que 240°C produz etileno, água e álcool etílico. À temperaturas ligeiramente superiores a 240°C, as quantidades equimolares de álcool etílico e água são formadas durante a decomposição térmica do éter dietílico<sup>10</sup>. À temperatura de 280°C e acima, a concentração de etileno cresce mais rapidamente do que a da água, enquanto a composição do etanol nos produtos da decomposição do éter dietílico permanece baixa e constante. A comparação entre a distribuição dos pro-

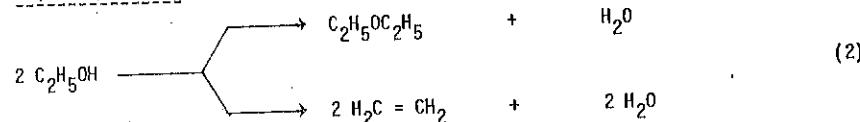
dutos da desidratação do etanol e a composição percentual dos produtos da decomposição térmica do éter dietílico sobre  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> levou Knozinger e Kohne<sup>10</sup> à sugestão do seguinte esquema de reação para a desidratação catalítica de etanol a etileno e éter dietílico:



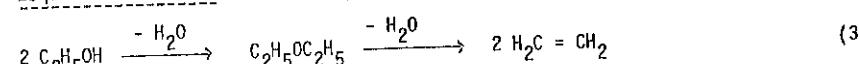
Ipatieff<sup>11</sup>, em seu trabalho pioneiro abrangendo a desidratação de etanol sobre óxidos metálicos, propôs o mecanismo da reação por intermédio do etóxido de metal. Diversos pesquisadores<sup>12-16</sup> apoiaram a validade do mecanismo de desidratação de etanol através do caminho de formação do etóxido de superfície como intermediário da reação. Os catalisadores que não indicam a presença do intermediário de alcoolato de etila de superfície não catalisam a condensação bimolecular do etanol a éter dietílico. ThO<sub>2</sub> não catalisa a formação de éter dietílico a partir do etanol, ao passo que acetaldeído e etileno são produzidos<sup>17-19</sup>. Assim, a desidratação bimolecular de etanol sobre ThO<sub>2</sub> não ocorre devido a não se formar o intermediário de alcoolato de etila da reação. Outrossim, encontrou-se que a estabilidade térmica do alcoolato de alumínio é maior para aqueles derivados cujos álcoois correspondentes preferem a formação do éter<sup>20</sup>. A seletividade da desidratação do etanol em etileno e éter dietílico depende da estabilidade térmica do intermediário de etóxido de superfície.

Os seguintes três possíveis esquemas foram sugeridos para a formação do éter dietílico e etileno a partir do etanol.

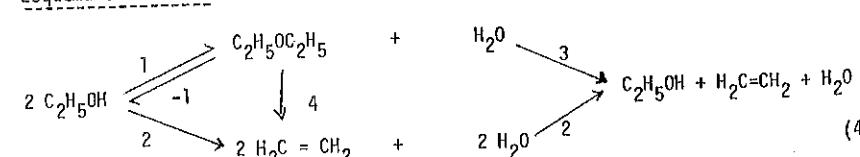
#### Esquema paralelo<sup>21-24</sup>



#### Esquema consecutivo<sup>25-27</sup>

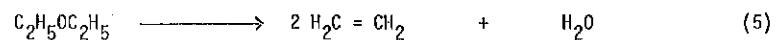


#### Esquema simultâneo<sup>1,12,17,28-30</sup>



O esquema simultâneo<sup>(4)</sup> tem sido geralmente aceito. A etapa primária de formação de éter (1/-1), é uma reação em equilíbrio enquanto que, para todas as outras etapas (2,3 e 4), o equilíbrio está bastante deslocado na direção da seta. A decomposição secundária do éter geralmente se dá pela etapa 3, como foi mostrado por Butt e outros<sup>31</sup> e Knozinger e Kohne<sup>10</sup>. Na reação 4, a decomposição de éter dietílico em etileno e água ocorre em todas as temperaturas, nas quais o etanol sofre desidratação<sup>32</sup>. Contudo, ainda existem diferenças de opinião com respeito à estrutura quimissorvida da molécula do álcool durante a desidratação sobre catalisadores sólidos.

As análises dos produtos da reação do etanol com a taxa de fluxo fixo de 10,295 ml/h, são apresentadas em função da temperatura na figura 9. Quantidades equimolares de éter dietílico e água são formadas nas temperaturas inferiores a 270°C. A concentração do éter atingiu o máximo ao redor da temperatura de 330°C. O comportamento de queda da concentração do éter dietílico junto com as variações das concentrações de etanol e água com o aumento adicional da temperatura, indica seguintes possíveis reações de éter dietílico:



A temperatura superiores a 330°C a composição percentual molar do álcool etílico não decresceu como esperado, ao invés mostra a tendência a aumentar. Esse observação pode se explicado através das reações 6 e 7. Embora não existem observações experimentais para provar a possibilidade da reação de éter com água dando álcool etílico. A concentração centesimal molar da água também não seguiu o aumento linear. Este observação particular indica a possibilidade da reação 7. Experimentos catalíticos sobre as reações de álcoois estão em progresso em nosso laboratório de catálise, que poderão melhorar nosso conhecimento sobre os mecanismos destes reações.

#### AGRADECIMENTOS

Agradecemos a ajuda financeira do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq

#### BIBLIOGRAFIA

1. H.Knozinger, "The chemistry of hydroxyl group" S.Patai - Editor, part 2, p. 641, Interscience Publishers, New York, 1971.
2. M.E.Winfield, "Catalysis", P.H.Emmett - Editor, vol. 1, p. 93, Reinhold Publishing Corp., New York, 1960.
3. H.Pines e J.Manassen, Advances in Catalysis, vol. 16, p. 49, 1966.

4. W.H.Saunders e A.F.Cockerill, "Mechanisms of elimination reactions", p. 221, John Wiley & Sons, New York, 1973.
5. A.I.Vogel, "Química orgânica - Análise orgânica quantitativa", 3<sup>a</sup> edição, vol. 3, p. 928, em português, Livro técnico, S.A. e USP, Rio de Janeiro, 1971.
6. H.Döhse, Z. Phys. Chem., Bodenstein, Festband, p. 533, 1931.
7. J.Carrizosa e G.Manuera, J. Catal., 49, 174(1977).
8. J.Carrizosa e G.Manuera, J. Catal., 49, 189(1977).
9. D.Bethell e V.Gold, "Carbonium ions - An introduction", Academic Press, New York, 1967.
10. H.Knozinger e R.Kohne, J. Catal., 5, 264(1966).
11. V.N.Ipatieff, "Catalytic reactions at high pressures and temperatures", p. 60, MacMillan, New York, 1936.
12. J.R.Jain e C.N.Pillai, J. Catal., 9, 322(1967).
13. P.Sabatier e E.E.Reid, "Catalysis in organic chemistry", Van Nostrand, Princeton, New Jersey, 1922.
14. R.B.Greenler, J. Chem. Phys., 37, 2094(1962).
15. A.A.Babushkin e A.V.Uvarov, Dokl. Akad. Nauk, SSSR, 110, 581(1956).
16. R.O.Kagel, J. Phys. Chem., 71, 844(1967).
17. J.C.Balaceanu e J.C.Jungers, Bull. Soc. Chim. Belges, 60, 476(1951).
18. W.S.Brey, B.H.Davis, P.G.Schmidt e C.G.Moreland, J. Catal., 3, 303(1964).
19. O.V.Krylov e E.A.Fokina, Proc. IV Inter. Cong. Catal. paper 64, p. 229, Moscow, 1968.
20. D.C.Bradley, Progr. Inorg. Chem., vol. 2 p. 303, 1960.
21. H.Adkins e B.N. Nissen, J. Am. Chem. Soc., 46, 130(1924).
22. H.Adkins e P.P.Perkins, J. Am. Chem. Soc., 47, 1163(1925).
23. H.Adkins e F.Bishoff, J. Am. Chem. Soc., 47, 810(1925).
24. L.Kh. Freidlin e A.M.Levit, Izv. Akad. Nauk. SSSR., Otd. Khim. Nauk, 1, 163(1952).
25. R.N.Pease e C.C.Young, J. Am. Chem. Soc., 46, 390(1924).
26. A.M.Alvarado, J. Am. Chem. Soc., 50, 790(1928).
27. K.Kearby e S.Swann, Ind. Eng. Chem., 32, 1607(1940).
28. Y.Soma, T.Onishi e K.Tamaru, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 65, 2215(1969).
29. H.J.Solomon, H.Bliss e J.B.Butt, Ind. Eng. Chem., Fundamentals, 6, 325(1967).
30. G.V.Isagulyants e A.A.Balandin, "Radioisotopes in the physical sciences and Industry", Inter Atomic Energy Agency, p. 245, Vienna, 1962.
31. J.B.Butt, H.Bliss e C.A.Walker, Amer. Inst. Chem. Eng. J., 8, 42(1961).
32. G.V.Isagulyants, A.A.Balandin, E.I.Popov e Yu.I.Derbensev, Z. Fiz. Khim., 38, 20(1964).

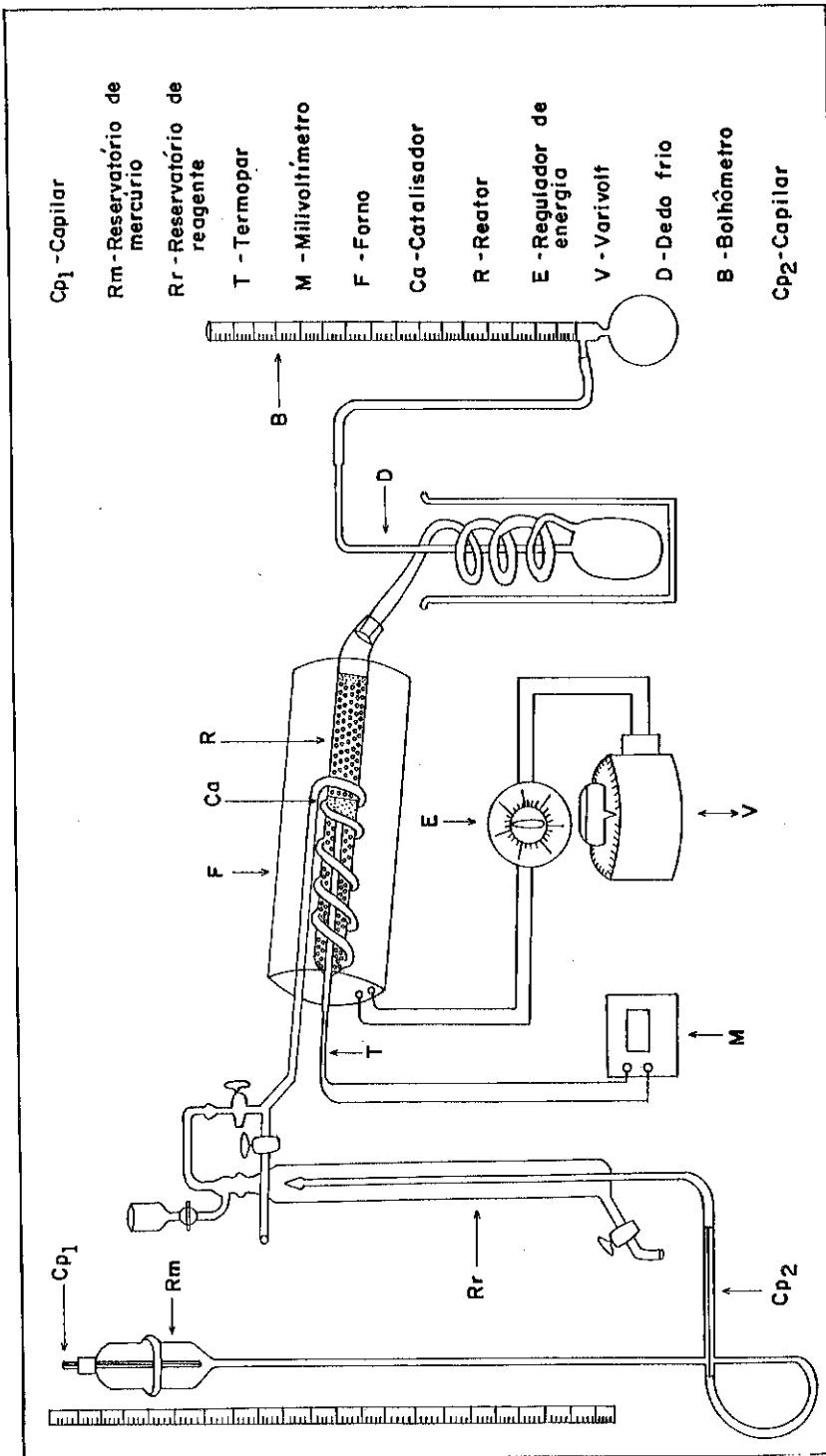


FIG. 1 - REATOR DIFERENCIAL TUBULAR DE FLUXO CONTÍNUO

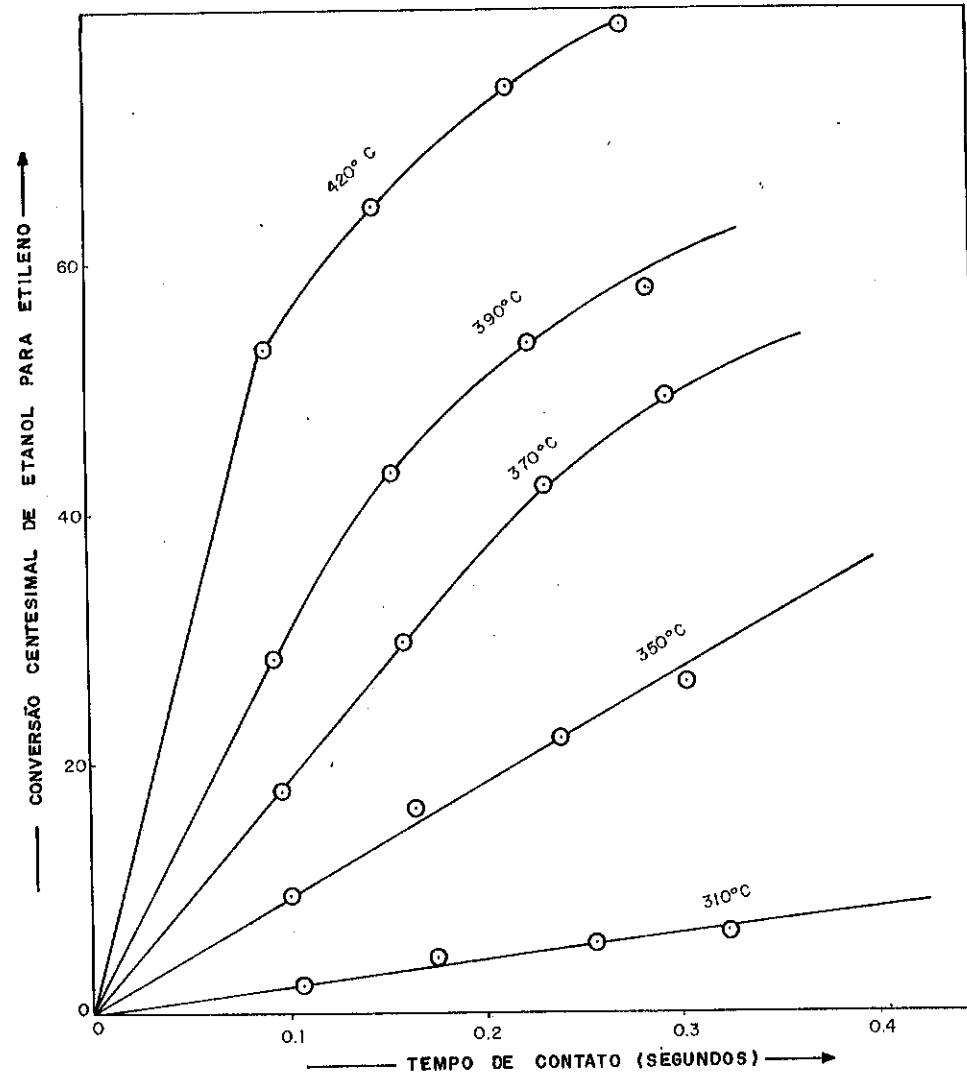


FIG. 2. EFEITO DE TEMPERATURA E TEMPO DE CONTATO SOBRE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL

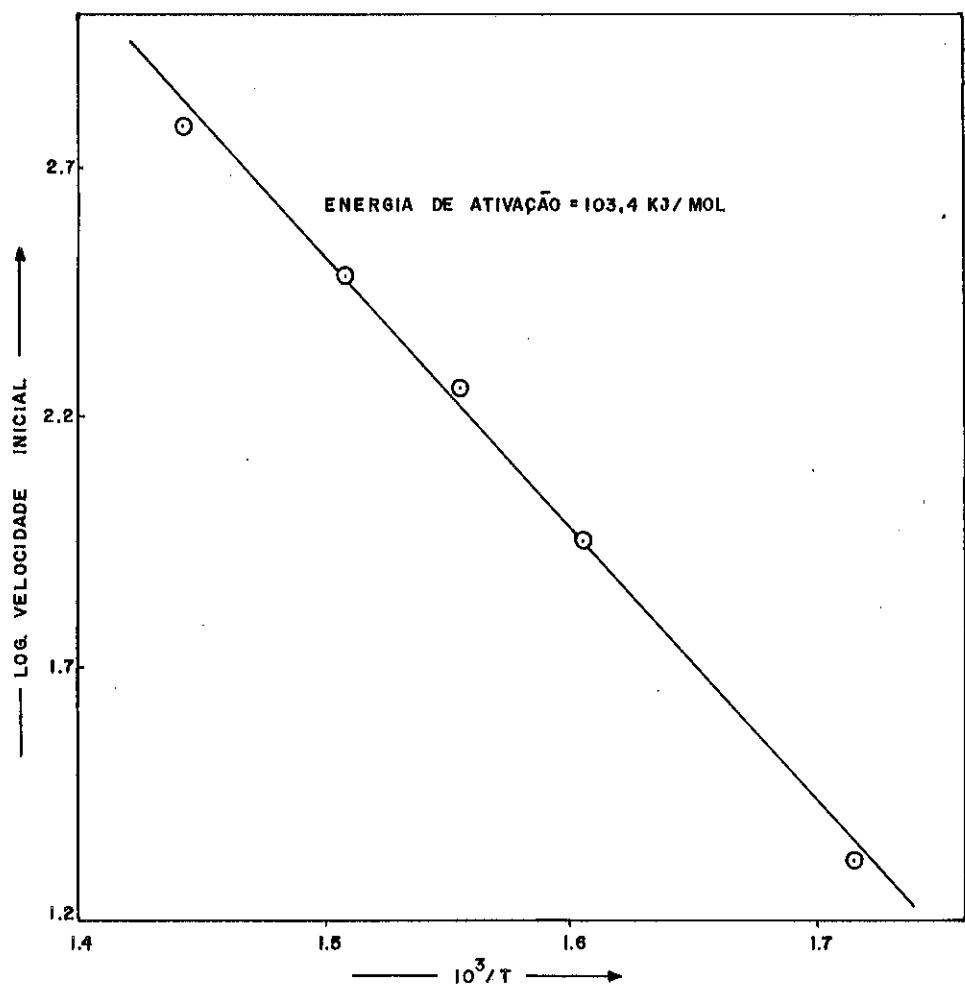


FIG. 3. GRÁFICO DE ARRHENIUS DE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL PARA ETILENO

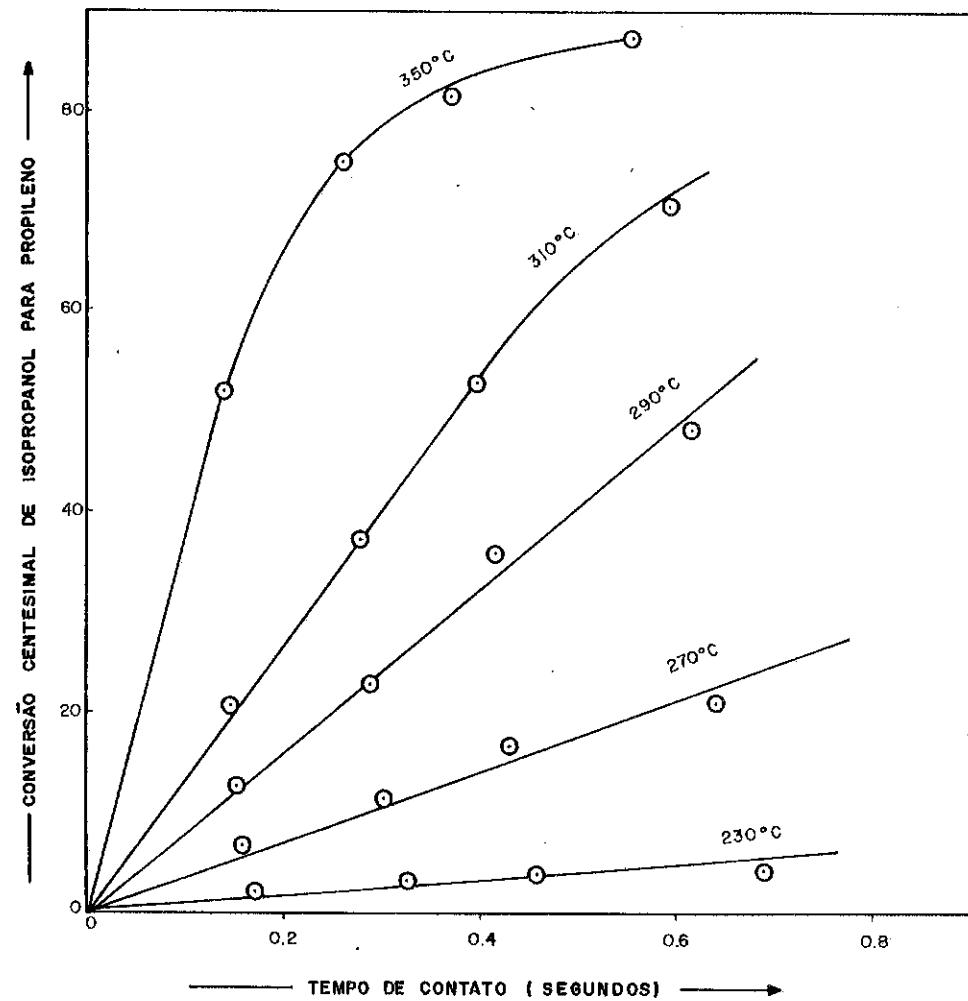


FIG. 4. EFEITO DE TEMPERATURA E TEMPO DE CONTATO SOBRE DESIDRATAÇÃO DE 2-PROPANOL

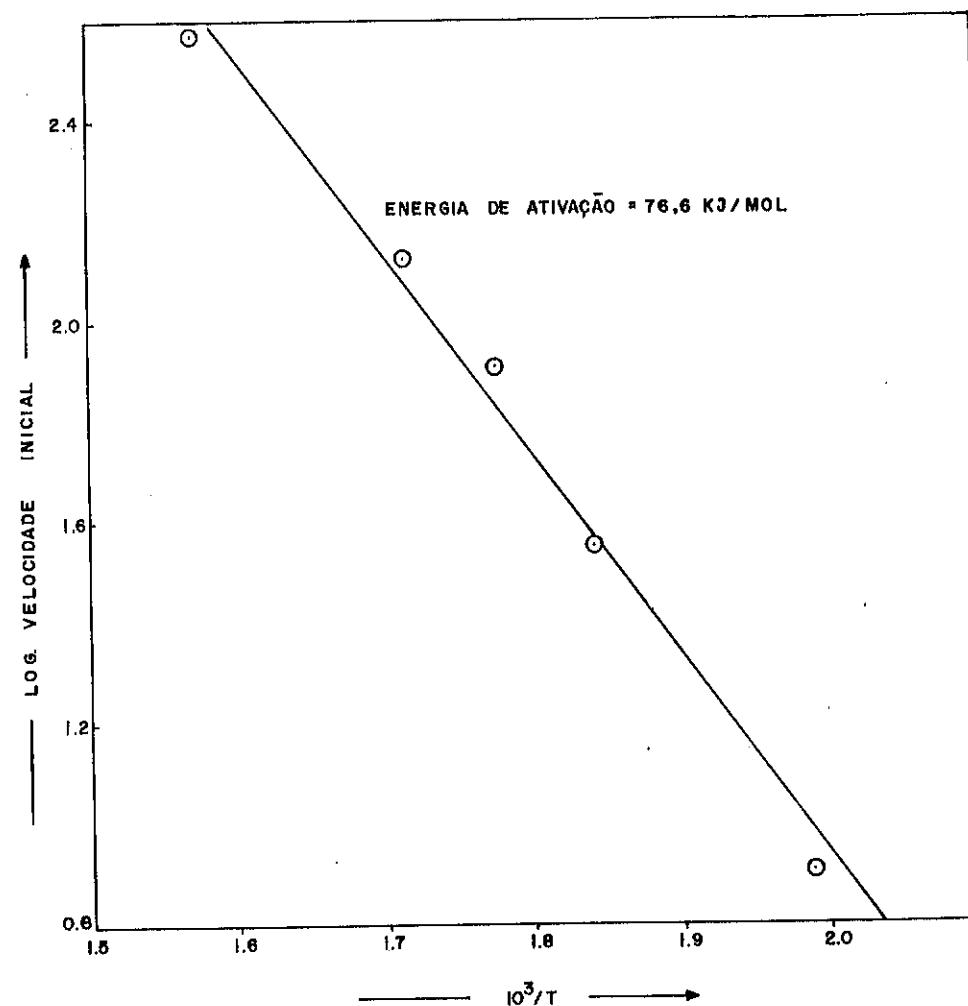


FIG. 5. GRAFICO DE ARRHENIUS DE DESIDRATAÇÃO DE  
2 - PROPANOL PARA PROPILENO

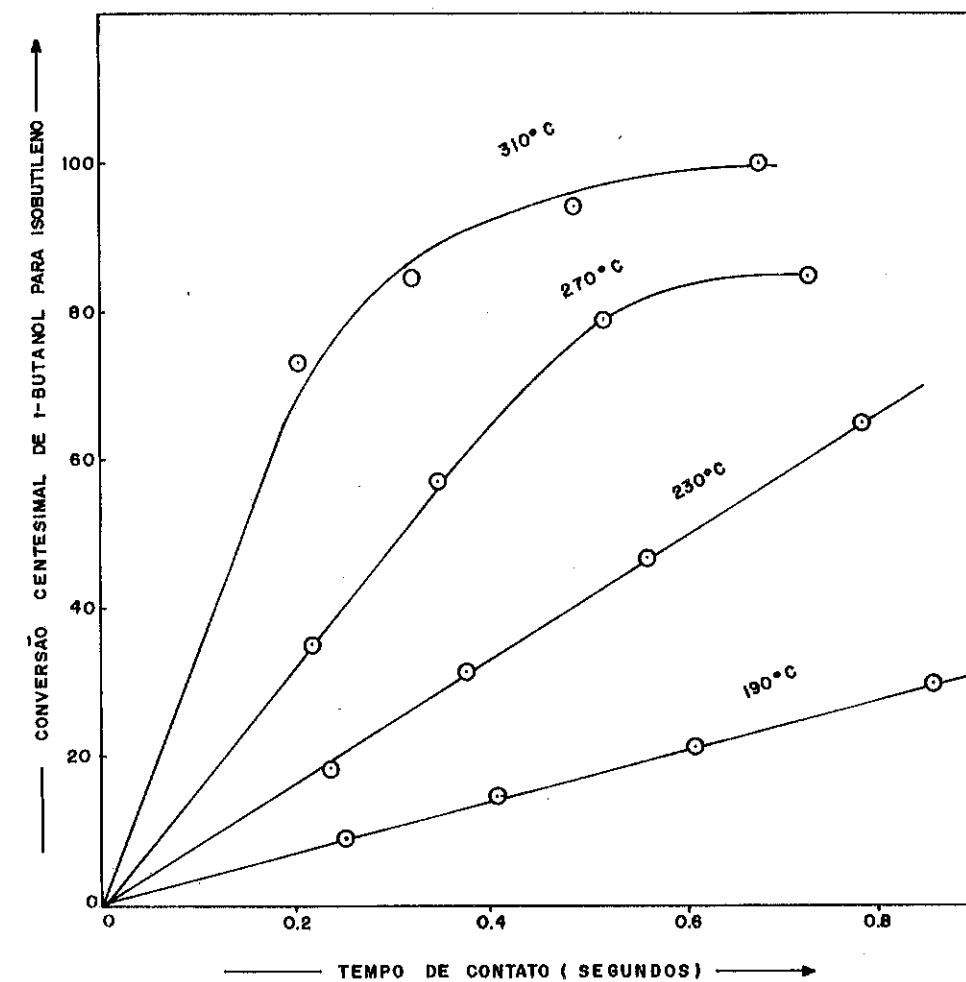


FIG. 6. EFEITO DE TEMPERATURA E TEMPO DE CONTATO  
SOBRE DESIDRATAÇÃO DE *t*-BUTANOL

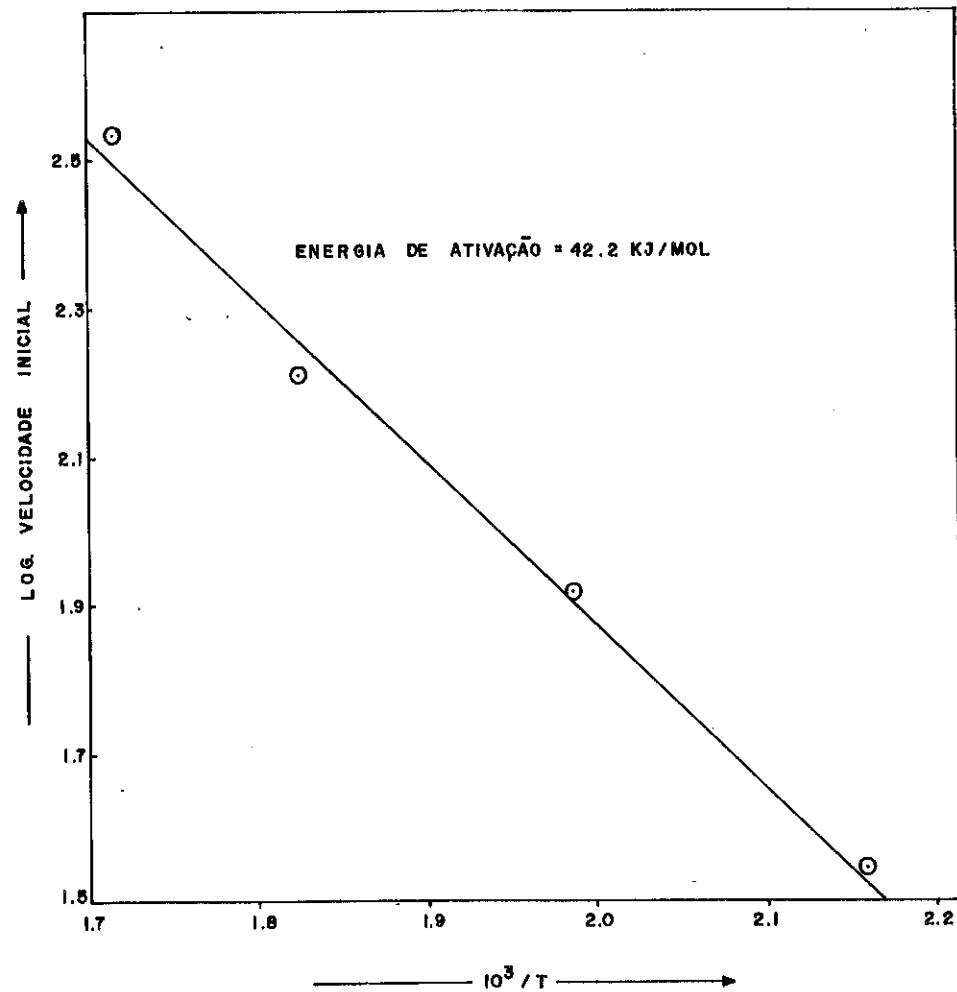


FIG. 7. GRAFICO DE ARRHENIUS DE DESIDRATAÇÃO DE  
t-BUTANOL PARA ISOBUTILENO

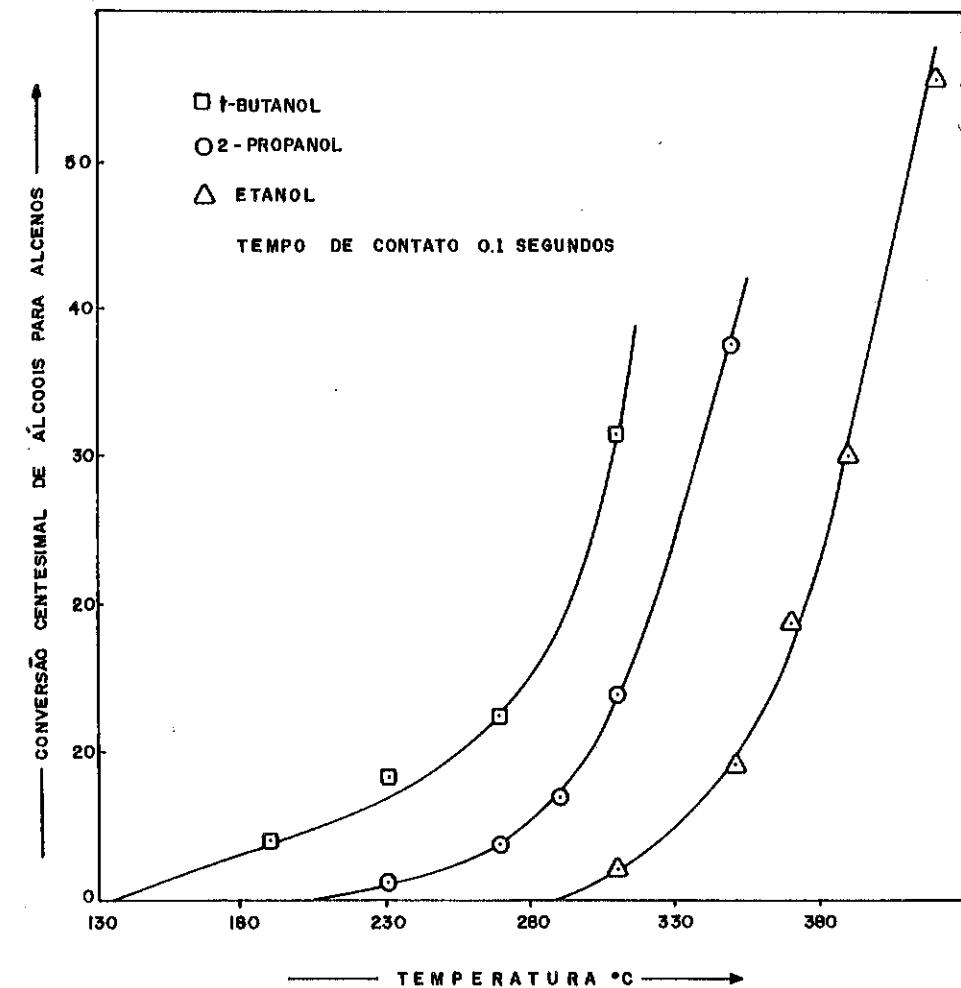


FIG. 9. EFEITO DA TEMPERATURA SOBRE DESIDRATAÇÃO  
DE ÁLCOOIS COM TEMPO DE CONTATO FIXO

HIDROGENAÇÃO SELETIVA DO CROTONALDEÍDO USANDO ÓXIDO DE MAGNÉSIO  
COMO CATALISADOR

VERA MARIA MARTINS SALIM E REMOLO CIOLA  
Instituto de Química, Universidade de São  
Paulo, São Paulo.

RESUMO

A redução seletiva do grupo carbonila do crotonaldeído pode ser obtida através de uma reação de transferência de hidrogênio em fase gasosa, usando o óxido de magnésio como catalisador e um álcool primário (etanol) ou secundário (isopropanol) como fonte doadora de hidrogênio. Estudou-se esta reação fixando-se as melhores condições para altas conversões de álcool crotílico. Investigou-se, ainda, a influência da composição da solução (% molar álcool:crotonaldeído), da natureza da fonte doadora de hidrogênio e as reações de isomerização, que ocorrem, paralelamente a reação principal.

ABSTRACT

Selective reduction of the carbonyl group of crotonaldehyde has been achieved by a vapor-phases hydrogen transfer reaction using magnesium oxide as catalyst and saturated primary or secondary alcohols as hydrogen donors. Optimum conditions for high conversions to crotyl alcohol are fixed. Effect of the feed ratio (moles alcohol:moles crotonaldehyde), of the nature of the alcohol used and the isomerization reaction of the crotyl alcohol (trans) to cis and 3-buten-1-ol are also studied.

1. INTRODUÇÃO

A redução seletiva do grupo carbonila em compostos aldeídicos e cetônicos  $\alpha$ - $\beta$ -insaturados é uma reação conhecida na química orgânica sendo no entanto, na maioria dos casos limitada a reações em fase líquida e/ou catalisadores homogêneos<sup>1</sup>. Esta reação pode, todavia, ser realizada em fase gasosa, evitando os problemas e dificuldades técnicas encontradas na reação em fase líquida. Neste caso, o sistema de reação consta, basicamente, de um composto carbonílico  $\alpha$ - $\beta$ -insaturado e de um álcool saturado primário ou secundário que são passados através de um leito catalítico de óxido de magnésio, a pressão atmosférica e temperaturas variáveis (290-390°C). Os estudos registrados na literatura utilizam, basicamente, a acroleína como substrato da reação<sup>2,3,4</sup>.

No presente trabalho estudou-se a redução seletiva do crotonaldeído a álcool crotílico, utilizando MgO como catalisador etanol e

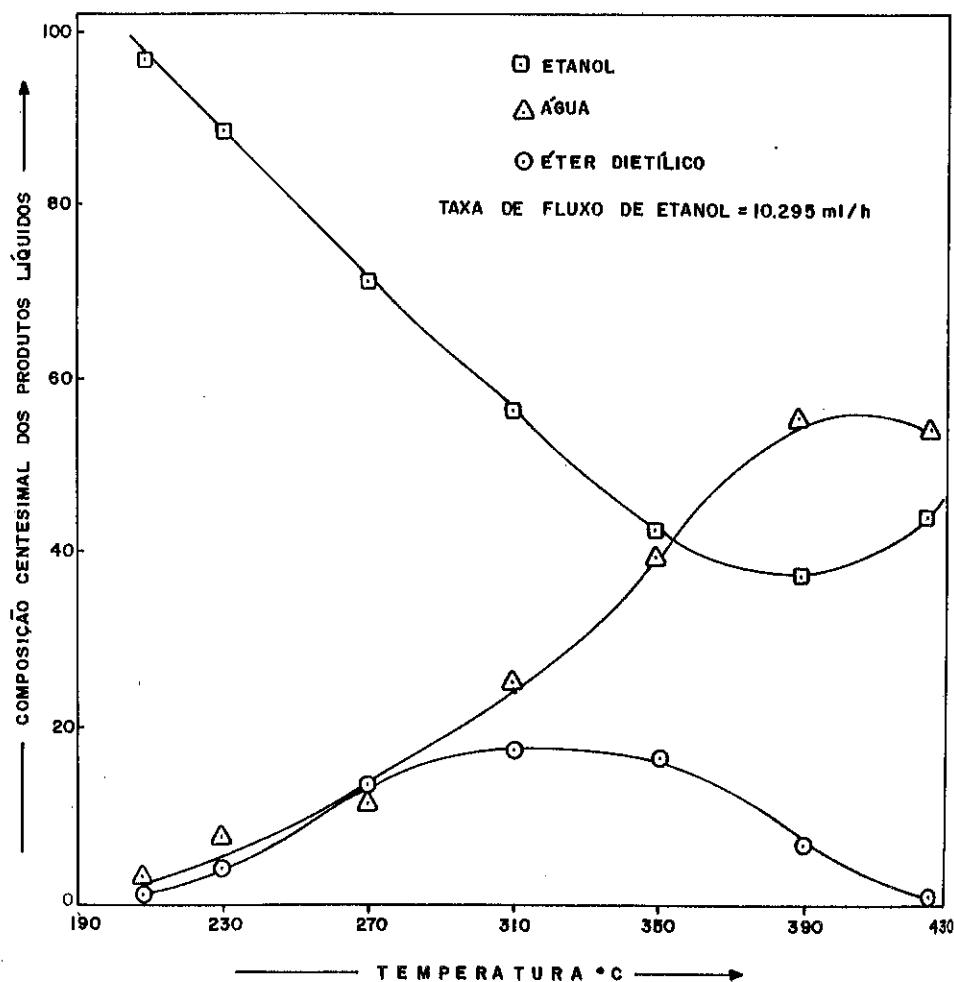


FIG.9. COMPOSIÇÃO DE PRODUTOS LÍQUIDOS OBTIDOS DURANTE DESIDRATAÇÃO DE ETANOL COMO FUNÇÃO DA TEMPERATURA

isopropanol como fontes doadoras de hidrogênio. Foram fixadas não só as melhores condições de reação para obtenção do álcool crotílico como também investigou-se a influência da natureza da fonte doadora de hidrogênio e da composição da solução na reação de hidrogenação. A rápida desativação do material foi constatada e analisada. Analisou-se, também, os processos de isomerização que ocorrem paralelamente à reação principal.

## 2. PROCEDIMENTO

Material - crotonaldeído comercial foi destilado, usando-se em todos os experimentos, material recentemente destilado e isento de água (98%). Os álcoois etanol e isopropanol (MERCK - p.a.), foram utilizados sem tratamento prévio, apresentando a pureza desejável quando analisados em cromatografia gasosa.

Catalisador - o óxido de magnésio foi preparado através da calcinação da nesqueonita, sintetizada por nós, através da precipitação homogênea de uma solução de bicarbonato e íons magnésio. A nesqueonita obtida foi aglutinada com amido e grafite, empastilhada (5mm de diâmetro x 2mm de espessura) e calcinada a 500°C durante 24 horas.

A área superficial foi aferida segundo o método desenvolvido pela Instrumentos Científicos C.G. Ltda. - no aparelho apropriado (C.G.2000) obtendo-se um valor de 109 m<sup>2</sup>/g.

Experimentos - todos os experimentos foram realizados utilizando um reator carregado da forma convencional, com 0,5g de óxido de magnésio. A aparelhagem usada consta, basicamente, de uma bomba dosadora com fluxo regulável, um reator, um forno de aquecimento com temperatura controlada, e um registrador de temperatura. A temperatura do leito catalítico é controlada por um termopar ligado diretamente ao registrador. As amostras são coletadas num condensador instalado na saída do reator e analisadas por cromatografia a gás (detector de ionização de chama).

Todas as amostras foram analisadas por cromatografia a gás, usando uma coluna Carbovax 1500 (3,0 m de comprimento, 3/16" de diâmetro) à 110°C, usando hidrogênio como gás de arraste (fluxo de 60 ml/mm).

A influência das variáveis, temperatura, fluxo de solução, do álcool e composição da solução, foram estudadas separadamente.

A estabilidade do catalisador foi analisada através do levantamento de curvas de desativação para diversas condições de trabalho.

As reações de isomerização foram estudadas através da variação da relação entre os 3 isomeros formados (R<sub>i</sub>); álcool crotílico trans, álcool crotílico cis e 3-buten-1 ol. Estudou-se a influência da temperatura, do fator tempo e da desativação do material nestas 3 relações.

## 3. RESULTADOS

A influência da temperatura e do fluxo alimentador, através da variável fator tempo, foram analisadas verificando-se as variações correspondentes da conversão de crotonaldeído para álcool crotílico (% molar) e da conversão total (% moles de crotonaldeído convertidos em produto). (Ver Figura 1)

A variação da conversão dos produtos secundários de reação também foi analisada, determinando-se que são 350°C e 12,0 x 10<sup>-2</sup> g.h. mmole de crotonaldeído<sup>-1</sup> as condições ótimas para altas conversões de crotonaldeído desde que a solução alimentadora esteja na relação molar 6: Isopropanol:Crotonaldeído. Nestas condições obtivemos 69,3% de álcool crotílico (trans + cis) 1% de butiraldeído, 9,4% de 3-buten-1-ol 11% de butanol e 1% de produtos oriundos de polimerização. No levantamento dos dados acima registrados, verificou-se a rápida perda de atividade do catalisador. Diversos experimentos foram realizados tentando-se encontrar uma faixa de operação em que o catalisador fosse mais estável. Não se obteve sucesso nem mesmo quando se trabalhou com o material supportado em bentonita. Para todas as condições usadas o catalisador perdeu sua atividade para um tempo inferior a 2 horas. Verificou-se, ainda, que após sucessivas regenerações o catalisador perde irreversivelmente sua atividade. Na figura 1 estão sumarizados alguns dos principais resultados obtidos para esta reação. Nela podemos visualizar a influência da temperatura no rendimento do álcool crotílico e na conversão total (a), a influência do fator tempo e da temperatura no rendimento de álcool crotílico (b), e o efeito do fator tempo na distribuição de produtos da hidrogenação (c).

Na figura 2 são apresentadas curvas de desativação para diversas condições de operação visualizando-se claramente que uma modificação de temperatura de trabalho ou da composição da solução não conferem uma maior estabilidade ao catalisador.

A influência da natureza da fonte doadora foi testada trocando-se o álcool secundário (isopropanol, por um álcool primário (etanol) e verificando-se a variação no rendimento de álcool crotílico. Testou-se ainda, a influência da composição da solução, preparando-se diversas soluções com diferentes relações molares álcool:crotonaldeído e avaliando-se a sua eficiência na hidrogenação.

O melhor rendimento e conversão à 390°C e 6,7 x 10<sup>-1</sup> g.h. ml de solução, foi obtido quando se usou uma relação molar 10:1 Isopropanol:crotonaldeído.

Nestas condições se obteve 70% de álcool crotílico para uma conversão total de 96%. Os melhores resultados obtidos estão registrados na figura 3.

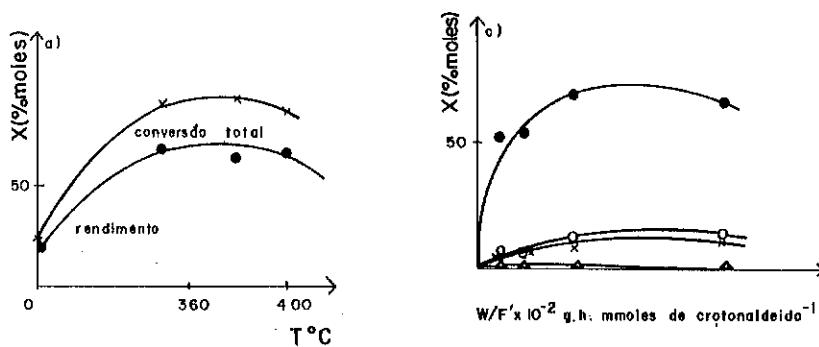


FIG. 1 - Hidrogenação do crotonaldeído - Solução 6:1 Isopropanol:crotonaldeído.

- Efeito da temperatura no rendimento de álcool crotílico e na conversão total.
- Efeito do fator tempo e da temperatura no rendimento de álcool crotílico.
- Efeito do fator tempo na distribuição dos produtos

○ Butanol      x 3-Buten-1-ol      ● Álcool crotílico  
 △ Butiraldeído

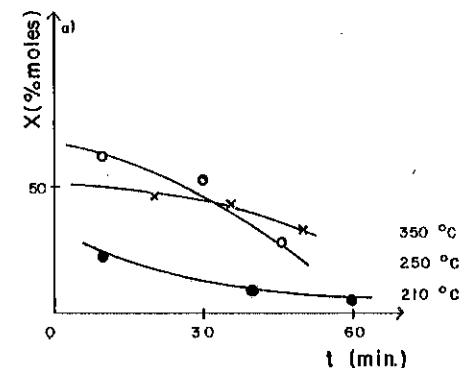


FIG. 2 - Curvas de desativação

- Influência da temperatura na desativação.
- Influência da composição da solução (% molar Isopropanol:crotonaldeído).

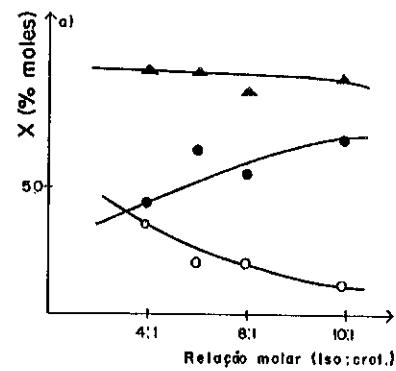
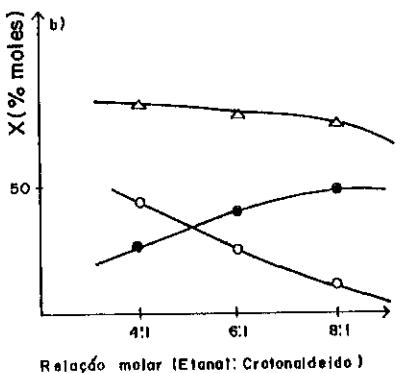


FIG. 3 - Influência da composição da solução e da natureza do álcool na hidrogenação do crotonaldeído

Temperatura= 390°C. Tempo de campanha= 20 m.  $W/F = 1,6 \times 10^{-2}$  g.h.mmoles de solução $^{-1}$ .

● álcool crotílico     ○ butanol     ▲ Conversão total

Os processos de isomerização foram estudados através da relação entre os 3 isomeross formados ( $R_i$ ); álcool crotílico trans, álcool crotílico (cis) e 3 buten-1-ol.

Verificou-se a influência da temperatura e do fator tempo na isomerização. Na figura 4 apresentamos algumas das curvas típicas obtidas.

Realizou-se, ainda, testes de hidrogenação direta com o catalisador e tentou-se a hidrogenação em fase líquida, a pressão atmosférica. Para os dois experimentos não se verificou a formação de produtos de reação, a não ser os oriundos da polimerização do material.

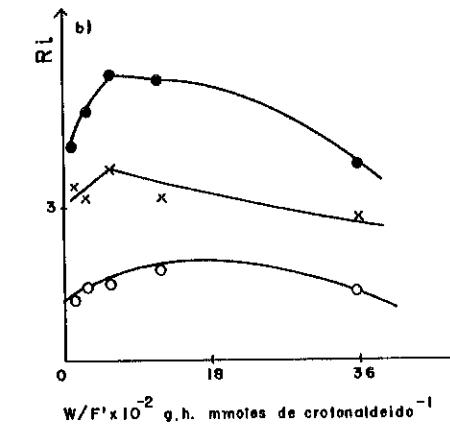
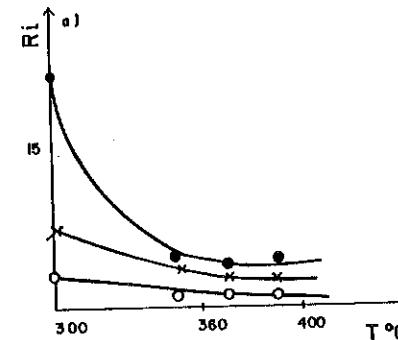


FIG. 4 - Isomerização do álcool crotílico sobre óxido de magnésio.

a) Efeito da temperatura na relação dos isomeross.

b) Efeito do fator tempo na relação dos isomeross.

● Trans/3-buten-1-ol

○ Cis/3-buten-1-ol

× Trans/Cis

#### 4. DISCUSSÃO

Conforme os resultados experimentais apresentados no ítem anterior verificou-se a alta seletividade do óxido de magnésio para hidrogenação seletiva do crotonaldeído a álcool crotílico. A seletividade da reação decresce com o aumento da temperatura e do fator tempo.

Para temperaturas superiores a 370°C e para um fator tempo superior a  $12,0 \times 10^{-2}$  g.h. mmoles de crotonaldeído $^{-1}$ , verificou-se um aumento da formação de butanol. Quando se trabalha com uma solução 6:1 isopropanol:crotonaldeído, o melhor rendimento obtido foi de 69,3% de álcool

crotílico, para uma conversão total de 91,5% a 350°C e com um fator tempo de  $12,0 \times 10^{-2}$  g.h. mmoles de crotonaldeído<sup>-1</sup>.

Para soluções mais diluídas, verifica-se um aumento da seletividade da reação. Usando uma solução 10:1 Isopropanol:Crotonaldeído se obtém 75% de álcool crotílico, para uma conversão total de 96,5%, a 390°C e com um fator tempo de  $6,7 \times 10^{-1}$  g.h. ml de solução<sup>-1</sup>.

A natureza da fonte doadora influencia não só o rendimento de álcool crotílico, como também a conversão total. Pode-se afirmar que, para as nossas condições de trabalho, o álcool secundário funciona de forma mais eficiente como fonte doadora de hidrogênio, o que estaria de acordo com sua maior capacidade de desidrogenação.

O aumento do rendimento de álcool crotílico para uma diluição da solução alimentadora nos leva crer que uma maior saturação da superfície do catalisador com álcool torna, o mesmo, mais seletivo. Pode-se portanto, pensar na existência de uma competição entre a hidrogenação da ligação C=C e da carbonila, com a hidrogenação preferencial da primeira. Isto nos leva crer, que os centros ativos para as duas hidrogenações sejam iguais.

A isomerização do álcool crotílico na superfície do catalisador é comprovada pelo aparecimento dos isômeros cis e 3-buten-1-ol nos produtos de reação. Esta reação ocorre preferencialmente a partir de 350°C para um fator tempo superior a  $10,7 \times 10^{-2}$  g.h. mmoles de crotonaldeído. Para temperaturas superiores a 350°C, as curvas  $R_i \times$  fator tempo apresentam sempre um ponto de máximo para um valor médio de  $10,7 \times 10^{-2}$  g.h. mmoles de crotonaldeído<sup>-1</sup>. Podemos, portanto, concluir que a partir deste valor a reação de isomerização se torna mais rápida que a de hidrogenação.

O problema de desativação do catalisador, não foi ainda contornado. Uma maior diluição da solução e temperaturas mais baixas de trabalho não lhe conferem a estabilidade desejada. A utilização de um suporte, que lhe confere maior estabilidade mecânica também foi inútil.

Deve-se tentar novas condições de trabalho, para que se possa obter alguns dados cinéticos para reação.

Deve-se ainda registrar que o óxido de magnésio, não é catalisador para a reação de hidrogenação direta.

#### 4. CONCLUSÃO

O óxido de magnésio é um catalisador eficiente e seletivo para a hidrogenação, por transferência de hidrogênio, do crotonaldeído a álcool crotílico, não sendo, no entanto, de catalisador para hidrogenação direta.

O melhor rendimento obtido foi de 75% de álcool crotílico, 96,5% de conversão, a 390°C,  $6,7 \times 10^{-1}$  g.h. ml de solução<sup>-1</sup>, quando se usa uma solução 10:1 isopropanol:crotonaldeído.

O álcool secundário funciona de forma mais eficiente que o primário como fonte doadora de hidrogênio.

O óxido de magnésio também catalisa a isomerização do álcool crotílico trans para seus isômeros cis e 3-buten-1-ol. Estas reações ocorrem, preferencialmente a temperaturas superiores a 350°C e para um fator tempo maior que  $10,7 \times 10^{-2}$  g.h. mmoles de crotonaldeído<sup>-1</sup>.

O catalisador desativa rapidamente, sendo necessário que se encontre condições que lhe confiram maior estabilidade para seu aproveitamento a nível industrial.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

1. J.E. Fernandez, T.W.G. Solomons, Chemical Reviews, 62, 485 (1962).
2. S.A. Ballard, H.D. Finch e D.E. Winkler. "Advances in Catalysis, Vol. IX, pp.754, Academic Press, New York (1957).
3. M.Y. Bykhovskii, O.V. Krylov, T.I. Khomenko, Kinetik i Kataliz, vol II, nº 5, p. 1206.
4. S. Kunichik, S. Oha, M. Sakai, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 44(3), 215-20 (1966).
5. Physical and Chemical Aspects of Adsorbents of Catalysis. Ed. por G.G. Liensen, 1970, Academic Press.

## 2º SEMINÁRIO DE CATALISE

ESTUDO DE UM CATALISADOR DE ALUMINA COMERCIAL  
1<sup>a</sup> ETAPA - CARACTERIZAÇÃO E AVALIAÇÃO EM MICRO-REATORWalter Antonio Gomes  
IPT

**RESUMO** - Quando desejamos utilizar um novo catalisador num processo ca  
talítico torna-se necessário conhecer suas propriedades e pa  
râmetros operacionais como: pressão, temperatura, velocidade  
linear, velocidade espacial, concentração dos reagentes, etc.  
A avaliação completa de um catalisador demanda alguns níveis  
de ampliação de escala, iniciando-se com os trabalhos num mi  
cro-reator e, em geral, terminando quando obtemos resultados  
da unidade industrial.

Neste trabalho apresentamos uma caracterização e uma avalia  
ção de um catalisador comercial em micro-reator, para o qual  
já são conhecidos os resultados de outro catalisador co  
mercial padrão, testado até em reator piloto e designado como "Ca  
talizador de Referência".

Para o catalisador em estudo apresentamos os efeitos da tem  
peratura à velocidade espacial de  $2 \text{ ml álcool}/(\text{ml cat.})(\text{h})$  e  
os efeitos da velocidade espacial na conversão do etanol a  
etileno.

São determinadas temperaturas e velocidades espaciais adequa  
das à conversão e um teste de vida de curta duração, permi  
tindo orientar a continuidade destes testes para um reator pi  
loto a temperaturas  $T_R$  entre  $375$  a  $380^\circ\text{C}$ .

**ABSTRACT** - When one want to use a new catalyst at a process it becomes  
necessary to know its properties and the operational parameters  
like: pressure, temperature, linear velocity, concentration of  
chemical reagents, etc .

A complete evaluation of a catalyst demands some levels of  
scale up, beginning at a micro-reactor and, in general, end  
ing with the knowledge of industrial scale operation data .  
This work presents a characterization and a typical evalua  
tion of a commercial catalyst in a micro-reactor and where  
the results of other standard commercial catalyst are know  
until pilot plant scale reactor that here is called "Referen  
ce Catalyst".

For the commercial catalyst that we are studying it's presented the temperature effect on a spacial velocity of 2 ml alcohol/(ml cat.)<sup>(h<sub>r</sub>)</sup> and the spacial velocity effect versus ethanol to ethylene conversion.

Convenient temperatures and spacial velocities are measured to conversion and a short time life test, that become possible the continuity of these tests at a pilot reactor at reactor temperature  $T_R$  between 375 and 380°C.

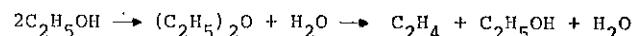
## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 Parâmetros da catálise e abordagem do problema num reator

Na utilização de um dado catalisador em um reator, além da sua geometria e tamanhos, para a conversão a um dado produto, deve-se conhecer as relações entre diversos parâmetros que intervêm no processo catalítico. Os principais são: 1) temperatura, 2) pressão, 3) velocidade espacial, 4) velocidade linear, 5) concentrações de reagentes, 6) presença e concentração de inertes, 7) presença de venenos catalíticos e 8) fator de efetividade.

Como variáveis dependentes decorrem: a) a atividade ou conversão, num dado tempo de vida do catalisador, b) a seletividade (em relação ao produto), c) ciclos de regeneração e sua metodologia e d) vida do catalisador. Os custos provenientes das condições de operação exigidas (níveis de temperatura, pressão, corrosão, etc) devem ser também aqui latados.

Na desidratação do etanol a éter etílico e etileno, efetuada a baixas temperaturas e sobre alumina, segundo Balanceau e Jungers (1) e Ciolla, R. (2), as reações propostas obedecem ao seguinte esquema:



Este último autor (2) mostrou também que, ao afirmar-se que um dado catalisador apresenta uma atividade determinada, as condições experimentais devem ser claramente especificadas, uma vez que para um dado catalisador de alumina pode-se ter conversões elevadas a éter di-étilico (temperaturas inferiores) ou a etileno (temperaturas relativamente maiores).

Existem ainda outras hipóteses que muitos autores consideram viáveis. Dependendo das condições teremos reações paralelas e consecutivas sempre produzindo éter ou etileno como produtos principais.

Dante desse quadro de variáveis, duas abordagens distintas estão

ligadas ao reator de um processo catalítico industrial: o projeto e a operação. No projeto do reator determina-se inicialmente o tipo do reator, o tamanho, a geometria e as trocas de massa e energia requeridas para que este opere satisfatoriamente, dentro de certas faixas das variáveis do processo, tendo no seu interior um dado catalisador. O outro aspecto consiste em avaliar um novo catalisador proposto para aquele reator instalado a fim de detectar se trará, em operação, uma eficiência equivalente ou superior àquele até então utilizado e quais suas características principais.

Embora, em ambos os casos, a rota normal de soluções deve ser acompanhada com uma ampliação de escala experimental, devido à complexidade inerente a este assunto, o presente trabalho focalizará apenas esta última abordagem para o caso de reatores tubulares isotérmicos, onde três etapas parecem combinar a minimização de insumos da avaliação e boa segurança nos resultados. São elas as seguintes:

1<sup>a</sup> Etapa: Análises químicas e físico-químicas do catalisador e avaliação de parâmetros operacionais em micro-reator.

2<sup>a</sup> Etapa: Avaliação em reator piloto, onde o diâmetro do tubo é igual ao reator industrial.

3<sup>a</sup> Etapa: Corrida experimental no reator industrial.

No decorrer destas etapas a geometria deve ser mantida o mais fiel possível a do reator industrial.

A avaliação experimental em micro-reator constitui um passo importante quando pouco se sabe do catalisador proposto, uma vez que irá orientar todo o procedimento posterior até a operação industrial.

Neste trabalho apresentamos para a alumina "Comercial 3"<sup>(\*)</sup>, uma caracterização química, físico-química e uma avaliação num micro-reator, no qual já conhecemos a avaliação de outro catalisador comercial de boa qualidade (3) testado até ao nível de reator piloto. Esse catalisador é aqui tomado como referência. Mais especificamente, temos como objetivos nesta avaliação em micro-reator, a determinação de temperaturas e velocidades espaciais críticas (conversão a etileno atingindo valores máximos) e um teste de vida de curta duração.

## 2. PROCEDIMENTO

### EQUIPAMENTO E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

#### 2.1 Unidade experimental do processo com micro-reator

A conversão do etanol a etileno foi efetuada na unidade de processo com micro-reator já descrito em trabalho anterior (3, 4).

O micro-reator é constituído por um tubo de aço inoxidável 304, de

(\*) Nota: Procedência da alumina "Comercial 3": U.S.A.

de diâmetro interno 10,7 mm. É aquecido num forno tubular elétrico com comando da corrente monitorizado por um sistema eletrônico (contendo portão de corrente elétrica, regulando a intensidade da corrente).

Uma porção do catalisador é alojado na parte central do tubo do reator, tendo um poço axial também de aço inoxidável (de diâmetro externo 3,2 mm) e outra bainha equivalente na parede externa do reator. Deslocando-se os termopares ao longo desses dois poços tem-se as temperaturas do centro do reator ( $T_C$ ) e da parede ( $T_p$ ) mostrando níveis respectivamente mínimos e máximos na desidratação.

Dependendo da velocidade espacial utilizada e do volume do leito catalítico, que pode variar de  $0,5 \text{ cm}^3$  a  $10 \text{ cm}^3$ , este reator responde râ, em operação, como diferencial ou integral.

## 2.2 Métodos analíticos e materiais

A composição química qualitativa do catalisador "Comercial 3" foi determinada por espectrofotometria de emissão de raios-X fluorescentes e a análise quantitativa por absorção atômica de alguns elementos arbitrariamente selecionados. A estrutura cristalina foi identificada por difração de raios-X. A área específica foi determinada pelo método BET.

O etanol industrial 94° NPI utilizado na desidratação foi analisado por cromatografia gasosa (Cromatógrafo MP 5880), confirmando ser o tipo refinado fino, conforme sua especificação.

## 2.3 Métodos dos ensaios em micro-reator

A metodologia de um ensaio foi a convencional seguida anteriormente para o "catalisador de referência". Uma fração granulométrica do catalisador de 1,41 a 1,00 mm (12 a 16 meshes Tyler) era pesada e a seguir alojada no leito do reator.

Iniciava-se o aquecimento do reator sob fluxo de nitrogênio que, ao atingir-se a temperatura de operação, era substituído pelo álcool, pré-fixado, acionando-se a bomba dosadora.

Após uma hora de regime final estabelecido, iniciava-se as determinações:

1. Vazão da alimentação, cronometrando-se o volume do álcool escoado de uma bureta.
2. Perfil de temperaturas  $T_C$  e  $T_p$ .
3. Vazão de gases, cronometrando o deslocamento da bolha de sabão num bolhômetro.
4. Análise quantitativa dos gases no cromatógrafo acoplado ao processo. (Cromatógrafo Varian 3700, detector FID e Integrador Varian CDS 111).

5. Medida da vazão dos líquidos acumulados no separador.

6. Análise dos líquidos por cromatografia gasosa (sistema acima e usando-se um detector C.T.).

A massa de catalisador (W) usada foi  $4,45 \pm 0,05 \text{ g}$ .

A pressão manométrica foi mantida constante a  $10 \text{ kgf/cm}^2$  ( $98 \times 10^{-3}$  barriás), uma vez que na desidratação do etanol esta variável não apresenta grande sensibilidade (5) e este valor já foi adotado anteriormente para o catalisador de referência. Nessa pressão, procurou-se determinar os efeitos da vazão de alimentação do álcool (ou uma função desta  $F = \text{moles etanol/h}$ ) e da temperatura ( $T_R$ ) na conversão do etanol a etileno, utilizando-se cada carga do catalisador durante um tempo de operação máximo de 20 horas. ( $T_R$  é conforme Figura 1).

Por fim, no teste de vida de curta duração o reator foi operado ininterruptamente pouco mais de 190 horas.

## 3. RESULTADOS

### 3.1 Resultados da caracterização

As análises químicas por espectrofotometria de emissão de raios-X fluorescentes e espectrografia de emissão revelou a presença de alumínio como elemento preponderante e traços de ferro, silício, vanádio, zinco, cobre e outros em menores proporções.

A análise da estrutura por difração de raios-X, radiação  $K\alpha$  do cobre, mostrou um difratograma com picos relativamente bem formados, destacando-se 3 picos de maiores intensidades para os ângulos próximos a  $67^\circ$ ,  $46^\circ$  e  $37,5^\circ$  correspondendo respectivamente às seguintes distâncias interplanares  $1,40\text{\AA}$ ,  $1,98\text{\AA}$  e  $2,40\text{\AA}$ , apresentando o pico intermediário referido uma depressão a  $46,5^\circ$ .

As determinações no BET em duas amostras mostraram uma área específica de  $274 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### 3.2 Resultado dos testes em micro-reator

Os resultados de uma corrida típica estão na Tabela I e correspondem ao perfil de temperaturas da Figura 1.

As Figuras 2 e 3 mostram respectivamente a influência da temperatura e da velocidade espacial líquida horária (VELH) na conversão de etanol a etileno,  $Y_E$ .

$$Y_E = \frac{\text{nº de moles de etanol convertido a etileno}}{\text{nº de moles de etanol na alimentação}}$$

As conversões  $Y_A$ , referindo-se ao etano e  $Y_B$ , referindo-se a (butenos + butadieno) são calculadas de modo análogo a  $Y_E$ .

Como se observa, estas conversões aqui definidas decorrem também da análise cromatográfica.

TABELA I - Resultados de um ensaio típico

Catalisador: "Comercial 3" (peso: 4,4501 g Vol. = 8,72 cm<sup>3</sup>)  
Granulometria: 1,41 a 1,00 cm<sup>3</sup> (12 a 16 mesh Tyler)

Condições do ensaio:

Pressão = 10,0 kgf/cm<sup>2</sup>, man.,  $T_R = 370^{\circ}\text{C}$

Alimentação: Álcool 94° NPI

Vazão = 17,78 mL/h; ( $F = 0,291 \text{ mol/h}$ )

PRODUTOS	
GASES (5,56 l/h; 25°C, 702 mm Hg)	LÍQUIDO (6,82 mL/h)
COMPONENTES (% vol.)	COMPONENTES (% peso)
etano	0,41
eteno	98,39
propeno	0,06
butenos	0,87
butadieno	0,27
água	66,05
acetaldeído	0,88
etanol	28,17
eter	4,88
ácido acético	0,02

Na Tabela II encontra-se o resultado de todos os ensaios em micro-reactor, mostrando a conversão a gases na ordem de sua execução.

Finalmente um teste de vida de curta duração tem seus resultados explicitados na Figura 4 em confronto com o "Catalisador de Referência" e de modo mais completo na Tabela II (Experiências da série 110)

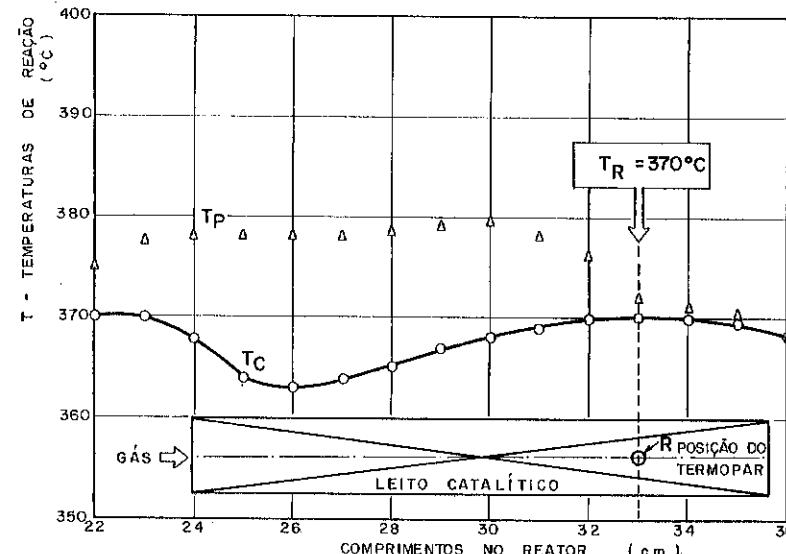


FIG. I - PERFIS DE TEMPERATURA

$T_C$  - NO CENTRO DO REATOR

$T_P$  - NA PAREDE DO REATOR

$T_R$  - NO PONTO DE REFERÊNCIA

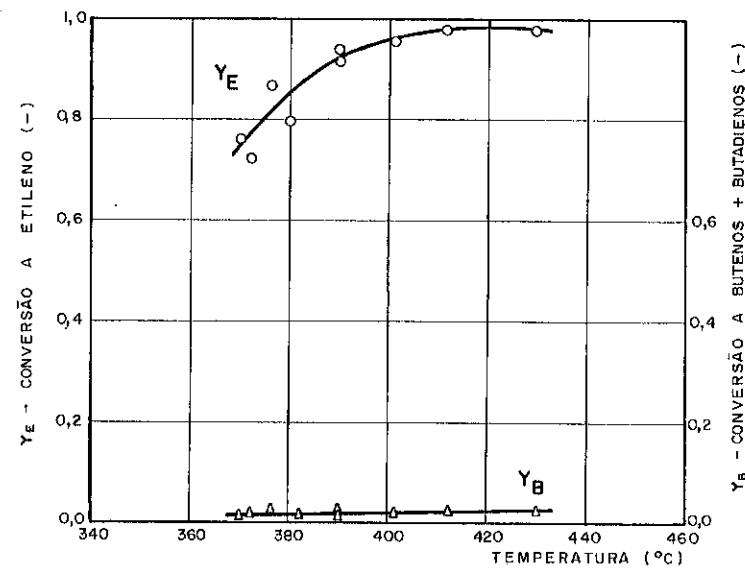


FIG. 2 - EFEITO DA TEMPERATURA NA DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

CATALISADOR "COMERCIAL 3",  $VELH = 2,02 \pm 0,02 (h^{-1})$   
PRESSÃO =  $10,0 \text{ kgf/cm}^2$  man.

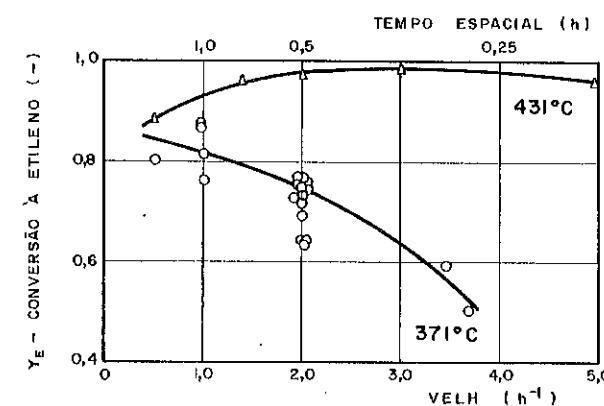


FIG. 3 - EFEITO DA VELOCIDADE ESPACIAL (VELH) NA DESIDRATAÇÃO DO ETANOL

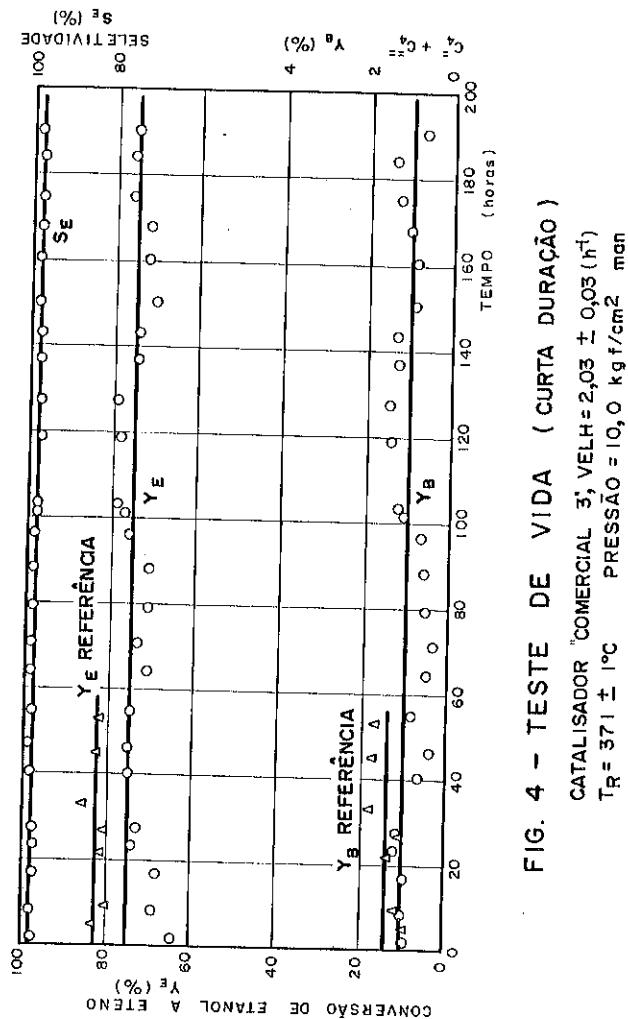
$T_R = 371 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $P_R = 10,0 \text{ kgf/cm}^2$  man.  
 $T_R = 431 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $P_R = 10,0 \text{ kgf/cm}^2$  man.  
CATALISADOR "COMERCIAL 3"

TABELA II - Resultado geral de todos os ensaios em micro-reactor

Experiência Nº	Temperatura do Reator (°C)	Velocidade Espacial (h <sup>-1</sup> )	1/VELH (h)	Tempo Espacial		Conversão do etanol a gases		Seletividade (%)
				Y <sub>A</sub> = etanol (%)	Y <sub>E</sub> = eteno (%)	Y <sub>B</sub> = Butenos + Butadieno (%)		
107 - 1	376	2,00	0,501	0,43	86,8	2,17	97,0	
	390	2,01	0,499	0,44	94,7	2,15	97,2	
	430	2,01	0,499	0,48	97,6	2,77	96,5	
	412	2,04	0,490	0,37	98,2	2,24	97,3	
	432	3,03	0,329	0,47	98,3	2,11	97,3	
	430	1,47	0,679	0,45	97,0	2,02	97,2	
	430	4,99	0,200	0,47	95,9	1,95	97,4	
	430	0,49	2,025	0,41	88,0	3,16	95,4	
109 - 1	371	1,00	0,997	0,37	82,0	1,44	97,8	
	372	2,03	0,490	0,40	77,2	1,13	98,0	
	370	2,04	0,496	0,38	74,4	1,13	97,9	
	370	2,03	0,491	0,38	72,8	0,92	98,2	
	370	2,07	0,493	0,34	63,9	0,70	98,3	
	370	2,02	0,496	0,34	64,3	0,78	98,2	
	370	2,02	0,494	0,35	64,1	0,47	98,7	
	370	2,03	0,493	0,47	64,6	0,63	98,5	
111 - 1	370	1,93	0,514	0,41	75,92	1,69	97,2	
	370	0,99	1,077	0,42	86,8	1,72		
	370	0,99	1,010	0,42	87,4	1,85		
	370	2,92	0,343	0,34	59,4	0,60		
	370	3,73	0,268	0,30	50,4	0,40		
	390	2,22	0,450	0,46	91,5	1,82		
	380	2,11	0,474	0,42	79,7	1,55		
	401	2,03	0,493	0,47	95,7	1,92		
112 - 1	360	0,97	1,031	0,32	88,2	3,82	94,2	
	372	1,97	0,508	0,30	72,1	1,73	97,2	
	365	0,59	1,695	0,28	78,4	3,41	95,3	
	370	0,59	1,695	0,28	80,2	2,90	96,0	
	370	1,84	0,544	0,30	72,5	1,68	97,3	

TABELA II - Resultado geral de todos os ensaios em micro-reactor (cont.)

Experiência Nº	Temperatura do Reator (°C)	Velocidade Espacial (h <sup>-1</sup> )	1/VELH (h)	Tempo Espacial		Conversão do etanol a gases		Seletividade (%)
				Y <sub>A</sub> = etanol (%)	Y <sub>E</sub> = eteno (%)	Y <sub>B</sub> = Butenos + Butadieno (%)		
110 - 1	370	2,03	0,490	0,35	64,8	0,95	98,0	
	370	2,01	0,496	0,29	69,4	1,03	98,1	
	370	2,02	0,495	0,36	68,3	0,99	98,0	
	370	2,02	0,495	0,38	74,2	1,22	97,8	
	370	2,06	0,485	0,38	73,2	1,16	97,9	
	370	2,03	0,492	0,30	75,0	0,68	98,7	
	370	2,04	0,490	0,30	75,6	0,40	99,0	
	370	2,03	0,492	0,31	75,7	0,86	98,5	
	370	2,02	0,496	0,28	71,3	0,51	98,8	
	370	2,02	0,495	0,30	73,8	0,36	99,1	
	370	2,02	0,495	0,29	71,2	0,56	98,8	
	370	2,04	0,490	0,29	71,3	0,61	98,7	
	370	2,04	0,490	0,39	76,3	0,70	98,5	
	370	2,07	0,483	0,39	77,4	1,11	98,0	
	370	2,03	0,493	0,39	79,0	1,25	97,9	
	370	2,02	0,495	0,41	72,4	0,89	98,2	
	370	2,03	0,494	0,40	72,0	1,07	97,9	
	372	2,02	0,495	0,42	74,7	1,27	97,7	
	372	2,03	0,490	0,41	74,1	1,32	97,6	
	370	2,02	0,490	0,41	70,3	0,93	98,1	
	370	2,02	0,495	0,41	72,4	0,89	98,2	
	370	2,03	0,494	0,40	72,0	1,07	97,9	
	370	2,03	0,494	0,42	76,3	1,30	97,7	
	370	2,02	0,495	0,42	76,2	1,42	97,5	
	370	2,02	0,494	0,41	75,4	0,72	98,5	



#### 4. DISCUSSÃO

As análises químicas mostraram tratar-se de uma alumina onde os principais contaminantes: ferro, cobre, silício, vanádio, zinco e outros metais encontram-se com teores abaixo de 0,2 %.

O difratograma apresenta além dos três picos de intensidade elevada todos os demais picos das estruturas  $\eta$  e  $\gamma$  que são praticamente os mesmos, exceto que o pico centrado em cerca de  $46^\circ$ , mostra uma partição ao nível de  $46,5^\circ$  identificando a presença de  $\gamma$  alumina. Por outro lado, a área específica elevada ( $274 \text{ m}^2/\text{g}$ ) assegura também a presença de  $\eta$  alumina.

As Figuras 2 e 3 mostram bem os efeitos da temperatura e da velocidade espacial na desidratação do etanol.

A atividade do catalisador manteve-se constante durante a execução dos ensaios. Mesmo no teste de vida de curta duração (190 horas) não houve qualquer indício de perda de atividade ou seletividade.

Um outro modo de se observar uma possível perda de atividade catalítica é através dos sucessivos perfis de temperatura. Deve-se notar que a geometria do micro-reactor encerra um comprimento proporcionalmente bastante curto em relação aos tubos do reator industrial. Isto permite respostas mais sensíveis e mais rápidas quando ocorrem alterações no catalisador, tanto na atividade como no perfil de temperaturas. Con todo, os sucessivos perfis de temperatura no teste de vida não exibiram alterações, mantendo-se desde as primeiras horas até o final conforme a Figura 1.

#### 5. CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos podemos concluir:

1. O catalisador "Comercial 3" é uma alumina com estruturas cristalinas  $\eta$  e  $\gamma$ , de área específica  $274 \text{ m}^2/\text{g}$ .
2. O catalisador testado mostrou-se bastante ativo convertendo alta porcentagem do álcool etílico em etileno. Para a temperatura de  $370^\circ\text{C}$  e  $\text{VELH} = 2 \text{ ml etanol}/(\text{ml catalisador})(\text{h})$  e nas demais condições do ensaio a conversão a etileno foi da ordem de 75 %.
3. A unidade experimental operou satisfatoriamente para as condições estabelecidas para confronto deste catalisador com o "catalisador de referência". Desprezando-se os 3 primeiros pontos do teste de vida, os desvios absolutos da média são menores que 5 %.
4. Para uma mesma velocidade espacial e nas condições da unidade, a conversão aumenta com a temperatura, o que é previsto pela teoria — Equação Arrhenius, por exemplo. Essa elevação de conversão para a  $\text{VELH} = 2 \text{ ml etanol}/(\text{ml catalisador})(\text{h})$  atinge seu máximo ao nível de  $410^\circ\text{C}$ ,

sem perda substancial de seletividade.

5. A conversão a etileno aumenta não linearmente com a redução da velocidade espacial para condições selecionadas para o teste de vida de curta duração, em toda sua extensão útil - mínimo de  $VELH = 0,5 \text{ ml etanol/(ml catalisador)(h)}$ .

6. Para temperaturas ao nível de  $430^\circ\text{C}$  e mantidas as demais condições, tem-se como índices de atividade inicial conversões a etileno acima de 95 % entre 5 e 1,5 ml etanol/(ml catalisador)(h). Abaixo do último valor a conversão cai acentuadamente elevando-se os butenos + butadieno produzidos.

7. A equivalência de conversão de etanol a etileno deste catalisador com o "Catalisador de Referência" dentro do âmbito do teste de vida realizado pode ser facilmente conseguida, bastando elevar a temperatura  $T_R$  de reação para um valor entre  $375$  e  $380^\circ\text{C}$ . (Mantendo-se  $VELH = 2 \text{ ml etanol/(ml catalisador)(h)}$  e  $P_R = 10,0 \text{ kgf/cm}^2$ , man.).

#### Agradecimentos

O autor agradece a valiosa colaboração de Kenji Takemoto pelos comentários, e a de Walney dos Santos Galves pela execução da maior parte dos ensaios.

#### 6. BIBLIOGRAFIA

1. BALANCEANU, J.C. e JUNGERS, J.C. Bull. Soc. Chim. Belg., 60, 476 (1951).
2. CIOLA, R., Fundamentos da Catálise, Editora USP, 1<sup>a</sup> edição, 316 (1981).
3. SAKAMOTO, R.G.; GOMES, W.A.; YAMABE, T. e NIIZUMA, M., Preparação e Avaliação de Aluminas para Desidratação Catalítica do Etanol. Fase II: Atividade e Seletividade de Alumina obtida a partir da Bayrita. ANAIS DO VI SIMPÓSIO ANUAL DA ACIESP. São Paulo. Publicação ACIESP 36-11, 277-294 (1982).
4. SAKAMOTO, R.G.; GOMES, W.A.; YAMABE, T. e NIIZUMA, M., Preparação e Avaliação de Aluminas para Desidratação Catalítica do Etanol. Publicação do 1º SEMINÁRIO DE CATALISE. Rio de Janeiro. Instituto Brasileiro de Petróleo - IBP, 165-183 (1981).
5. LEME, A.M.P., Estudo técnico econômico da desidratação de álcool etílico para a produção de etileno. Revista Brasileira de Engenharia Química, 4(2), 21-25 (1980).

#### 2º SEMINÁRIO DE CATALISE.

#### DETERMINAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO DE DIÂMETROS DE POROS

Rerolo Ciola

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNIV. DE SÃO PAULO, SÃO PAULO.

Gustavo Torres Moura

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA, LORENA, SÃO PAULO.

**RESUMO** - Foi feita uma adaptação do método de distribuição de diâmetros de poros desenvolvido por INNES<sup>(1)</sup> utilizando-se valores de  $t$  (espessura da camada adsorvida) propostos por LIPPENS, LINSEN e DE BOER<sup>(2)</sup>, para ser aplicado no medidor de área superficial CG 2000. Foram obtidos erros inferiores a 2%.

**ABSTRACT** - It was made an adaption of method of pore diameter distribution method developed by INNES<sup>(1)</sup>. It were used  $t$  values proposed by LIPPENS, LINSEN and DE BOER<sup>(2)</sup>. This method was aplicated in the superficial area meter CG 2000. We got results with errors minor than 2%.

#### 1. INTRODUÇÃO.

O raio dos poros de um sólido tem um papel muito importante nos fenômenos de adsorção física, química e catálise pois a difusão de um fluido pode tornar-se a etapa controladora da cinética destes fenômenos.

Na difusão física, especialmente a pressões relativamente altas, a quantidade de material adsorvido em equilíbrio com a fase gasosa pode depender do raio dos poros do sólido pois a pressão na qual ocorrerá a adsorção será menor quanto menor for o diâmetro dos poros onde se dá a adsorção. O raio dos poros pode ser importante na cinética de um processo heterogêneo pois pode influir no valor da energia de ativação da reação, na estabilidade catalítica - resistência ao envenenamento para uma reação em relação a outra reação e nos gradientes de temperatura e pressão dentro do grão de um catalisador.

São vários os métodos para a determinação da distribuição do diâmetro de poros: determinação direta, métodos de deslocamento, determinação por análise de raios X, análise por fluxo de gás e métodos de adsorção e desorção de gases. Destes, os mais importantes e mais frequentemente a

Aplicados a catalisadores são o método de deslocamento, mais frequente - mente conhecido como método do porosímetro de mercúrio, e o método da desorção de adsorção ou dessorção. Destes dois métodos interessou-nos o método baseado na adsorção ou dessorção de gases. Existem diversas modificações deste método, inicialmente proposto por WHEELER(3) e, na maioria deles, é necessário pressupor um modelo de poro para o sólido em estudo: poros cilíndricos ou poros de placas paralelas. Para os catalisadores que contém como componente principal alumina ou sílica-gel, foi proposto por INNES(1) o modelo de placas paralelas. Além disso, existem diversos conjuntos de valôres de  $t$ , espessura da camada adsorvida, propostos por WHEELER(3), SCHULL(4), CRANSTON E INKLEY(5) e LIPPENS, LINSEN E DE BOER(2). Uma escolha errada destes dois fatores leva a uma imprecisão maior na distribuição dos diâmetros de poro. Em adição a este problema, é interessante que o método a ser aplicado seja de fácil utilização, que não exija cálculos muito complexos e demorados.

Assim, o trabalho aqui apresentado visou três objetivos básicos:  
 - escolher os valôres mais apropriados de  $t$ ;  
 - aplicação do método de INNES(1) de placas paralelas, e determinar o grau de precisão deste método em catalisadores com áreas superficiais específicas diversas. Como medida de precisão do método tomaremos a relação  $S_g/S_{BET}$ , onde  $S_g$  é a área superficial específica obtida pelo método de distribuição de diâmetros de poro e  $S_{BET}$  a área superficial determinada pelo método BET;  
 - adaptação do medidor de área superficial CG 2000 ao método de distribuição de diâmetros de poros e estabelecimento da técnica de operação.

## 2. PROCEDIMENTO.

2.1 Materiais: foi utilizado nas medidas para a distribuição de diâmetros de poro o medidor de área superficial CG 2000(5), com duas pequenas modificações:

- alteração no sistema de segurança da válvula controladora de pressão do tubo de gás; foi substituída a mola da válvula de segurança, a fim de permitir a obtenção de pressões até 10 atm.

- utilização de um reator de aço.

2.2 Método: a técnica de INNES(1) permite o cálculo da área superficial específica da amostra a ser analisada, além de se obter a distribuição de diâmetros de poro ( $V/V_0$  % contra  $P/P_0$ ). Segundo o autor, a concordância entre a área superficial específica obtida por este método e a que obtida pelo método BET demonstra a precisão dos dados colhidos.

Nos cálculos a serem feitos serão montada uma tabela contendo três colunas, que são:

Coluna 1 -  $P/P_0 = \alpha$  : pressão relativa à pressão de vapor de saturação do adsorbato. É determinada experimentalmente, nas medidas feitas no aparelho. O valor máximo a ser utilizado será  $\alpha = 1,0$ . O decréscimo deste termo será constante; por exemplo, se  $\Delta\alpha = 0,1$ , então os valôres de  $\alpha$  a serem utilizados serão 0,9, 0,8, 0,7, etc.....

Coluna 2 -  $d$ : distância máxima entre placas (considerando o modelo de placas paralelas) dentro das quais a condensação capilar pode ocorrer para um dado  $\alpha$ . É calculada pela equação de KELVIN:

$$d = 2t = -4,14/\log(P/P_0)$$

Para  $P/P_0 = 1$   $d$  é, por convenção, igual a infinito. Em ângstrons.

Coluna 3 -  $X$ : volume total de líquido sorvido na superfície do catalisador. Para calculá-lo devemos multiplicar  $V_g$ , o volume de  $N_2$  gasoso, nas CNTP, adsorvido na superfície, por 15,58. Em  $10^{-4} \text{ cm}^3$ .

Coluna 4 -  $\Delta X$  : calculado como  $X_\alpha - X_{\alpha + \Delta\alpha}$ . Ele é negativo e dado em  $10^{-4} \text{ cm}^3$ . Por exemplo, para  $P/P_0 = 0,8$ ,  $\Delta X = X_{0,8} - X_{0,9}$ .

Coluna 5 -  $t$  : espessura da camada adsorvida. Seu valor para os diversos  $P/P_0$  pode ser obtido pelas tabelas propostas nos trabalhos já citados ou pelas equações propostas nesses mesmos artigos. Pela equação de LIPPENS et al(4):

$$t = 3,54 \cdot V_A / V_M, \text{ onde:}$$

$V_A$  = volume adsorvido a  $P/P_0$ ;

$V_M$  = volume adsorvido na monocamada.

É dado em ângstrons.

Coluna 6 -  $\Delta t$ : mudança na espessura da camada adsorvida devido a um decréscimo  $\Delta\alpha$  na pressão relativa  $P/P_0$ . É calculado por:

$$\Delta t = t_\alpha - t_{\alpha + \Delta\alpha}$$

É negativo e seu valor é dado em ângstrons.

Coluna 7 -  $\bar{\Delta}t$ : produto da área superficial dos poros parcialmente encerrados em  $\alpha + (\Delta\alpha)/2$  por  $\Delta t$  calculado entre  $\alpha$  e  $(\alpha + \Delta\alpha)$ . Por exemplo, para  $\alpha = 0,8$ :

$$\bar{\Delta}t_{0,85} \cdot t_{(0,8-0,9)}$$

Somente para  $\alpha = 0,9$  esse valor é calculado utilizando-se  $\Delta t_{1,0} = 0,0$ . Assim  $(\bar{\Delta}t)_{0,9} = 0,0$ . O cálculo de  $\bar{\Delta}t$  será descrito na coluna correspondente à área superficial.

O valor obtido é negativo. Dado em ângstrons.

OBS : a barra acima do símbolo indica que o valor da propriedade foi determinado para um  $P/P_O$  intermediário ( $\alpha + \Delta\alpha/2$ ).

Coluna 8 -  $X - \bar{\Delta}t$ : o valor obtido é negativo. Em  $10^{-4} \text{ cm}^3$ .

Coluna 9 -  $(\bar{d}/(\bar{d} - 2\bar{t}))$ : será calculado, pelos meios já descritos, para valores de  $\bar{d}$  intermediários, ou seja:  $\alpha + \Delta\alpha/2$ .

Por exemplo, no intervalo de  $\alpha$  0,6-0,5, calcula remos  $d_{0,55}/(d_{0,55} - 2t_{0,55})$ . Dado em ângstrons.

Coluna 10 -  $\Delta V$ : calculada por:

$$\Delta V = (\Delta X - \bar{\Delta}t), \bar{d}/(\bar{d} - 2\bar{t})$$

ou coluna 8 x coluna 9. Por exemplo, para o intervalo de  $\alpha$  0,7-0,8:

$$\Delta V_{0,7-0,8} = (\Delta X_{0,7-0,8} - \bar{\Delta}t_{0,7-0,8}) \cdot \bar{d}_{0,75}/(d_{0,75} - 2t_{0,75})$$

É negativo. Dado em  $10^{-4} \text{ cm}^3$ .

Coluna 11 -  $V$ : calculado por:

$$V_{\alpha} = V_{\alpha} + \Delta\alpha + V_{(\alpha + \Delta\alpha)} - \alpha$$

Por exemplo, para  $P/P_O = 0,8$ :  $V_{0,8} = V_{0,9} - V_{0,9-0,8}$ .

Para  $P/P_O = 1$ ,  $V_{1,0} = V_{0} = X_{1,0}$ . Dado em  $10^{-4} \text{ cm}^3$ .

Coluna 12 -  $A$ : calculado usando:

$$X = V + A \cdot t$$

Para  $P/P_O = 0,6$ , por exemplo:  $A_{0,6} = (X_{0,6} - V_{0,6})/t_{0,6}$ .

Para valores intermediários utiliza-se a seguinte equação:

$$A_{\alpha} + \Delta\alpha/2 = A_{\alpha} + \Delta\alpha + A_{(\alpha + \Delta\alpha)} \text{ a } (\alpha + \Delta\alpha/2)$$

Por exemplo:  $A_{0,85} = A_{0,90} + A_{(0,9 \text{ a } 0,85)}$ .

O cálculo de  $A_{(\alpha + \Delta\alpha)} \text{ a } (\alpha + \Delta\alpha/2) = A_{\alpha + \Delta\alpha} - A_{\alpha + \Delta\alpha/2}$  pode ser feito por duas equações. A mais precisa é:

$$A_{\alpha + \Delta\alpha} \text{ a } \alpha + \Delta\alpha/2 = (\Delta V / \Delta X)_{\alpha + 2\Delta\alpha} \text{ a } \alpha + \Delta\alpha \cdot \Delta X_{\alpha + \Delta\alpha} \text{ a } \alpha / d_{\alpha + \Delta\alpha/2}$$

Por exemplo:  $A_{0,9-0,85} = (\Delta V / \Delta X)_{1,0-0,9} \cdot X_{0,9-0,85} / d_{0,85}$ .

A equação acima não pode ser, entretanto, aplicada para o cálculo de  $A_{0,95}$ . Nesse caso usa-se a equação: menos precisa:

$$A_{\alpha + \Delta\alpha} \text{ a } \alpha + \Delta\alpha/2 = X_{\alpha + \Delta\alpha} \text{ a } \alpha / d_{\alpha + \Delta\alpha/2}$$

Assim:  $A_{0,95} = X_{1,0-0,9} / d_{0,95}$

Para  $P/P_O = 1,0$ ,  $A = 0,0$ .  $A$  é dada em  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Coluna 13 -  $V/V_O\%$ : quociente entre  $V$  e  $V_O$  ( $V$  para  $P/P_O = 1,0$ ). Por exem

pto, para  $P/P_O = 0,7$ :  $(V/V_O\%)_{0,7} = (V_{0,7}/V_{1,0}) \cdot 100$ .

Este método é válido até  $P/P_O = 0,3$ . Abaixo deste valor o método é impreciso pois a equação de Kelvin deixa de ser precisa na ausência de uma monocamada (o que ocorre quando  $P/P_O$  é inferior a 0,3).

Para o cálculo da área superficial, entretanto, podemos utilizar a equação:

$$\Delta S = 0,21 \cdot \Delta V \cdot 10^4$$

para  $P/P_O$  entre 0,3 e 0. Assim:

$$S_{\text{total}} = S_{0,30} + \Delta S_{0,3-0,0}$$

Exemplificaremos o método de cálculo. Para isso serão tomados os dados de  $X$  e  $P/P_O$  indicados por INNES. Os demais valores foram recalculados devido a existir um erro nos dados fornecidos por INNES ( $V$  para  $P/P_O = 0,9$ ). Além disso, devido à aproximação pouco criteriosa, observa-se uma diferença entre os resultados obtidos por nós e aqueles apresentados por INNES.

O primeiro passo para a obtenção da distribuição de diâmetros de  $\text{po}$  é o de coletar os dados experimentais no aparelho de medida de área superficial modificado:  $V_g$  e  $P/P_O$ .

Em seguida monta-se um gráfico de  $V_g$  versus  $P/P_O$  e, do mesmo, obtém-se valores de  $V_g$  para valores de  $P/P_O$  entre 0,3 e 1,0, em intervalos de 0,5, ou seja: para  $P/P_O$  iguais a 0,30, 0,35, 0,40, 0,45, ..., até 1,0, quando se dá a condensação capilar e todos os poros estão completamente preenchidos por  $\text{N}_2$  líquido. Antes de se fazerem os cálculos é necessário converter  $V_g$ , volume de  $\text{N}_2$  gasoso nas CNTP, em  $X$ , volume de  $\text{N}_2$  líquido e isso é feito multiplicando-se  $V_g$  por 15,58: o valor resultante é dado em  $10^{-4} \text{ cm}^3/\text{g}$ .

Preenchidas as colunas correspondentes a  $X$  e  $P/P_O$ , completa-se a coluna correspondente a  $t$ . Isso pode ser feito utilizando-se os dados de  $t$  fornecidos pelas diversas fontes ou calculando-se os mesmos por meio de equações que estão propostas na literatura citada. As demais colunas deverão ser preenchidas progressivamente.

Para  $P/P_O = 1,0$ , os valores atribuídos a  $\bar{d}/(\bar{d} - 2\bar{t})$  e  $t$  são convenientes, quando utilizamos os dados de SCHULL. Nós iremos exemplificar o método utilizando os dados de SCHULL. Para  $V$ ,  $A$  e  $V/V_O$ , os valores introduzidos se baseiam no modelo adotado: placas paralelas. O único valor obtido experimentalmente é o de  $X$ , para  $P/P_O = 1,0$ . Para  $P/P_O = 0,9$ , os cálculos são feitos da seguinte forma:

$d$  calculado por:  $d - 2t = -4,14 / \log(P/P_O)$  e introduzindo o valor de  $t$  para  $P/P_O = 0,9$

OBSERVAÇÃO: também pode-se utilizar valores de  $t$  calculados. Por exemplo, utilizando a equação de LIPPENS et al.,  $t$  é dado por:

$$t = 3,54 \cdot V_A / V_M$$



tais.

### 3. RESULTADOS, DISCUSSÃO:

O método aqui descrito foi aplicado a um grupo de catalisadores e calculado o valor  $S_g/S_{BET}$  para os mesmos. Foi feita uma comparação entre os valores  $S_g/S_{BET}$  calculados utilizando-se valores de  $t$  atribuídos a SCHULL, valores de  $t$  calculados pela equação proposta por LIPPENS et al e valores de  $t$  propostos por LIPPENS et al. Cabe aqui explicar que os valores de  $t$  propostos por LIPPENS et al correspondem a uma média dos valores de  $t$  calculados para uma série de aluminas; segundo os autores, estes valores de  $t$  servem para todos os tipos de catalisadores. Os resultados obtidos são os seguintes:

#### - Cu-Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> básica -

$$SCHULL \rightarrow S_g/S_{BET} = 0,955 - \text{Desvio} = -4,5\%$$

$$LIPPENS \text{ et al (equação)} \rightarrow S_g/S_{BET} = 1,023 - \text{Desvio} = 2,3\%$$

$$LIPPENS \text{ et al (tabela)} \rightarrow S_g/S_{BET} = 1,015 - \text{Desvio} = 1,52\%$$

#### - Cu-Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida -

$$SCHULL \rightarrow S_g/S_{BET} = 0,947 - \text{Desvio} = -5,3\%$$

$$LIPPENS \text{ et al (equação)} \rightarrow S_g/S_{BET} = 1,025 - \text{Desvio} = 2,5\%$$

$$LIPPENS \text{ et al (tabela)} \rightarrow S_g/S_{BET} = 1,018 - \text{Desvio} = 1,8\%$$

#### AEROCAT MSA-1 NOVO (Fonte - INNES)

$$SCHULL \rightarrow S_g/S_{BET} = 0,927 - \text{Desvio} = -6,3\%$$

$$LIPPENS \text{ et al (equação)} \rightarrow S_g/S_{BET} = 1,019 - \text{Desvio} = 1,9\%$$

$$LIPPENS \text{ et al (tabela)} \rightarrow S_g/S_{BET} = 1,014 - \text{Desvio} = 1,4\%$$

#### CARVÃO ANIMAL (BONE CHAR) (Fonte - PIERCE (7))

$$SCHULL \rightarrow S_g/S_{BET} = 0,925 - \text{Desvio} = -7,5\%$$

$$PARRETT, JOYNER E HALENDA (8) \rightarrow S_g/S_{BET} = 0,973 - \text{Desvio} = -2,7\%$$

$$PIERCE \rightarrow S_g/S_{BET} = 0,825 - \text{Desvio} = -17,5\%$$

$$PIERCE MODIFICADO \rightarrow S_g/S_{BET} = 0,967 - \text{Desvio} = -3,3\%$$

$$LIPPENS \text{ et al (equação)} \rightarrow S_g/S_{BET} = 1,023 - \text{Desvio} = 2,3\%$$

$$LIPPENS \text{ et al (tabela)} \rightarrow S_g/S_{BET} = 1,023 - \text{Desvio} = 2,3\%$$

#### Y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$LIPPENS \text{ et al (equação)} \rightarrow S_g/S_{BET} = 1,015 - \text{Desvio} = 1,5\%$$

Para os catalisadores estudados, o método de INNES utilizando valores de  $t$  propostos por LIPPENS et al mostrou ser o mais preciso. Para confirmar a qualidade do método aqui apresentado é necessário que medidas compreendendo catalisadores com características químicas e físicas as mais diversas sejam feitas.

### 4. CONCLUSÃO:

A partir dos dados obtidos de  $S_g/S_{BET}$ , verifica-se que o aparelho de medida de área superficial CG-2000, desenvolvido pelo Dr. Remolo Cipolla, permite determinações precisas de distribuição de diâmetros de poros usando o método de INNES (1) modificado. As modificações no método de operação são bastante simples consistindo exclusivamente na ampliação da faixa de pressões de trabalho, anteriormente de 1 a 3 atmosferas, para 1 a 10 atmosferas, neste método.

A grande vantagem do método de INNES modificado, em relação aos de mais métodos baseados em isotermas de adsorção-dessorção, é o tempo de análise de dados, bem menor.

Em relação ao método de distribuição de diâmetros de poros via porosímetro de mercúrio, o método aqui apresentado tem um campo de aplicação maior pois pode ser aplicado a intervalos de diâmetro de poro mais amplos. É, contudo, um método mais lento.

### 5. BIBLIOGRAFIA

1. INNES, X. B. - *Analytical Chemistry* 29 (7): 1069-73, 1957.
2. LIPPENS, B. C.; LINSEN, B. G.; DE BOER, J. H. - *J. of Catalysis* 4: 319-23, 1965.
3. WHEELER, A. - *Advances in Catalysis* 3: 249, 1951.
4. SCHULL, C.; ELKIN, P.; ROESS, L. - *J. Am. Chem. Soc.* 70: 1410-14, 1948.
5. CRANSTON, R. W.; INKLEY, F. A. - *Advances in Catalysis* 9: 143, 1957.
6. C. G. 2000 - Catálogo, C.G. Instrumentos Científicos Ltda, São Paulo.
7. PIERCE, C. - *J. Phys. Chem.* 57: 149, 1953.
8. BARRETT, E.; JOYNER, L.; HALENDA, P. - *J. Am. Chem. Soc.* 73: 373-380, 1957.

2º SEMINÁRIO DE CATALISE"DESIDROGENAÇÃO E ESTERIFICAÇÃO DO ETANOL"

Renato Ciola

INSTITUTO DE QUÍMICA, UNIV. DE SÃO PAULO, SÃO PAULO

Custavo Torres Moura

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA DE LORENA, LORENA.

**RESUMO** - Foram testados dois tipos de catalisadores para o estudo da desidrogenação e esterificação, na ausência de ácido acético, do etanol: Cu-Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Celite, contendo ou não Th ou U como promotores, a fim de analisar a ação promotora destes elementos; Cu-Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportados em alumina ácida e básica, como objetivo de analisar a ação do suporte em relação a atividade catalítica dos elementos Cu-Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**ABSTRACT** - Two types of catalyst were tested in the study of the dehydrogenation and esterification, in the absence of acetic acid, of ethanol: Cu-Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Celite containing or not Th or U as promoters, with the purpose to analyse their holes; Cu-Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported over acid and basic aluminas with the purpose to analyse the action of the support in relation the catalytic activity of the Cu-Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> elements.

**1. INTRODUÇÃO**

O trabalho aqui apresentado visou à produção de acetato de etila por esterificação, na ausência de ácido acético, do etanol, segundo o mecanismo proposto por LEL'CHUCK(1). Para isto foram testados dois tipos de catalisador:

1) Cu-Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Celite, contendo ou não Th ou U: foi feita uma análise da ação promotora do Th e do U para a produção do éster. Utilizou-se um catalisador bastante ativo para a desidrogenação, Cu-Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(2,3), visto que o acetaldeído é um intermediário da formação catalítica do acetato de etila. A utilização de Th ou U foi determinada através da bibliografia(4,5). A utilização de Celite como suporte, um sólido de baixa área superficial ( $S_g$  inferior a 1 m<sup>2</sup>/g) teve como objetivo principal minimizar a ação promotora do suporte sobre a atividade catalítica dos elementos ativos Cu-Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2) Cu-Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportados sobre alumina ácida ou básica: a escolha de alumina como suporte teve embasamento nas observações feitas por CIOLA(6)

que constatou uma ação promotora da alunina para a esterificação quando usada como suporte dos elementos ativos Cu-Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O uso de Cu-Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> teve por finalidade confirmar os resultados obtidos por ROSSTEUTSCHER et al(7), que utilizaram este catalisador, não suportado, para a esterificação do etanol e álcoois superiores. Assim, a análise da atividade catalítica visou caracterizar uma possível atividade catalítica do suporte relacionada com a acidez superficial do suporte.

Além do estudo da atividade catalítica através da determinação das conversões nos diversos produtos, foi feito um estudo sobre a seletividade (rendimento) e estabilidade (influência do tempo de reação) dos catalisadores em questão.

## 2. PROCEDIMENTO

### 2.1. Materiais

Os catalisadores suportados sobre Celite comercial foram preparados por impregnação do suporte com uma solução de nitratos de Cu, Co e Cr, com porcentagens em peso dos óxidos de 19,14%-1,03%-0,41%, respectivamente, contendo ou não nitratos de tório ou uranila (proporção atômica Cu:U ou Cu:Th de 8:1).

Os catalisadores contendo Cu-Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram também preparados por impregnação do suporte alumina com uma solução contendo os agentes ativos. A solução impregnante era constituída por nitratos de cobre, zinco e cromo na proporção molar de óxidos de 96:95:5. O suporte alumina básica foi preparado pelo método de MUKLYONOV et al(8) e o suporte ácido foi preparado segundo o método utilizado por CARVALHO(9).

A coleta de dados foi feita utilizando-se um reator tubular de vidro Pyrex contendo uma placa de vidro porosa que serve como suporte mecânico do catalisador e do quartzo que são colocados no seu interior. O quartzo foi utilizado para homogeneizar a temperatura e para minimizar o fluxo preferencial; uma camisa no interior do reator permite a obtenção, através de um termopar, da temperatura do leito catalítico, que é registrada em um multiregistrador. Para os catalisadores suportados sobre Celite foram introduzidas no reator 1,390g de catalisador, na faixa de 35-48 mpp, e quartzo na faixa de 10-14 mpp, para completar o volume do reator. Para os catalisadores suportados sobre alumina foram utilizadas 2,010g na faixa 20-35 mpp, além de quartzo na faixa 10-14 mpp.

O material reagente, etanol comercial (96%Gl), cuja composição não influiu nos resultados obtidos, foi introduzido no reator de forma contínua, na forma de vapor. Para isso foram utilizados dois sistemas de alimentação do reator, de acordo com a faixa de vazões utilizada:

TABELA 1 - Caracterização dos Catalisadores e Suportes

Parâmetro	Cu-Co-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /		Cu-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Zn/		Cu-Co-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /		Cu-Co-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Th/	
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(B)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(B)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(B)	Celite	Celite
Estrutura	N.D.		N.D.		N.D.		N.D.	
Grânulo/retria (mpp)	20-35		20-35		20-35		35-48	
$\rho_p$ (g/1L)	0,50±0,05		0,57±0,05		0,47±0,05		0,42±0,05	
$V_p$ (mL/g)	0,95±0,05		0,55±0,05		0,95±0,05		1,22±0,05	
Acidez (pH)	8,5 - 9,5		6,0 - 6,5		8,5 - 9,5		4,0 - 4,5	
$Sg$ (m <sup>2</sup> /g)*	118,7		83,0		146,0		1,0	
$Sg$ (cm <sup>2</sup> /g)* cat. reduzido	202,6		89,2		191,7		1,8	
$\bar{r}$ (10 <sup>-7</sup> cm)	4,7		6,2		5,0		682	
$Lg$ (10 <sup>10</sup> cm/g)	34,4		11,5		30,8		2,1x10 <sup>-3</sup>	
							4,2x10 <sup>-3</sup>	

Continua

OBS: significado dos símbolos usados:  $Sg$  = área superficial específica;  $V_p$  = volume de poro;  $\bar{r}$  = raio médio de poro;  $Lg$  = comprimento médio de poro.

Continuação da

TABELA 1 - Caracterização dos Catalisadores e Suportes

Parâmetro	Cu-Co-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -U/ Celite	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> A***	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> B***	Celite
Estrutura	N.D.	n-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> **	A rotfa	N.D.
Granulometria (r.p.p.)	35-48	-	-	35-48
$\rho_b$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,39±0,05	0,69±0,05	0,56±0,05	N.D.
Vp (n <sup>3</sup> /g)	0,86±0,05	0,68±0,05	1,03±0,05	N.D.
Acidez (pH)	4,0-4,5	6,05-0,01	9,08-0,01	4,0-4,5
Sg (n <sup>2</sup> /g)	2,0	109,4	29,3	N.D.
Sg (cr <sup>2</sup> /g) cat. reduzido	3,1	N.D.	N.D.	N.D.
$\bar{x}$ (10 <sup>-7</sup> cm)	277	6,2	35,2	N.D.
$\lg(10^{10} \text{cf}/\text{g})$	8,9x10 <sup>-3</sup>	14	0,66	N.D.

\* A área foi calculada para uma grana de catalisador na forma não reduzida.

\*\* n-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = cristalização incipiente \*\*\* - CARVALHO, H. - Alguns aspectos da alquilacão catalítica do fenol com etanol. SP, 1980. (Tese, Instituto de Química da USP), p.41.

- reator com controle de vazão exercido por uma bomba de pistão, tipo siringa, elétrica, conforme fluxograma da figura 1;
- reator com controle de vazão pneumático, conforme fluxograma da figura 2.

O material efluente do reator era injetado diretamente para um cromatógrafo a gás através de uma válvula de 6 vias, termostatizada. Essa válvula também permitia a coleta de amostras condensadas para a análise de ácido acético.

A análise dos produtos foi feita por cromatografia em fase gasosa utilizando-se um cromatógrafo CG 25 com detetor de condutividade térmica. Foram utilizadas duas colunas :

- coluna contendo a fase estacionária UCON LB 550X(15%) suportada sobre CHROMOSSORB P (tratado com NaOH);
- coluna contendo a fase PORAPAK Q, para análise de ácido acético.

## 2.2. Métodos

Os resultados obtidos da análise cromatográfica foram quantificados utilizando-se o método de Resposta Térmica Relativa(RTR), próprio para detetores de condutividade térmica, fornecendo as porcentagens em moles dos compostos observados na análise que são, posteriormente, transformadas para conversões, rendimentos e conversões globais do etanol.

A técnica utilizada na obtenção dos dados experimentais era constituída das seguintes etapas:

1) Ativação -consiste em converter os componentes ativos(Cu, Co, Zn), que se apresentam na forma de óxidos, em metais. Isso foi feito pela passagem de H<sub>2</sub> puro, durante 1 hora, na vazão de 80 ml/minuto e com T<sub>R</sub> = 275°C. Essa técnica foi usada no início dos testes e a cada regeneração do catalisador.

### 2) Coleta de dados -

2.a) Variação da temperatura do meio reacional mantendo-se fixa a vazão do reagente: uma vez ativado o catalisador, inicia-se a passagem do reagente através do reator a uma vazão fixa. Para essa vazão são feitas coletas de amostras e análises cromatográficas nas temperaturas de 200-225-250-275-300°C. Para cada uma dessas temperaturas são feitas três análises. Simultaneamente, é condensada uma amostra do material efluente do reator, que é utilizada para a determinação do ácido acético. Após as coletas e análises das amostras para a faixa 200-300°C naquela vazão o reagente é eliminado do reator com um fluxo de nitrogênio. Realizam-se, então, a regeneração e a ativação do catalisador a fim de que uma outra vazão seja testada.

2.b) Influência do tempo de reação: a perda de atividade foi estudada nas condições ótimas de temperatura e vazão (velocidade espacial) do catalisador em consideração. Um fluxo contínuo do reagente nas condições ótimas

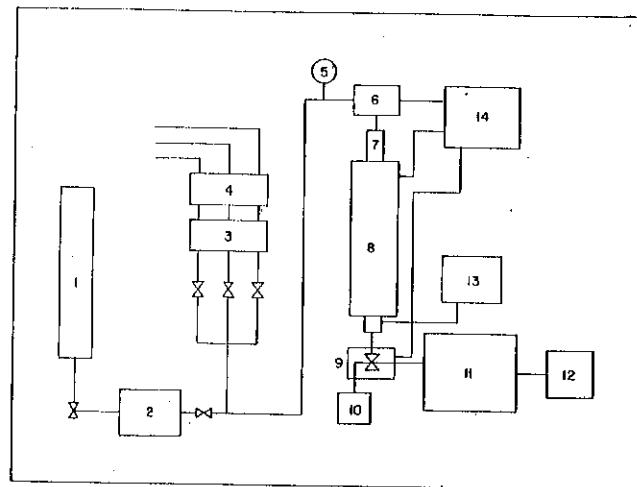


Figura 1 - Fluxograma da instalação contendo o controle de vazão exercido por bomba de pistão elétrica.

Os elementos que constituem esta instalação são:

1. Reservatório
2. Bomba de Pistão elétrica
3. Controles de vazão para  $N_2$ ,  $H_2$  e ar( $O_2$ )
4. Controles de pressão para  $N_2$ ,  $H_2$  e ar( $O_2$ )
5. Manômetro
6. Vaporizador
7. Reator
8. Camisa de Aquecimento
9. Forno elétrico com válvula de amostração
10. Condensador
11. Cromatógrafo a gás
12. Registrador do cromatógrafo
13. Registrador de temperatura do reator
14. Controles de temperatura

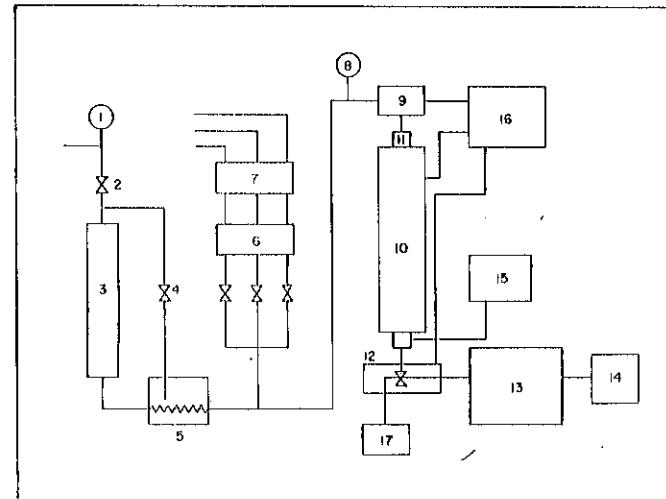


Figura 2. - Fluxograma da instalação contendo o controle pneumático de vazão.

Os elementos que fazem parte desta instalação são:

1. Manômetro
2. Controle de Pressão
3. Reservatório pressurizado
4. Agitador a ar do banho
5. Capilar em banho de gelo
6. Controladores de vazão de  $N_2$ ,  $H_2$  e ar( $O_2$ )
7. Controladores de pressão de  $N_2$ ,  $H_2$  e ar( $O_2$ )
8. Manômetro
9. Vaporizador
10. Camisa de aquecimento
11. Reator de Pyrex
12. Registrador do cromatógrafo
13. Registrador de temperatura do reator
14. Controles de temperatura

de trabalho é injetado no reator. Em intervalos de tempo regulares três amostras são coletadas e analisadas calculando-se, então, os valores médios das conversões e rendimentos. Com isso pode-se determinar o tempo de campanha do catalisador.

13) Regeneração - a regeneração do catalisador consiste na passagem de ar ou  $O_2$  sobre o leito catalítico a 350°C, durante 3 horas, para a queima de produtos pesados que frequentemente se formam sobre o leito catalítico e que dificultam o contato do reagente com o catalisador.

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1. Catalisadores $Cu-Co-Cr_2O_3/Celite$ contendo ou não Th ou U.

A partir da variação das condições de trabalho (temperatura de reação,  $T_R$ , e fator tempo, W/F) foram determinadas as conversões do etanol nos diversos produtos de reação. A análise desses resultados será feita da seguinte forma:

##### 3.1.1) Efeito da temperatura de reação ( $T_R$ ).

A faixa de 200-300°C proposta na literatura mostrou ser a faixa ótima de estudo para a formação do acetaldeído e acetato de etila. Abaixo de 200°C o catalisador mostrou-se muito pouco ativo; acima de 300°C, a formação de subprodutos como gases, produtos de condensação aldólica, etc..., leva a uma queda nas conversões do acetaldeído e do acetato de etila.

Para a conversão no acetaldeído a temperatura ótima de trabalho é função do catalisador em estudo e do W/F de trabalho. Para o catalisador  $Cu-Co-Cr_2O_3/Celite$  a temperatura  $T_R = 300^\circ C$  proporcionou as maiores conversões para todos os W/F de trabalho. Para o catalisador com Th esta temperatura mostrou ser também a mais propícia. Os resultados obtidos, entretanto, são inferiores aos do catalisador sem Th devido à formação mais vigorosa de subprodutos. A formação de subprodutos do acetaldeído também leva a se observar um crescimento mais tênue na conversão no aldeído com a temperatura no catalisador com U. Neste catalisador este efeito é maior do que no catalisador com Th apesar de, a 200°C, o catalisador com U mostrar-se mais ativo para o acetaldeído. Esta maior atividade para o catalisador com U a 200°C, quando a formação de subprodutos é pequena, caracteriza bem que este catalisador é mais ativo do que aquele contendo Th para a desidrogenação do etanol.

Para o acetato de etila os catalisadores testados mostraram-se pouco ativos. Para o  $Cu-Co-Cr_2O_3/Celite$  a temperatura ótima foi 250°C; para o segundo, 300°C. O catalisador com U foi o mais ativo dos três para o éster caracterizando de forma inequívoca uma ação promotora do U para

a esterificação do etanol. Sua temperatura ótima de trabalho foi de 300°C, exceto para altos W/F, como  $W/F = 0,278 \text{ h.kg.cat./mol}$ , quando a temperatura ótima foi de 250°C devido à formação de subprodutos bastantes elevada a 275-300°C.

Como a formação de subprodutos é mais favorecida pelo aumento da temperatura do que a produção de acetaldeído e acetato de etila os melhores rendimentos para os dois produtos foram obtidos a 200°C.

##### 3.1.2) Efeito do Fator Tempo (W/F).

A ação do W/F sobre as conversões no acetaldeído e acetato de etila é análoga à da temperatura mas menos intensa, ou seja: observa-se uma tendência ao crescimento das conversões nos diversos produtos com o aumento do W/F. Este favorecimento, entretanto, é maior para os subprodutos do acetaldeído; com isso, os catalisadores  $Cu-Co-Cr_2O_3/Celite$  e  $Cu-Co-Cr_2O_3-Th/Celite$ , para temperaturas de reação na faixa 200-225°C, proporcionam um aumento na conversão do acetaldeído e do éster com o aumento do W/F. Para temperaturas mais altas, entretanto, esses aumentos são prejudicados pela formação de outros subprodutos, levando ao estabelecimento de um máximo na conversão destes dois produtos, quando o W/F é aumentado. Em relação à esterificação, o efeito do W/F é bastante tênue devido à pequena atividade intrínseca destes dois catalisadores para a formação do éster.

Para o catalisador com U, o máximo na conversão do aldeído já se estabelece para  $T_R = 200^\circ C$ . Para temperaturas mais altas o que se observa é um decréscimo contínuo na sua conversão. Para o éster a ação do W/F é bastante pronunciada, favorecendo a sua formação. Mesmo assim, a 275-300°C observa-se a formação de um máximo com o elevar do W/F devido à formação mais intensa de subprodutos, com destaque para os gases ( $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ). A faixa de W/F estudada foi de 0,005 a 0,278 h.kg.cat./mol. Em relação aos rendimentos, há um decréscimo contínuo com o aumento do W/F para o acetaldeído e acetato de etila.

Combinando os efeitos de  $T_R$  e W/F os melhores resultados foram:

$Cu-Co-Cr_2O_3/Celite$  - conversão no acetaldeído de 54,39% e rendimento de 84,25%, para  $T_R = 300^\circ C$  e  $W/F = 0,027 \text{ h.kg.cat./mol}$ ; conversão no acetato de etila de 2,57% e rendimento de 5,71%, para  $W/F = 0,156 \text{ h.kg.cat./mol}$  e  $T_R = 200^\circ C$ .

$Cu-Co-Cr_2O_3-Th/Celite$  - conversão no acetaldeído de 30,25% e rendimento de 93,97%, para  $W/F = 0,005 \text{ h.kg.cat./mol}$  e  $T_R = 275^\circ C$ ; conversão no acetato de etila de 2,41% e rendimento de 14,06%, para  $W/F = 0,156 \text{ h.kg.cat./mol}$  e  $T_R = 200^\circ C$ .

$Cu-Co-Cr_2O_3-U/Celite$  - conversão no acetaldeído de 40,79% e rendimento

de 63,84%, para  $W/F = 0,012$  h.kg.cat./mol e  $T_R = 300^\circ C$ ; conversão no acetato de etila de 18,14% e rendimento de 62,56%, para  $W/F = 0,278$  h.kg... cat./mol e  $T_R = 225^\circ C$ .

### 3.1.3) Desativação catalítica - Influência do tempo de reação.

Todos os catalisadores suportados sobre Celite mostraram, após um tempo médio de 5 horas, perda de atividade catalítica considerável. Esta desativação, consideravelmente rápida, se deveu, principalmente, às características estruturais e físicas dos catalisadores: baixa área superficial e porcentagem considerável dos componentes ativos sobre o suporte (31,74%, 39,52% e 40,78% para os catalisadores ser Th e U, com Th e com U, respectivamente). No caso do catalisador Cu-Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Celite esta perda de atividade mostrou-se irrecuperável em parte, ou seja: além da desativação devida ao recobrimento da superfície com altos polímeros, uma perda de atividade irreversível foi observada. A introdução de Th ou U no catalisador acima impediu ou minimizou a desativação irreversível. Contudo, devido à baixa área superficial, a desativação por recobrimento superficial é observada com muita intensidade.

### 3.1.4) Energias de Ativação. Método das Velocidades Iniciais(10).

Tomando a equação de velocidade para a formação catalítica do acetaldeído, proposta por FRANCKAERTS E FROMENT(11):

$$-v_A = \frac{k \cdot K_A (P_A - P_R \cdot P_S / K_{RS})}{(1 + K_A P_A + K_R P_R + K_S P_S + K_W P_W)^2}$$

onde:

$K$  = coeficiente de adsorção.

$P$  = pressão parcial.

índices A, R, S, W = reagente A, produtos R, S e W(água).

$k$  = constante de velocidade.

$v_A$  = velocidade de desaparecimento do reagente A.

$K_{RS} = K_R \cdot K_S$

e aplicando-a em condições de velocidade inicial ( $W/F=0$ ,  $P_r=P_S=P_W=0$ ) obtemos:

$$(-v_A)_i = k \cdot K_A \cdot P_A / (1 + K_A \cdot P_A)^2$$

Considerando que a pressão atuando no reator é a atmosférica (reator aberto para o ambiente) e que a pressão externa é 1 atm, temos:

$$(-v_A)_i = k_{\text{experimental}} = k \cdot K_A / (1 + K_A)^2$$

Os valores de  $(-v_A)_i$  foram obtidos a partir de curvas de  $(X_E/W/F)$  contra  $W/F$ , onde  $X_E$  é a conversão global do etanol, e extrapolando até  $W/F=0$ .

O valor da ordenada obtido para este  $W/F$  corresponde à velocidade inicial  $(-v_A)_i$  para a temperatura na qual a curva foi obtida. Plotando  $\ln(-v_A)_i$

=  $\ln(k_{\text{experimental}})$  contra  $1/T$  obteve-se o valor da energia de ativação para o consumo do etanol. Os valores de  $E_a$  obtidos foram:

Cu-Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Celite -  $E_a = 15,65$  kcal/mol;

Cu-Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Th/Celite -  $E_a = 22,49$  kcal/mol;

Cu-Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-U/Celite -  $E_a = 12,86$  kcal/mol.

Os valores de  $E_a$  obtidos justificam os resultados experimentais, caracterizando muito bem a ação inibidora do Th e a ação promotora do U. Nos três catalisadores observou-se uma inflexão na curva  $\ln(-v_A)_i$  versus  $1/T$ , indicando uma mudança na etapa determinante da cinética do processo. No catalisador com Th ou U essa inflexão iniciou-se em  $275^\circ C$ , obtendo-se uma nova reta com  $E_a = 1,28$  kcal/mol, caracterizando uma cinética controlada por difusão interfase. Para o catalisador com Th essa inflexão foi observada a  $225-250^\circ C$  e a nova reta apresenta  $E_a = 5,74$  kcal/mol, caracterizando uma cinética controlada pela difusão intrafase. Para o catalisador com U a difusão só é observada a partir de  $250^\circ C$ , obtendo-se um valor de  $E_a = 4,60$  kcal/mol para o trecho controlado pela difusão, que é do tipo intrafase.

### 3.2. Catalisadores Cu-Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suportados sobre aluminas ácida e básica.

O que será comparado aqui, na realidade, é a ação dos suportes sobre os componentes ativos Cu-Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, analisando-se de forma global os efeitos das diferentes propriedades- acidez, área superficial, etc... - sobre a atividade catalítica para os diversos produtos, com destaque especial para o acetaldeído e acetato de etila.

#### 3.2.1. Efeito da Temperatura de Reação ( $T_R$ ).

O efeito qualitativo observado nos catalisadores suportados em alumina é bastante semelhante ao constatado nos catalisadores suportados sobre Celite. Entretanto, a formação maior de subprodutos, com destaque especial para os produtos de condensação aldólica, favorecidos pela alta área superficial das aluminas, faz com que se observe a formação de máximos na conversão do acetaldeído com o elevar da temperatura para  $W/F$  superiores a 0,121 h.kg.cat./mol. Fato análogo ocorre com o acetato de etila. A maior área superficial não é, entretanto, o único fator influente na atividade catalítica. A maior área superficial da alumina básica realmente explica porque, para baixos  $W/F$  (0,003-0,007 h.kg.cat./mol) o catalisador básico proporciona maiores conversões no acetaldeído e no acetato de etila. Entretanto, é o catalisador ácido, com menor área superficial, que proporciona maiores conversões nos produtos de condensação aldólica (crotonaldeído, butiraldeído, butanol, etc...) e nos gases, fato este que demonstra que a catálise ácida é mais eficiente para as reações envolvendo aldolização do acetaldeído do que a catálise básica, nos cata-

catalisadores suportados sobre alumina acima citados.

Os melhores resultados para a desidrogenação do etanol foram obtidos a 300°C, para baixos W/F. Quanto maior o W/F de trabalho, contudo, menor foi a temperatura ótima para a desidrogenação, devido ao fato de a formação de subprodutos de condensação aldólica e gases ser mais intensa quanto maior for o W/F e a temperatura de trabalho.

Para o acetato de etila a formação de subprodutos não atua muito fortemente sobre a conversão no éster pois este composto também é um subproduto do acetaldeído sendo, por isso, favorecido também por altos W/F. Assim mesmo, como a formação de gases e produtos de aldolização é muito intensa a altas temperaturas, um máximo na conversão do éster é observado.

Como os gases e os subprodutos de aldolização são mais favorecidos pelo aumento da temperatura do que os produtos de interesse, observa-se, para o acetaldeído e acetato de etila, uma queda contínua nos seus rendimentos com o aumentar da temperatura. Apesar disso, o catalisador básico mostrou-se mais seletivo que o catalisador ácido para a esterificação.

### 3.2.2. Efeito do Fator Tempo (W/F).

Um aumento do W/F favorece a formação de compostos cuja síntese envolva diversos passos, como é o caso da aldolização e da esterificação. Com isso a conversão no acetaldeído é prejudicada pelo aumento do W/F pois há um consumo deste produto nas reações citadas. Como no catalisador básico a formação de acetato de etila e ácido acético é fortemente promovida, observa-se uma queda na conversão no aldeído maior do que no catalisador ácido. Novamente aqui pode-se caracterizar que a catálise ácida é mais forte: com o aumentar do W/F os produtos mais favorecidos foram os subprodutos de aldolização.

Os melhores resultados obtidos com o catalisador básico foram: conversão no acetaldeído de 61,5%, com rendimento de 87,08%, para W/F = ... 0,003 h.kg.cat./mol e  $T_R = 300^\circ\text{C}$ ; conversão no acetato de etila 39,45% com rendimento de 47,71%, para W/F = 0,226 h.kg.cat./mol e  $T_R = 275^\circ\text{C}$ . Para o catalisador ácido: conversão no acetaldeído de 44,66%, com rendimento de 74,8%, para W/F = ... 0,226 h.kg.cat./mol e  $T_R = 250^\circ\text{C}$ . Para o acetato de etila, conversão de ... 15,96% com rendimento de 33,3%, a 250°C e W/F = 0,226 h.kg.cat./mol.

### 3.2.3. Desativação Catalítica. Efeito do tempo de reação.

Com o decorrer das análises, após sucessivas regenerações-ativações, não se observou em ambos os catalisadores perda irreversível de atividade. Observou-se que a ação do tempo de reação é mais sentida pelo catalisador básico, apesar das condições de análise serem mais brandas para esse catalisador. Este fato, a princípio, é bastante estranho pois foi

o catalisador ácido que proporcionou as maiores conversões nos subprodutos de aldolização o que nos levou a crer que ele favoreceria também à formação de altos polímeros obtidos via condensações aldólicas sucessivas) e que resultaria em uma perda de atividade mais rápida deste catalisador. Ocorre, entretanto, o contrário. Essa contradição se ainda mais critica se compararmos as áreas superficiais dos dois catalisadores: 89,2  $\text{m}^2/\text{g}$  para o catalisador ácido e 191,7  $\text{m}^2/\text{g}$  para o catalisador básico. Três possibilidades podem ser sugeridas para explicar este fato:

- estrutura física dos suportes;
- distribuição dos componentes ativos ao longo da superfície;
- formação de polímeros por um mecanismo que não a condensação aldólica.

### 3.2.4. Energias de Ativação.

Comparando-se as energias de ativação para o consumo de etanol para os dois catalisadores, 11,67 kcal/mol para o catalisador básico e 14,46 kcal/mol para o catalisador ácido, pode-se concluir que a natureza ácida/básica do suporte influí na atividade intrínseca dos componentes ativos, sendo o catalisador básico o mais ativo.

Em ambos os catalisadores uma inflexão é observada a 275°C, quando a cinética passa a ser controlada por processos de difusão. Não há, entretanto, possibilidade, com os dados obtidos, definir o tipo de difusão (inter ou intrafase).

## 4. CONCLUSÃO

### 4.1. Catalisadores suportados sobre Celite.

O catalisador Cu-Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Celite é, dos três, o melhor catalisador para a desidrogenação catalítica. Apresenta, entretanto, alta instabilidade estrutural o que leva a se observar uma perda de atividade irreversível com o passar do tempo de reação. O catalisador com Th mostrou-se menos ativo que o catalisador sem tório. Este elemento, portanto, inibe a formação do aldeído apesar de favorecer, de forma tênue, a formação de ácido acético e dimetilcetona, além do acetato de etila. A principal qualidade deste elemento, contudo é a de atuar como um bom estabilizante. O catalisador com U mostrou-se o mais ativo dos três catalisadores pois proporciona a menor energia de ativação para o consumo do etanol. Apesar disso, proporciona menores conversões no acetaldeído do que o catalisador sem U. As maiores conversões globais se devem ao fato de a introdução do U promover a formação de acetato de etila, obtendo-se conversões neste produto muito maiores do que nos demais

catalisadores. A introdução de urânio também aumenta a estabilidade estrutural do catalisador, como o tório, não se observando perda de atividade irreversível.

#### 4.2. Catalisadores suportados sobre Aluminas

Verificou-se que a acidez superficial é um fator muito importante na atividade dos catalisadores pois influencia na atividade intrínseca dos mesmos: o catalisador básico mostrou-se mais ativo que o ácido, como se pode comprovar pelos valores de  $E_a$ . A seletividade dos mesmos também é modificada: o catalisador básico mostrou-se mais ativo para o acetato de etila e o catalisador ácido mostrou-se ativo nas reações de condensação aldólica. A estabilidade do catalisador também é influenciada: o catalisador ácido mostrou-se mais estável que o catalisador básico, apesar de apresentar menor área superficial.

#### 5. BIBLIOGRAFIA

1. LEL'CHUCK, S. L.; VASKEVICH, D. N.; BELEN'KAYA, A. P.; DASHKOVSKAYA, F. A. - Bull. acad. sci. URSS, class. sci. chim., 235-8, 1947.
2. CHURCH, J. M.; JOSHI, H. K. - Ind. Eng. Chem. 43: 1804-11, 1951.
3. CIOLA, R. - Selecta Chimica 19: 189-217, 1960.
4. IVANNIKOV, P. Ya; GAVRILOVA, E. Ya. - J. Chem. Ind. (Moscow) 12: 1256-60, 1935.
5. IVANNIKOV, P. Ya.; GAVRILOVA, E. Ya. - J. Applied Chem. (URSS) 9: 490-1, 1936.
6. CIOLA, R. - Tese de Doutoramento, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, 1961.
7. ROSSSTEUTSCHER, K.; SCHNEIDER, H.; PAKLEPPA, G.; SCHULZ, J.; KOENIG, E. - Ger. (East) 58.959 (Cl. C07c), 05 Dec., 1967.
8. MUKLYONOV, I.; DOBKINA, I.; DERYUZHINA, I. S.; SOROKO, V. - Catalyst Technology, Moscow, Mir Publishers, 1976, p. 151.
9. CARVALHO, H. M. - Tese de Mestrado, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 1980, São Paulo.
10. CIOLA, R. - Fundamentos da Catálise, São Paulo, Ed. Moderna, Ed. da Universidade de São Paulo, 1981, 161-8.
11. FRANCKAERTS, J.; FROMENT, G. F. - Chem. Eng. Sci. 19: 807-18, 1964.

TABELA 2 - Conversão do Etanol nos Produtos ( $X_1$ ), em % em moles, para catalisadores suportados sobre Celite, massa =  $1,39 \pm 0,05$  g 35-48 mpp  $T_R = 275^\circ C$

Substâncias	Cu-Co-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu-Co-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Th	Cu-Ga-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Al
	$X_1$ , % em moles		
$W/F = 0,027 \text{ h} \cdot \text{kg} \cdot \text{cat.} / \text{mol}$			
Gases (CH <sub>4</sub> , CO, C <sub>2</sub> )	7,26	11,54	12,99
Acetaldeído	42,65	38,61	30,10
Dimetilcetona	--	0,98	0,74
Acetato de Etila	1,27	3,38	13,51
Subprodutos de Aldolização	--	--	1,22
Ácido Acético	1,02	3,23	0,30
$W/F = 0,156 \text{ h} \cdot \text{kg} \cdot \text{cat.} / \text{mol}$			
Gases (CH <sub>4</sub> , CO, C <sub>2</sub> )	21,59	16,24	24,90
Acetaldeído	34,51	33,24	16,92
Dimetilcetona	1,53	3,06	1,90
Acetato de Etila	1,85	3,28	19,19
Subprodutos de Aldolização	--	0,97	1,41
Ácido Acético	1,87	2,84	0,31

TABELA 3 - Conversão do Etanol nos Produtos ( $X_1$ ), em % em moles, para catalisadores Cu-Zn+Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Suportados sobre Aluminas Ácida e Básica, massa =  $2,01 \pm 0,05$  g 35-48 mpp  $T_R = 275^\circ C$

Substâncias	Cu-Zn-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (A)	Cu-Zn-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (B)
	$X_1$ , % em moles	
$W/F = 0,039 \text{ h} \cdot \text{kg} \cdot \text{cat.} / \text{mol}$		
Gases (CH <sub>4</sub> , CO, C <sub>2</sub> )	3,97	3,71
Acetaldeído	26,69	23,55
Dimetilcetona	3,50	2,33
Acetato de Etila	12,86	22,55
Subprodutos de Aldolização	11,23	7,92
Ácido Acético	1,04	1,20
Áter Dietílico	--	0,53

	W/F = 0,226 h.kg.cat./mol	A
Gases (CH <sub>4</sub> , CO, C <sub>2</sub> )	10,66	7,18
Acetaldeido	13,84	41,90
Dimetilcetona	8,20	5,09
Acetato de Etila	17,27	35,45
Subprodutos de Aldolização	13,10	8,08
Ácido Acético	1,65	6,50
Eter Dietílico	--	0,10

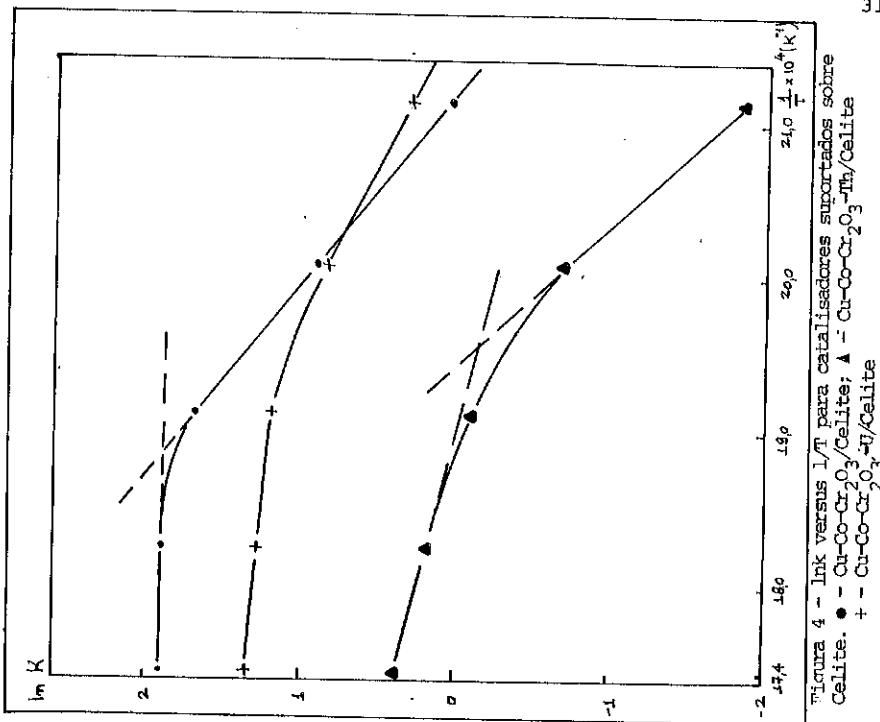


Figura 4 -  $\ln K$  versus  $1/T$  para catalisadores suportados sobre Celite.  $\bullet$  - Cu-Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Celite;  $\blacktriangle$  - Cu-Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tb/Celite  
 $\triangle$  - Cu-Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-U/Celite  
 $+$  - Cu-Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-I/Celite

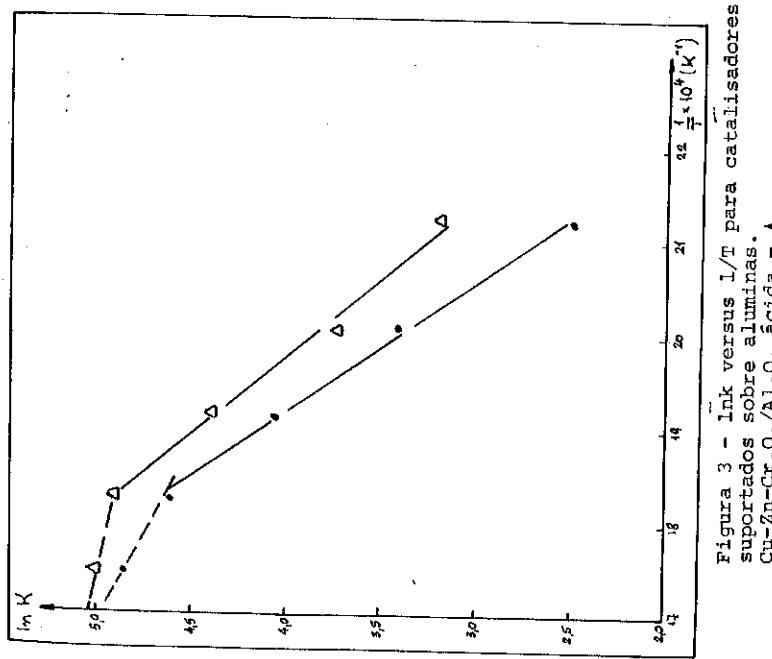


Figura 3 -  $\ln K$  versus  $1/T$  para catalisadores suportados sobre aluminas.  
Cu-Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ácida -  $\bullet$   
Cu-Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> básica -  $\triangle$   
Cu-Zn-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -  $\blacktriangle$

## 2º SEMINÁRIO DE CATALISE

"ESTUDOS HIDRODINÂMICOS E DE ESTABILIDADE OPERACIONAL EM  
MICRORREATOR DE LEITO FLUIDIZADO PARA AMILOGLICOSIDASE  
IMOBILIZADA EM SILICA-GEL MACROPOROSA"

Gisella Maria Zanin

Lauro Mitsuaki Kambara

Flávio Faria de Moraes

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

RESUMO - Em um microrreator de leito fluidizado determinou-se os parâmetros de fluidização através de um teste de expansão, as características de mistura e dispersão axial do escoamento, através de um teste de traçador tipo pulso, ambos em condições similares às utilizadas para o estudo da estabilidade operacional da enzima sacarificante do amido, imobilizada em silica-gel macroporosa.

O microrreator, de 8 mm de diâmetro e 35 cm de altura, apresentou acentuada intensidade de mistura, associada com recirculação interna e elevado número de dispersão axial.

A estabilidade operacional da amiloglicosidase imobilizada foi bastante elevada, alcançando o tempo de meia-vida de 43 dias.

O apoio financeiro é da FINEP e FUEM.

ABSTRACT - In a fluidized bed microreactor it was determined, the fluidization parameters by a expansion test, the mixing characteristics and the flow axial dispersion through a pulse tracer test, both in conditions similar to the ones used to study the operational stability of the starch saccharifying enzyme immobilized on macroporous silica-gel. The microreactor, 8 mm in diameter and 35 cm high, has shown an intense mixing, associated with internal fluid recirculation and a high axial dispersion number.

The operational stability determined for immobilized amyloglucosidase was fairly high, and reached a mean half-life of 43 days.

Financial support was provided by FINEP and FUEM.

## 1. INTRODUÇÃO

Catalizadores heterogêneos de características semelhantes aos de natureza inorgânica, que são largamente empregados na indústria química, são produzidos pela imobilização de enzimas em suportes insolúveis ao substrato. Estes, no entanto, se destacam por apresentarem duas propriedades oriundas de sua natureza proteica que são de grande interesse industrial: (a) altíssima especificidade e (b) condições de operação próximas às ambientais (1 - 3).

Atualmente, as principais aplicações industriais das enzimas imobilizadas são: (a) a produção de xarope de alto teor de frutose, (b) a obtenção de penicilina semi-sintética e (c) o aproveitamento do soro de queijo (4). Nestas, o reator de leito fixo tem sido o modelo preferido. No entanto, várias outras configurações de reatores tem sido desenvolvidas para aplicação com enzimas imobilizadas e há hoje notadamente, uma grande ênfase na adoção do modelo de reator de leito fluidizado, devido as inúmeras vantagens que este apresenta (3, 5 - 8).

No desenvolvimento dos processos com enzimas imobilizadas, um parâmetro de fundamental importância é a estabilidade operacional. Os processos com enzimas imobilizadas somente serão mais econômicos que os processos com enzima livre na fase líquida, desde que se consiga um tempo de meia-vida suficientemente longo para a enzima imobilizada, pois neste caso, haveria uma redução no custo operacional do processo advinda do menor consumo de enzima, que deveria, além de compensar as despesas adicionais com o processo de imobilização, ser inferior do que no caso da enzima livre (9).

Este trabalho, se insere num estudo de viabilidade da aplicação da tecnologia de enzimas imobilizadas à sacarificação de amido em reator de leito fluidizado. Aqui, serão relatadas as experiências cujo objetivo foram determinar a estabilidade operacional da amiloglicosidase imobilizada em suporte inorgânico, bem como, os parâmetros hidrodinâmicos característicos do escoamento de fluidos no microrreator de leito fluidizado utilizado para os testes.

O conhecimento do comportamento hidrodinâmico do microrreator é essencial para o futuro scale-up do processo, uma vez que a conversão no reator, depende da dispersão axial e esta, por sua vez, das condições de fluidização: velocidade mínima, expansão, etc. (10). Características patológicas do escoamento, tais como: recirculação interna, espaço-morto, etc. são também de interesse fundamental e foram investigadas conjuntamente com a determinação da dispersão axial,

através da técnica de estímulo-resposta, utilizando-se um traçador inerte no fluido que escoa (11 e 12).

## 2. PROCEDIMENTO

## 2.1. DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS HIDRODINÂMICOS

## 2.1.1. Características do Escoamento de Fluido no Microrreator

## a) Expansão e Velocidade Mínima de Fluidização

A FIGURA 1 apresenta o esquema do microrreator de leito fluidizado (diâmetro interno da coluna,  $d_t = 0,8$  cm, altura útil = 35 cm). O reator e a jaqueta térmica são construídos em acrílico transparente. O distribuidor de líquido é uma placa porosa de vidro sinterizada.

Os ensaios de expansão do leito (altura  $H$ ) contra a velocidade superficial do líquido ( $U$ ), água a 25°C, foram conduzidos com 7,4 g de alumina com um diâmetro médio ( $d_p$ ) de 0,105 mm e densidade absoluta,  $\rho = 3,0$  g/cm<sup>3</sup>.

A porosidade do leito ( $\epsilon$ ) foi calculada através de sua relação com a expansão:

$$\epsilon = 1 - (H_0/H) (1 - \epsilon_0) \quad (1)$$

onde assumiu-se a porosidade do leito fixo,  $\epsilon_0 = 0,4$ . O valor exato deste parâmetro depende da determinação da densidade aparente da partícula (incluindo os poros), notoriamente difícil de ser determinada para pós finos (13), no entanto, a hipótese de  $\epsilon_0 = 0,4$  é bastante razoável e frequentemente empregada em trabalhos de fluidização (14, 15).

Aos dados experimentais de porosidade do leito contra a velocidade superficial do líquido, foi ajustada a correlação de Richardson e Zaki (16):

$$U/U_{tc} = \epsilon^n \quad (2)$$

onde

$$\log U_{tc} = \log U_t - d_p/d_t \quad (3)$$

permitindo-se a determinação da velocidade terminal da partícula ( $U_t$ ) e o coeficiente de expansão ( $n$ ), bem como a velocidade de mínima fluidização ( $U_{mf}$ ) assumindo-se porosidade nesta vazão,  $\epsilon_{mf} = 0,4$ .

## b) Testes de Traçador

A curva de distribuição de concentração na corrente de saída do microrreator para testes de traçador do tipo pulso, foi obtida fluidizando-se o reator com uma solução de amido solúvel 1,6%, 45°C, nas vazões ( $v$ ) de 3,8; 4,7 e 5,8 ml/min. O ponto de injeção foi logo

abaixo do distribuidor (ver FIGURA 1) e a coleta de amostras acima da superfície do leito expandido, formado por 7,4 g de partículas de alumina. O traçador injetado era constituído de 0,5 ml de solução Bacto - Dextrose e as amostras de 1,2 ml foram retiradas a cada 20 segundos. Nestas, dosou-se o teor de glicose sendo que os resultados foram plotados na forma de concentração de glicose (C em mg/ml) contra tempo (t em minutos).

### 2.1.2. Número de Dispersão

O modelo de escoamento tubular com dispersão axial (11,12) foi aplicado aos dados de concentração contra tempo a fim de se obter os valor dos números de dispersão (D/UL).

Para tanto, calculou-se os dois primeiros momentos (média e variância) da distribuição:

$$t_1 = \int_0^\infty t C^* dt \quad , \quad (4)$$

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - t_1)^2 C^* dt = \int_0^\infty t^2 C^* dt - t_1^2 \quad , \quad (5)$$

onde a concentração  $C^*$  é definida por  $C^* = C / \int_0^\infty C dt$ . As integrais numéricas foram avaliadas pelo método de Simpson.

As relações entre estes momentos e o número de dispersão, dependem da configuração que se assume melhor representar o teste de traçador efetuado, por exemplo: recipiente aberto, fechado, fechado-aberto, etc (11,12,17) e da forma de introduzir e coletar o traçador (18,19).

Como a região de teste no microrreator é formada por uma coluna que é precedida e seguida por um tubo do mesmo diâmetro, logo permitindo a dispersão antes e depois da região de teste, e como o teste de traçador foi conduzido como descrito na secção anterior, escohou-se o modelo do recipiente aberto, do qual resultam as relações (11, 12, 17):

$$t_1/\tau = 1 + 2(D/UL) \quad , \quad (6)$$

$$\sigma^2/\tau^2 = (D/UL)^2 [2(UL/D) + 8] \quad , \quad (7)$$

onde  $\tau$  é o tempo espacial ( $\tau = V/v$ ). A rigor, para aplicação do modelo aberto o valor da dispersão antes e depois da secção de teste deveria assumir exatamente o mesmo valor da dispersão na secção de teste. Como neste caso tem-se nestas regiões escoamento em tubo vazio, este modelo foi aplicado como uma primeira aproximação para a interpretação dos resultados.

Portanto, o número de dispersão foi obtido através da equação (7) onde o valor da variância foi calculado pela equação (5) e para

o cálculo do valor de  $\tau$  usou-se o volume real para escoamento do fluido, isto é, o volume do leito expandido subtraído do volume das partículas ( $V_p$ ).

O tempo médio de residência do fluido no reator ( $\bar{t}$ ) derivado a partir do teste de traçador, que deveria resultar igual ao  $\tau$ , foi obtido da equação (6) onde se substitui  $\tau$  por  $\bar{t}$ .

### 2.2. DETERMINAÇÃO DA ESTABILIDADE OPERACIONAL

#### 2.2.1. Método de Imobilização da Enzima

A enzima sacrificante do amido (amiloglicosidase) foi imobilizada pelo método proposto por Cabral e colaboradores (20), no qual se substituiu a solução de  $TiCl_4$  por  $TiCl_3$ , e se introduziu uma etapa de "cross-linking" das moléculas de enzima imobilizada. Como suporte para imobilização utilizou-se 8,5 g de silica-gel macroporosa. O método comprehende as seguintes etapas: (a) ativação do suporte com  $TiCl_3$ , a 45°C, durante 30 horas, razão volume de solução/peso de suporte = 3:1; (b) reação com solução de hexametilenodiamina (HEMDA), solução 10 g/l em  $CCl_4$ , durante 15 minutos a 45°C, com agitação, razão volume de solução/peso de suporte = 10:1; (c) lavagem do suporte com metanol e água destilada; (d) reação com solução de glutaraldeído 5% em tampão hidrogenofosfato de sódio 0,05M, pH 7,0, 25°C durante 1 1/2 horas, razão volume de solução/peso de suporte = 10:1; (e) fixação da enzima com razão volume de solução/peso de suporte = 2:1, 50°C, durante 18 horas. A solução de enzima (49,17 mg/ml) foi tampizada com tampão acetado de sódio 0,02M - pH 4,5; (f) lavagem do suporte com solução de uréia 6M e água; (g) ligação cruzada das moléculas de enzima fixada com solução de glutaraldeído 2,5% pH 5,1 - durante 5 horas a 4°C, razão volume de solução/peso de suporte = 10:1, e, (h) lavagem do suporte com água destilada.

#### 2.2.2. Tempo de Meia-Vida de Conversão

A estabilidade operacional da enzima imobilizada foi determinada através do acompanhamento da queda da conversão máxima de amido em glicose obtida a cada ciclo de 24 horas de operação contínua do microrreator de leito fluidizado, operado com reciclo. Esta forma de operação foi necessária uma vez que a conversão obtida em apenas um passe era relativamente baixa, logo a solução de substrato foi substituída apenas no inicio de cada novo ciclo.

A estabilidade operacional é expressa, neste trabalho, em termos do tempo de meia-vida de conversão, definido como tempo necessário para que se observe na conversão máxima obtida, uma redução de

50% em relação a máxima conversão obtida no primeiro ciclo.

A FIGURA 1 mostra o fluxograma do sistema utilizado na obtenção dos dados de estabilidade operacional. O microrreator de leito fluidizado já foi descrito na Secção 2.1.1.a.

Os testes foram conduzidos a 45°C, utilizando-se como substrato 150 ml de solução de amido a 1,6% p/v tamponada com tampão acetato de sódio 0,02M-pH 4,5. A velocidade de circulação do substrato foi de 0,064 cm/s, o tempo de residência real de 4,53 min e a altura média do leito expandido 29,4 cm, sendo que este era constituído de 8,5 g do complexo suporte-enzima imobilizada.

### 2.3. MÉTODOS ANALÍTICOS

A concentração do traçador foi analisada pelo método da determinação de glicose da orto-toluidina (21) sendo a absorção lida a 625 nm. Também, por este método foi dosada a glicose formada na reação de sacariação do amido.

### 2.4. MATERIAIS

A enzima amiloglicosidase(Alcolase Glico 50L) foi obtida do laboratório da Bioferm - Pesquisa e Desenvolvimento, Montes Claros, MG.

A silice-gel macroporosa que serviu de suporte para a imobilização da enzima é de porosidade controlada com poros uniformes de 500 Å, foi obtida da Merck-Quimistra, denominação Fractosil 500, artigo 9382, com granulometria na faixa de 0,063-0,200 mm.

A ativação com metal de transição foi feita com solução ácida de Tricloreto de Titânio a 15%, reagente Merck artigo 808307. Para a determinação da glicose foi utilizado o reagente Doles Kit A/900.0 amido solúvel foi obtido da Carlo Erba artigo 41748.

Nos ensaios de caracterização hidrodinâmica do microrreator de leito fluidizado foi utilizada a alumina Merck artigo 1097, uma vez que a quantidade de silice-gel macroporosa disponível não era suficiente para conduzir estes ensaios e aquele de imobilização.

Todos os demais reagentes utilizados são p.a.

O espectrofotômetro empregado foi o modelo B-280 digital, adquirido da Micronal.

O distribuidor de líquido do microrreator foi fornecido pela Vidrolex S/A - Comércio de Vidros Industriais Ltda (SP).

## 3. RESULTADOS

### 3.1. PARÂMETROS HIDRODINÂMICOS

Na FIGURA 2 apresenta-se os dados de expansão do leito contra velocidade superficial do líquido.

Na TABELA I são apresentados os valores experimentais determinados para os parâmetros: velocidade terminal da partícula, coeficiente de expansão de Richardson e Zaki e velocidade mínima de fluidização.

A FIGURA 3 mostra as curvas de distribuição de concentração na corrente de saída do microrreator obtidas para os testes de traçador realizados.

A TABELA II apresenta os valores experimentais determinados para o número de dispersão.

### 3.2. ESTABILIDADE OPERACIONAL

A amiloglicosidase imobilizada em silica-gel macroporosa apresentou a 45°C e pH 4,5 uma atividade específica de 1,73 unidades/mg de proteína e, uma atividade por grama de suporte de 2,97 unidades/g.

A FIGURA 4 mostra o decréscimo da máxima conversão de amido em glicose para cada novo ciclo de operação contínua do microrreator de leito fluidizado, contra o tempo acumulado de teste. O valor do tempo de meia-vida de conversão, corresponde ao tempo onde a curva ajustada aos pontos experimentais cruza a abcissa de 50%, este atingiu o valor de 1032 h (43 dias).

## 4. DISCUSSÃO

### 4.1. O COMPORTAMENTO HIDRODINÂMICO DO REATOR

Na TABELA I os valores experimentais determinados para a velocidade terminal da partícula, coeficiente de expansão de Richardson e Zaki e velocidade mínima de fluidização são comparados com os valores teóricos calculados a partir das seguintes equações (14,15,16):

$$U_t = [4(\rho_s - \rho_f) d_p g / 3C_d \rho_f]^{1/2} \quad (8)$$

$$\text{onde } C_d = (24/Re) [1 + 0,15Re^{0.07}], \quad (1 < Re < 200) \quad (9)$$

$$n = (4,45 + 18 \frac{d_p}{d_t}) Re^{0.1}, \quad (1 < Re < 200) \quad (10)$$

$$Umf = 0.00059 \frac{d_p^2}{\mu} (\rho_s - \rho_f) g / \mu \quad (11)$$

TABELA I - Comparação entre os valores experimentais e teóricos para  $U_t$ ,  $n$  e  $U_{mf}$ .

PARÂMETRO	$U_t$ (cm/s)	$n$	$U_{mf}$ (cm/s)
Teórico	1,04	4,60	0,013
Experimental (para $U > 0,033$ cm/s)	1,34	5,96	0,015

Observa-se uma boa concordância entre os valores teórico e experimental para a velocidade mínima de fluidização, enquanto que para os parâmetros  $U_t$  e  $n$  a concordância é apenas razoável. As discrepâncias observadas podem advir do valor  $\epsilon_0 = 0,4$  assumido para o leito fixo, como também do fato das partículas de alumina serem porosas e as equações (8) a (11) serem obtidas para partículas não porosas (13).

Um comportamento característico que se observa na FIGURA 2 é que duas retas distintas podem ser ajustadas aos dados de expansão: para  $U < 0,033$  cm/s  $U = 0,19 \epsilon^{0,74}$  e para  $U > 0,033$  cm/s  $U = 1,38 \epsilon^{0,6}$ . Da primeira, substituindo-se o valor  $\epsilon = 0,4$  tira-se o valor de  $U_{mf} = 0,015$  cm/s, da segunda colocando-se  $\epsilon = 1$  e usando a equação (3) obtém-se o valor de  $U_t = 1,34$  cm/s. Este comportamento que se observa também em alguns dados do trabalho original de Richardson e Zaki (16), não é comentado por estes, enquanto Didwania e Homsy (22) observam que a mudança de inclinação no gráfico da expansão contra vazão está associada a mudança do regime no escoamento.

A análise da FIGURA 3 demonstra claramente que o microrreator de leito fluidizado não tem comportamento de reator tubular ideal. Pode-se observar um grande espalhamento da curva de distribuição de concentração de traçador na corrente de saída, bem como uma antecipação de seu aparecimento, que conjuntamente com as ondulações apresentadas revelam a presença de recirculação interna do fluido no microrreator (11). A recirculação interna contribui para uma maior mistura de fluidos e consequentemente para uma conversão menor do que seria observada se o escoamento fosse tubular ideal, excetuando-se o caso das reações especiais, como por exemplo as auto-catalíticas (11).

Na TABELA II os valores experimentais para o tempo médio de residência do fluido no reator e para o número de dispersão, determinados com o auxílio do modelo do recipiente aberto, são comparados com o tempo espacial e as correlações de Chung-Wen (23), Bruinzel

(24), Krishnaswamy, et al (25) e Krishnaswamy e Shemilt (26) para o número de dispersão em reator de leito fluidizado; respectivamente:

$$(D/UL) = d_p/L[\epsilon/0,20 + 0,011Re^{0,48}](R_{mf}/Re)] \quad , \quad (12)$$

onde  $10^3 < Re < 10^5$  e  $0,4 < \epsilon < 0,8$ ,

$$(D/UL) = d_p/L[10^3/(4,3Re^{0,02})] \quad , \quad (13)$$

onde  $0,64 < Re/\epsilon < 16$ ,

$$[1 - (2D/U_1 L)^{0,5}] \epsilon^{0,25} = 0,74 \quad , \quad (14)$$

$$(D/D_0) = 0,70 (U_1/U_t)^{1,69} \quad , \quad (15)$$

TABELA II - Comparações entre os resultados experimentais e correlações propostas para o número de dispersão.

VAZÃO (ml/min)	3,8	4,7	5,7
MODELO			
Recipiente aberto	tempo médio de residência, $\bar{t}$ (min)		
	3,18	2,47	1,95
	tempo espacial, $\tau = V/v$ (min)		
	3,19	2,58	1,97
Recipiente aberto	número de dispersão axial, $D/UL$		
	0,184	0,248	0,185
Chung-Wen	0,00984	0,0126	0,0168
Bruinzel	0,170	0,159	0,158
Krishnaswamy, et al	0,0161	0,0175	0,0188
Krishnaswamy e Shemilt	0,0545	0,0902	0,143

Observa-se que o tempo médio de residência reproduz satisfatoriamente o valor do tempo espacial, o que valida a aplicação do modelo do recipiente aberto.

Já o número de dispersão axial experimental não é reproduzido por nenhuma das correlações disponíveis, nem mesmo a tendência dos valores. Emery e Cardoso (27) já haviam notado fato semelhante com seus próprios resultados. É provável que a diferença de comportamento observada seja explicada pelo fato de que as partículas neste trabalho são bastante pequenas ( $d_p = 0,105$  mm) enquanto que os trabalhos (23 - 26) tratam preferencialmente de partículas maiores e de

maior densidade. Isto sugere a necessidade adicional de se levantar uma maior quantidade de dados, afim de se propor uma correlação na faixa de tamanho de partículas de interesse para os processos com enzima imobilizada.

O relativamente elevado valor experimental obtido para o número de dispersão axial também demonstra a acentuada intensidade de mistura no microrreator de leito fluidizado e justifica a longa cauda das curvas na FIGURA 3 (28). O desvio do escoamento tubular ideal demanda precauções especiais para o scale-up do processo, uma vez que as características de não idealidade do escoamento frequentemente diferem bastante em diferentes escalas (11).

#### 4.2. ESTABILIDADE OPERACIONAL DA ENZIMA IMOBILIZADA

O tempo de meia-vida de conversão obtido para a amiloglicosida se imobilizada em silica-gel de poros uniformes de 500 $\text{\AA}$ , 1032 horas (43 dias), é 7 vezes superior àquele anteriormente encontrado para alumina com poros de 90 $\text{\AA}$  (29,30). Este resultado, embora menor, compara-se com o valor encontrado por Cabral, Novais e Cardoso (20) para vidro de porosidade controlada com poros de 1000 $\text{\AA}$  (63 dias).

Inúmeros autores têm observado que as maiores atividades da amiloglicosidase imobilizada na reação de sacarificação do amido e os maiores tempos de meia-vida são encontrados para suportes com poros de tamanho uniforme na faixa de 500 a 1000 $\text{\AA}$  (31 - 33). Acredita-se que suportes macroporosos permitem o livre acesso da molécula de enzima e do substrato, enquanto que nos poros de menor diâmetro o acesso pode ser impedido ou dificultado, favorecendo-se que algumas moléculas de enzima liguem-se com o sítio ativo em posição desfavorável para a reação (31 - 33).

Logo, o aumento notável no tempo de meia-vida obtido neste trabalho em relação aos anteriores com alumina (29, 30), deve-se ao maior tamanho de poro da silica-gel, bem como provavelmente, ao novo método de imobilização empregado, e representa forte estímulo para o desenvolvimento de pesquisas sobre a produção de catalizadores macroporosos no Brasil.

#### 5. CONCLUSÕES

1 - O microrreator de leito fluidizado nas condições de teste apresentou uma acentuada intensidade de mistura causada por recirculação interna, portanto se desvia bastante do escoamento tubular ideal e demanda precauções especiais para o scale-up do processo.

2 - Os valores experimentais obtidos para o número de dispersão não são reproduzidos por nenhuma das correlações disponíveis, o que se acredita deva-se ao pequeno tamanho das partículas e portanto, sugere a necessidade de dados adicionais para a proposição de uma correlação para a faixa de diâmetros de interesse dos processos com enzima imobilizada.

3 - O método de imobilização estudado neste trabalho quando aplicado ao suporte: silica-gel com poros uniformes de 500 $\text{\AA}$ , conduziu a um considerável aumento no tempo de meia-vida de conversão (43 dias) quando comparado com resultados anteriores para alumina de poros de 90 $\text{\AA}$  (7 dias).

#### 6. NOTAÇÃO

- C - concentração de glicose (mg/ml)
- $C^*$  -  $C/f_0^*C d_t$
- $C_d$  - coeficiente de arraste (adimensional) (equação 9)
- D - coeficiente de dispersão axial (cm<sup>2</sup>/s)
- $D_o$  - coeficiente de dispersão axial para tubos vazios (cm<sup>2</sup>/s)
- $D_o$  -  $D + [U^2 d_t^2/(192 D)]$  (11)
- $D$  - coeficiente de difusão da glicose na água ( $0,69 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s)
- $d_p$  - diâmetro médio da partícula (cm)
- $d_t$  - diâmetro interno do reator (cm)
- g - constante gravitacional (981 cm/s<sup>2</sup>)
- H - altura do leito expandido (cm)
- $H_o$  - altura inicial do leito fixo (cm)
- L - altura do leito expandido e do ponto de amostragem nos testes de traçador (cm)
- n - coeficiente de expansão (equação 2)
- Re - número de Reynolds ( $Re = \rho_\ell U d_p / \mu$ ) (adimensional)
- $R_{emf}$  - número de Reynolds nas condições de mínima fluidização ( $R_{emf} = \rho_\ell U_{mf} d_p / \mu$ ) (adimensional)
- t - tempo (min)
- $\bar{t}$  - tempo médio de residência do fluido no reator (min)
- $t_1$  - primeiro momento da curva de distribuição de concentração (equação 4)
- U - velocidade superficial do líquido (cm/s)
- $U_i$  - velocidade intersticial do fluido ( $U_i = U/\epsilon$ ) (cm/s)
- $U_{mf}$  - velocidade mínima de fluidização (cm/s)
- $U_t$  - velocidade terminal da partícula (cm/s)
- $U_{tc}$  - velocidade terminal corrigida da partícula (cm/s)

- $v$  - volume do leito expandido subtraido do volume das partículas (cm<sup>3</sup>)  
 $v$  - vazão de fluido (ml/min)  
 Letras Gregas  
 $\epsilon$  - porosidade do leito expandido (adimensional)  
 $\epsilon_0$  - porosidade do leito fixo (adimensional)  
 $\epsilon_{mf}$  - porosidade do leito na condição de mínima fluidização (adimensional)  
 $\mu$  - viscosidade do fluido (g/cm.s)  
 $\rho_l$  - densidade do líquido (g/cm<sup>3</sup>)  
 $\rho_s$  - densidade do sólido (g/cm<sup>3</sup>)  
 $\sigma^2$  - variância da curva de distribuição de concentração (equação 5)  
 $\tau$  - tempo espacial do fluido no reator ( $\tau = v/v$ ) (min)

## 7. BIBLIOGRAFIA

1. I. Chibata, "Immobilized Enzymes - Research and Development", John Wiley & Sons, New York, (1978).
2. M.H. Keyes, "Encyclopedia of Chemical Technology" (Ed. Kirk-Othmer), vol 9, 3<sup>ª</sup> ed, (1981).
3. G.M.Zanin, R.D. Trintin e F.F. de Moraes, Anais do 1º Seminário de Catálise, p. 116, (1981).
4. N.Basta, Chem. Eng., 98(8), 55, (1982).
5. M.D. Lilly e P. Dunill, Proc. Biochem, August, 29, (1971).
6. C.Kent, A. Rosevear e A.R.Thomson, "Topics in Enzyme and Fermentation Biotechnology" (Ed. A.Wiseman), Ellis Horwood, Chichester, p. 12, (1978).
7. R.A.Messing, "Immobilized Enzymes for Industrial Reactors". Academic Press, New York, (1975).
8. J.M.S. Cabral, tese de PhD, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, (1982).
9. H.H.Weatall; W.P. Vann; W.H. Pitcher Jr., D.D. Lee; Y.Y. Lee e G.T. Tsao, "Methods in Enzymology - Immobilized Enzymes" (Edit. K. Mosbach), vol XLIV, p. 776, Academic Press, New York, (1976).
10. A.B. Burli; P.R. Senthilnatham e N. Subramanian, Can. J. Chem. Eng., 57, 648, (1979).
11. O. Levenspiel, "Chemical Reaction Engineering" 2<sup>ª</sup> ed; John Wiley & Sons, (1972).
12. O. Levenspiel e K.B. Bischoff, "Advances in Chemical Engineering", vol 4, 95, Academic Press, New York, (1963).
13. D. Geldart e A.R. Abrahamsen, AICHE Symp. Series, 77, nº 205, 160, (1981).
14. J.F. Davidson e D.Harrison, "Fluidization", Academic Press, London (1971).
15. D. Kunii e O. Levenspiel, "Fluidization Engineering" John Wiley & Sons, New York, (1969).
16. J.F. Richardson e W.N. Zaki, Trans. Instn. Chem. Engrs, 32, 3, (1954).
17. E.Th Van der Laan, Chem. Eng. Sci., 9, 187, (1958).
18. O. Levenspiel e J.C.R. Turner, Chem. Eng. Sci., 25, 1605, (1970).
19. O. Levenspiel, B.W. Lai e C.Y. Chatlynne, Chem. Eng. Sci., 25, 1611, (1970).
20. J.M.S. Cabral, J.M. Novais e J.P. Cardoso, Biotechnol.e Bioeng., 23, 2083, (1981).
21. G.R. Cooper e V. McDaniel, Clin. Chem., 6, 159, (1970).
22. A.K.Didwania e G.M. Homsy, Int. J. Mult. Flow, 7, 563, (1981).
23. S.F. Chung e C.Y. Wen, AICHE J., 14, 857 (1968).
24. C.Bruinzel, G.H. Reman e E.Th. Van der Laan, "Proceedings of the Symposium on Interaction between Fluids and Particles" (Inst. Chem. Eng.) London, p 136, (1960).
25. P.R. Krishnaswamy, R. Ganapathy e L.W. Shemilt, Can. J. Chem. Eng., 56, 550, (1978).
26. P.R. Krishnaswamy e L.W. Shemilt, Can. J. Chem. Eng., 50, 419, (1972).
27. A.N. Emery e J.P. Cardoso, Biotechnol.e Bioeng., 20, 1903, (1978).
28. O. Levenspiel e W.K. Smith, Chem. Eng. Sci., 6, 227, (1957).
29. G.M. Zanin e F.F. de Moraes, Anais do X Encontro sobre Escoamento em Meios Porosos, vol 2, 64, (1982).
30. G.M. Zanin e F.F. de Moraes, Rev. Bras. de Engº Quím., 7, 47, (1983).
31. O.V. Lomako, I.I. Menyailoya e L.A. Nakhapetyan, Enz. Microb. Technol., 4, 89, (1982).
32. H.H. Weatall, "Methods in Enzymology - Immobilized Enzymes" (Ed.

K. Mosbach), vol XLIV, p 134, Academic Press, New York, (1976).

33. H.H. Weetall e N.B. Havewala, "Biotechnology Bioengineering Symposium Series. nº 3", (Ed L.B. Wingard Jr.), p. 258, John Wiley & Sons, New York, (1972).

#### 8. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro da FINEP e da Universidade Estadual de Maringá, como também o apoio técnico do Departamento de Engenharia Química e da Bioferm, bem como as companhias que gentilmente forneceram alguns reagentes ou materiais: Bioferm, Quimbra e Vidrolex.

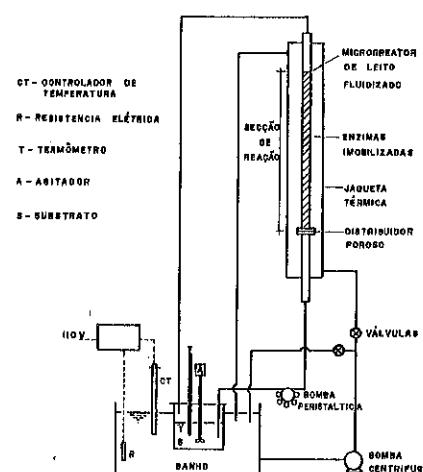


FIGURA 1 - Fluxograma do Microrreator de Leito Fluidizado.

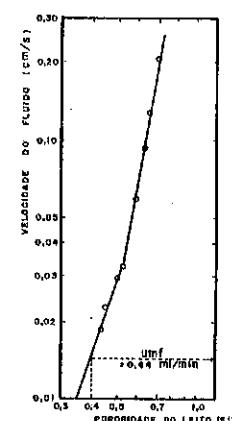


FIGURA 2 - Resultados do teste de expansão no leito fluidizado.

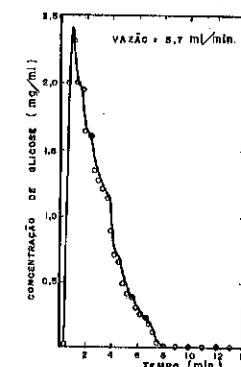
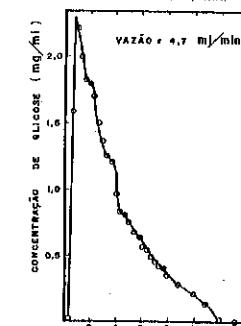
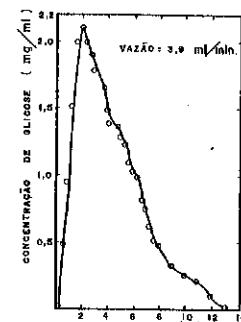


FIGURA 3 - Curva da distribuição da concentração do traçador.

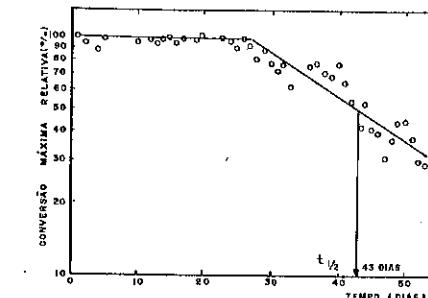


FIGURA 4 - Estabilidade operacional da enzima immobilizada.

## 2º SEMINÁRIO DE CATALISE

## CINÉTICA DA HIDRÓLISE ÁCIDA DO EUCALIPTO

Lucia Gorenstein Appel - INT/MIC

Denise Bello Magalhães - FTI

Gerson Ferreira Pinto - IQ/UFRJ-FTI

RESUMO - Foram determinados os parâmetros cinéticos referentes à Hidrólise do *Eucalyptus citriodora* empregando como catalisador o ácido sulfúrico diluído. Adotou-se o modelo de reações homogêneas irreversíveis sequenciais de pseudo-primeira ordem desenvolvido por Saeman: celulose  $\rightarrow$  glicose  $\rightarrow$  produtos de decomposição. A 230°C, utilizando ácido sulfúrico à 1%, 56% da celulose "cristalina" é convertida em glicose em apenas 30 segundos. Foi verificado que a decomposição da celulose é descrita convenientemente pelo modelo cinético adotado.

ABSTRACT - Diluted sulphuric acid was used as a catalyst for the determination of kinetic parameters related to the hydrolysis of *Eucalyptus*. A sequential pseudo-first order model of irreversible homogeneous reactions: cellulose  $\rightarrow$  glucose  $\rightarrow$  products of decomposition, developed by Saeman, was adopted in the present study. At 230°C with 1% acid it was found that 56% of the crystalline cellulose is converted into glucose in 30 seconds. The kinetic model applied was considered adequate to describe the decomposition of cellulose.

## 1. INTRODUÇÃO

A crise energética nacional, na realidade restrita à disponibilidade de combustíveis líquidos, gerou a criação do Programa Nacional do Álcool que, entre outras atividades, vem promovendo o desenvolvimento de processos hidrolíticos de materiais ligno-celulósicos. Neste contexto, o sistema FTI/MIC realizou trabalhos que resultaram na instalação de unidade piloto para processamento de eucalipto por hidrólise ácida em regime de percolação.

Atualmente a FTI vem desenvolvendo processo hidrolítico contínuo em condições HTST (altas temperaturas - curto tempo).

Com a finalidade de apoiar este projeto, foi realizado estudo do comportamento cinético do eucalipto (*E. citriodora*) na reação de hidrólise

se catalisada por ácido sulfúrico diluído.

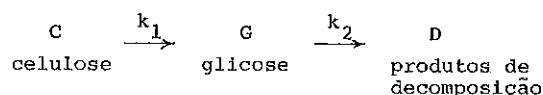
## 2 - MODELO CINÉTICO

Os materiais ligno-celulósicos são constituídos por três componentes principais: celulose, hemicelulose e lignina (1). No processo hidrolítico com vistas a produção de etanol, a celulose é o constituinte mais importante, por ser esta um polímero da glicose.

Quanto à reatividade à hidrólise ácida, distinguem-se dois tipos de celulose: celulose "amorfa" que libera unidades de glicose com elevada taxa de reação e a celulose "cristalina", dificilmente hidrolisável e presente nas madeiras em maior proporção que a celulose "amorfa". O presente trabalho restringe-se à hidrólise da celulose "cristalina" do E.citriodora.

Em 1945, J.F. Saeman (2) propôs, para a hidrólise da celulose "cristalina" catalisada por ácido sulfúrico diluído, um modelo de reações homogêneas irreveríveis e sequenciais de pseudo-primeira ordem. O modelo é consistente para partículas de materiais ligno-celulósicos inferiores a 20 mesh.

O modelo pode ser descrito da seguinte forma:



$$\frac{dc_C}{dt} = -k_1 c_C \quad | 1 |$$

$$\frac{dc_G}{dt} = k_1 c_C - k_2 c_G \quad | 2 |$$

$$k_1 = A_1 Q^M e^{-E_1/RT_0} \quad | 3 |$$

$$k_2 = A_2 Q^P e^{-E_2/RT_0} \quad | 4 |$$

O modelo testado por diversos pesquisadores em diferentes matérias primas, apresentou variações nos parâmetros cinéticos (3,4), conforme previsto por Saeman (2). As curvas isotérmicas de progresso de reação para produção de glicose possuem um ponto de máximo. A elevação de temperatura ocasiona um aumento da conversão máxima, resultando também na redução do tempo de reação correspondente (5).

## 3 - METODOLOGIA

### 3.1 - Experimental

Cavacos de E.citriodora quimicamente caracterizados foram pré-hidrolisados a 140°C com ácido sulfúrico à 1%, visando a eliminação da celulose "amorfa". O material assim obtido, após lavagem e secagem, sofreu moagem até partículas inferiores a 50 mesh.

Posteriormente este material teve seu conteúdo em glicose potencial determinado pelo método de Dunning e Dallas (6) associado ao método de glicose oxidase (7). O resultado obtido é representado na Tabela I.

TABELA I

Glicose potencial presente no E.citriodora antes e após o pré-tratamento (base seca).

Matéria Prima	Glicose Potencial
<u>E.citriodora</u>	50,3%
<u>E.citriodora</u> pré-hidrolisado	74,5%

O reator utilizado tinha forma cilíndrica com diâmetro interno de 9mm e comprimento de 135 mm, sendo construído em aço inox (AISI-316), com revestimento interno em Teflon. Numa das tampas foi soldado um termopar de isolação mineral, revestido em aço, tendo o seu terminal sensível localizado na metade da altura do cilindro, de forma a ficar mergulhado no seio da massa reacional. Durante os ensaios o termopar era recoberto com fita de Teflon.

O reator era alimentado com aproximadamente 100 mg de material celulósico e 4 ml de solução ácida, fechado e mergulhado em banho termostatado à 230 ± 0,5°C.

Os ensaios foram realizados em condições não isotérmicas. A elevação de temperatura da massa reacional era monitorizada com auxílio de um milivoltímetro e um cronômetro, para possibilitar a determinação da função  $T = f(t)$ .

O reator era imerso no banho, por períodos pré-determinados, após reação, era imediatamente resfriado em banho de gelo. O conteúdo de glicose presente na solução dosado através do método de glicose-oxidase (7).

Foram considerados 28 ensaios com temperaturas finais entre 195°C e 230°C e concentração ácida em quatro níveis: 0,5%, 0,7%, 1,0%, 1,5% (peso de ácido/volume de solução).

Foram também realizados ensaios a partir de glicose pura, visando a

determinação dos parâmetros cinéticos referentes a decomposição da glicose.

Nestas experiências foram empregados três níveis de concentração ácida: 0,5%, 1,0% e 1,5%, sendo que as temperaturas finais dos 21 ensaios considerados estavam compreendidas entre 190°C e 230°C. A concentração de glicose utilizada foi de 28,5 mg/ml.

### 3.2. Matemática

O sistema de equações diferenciais |1| e |2| associado as equações |3| e |4| em condições não isotérmicas não pode ser integrado analiticamente. Sendo assim, recorreu-se a métodos numéricos. Foi utilizado o método de procura direta de parâmetros Hooke-Jeeves (8) associado ao método de integração numérica de Runge-Kutta de 4a. ordem (9), considerando-se também a função "histórico de temperatura",  $T = f(t)$ .

A função:  $\ln (W - T) = N \cdot t + S$  |5|

se mostrou bastante adequada no ajuste dos dados experimentais, sendo que os parâmetros  $W$ ,  $N$  e  $S$  eram determinados por método de regressão associado ao método de procura direta de parâmetro (8), em cada ensaio.

Esta metodologia foi aplicada também na determinação dos parâmetros cinéticos relativos à decomposição da glicose, sendo que neste caso há uma única equação diferencial a ser integrada numericamente.

$$\frac{dC_G}{dt} = -k_2 C_G \quad |6|$$

Pelo procedimento descrito acima foram determinados os valores de  $E_2$ ,  $A_2$  e  $p$ , parâmetros relativos à decomposição da glicose. Posteriormente, para o estudo da decomposição da celulose estes valores foram fixados e determinados os valores de  $E_1$ ,  $A_1$ ,  $m$ , parâmetros relativos a decomposição da celulose.

A figura I representa o diagrama de blocos da metodologia adotada.

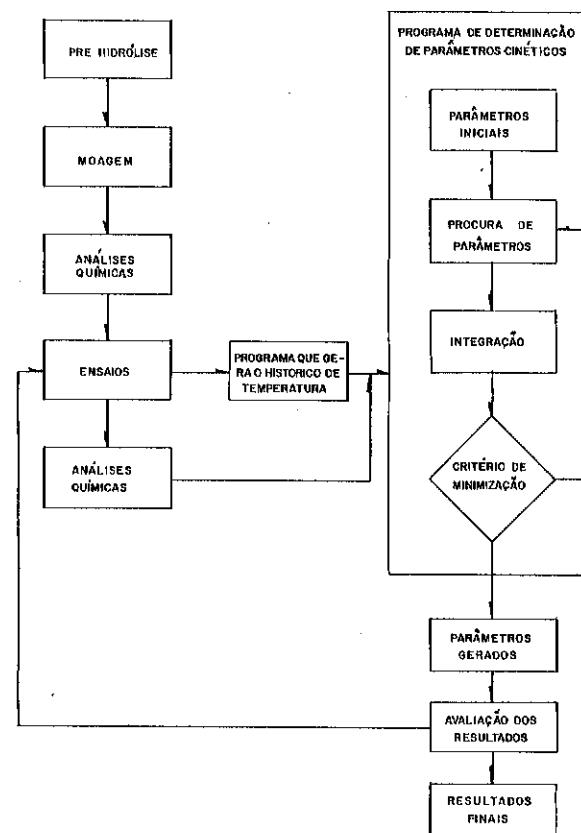


Fig. I - Diagrama de blocos da metodologia desenvolvida para determinação dos parâmetros cinéticos.

#### 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.1 - Cinética de decomposição da glicose

A figura II permite a comparação entre os resultados obtidos e os de outros pesquisadores da área

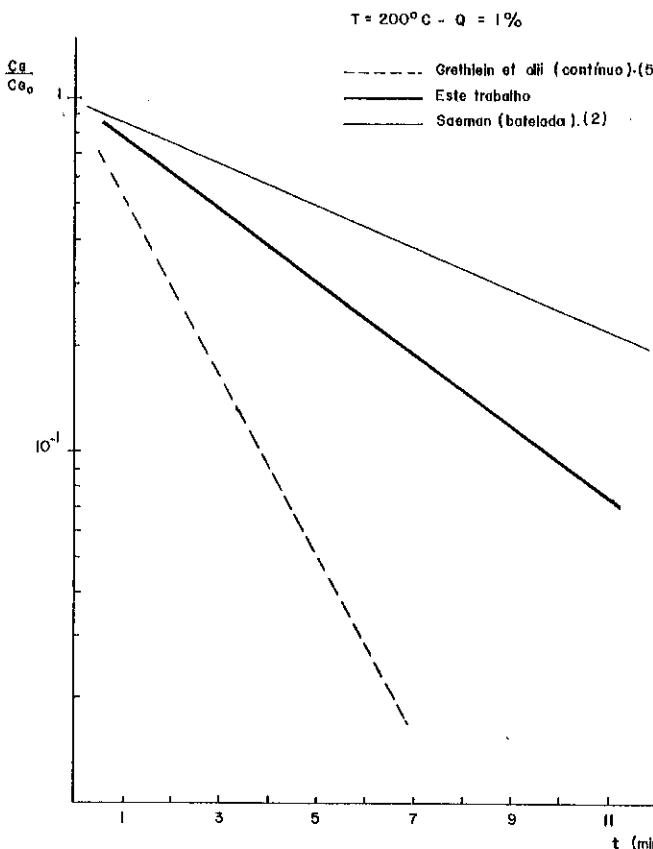


Fig. II. Relação  $C_G/C_{G0}$  presente no meio reacional, na temperatura de  $200^\circ\text{C}$  e na concentração ácida de 1% em diferentes tempos de reação.

Verifica-se que os valores dos parâmetros cinéticos são bastante diferentes e dependentes das condições experimentais. Os valores de taxa de reação obtidos por Grethlein et alii (5) em reator contínuo, em pequenos tempos de residência, são bem superiores aos publicados por Saeman.

(2) para experimentos em ampolas de vidro em longos tempos de reação, sendo que os valores por nós obtidos são intermediários dos citados acima.

Grethlein et alii em artigo recente procura justificar os resultados discrepantes sugerindo que além da reação de degradação da glicose possam ocorrer simultaneamente outras reações como reversão e epimerização, que não se encontram descritas pelo modelo clássico da decomposição da glicose. (10)

Até o momento não se dispõe de modelo cinético capaz de descrever o fenômeno. Os resultados obtidos são dependentes do procedimento experimental adotado. Sendo assim a equação relativa a cinética de 1<sup>a</sup> ordem representa apenas um ajuste matemático aos dados experimentais. A tabela II apresenta os valores dos parâmetros obtidos para a degradação da glicose.

**TABELA III**  
 Valores dos parâmetros cinéticos da decomposição da glicose nas condições adotadas.

Parâmetros	Valores
$A_2$	$4,541 \times 10^{14} \text{ min}^{-1}$
$E_2$	32965 cal/gmol
$P$	1,035

O emprego dos parâmetros obtidos deve estar condicionado às condições experimentais adotadas. Desta forma nos ensaios subsequentes que visavam a obtenção dos parâmetros cinéticos referentes a decomposição da celulose, empregando os resultados acima, foram realizados em condições experimentais semelhantes àquelas adotadas para a decomposição da glicose.

##### 4.2 - Cinética da decomposição da celulose

Na tabela III estão listados os valores dos parâmetros cinéticos obtidos para a degradação da celulose cristalina do Eucalipto e os valores obtidos por outros pesquisadores para matérias primas de morfologia semelhante

A figura III mostra o comportamento da celulose cristalina do E. citriodora em regime isotérmico.

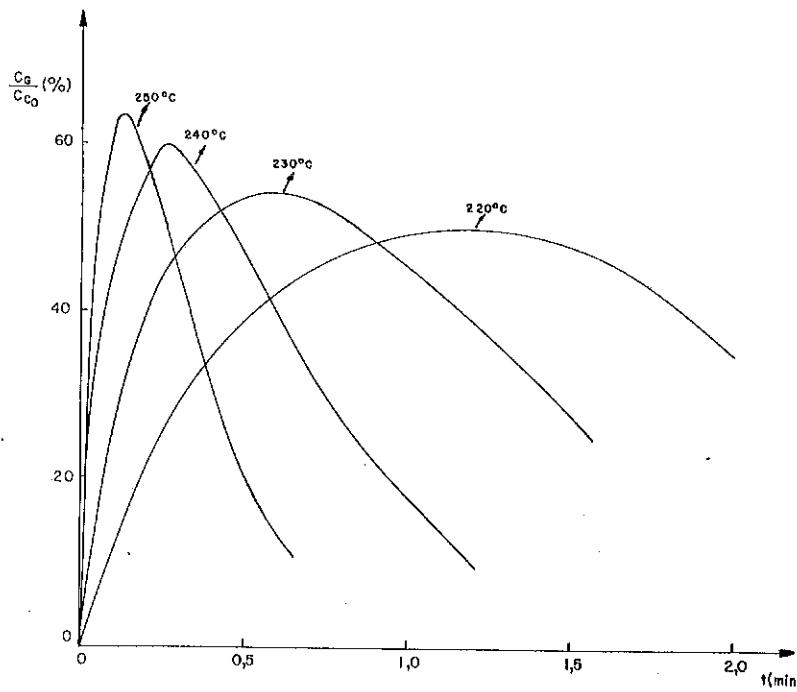


Fig. III. Rendimento em glicose em relação a glicose potencial da celulose "cristalina" do eucalipto a 1% de concentração ácida, considerando os parâmetros cinéticos obtidos por Grethlein et alii (5) em condições isotermicas e reator batelada.

A Tabela IV, obtida nas mesmas condições válidas para a figura III, apresenta os valores de rendimento máximo em glicose para diversos materiais celulósicos semelhantes.

TABLE III  
Parâmetros cinéticos da degradação da celulose

Pesquisador	Materia Prima	$A_1$ (min <sup>-1</sup> )	$E_1$ (cal/gmol)	P	$k_1$ (min <sup>-1</sup> )	$180^\circ\text{C}$	$Q = 1\%$	$230^\circ\text{C}$
Autores	Eucalipto	$1,493 \times 10^{-19}$	42.900	0,852	$2,524 \times 10^{-2}$			2,930
Grethlein (11)	90% Birch	$8,98 \times 10^{-20}$	47.101	1,55	$1,403 \times 10^{-2}$			2,595
	10% Maple							
Saeman (2)	Douglas Fir	$1,73 \times 10^{-19}$	42.900	1,34	$2,933 \times 10^{-2}$			3,404

TABLE IV

Pesquisador	Materia Prima	T (°C)	$(C_G/C_{CO})_{\text{máx}}$	t (min)
Autores	Eucalipto	180	0,302	32,73
		230	0,556	0,537
Grethlein (11)	90% Birch	180	0,211	42,504
	10% Maple	230	0,533	0,576
Saeman (2)	Douglas Fir	180	0,328	30,047
		230	0,584	0,491

5 - CONCLUSÃO

- 1 - Os parâmetros cinéticos referentes ao desdobramento hidrolítico da celulose "cristalina" do Eucalipto concordam com valores publicados para materiais de natureza semelhante.
- 2 - O modelo cinético da degradação hidrolítica da glicose ainda não está estabelecido. Os parâmetros obtidos devem ser considerados apenas nas condições experimentais em que foram gerados.
- 3 - A degradação hidrolítica da celulose foi convenientemente descrita pelo modelo cinético adotado.
- 4 - Em reator contínuo a 230°C, 1% de concentração ácida e tempos de residência de aproximadamente 30 segundos, pode-se obter aproximadamente 56% de rendimento em glicose em relação à glicose potencial presente no Eucalipto.

6 - SÍMBOLOGIA

- $C_C$  - concentração de glicose potencial (mg/ml)  
 $C_{CO}$  - concentração de glicose potencial inicial (mg/ml)  
 $k_1$  - velocidade específica de reação de hidrólise da celulose ( $\text{min}^{-1}$ )  
 $t$  - tempo (min)  
 $C_G$  - concentração glicose (mg/ml)  
 $C_{GO}$  - concentração de glicose inicial (mg/ml)  
 $k_2$  - velocidade específica de reação da degradação da glicose ( $\text{min}^{-1}$ )  
 $A_1$  - fator pré-exponencial da reação hidrólise da celulose ( $\text{min}^{-1}$ )  
 $A_2$  - fator pré-exponencial da reação de degradação da glicose ( $\text{min}^{-1}$ )  
 $Q$  - concentração do ácido catalisador (g / 100 ml)  
 $m$  - expoente da concentração ácida da expressão da velocidade específica de decomposição da celulose  
 $p$  - expoente da concentração ácida na expressão da velocidade específica da decomposição da glicose  
 $T_0$  - temperatura (K)  
 $R$  - constante dos gases perfeitos (cal/gmol.K)  
 $E_1$  - energia de ativação da reação de hidrólise da celulose (cal/gmol)  
 $E_2$  - energia de ativação da reação de degradação da glicose (cal/gmol)

W,N,S - parâmetros do "histórico de temperatura"

T - temperatura (°C)

7 - BIBLIOGRAFIA

- 1 - Browning, B.L., "Methods of wood chemistry". Interscience Publishers, New York, (1967).
- 2 - Saeman, J.F., "Kinetic of wood sacerification; hydrolysis of cellulose and decomposition of sugars in dilute acid at high temperature" *Ind. Eng. Chem.* 37 (1), 43 (1945).
- 3 - Fagan, R.D., "The acid hydrolysis of refuse", M.E. Thesis, Thayer School of Engineering, Hanover, N.H. (1969).
- 4 - Lopez Planes, R., "Kinetic study of the main hydrolysis of pith", *Cenic. Ciênc. Física*, 8 (2), 29-38 (1977).
- 5 - Grethlein, H. et alii, "Acid hydrolysis of cellulosic biomass in a continuous plug flow reactor: Kinetic data for solka floc, corn stover and glucose", *Trayer School of Engineering*, Dartmouth College, Hanover (1980).
- 6 - Dunning, J.W. e Dallas, D.E., "Analytical procedures for control of sacerification operations", *Anal. Chem.* 21 (6), 727, (1949).
- 7 - Trinder, P., "Determination of glucose in blood using glucose oxidase with an alternative oxygen acceptor", *Ann. Clin. Biochem. London* 6 (24), (1969)
- 8 - Beveridge, C.S.G., Schechter, R.S., "Optimization: Theory and practice", Mc Graw Hill Kogakuscha Ltd, Tokyo (1970).
- 9 - James, M.L. et alii, "Applied numerical methods for digital computation with fortran", International Texbook Company Pennsylvania, (1967).
- 10 - Grethlein, H.E. et alii, "Glucose decomposition at hight temperature, mild acid, and short resistance times", *Solar Energy*, 28 (1), 41 (1982).
- 11 - "Acid hydrolysis of cellulosic biomass", "in" Alcohol fuels program technical review, Solar Energy Research Institute, Golden, Co, p. 64-68 (1981).

2º Seminário de Catálise - 3 a 6 de maio de 1983

Experiência da NITROFÉRTIL com catalisador do conversor de baixa com temperatura da planta de Amônia de 907 T/D de Camaçari.

AUTORES: José Gilson e Silva  
Carlos Augusto M. Bastos  
Paulo V. Dias da Silva  
NITROFÉRTIL-BA.

**RESUMO** - Nosso trabalho irá mostrar a nossa experiência com o catalisador do conversor de baixa temperatura da planta de Amônia de 907 T da NITROFÉRTIL. Usamos o computador HP-85 nos cálculos e simulações da reação de CO.

**ABSTRACT** - Our paper will show our experience with low temperature shift catalyst of the 907 MT ammonia plant of the NITROFÉRTIL. We used computer HP-85 to help us in calculations and simulations of CO reaction.

#### 1. INTRODUÇÃO

O processo de produção de gás de síntese para produção de Amônia a partir de reforma a vapor do gás natural tem como etapas principais:

- Dessulfurização do gás natural
- Reforma a vapor (primária/Secundária)
- Conversão do CO (Alta/Baixa temperatura)
- Absorção do CO<sub>2</sub>
- Metanação.

O trem de produção de gás de síntese possui 05 reatores recheados com catalisadores sólidos à base de metal, listados a seguir:

- Dessulfurização (Cobalto-molibdênio-óxido de zinco)
- Reforma (Níquel)
- Conversão: Alta (Ferro promovido com Cromo)  
Baixa (Cobre promovido com zinco)
- Metanação (Níquel).

A reforma produz CO, CO<sub>2</sub>, e o N<sub>2</sub> (do ar) é introduzido no segundo reator de reforma. A conversão do CO produz CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>. Portanto para cada mol de CO não convertido deixa-se de produzir 1 mol de H<sub>2</sub> e consome-se três moles de H<sub>2</sub> na metanação, além de afetar a pressão e o teor de inertes no "loop" de síntese de Amônia.

Em suma, para cada 0.1% CO extra à saída do conversor de baixa é equivalente à redução de 11,6 t/d na produção de Amônia, para uma planta

de 907 T/D.

Este trabalho visa mostrar e analisar os resultados de um procedimento para acompanhamento da performance do catalisador do conversor de baixa aplicado a nossa planta de 907 T/D, utilizando-se como ferramenta a simulação da reação de conversão de CO micro HP-85. É feita uma descrição do programa e exemplos de uma aplicação. Deve ser ressaltado porém que o mesmo programa pode ser aplicado também para o conversor de alta.

## 2. PROCEDIMENTO

2.1 - Usando o programa SHIFT que simula as condições do reator, injetou-se no programa os dados de entrada do reator ou seja, temperatura, pressão, composição, relação vapor/gás, densidade do catalisador, e uma variável de saída: CO ou temperatura, extraídos em quatro períodos ao longo da campanha do leito do leito do catalisador, que foi 18 meses aproximadamente.

2.2 - As análises das amostras do gás de entrada/saída do reator foram obtidas por cromatografia. E as temperaturas através dos termostatos do reator. A relação vapor/gás foi obtida através de balanço de massa no reator. A pressão foi medida no reator.

2.2 - O controle de temperatura de entrada do reator é efetuado através do resfriamento do gás em dois trocadores de calor. O primeiro trocador gera vapor de  $105\text{kg/cm}^2$  saturado e o segundo aquece o gás de alimentação do metanador.

2.3 - A partir dos resultados obtidos buscou-se calcular as condições ótimas de operação do reator, para a mesma massa ativa do catalisador.

## 2.5 - DESCRIÇÃO DO PROGRAMA E SUAS APLICAÇÕES "PROGRAMA SHIFT"

O programa "SHIFT" pode executar dois tipos de cálculos:

- 1) Cálculo da massa ativa de catalisador baseada nas condições existentes de entrada e dos parâmetros de saída.
- 2) Cálculo das condições de saída, baseando-se nas condições de entrada e massa ativa do catalisador.

A seguir passaremos a dar roteiro de utilização do programa:

- a) Ligar o HP-85, introduzir a fita em que esteja gravado o programa.
- b) Carregar o programa, digitando LOAD "SHIFT" e pressionando "END LINE".
- c) Após a tela ficar fixa (não mais acender a lâmpada abaixo do porta fita), pressionar "RUN" o que fará aparecer no visor

o abaixo:

- Se você pretende manter uma das grandezas abaixo relacionadas na saída do conversor pressione a tecla codificadora correspondente:

- % de CO na saída pressione k1
- % de  $\text{CO}_2$  na saída pressione k2
- % de  $\text{H}_2$  na saída pressione k3
- % de  $\text{N}_2$  na saída pressione k4
- % Relação V/G saída pressione k5
- % Temperatura saída pressione k6
- % Massa ativa de catalisador pressione k7

V/G	TEMP.	CATALIS.	
CO	$\text{CO}_2$	$\text{H}_2$	$\text{N}_2$

d) Em qualquer um dos casos, após pressionar a tecla codificadora a sequência de perguntas aparecerá abaixo na tela.

- Temperatura de entrada (oC)?

380

- Composição na entrada em base seca(%):  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ ?  
,54,12,18,8,5,55,95,22,83

- Relação vapor/gás?

,6

- Pressão ( $\text{kg/cm}^2$ )?

28,9

- Densidade do catalisador ( $\text{LB/FT}^3$ )?

70

- Qual o conversor? Alta ou Baixa?  
Alta.

Chamamos a atenção para o fato de que todas as vezes que o Argônio estiver presente dever-se-á somar ao teor de  $\text{CH}_4$ .

Por exemplo:

- Numa corrente de composição real 0,3% de  $\text{CH}_4$ , 12,2 de  $\text{CO}$ , 7,5% de  $\text{CO}_2$ , 55%, de  $\text{H}_2$ , 24% de  $\text{N}_2$  e 0,2% de A para o programa, teremos 0,5% de  $\text{CH}_4$  e nada de A.

Se a tecla k1 for pressionada além das perguntas acima, teremos:

% de CO na saída?

Se k2 for pressionada, teremos:

% de  $\text{CO}_2$  na saída?

Se k3 for pressionada, teremos:

% de  $\text{H}_2$  na saída?

Se k4 for pressionada, teremos:

% de  $\text{N}_2$  na saída?

Se  $k_5$  for pressionada, teremos:

Relação V/G na saída?

Se  $k_6$  for pressionada, teremos:

Temperatura na saída (°C)?

Se  $k_7$  for pressionada, teremos:

KG de catalisador por 100kg moles na base úmida?

- e) Após ter respondido a sequência de perguntas, espere até que todo o resultado saia impresso, conforme listagem a seguir:

Conversor de Alta

T-ENT. (°C) = 380,000

P. (KG/CM<sup>2</sup>) = 38,000

COMPOS. ENT. EM %

CH<sub>4</sub> = ,540

CO = 12,180

CO<sub>2</sub> = 8,500

H<sub>2</sub> = 55,950

N<sub>2</sub> = 22,830

RELAÇÃO V/G = ,600

DENS. DO CATAL. (LB/FT<sup>3</sup>) = 70

Ts (°C) : %COs : W CT. : -Rco

390,00: 10,62 : 47,16:0,01816

400,00: 9,09 : 98,49:0,01653

410,00: 7,59 : 156,93:0,01426

420,00: 6,13 : 228,41:0,01126

430,00: 4,69 : 328,39:0,00742

440,00: 3,28 : 534,43:0,00264

Composição de Saída

CH<sub>4</sub> = ,495

CO = 2,900

CO<sub>2</sub> = 16,069

H<sub>2</sub> = 59,594

N<sub>2</sub> = 20,941

RELAÇÃO V/G = ,468

T-SAID (°C) = 442,700

MASSA CATAL. = 696,888

OBSERVAÇÕES:

Massa de catalisador por 100 moles de gás úmido  
-Rco (mol de CO convertido/massa de catalisador).

#### EQUAÇÕES UTILIZADAS

- a) Balanço de energia

Base: 25°C e 100 moles de entrada

$$EQ.II.1 - (n_j H^0 f_j) E + \sum (n_j \int_{298}^T C_p dt) = \sum (n_j H^0 f_j) P + \sum (n_j \int_{298}^T C_p dt) P$$

Onde: E = entrada

P = produto

$H^0 f_j$  = Calor padrão de formação para o componente  
indicação a 298°K, H (mol)<sup>-1</sup>

n<sub>j</sub> = número de moles do componente indicado

e CP = (Cal/mol °K)

CH<sub>4</sub> = 5,34 + 0,0011T

CO = 6,6 + 0,0012T

CO<sub>2</sub> = 10,34 + 0,00274T - 195500/T<sup>2</sup>

H<sub>2</sub> = 6,62 + 0,00081/T

N<sub>2</sub> = 6,5 + 0,001T

b) Balanço térmico

$$EQ.II.2 - \sum n_j C_p (T_i + 1 - T) = (-\Delta n_{CO}) (-\Delta H_{CO}) T_i$$

Destrinchando,  $(-\Delta n_{CO}) = I / (-\Delta H_{CO}) - \Delta C_p \cdot \Delta T$

Onde: I =  $\sum n_i C_p$  reagentes

$$EQ.II.3 - (-r_{CO}) = \gamma k (Y_{CO} Y_{H_2O} - Y_{CO_2} Y_{H_2}) (379 / \rho_{cat})$$

Onde: k = Constante de velocidade

$$EQ.II.4.a k = \exp (15,95 - 8820/T) \text{ para catal. de ferro}$$

$$EQ.II.4.b k = \exp (12,88 - 3340/T) \text{ p/catal. de cobre-zinco}$$

K = Constante equilíbrio

$$EQ.II.5.a k = \exp (-4,72 + 8640/T) \text{ p/760} \leq T \leq 1060$$

$$EQ.II.5.b k = \exp (-4,33 + 8240/T) \text{ p/1060} \leq T \leq 1360$$

P = Pressão, atm.

$(-r_{CO})$  = moles de CO convertido/massa de catalisador)

T = Temperatura °R.

Y<sub>i</sub> = Fração de molar do componente indicado

$\rho_{cat}$  = Bulk density do catalisador, lb/ft<sup>3</sup>

$\gamma$  = Fator de atividade

Catal. de ferro,  $\gamma = 0,816 + 0,184 P$  para  $P \leq 11,8 = 1,53 +$

$0,123P$  para  $11,8 < P \leq 20 = 4$  para  $P > 20$

Catal. de cobre-zinco,  $\gamma = 0,86 + 0,14 P$   $P/P \leq 24,8 = 4,33$  para  $P > 24,8$

$$EQ.II.6 - (-r_{CO})_i + (-r_{CO})_{i-1} - (-r_{CO})_{i-1}/2 \text{ (pular para } i = 0)$$

c) Balanço por mol de componente

$$EQ.II.7 (V) \Delta W (-r_{CO}) = (-\Delta n_{CO}) \text{ onde } W = \text{massa de catalisador.}$$

$$NCO(i+1) = NCO_i - (-\Delta N_{CO}); N_{CO_2}(i+1) = N_{CO} + (-N_{CO}), \text{ etc.}$$

Um incremento de  $1^{\circ}\text{C}$  é dado e  $(-\Delta N_{CO})$  calculado da equação II.2. A fração molar de cada componente é calculada e a percentagem de CO no gás na saída do incremento. Uma razão  $r_{CO}$  média é então calculada baseada nas condições de saída e entrada do incremento usando a equação II.6. Assim  $W$  é determinado da equação II.7. Então dar prosseguimento ao próximo incremento até que a concentração de CO na saída seja atingida.

#### UTILIZAÇÃO DO PROGRAMA - III

O programa "SHIFT" pode ser útil em diversas situações, tais como:

III.1) Avaliação de Catalisadores

III.2) Verificação de Análises

III.3) Verificação de Medidores de Temperatura

III.4) Projetos de Conversores

III.5) Análise Econômica de Troca de Catalisadores.

#### III.1 - AVALIAÇÃO DE CATALISADORES

Um dos grandes problemas enfrentados nas avaliações anteriores a este programa, era quantificar a massa de catalisador ainda ativa, visando trocas parciais, o que reduz consideravelmente os gastos com catalisadores.

Após nos certificarmos da coerência de todos os dados coletados, devemos executar o programa utilizando o primeiro tipo de cálculo. A seguir vamos exemplificar o método:

#### DADOS COLETADOS:

Conversor de Alta (AMÔNIA-I)

Temperatura de entrada ( $^{\circ}\text{C}$ ): 370,0

Pressão de entrada ( $\text{KG}/\text{CM}^2$  G.): 21,1

Composição de entrada:

$\text{CH}_4$  - 0,32%

CO - 10,78%

$\text{CO}_2$  - 9,65%

$\text{H}_2$  - 56,05%

$\text{N}_2$  - 22,81%

A - 0,39%

Relação Vapor/Gás - 0,961

Densidade do Catalisador ( $\text{Lb}/\text{ft}^3$ ): 70,0

CO na saída: 2,03%

Temperatura de Saída ( $^{\circ}\text{C}$ ): 418,0

vazão total (úmida) : 2361,09  $\text{kgmol}/\text{h}$

Massa atual de catalisador: 14350 kg

#### CONVERSOR DE ALTA

T-ENT. (oC) = 370,000

P. (KG/CM<sup>2</sup>) = 21,100

Composição de Saída

COMPOS. ENT. EM %

$\text{CH}_4$  = ,654

$\text{CH}_4$  = ,710

CO = 2,030

CO = 10,780

$\text{CO}_2$  = 16,786

$\text{CO}_2$  = 9,650

$\text{H}_2$  = 59,521

$\text{H}_2$  = 56,050

$\text{N}_2$  = 21,008

$\text{N}_2$  = 22,810

RELAÇÃO V/G = ,806

RELAÇÃO V/G = ,961

T-SAID(oC) = 418,098

DENS. DO CATAL. (LB/FT<sup>3</sup>) = 70

MASSA CATAL.= 530,663

TS (oC) : %COS : W CAT.: -Rco

OBSERVAÇÕES:

380,00: 8,97: 57,53:0,01484

Massa de catalisador por

390,00: 7,00: 123,61:0,01266

100 moles de gás úmido

400,00: 5,19: 205,95:0,00974

-Rco(mol de CO convertido/

400,00: 3,43: 326,60:0,00600

massa de catalisador.

para o cálculo anterior utilizamos a tecla codificadora kl. podemos notar que os dados coletados são todos coerentes pois a temperatura encontrada está coerente com a calculadora.

Massa ativa calculada =  $23,6109 \times 530,665 = 12530$  kg

Massa atual do catalisador = 14350 kg

Massa desativa = 1820 kg

Como temos reatores com fluxo descendente recomendariam os uma troca da parte superior do leito a depender do tempo da próxima campanha.

É muito importante notar que só devemos tecer recomendações quando as dúvidas quanto a temperatura e análise forem dissípadas.

O programa tem seu cálculo interrompido quando o equilíbrio for alcançado antes de se obter o dado de saída introduzindo nestes casos as respostas das variáveis de saída serão do equilíbrio.

### III.2 - VERIFICAÇÃO DE ANÁLISES

Quando temos a certeza de que o dado mais confiável na saída é a temperatura podemos checar as análises através do roteiro da tecla codificadora k6.

Tomemos como exemplo o caso anterior:

- Se a análise de saída tivesse valores diferentes dos encontrados teríamos uma incoerência.
- Outro caso que causa incoerências é a relação V/G na entrada, senão vejamos:

#### CONVERSOR DE ALTA

T-ENT. (oC) = 370,000

P. (KG/CM 2) = 21,100

#### COMPOS. ENT. EM %

CH<sub>4</sub> = ,710

CO = 10,780

CO<sub>2</sub> = 9,650

H<sub>2</sub> = 56,050

N<sub>2</sub> = 22,810

RELAÇÃO V/G = ,650

DENS. DO CATAL. (LB/FT 3) = 70

Ts (oC) : %COS: W CAT. : -Rco

380,00: 9,19: 59,64: 0,01425

390,00: 7,63: 126,23: 0,01258

400,00: 6,11: 205,30: 0,01029

410,00: 4,61: 309,94: 0,00732

#### Composição de saída

CH<sub>4</sub> = ,663

CO = 3,429

CO<sub>2</sub> = 15,645

H<sub>2</sub> = 58,966

N<sub>2</sub> = 21,296

RELAÇÃO V/G = ,541

T-SAID(oC) = 418,098

MASSA CATAL= 442,427

#### OBSERVAÇÕES:

Massa de catalisador por 100 moles de gás úmido

-Rco(mol de CO convertido/massa de catalisador).

Podemos notar que pelo fato de termos uma análise de V/G incoerente na entrada, os dados de saída tornaram-se

incoerentes com os calculados e o que é pior diminui sensivelmente a massa ativa calculadora, o que nos levaria a recomendações de troca de maior quantidade de catalisador.

### III.3 - VERIFICAÇÃO DE MEDIDORES DE TEMPERATURA

Outro tipo de problema que podemos ter é a temperatura de saída ou de entrada estar incoerente. Tomemos como exemplo o caso anterior com uma temperatura de entrada falsa 360°C.

#### CONVERSOR DE ALTA

T-ENT. (oC) = 360,000

P. (KG/CM 2) = 21,100

COMPOS. ENT. EM %

CH<sub>4</sub> = ,710

CO = 10,780

CO<sub>2</sub> = 9,650

H<sub>2</sub> = 56,050

N<sub>2</sub> = 22,810

RELAÇÃO V/G = ,961

DENS. DO CATAL. (LB/FT 3) = 70

Ts (oC) : %COS: W CAT. : -Rco

370,00: 8,7: 64,13: 0,01330

380,00: 7,02: 137,21: 0,01144

390,00: 5,22: 227,20: 0,00893

400,00: 3,46: 356,06: 0,00568

#### COMPOSIÇÃO DE SAÍDA

CH<sub>4</sub> = ,654

CO = 2,030

CO<sub>2</sub> = 16,786

H<sub>2</sub> = 59,521

N<sub>2</sub> = 21,008

RELAÇÃO V/G = ,806

T-SAID(oC) = 408,313

MASSA CATAL.= 563,383

#### OBSERVAÇÕES:

Massa de catalisador por

100 moles de gás úmido

-Rco(mol de CO convertido/massa de catalisador)

Podemos notar que apesar das análises continuarem coerentes a temperatura de saída não checa a real e o que é pior o valor da massa ativa aumentou o que implicaria em recomendação de troca de menor quantidade levando a perdas de produção futura.

### III.4 - AJUSTES DE CONDIÇÕES OPERACIONAIS

#### a) Temperatura de Entrada

- Como pode-se observar na equação II.3, a taxa de conversão de CO é maior à medida que aumentam a constante de equilíbrio k e a constante de veloc.k. A constante de equilíbrio por sua vez, expressa pela eq.II.5 varia inversamente com a temperatura de entrada (reação exotérmica). Já a constante de veloc. é maior à medida que a temperatura de entrada aumenta, eq.II.4. A temperatura ótima de operação será aquela na qual a taxa de conversão de CO é máxima, ou seja, o CO residual atinge o mínimo. Para buscá-la,

variamos a temperatura de entrada e verificamos a tendência do CO residual, sendo a massa ativa calculada com dados operacionais do dia, um dado de entrada.

Exemplo:

No nosso exemplo a massa ativa calculada foi: 530,663 kg por 100 moles de gás úmido.

A tecla k7 deverá ser pressionada.

Ao variar a temperatura de entrada encontramos:

	T.ent(°C)	(CO) sai(%)	T.sai(°C)
REDUZINDO	369	2,043	417,034
	371	2,018	419,138
	373	1,995	421,226
ELEVANDO	375	1,975	423,298
	377	1,957	425,356
	381	1,929	429,430
	385	1,909	433,451
	389	1,898	437,424
	393	1,895	441,352
	394	1,895	442,327
	395	1,896	442,301

No exemplo acima, ao reduzir a temperatura de entrada p/369°C houve uma subida no teor de CO residual mostrando que a queda constante de velocidade foi mais significativa que o ganho da constante de equilíbrio. Passamos então a elevar a temperatura. O CO residual passou a cair invertendo este comportamento ao atingir 393 a 394°C. Esta seria a temperatura ótima. A partir daí, o afastamento de equilíbrio passa a influir de forma negativa com maior intensidade que o ganho em velocidade da reação.

b) Ajuste de Relação V/G na Entrada

O procedimento é análogo ao optado para ajuste de temperatura de entrada só que o fator limitante para aumento da relação V/G passa a ser aproximação do ponto de orvalho na entrada do conversor de baixa.

III.5 - PROJETO DE CONVERSORES

É o cálculo mais direto, pois uma vez fixado os parâmetros de processo, usa-se a rotina da tecla codi

ficadora kl.

Tomemos como exemplo o projeto da AMÔNIA-II.

CONVERSOR DE ALTA

T-ENT.(oC) = 371,000

P.(KG/CM 2) = 29,500

COMPOS. ENT. EM %

CH<sub>4</sub> = ,610

CO = 12,890

CO<sub>2</sub> = 7,850

H<sub>2</sub> = 56,360

N<sub>2</sub> = 22,290

RELAÇÃO V/G = ,597

DENS. DO CATAL. LB/FT 3) = 65

Ts (oC) : %COs : W CAT. : -Rco

381,00: 11,33: 44,94:0,01908

391,00: 9,81: 92,91:0,01775

401,00: 8,31: 146,06:0,01581

411,00: 6,85: 208,30:0,01318

421,00: 5,41: 288,34:0,00974

431,00: 4,00: 414,41:0,00540

COMPOSIÇÃO DE SAÍDA

CH<sub>4</sub> = ,537

CO = 3,080

CO<sub>2</sub> = 15,858

H<sub>2</sub> = 60,152

N<sub>2</sub> = 20,353

RELAÇÃO V/G = ,458

T-SAID(oC) = 437,645

MASSA CATAL= 608,262

OBSERVAÇÕES:

Massa de catalisador por 100 moles de gás úmido

-Rco(mol de CO convertido/massa de catalisador).

Os resultados apresentados conferem com o projeto da KELLOG senão vejamos:

PROJETOS KELLOG

CH<sub>4</sub> + A = 0,56

CO = 3,08

CO<sub>2</sub> = 15,86

H<sub>2</sub> = 60,15

N<sub>2</sub> = 20,35

Volume do Catalisador = 57,38m<sup>3</sup>

$$\text{Volume calculado} = \frac{608,28 \times 98,153}{65 \times 16,02} = 57,34 \text{ m}^3$$

### 3. RESULTADOS

3.1- Os resultados das simulações e a discussão dos mesmos estão incluídos no item "Discussão dos Resultados".

3.2- Aqueles interessados em uma listagem completa dos resultados poderão encontrá-la na biblioteca do Instituto Brasileiro de Petróleo.

### 4. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

#### 4.1 - 1º Período - AGO/81 (início de operação)

- Composição de Saída		LAB
CH <sub>4</sub>	=	,526
CO	=	,250
CO <sub>2</sub>	=	16,918
H <sub>2</sub>	=	63,365
N <sub>2</sub>	=	18,941
RELAÇÃO V/G	=	,442
T-SAID (oC)	=	225,460
MASSA CATAL	=	858,431

#### OBSERVAÇÕES:

Massa de catalisador por 100 moles de gás úmido

-Rco(mol de CO convertido/massa de catalisador)

Massa total de catalisador = 89.405,6 kg

Fator de atividade = 86,6%

Massa atual de catalisador = 103.240 kg.

Para os três componentes com maiores percentuais, ou seja CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e N<sub>2</sub> o desvio médio foi de 0,17%, o que representa uma boa precisão dos resultados obtidos pelo Laboratório. No entanto a temperatura de saída real apresentou um desvio de 17°C acima do esperado. O que revela ser falso este valor, pois pela simulação, máxima temperatura de saída seria a de equilíbrio, ou seja, 226°C calculada no passo seguinte.

OBS: Foi comprovado posteriormente (após troca do termopar em janeiro/83 que a indicação era falsa. Com o novo termopar a temperatura caiu para 228°C.

Composição na saída, mantendo a temperatura de saída:

#### Composição de Saída

CH <sub>4</sub>	=	,526
CO	=	,183
CO <sub>2</sub>	=	16,974

$$\text{H}_2 = 63,389$$

$$\text{N}_2 = 18,928$$

$$\text{RELAÇÃO V/G} = ,441$$

$$\text{T-SAID (oC)} = 226,019$$

$$\text{MASSA CATAL} = 3998,422$$

#### OBSERVAÇÕES.

Massa de catalisador por 100 moles de gás úmido

-Rco(mol de CO convertido/massa de catalisador)

Massa total de catalisador = 416.435,6.

A temperatura real foi de 242°C, enquanto a máxima que seria obtido, para o CO no equilíbrio, seria 226°C o que revela defeito na indicação da temperatura. O afastamento do CO do equilíbrio foi de 37%. Para obter-se este CO de equilíbrio seriam requeridos 416.435,6 kg de catalisador contra 103.240 kg real. Vide que apesar afastamento a atividade do catalisador estava em 87%, o que é um bom resultado.

A temperatura ótima seria na faixa de 192 a 200°C, contra 204°C. Operar nesta condição além de ter um ganho de 2% na redução do teor, de CO na saída, seria arriscado, pois estaria próxima do ponto de orvalho, cuja prática determina um afastamento de 20°C deste ponto, principalmente em reatores que operam c/"QUENCH" na entrada.

Poderíamos ter optado também por ajustar a relação V/G para dar um terminado teor de CO residual, atentando sempre para que não haja uma aproximação muito pequena do ponto de orvalho.

#### 4.2 - 2º Período - MAR/82 (9 meses de campanha)

- Composição de Saída		LAB
CH <sub>4</sub>	=	,498
CO	=	,250
CO <sub>2</sub>	=	17,151
H <sub>2</sub>	=	61,860
N <sub>2</sub>	=	20,241
RELAÇÃO V/G	=	,490
T-SAID (oC)	=	228,357
MASSA CATAL	=	741,128

#### OBSERVAÇÕES:

Massa de catalisador por 100 moles de gás úmido

-Rco(mol de CO convertido/massa de catalisador)

Massa total de catalisador = 73.638,5 kg  
 Massa atual de catalisador = 103.240 kg  
 Fator de atividade = 71,3%.

O desvio médio para  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$  atingiu 1,6%, o que é aceitável. No entanto a temperatura de saída real continua falsa, atingiu  $237^\circ\text{C}$  contra  $228^\circ\text{C}$  da simulação, confirmado, pelo equilíbrio que atingiu  $229^\circ\text{C}$ . Após 9 meses de campanha observa-se que a atividade caiu de 87% para 71%, ou seja, 18% de queda. Por outro lado o teor de CO na saída manteve-se às custas de uma elevação na temperatura de entrada de  $204^\circ\text{C}$  p/  $209^\circ\text{C}$  e uma redução no teor de CO de entrada de 2,28% para 2,72%. A temperatura ótima revelou-se na faixa de  $200^\circ\text{C}$  a  $205^\circ\text{C}$ , o que resultaria numa queda no teor de CO de 0,8%, ou seja, insignificante. O desvio do equilíbrio foi de 44,5%, face ao aumento da temperatura de entrada, vide dados abaixo:

- Composição de Saída

$\text{CH}_4$	=	,497
CO	=	,173
$\text{CO}_2$	=	17,215
$\text{H}_2$	=	61,889
$\text{N}_2$	=	20,226
RELAÇÃO V/G	=	,489
T-SAID(oC)	=	228,976
MASSA CATAL	=	3595,652

OBSERVAÇÕES:

Massa de catalisador por 100 moles de gás úmido

-Rco(mol de CO convertido/massa de catalisador)

Massa total de catalisador = 357.254 kg.

Veja que para atingirmos este CO no equilíbrio, necessitaria mos de 357264 kg de catalisador, ou seja, 3,5 vezes a massa real.

4.3 - 3º Período MAIO/82 (11 meses de campanha)

- Composição de Saída LAB

$\text{CH}_4$	=	,634	,58
CO	=	,320	,32
$\text{CO}_2$	=	17,244	18,41
$\text{H}_2$	=	61,040	60,45
$\text{N}_2$	=	20,762	20,24
RELAÇÃO V/G	=	,494	

T-SAID (oC) = 230,880

MASSA CATAL = 618,995

OBSERVAÇÕES:

Massa de catalisador por 100 moles de gás úmido

-Rco(mol de CO convertido/massa de catalisador)

Massa total de catalisador = 61.051,5 kg

Fator de atividade = 59,1%.

Estes dados serviram não só para decisão de troca parcial ou não, como também o alongamento da campanha operacional de 12 p/18 meses, o que realmente ocorreu. Permaneceu ainda o problema de indicação falsa da temperatura de saída do reator, cujo termopar não se tinha sobresalente, por ser importado.

Porém isto não preocupava para o processo. A composição de saída apresentou 1% de desvio em relação a simulação, para os três componentes principais. A atividade caiu de 71% para 59%, ou seja, 17%, praticamente igual ao período anterior, porém num período mais curto. Isto está de acordo com o Fabricante do catalisador, que afirma que a queda de atividade após ao primeiro ano de operação tende a ser exponencial, visualizado pelo comportamento do teor CO na saída do reator, mantendo o conteúdo na entrada. O teor de CO na saída elevou-se de 0,25% para 0,32%, estando 77% afastado do equilíbrio (vide a seguir). A temperatura de entrada era de  $211^\circ\text{C}$ , e a ótima revelou-se na faixa de  $210 - 211^\circ\text{C}$ ,

- Composição de Saída

$\text{CH}_4$	=	,633
CO	=	,181
$\text{CO}_2$	=	17,358
$\text{H}_2$	=	61,094
$\text{N}_2$	=	20,733
RELAÇÃO V/G	=	,492

T-SAID (oC) = 231,987

MASSA CATAL = 3886,753

OBSERVAÇÕES:

Massa de catalisador por 100 moles de gás úmido

-Rco(mol de CO convertido/massa de catalisador)

Massa total de catalisador = 383.350,5 kg.

Conforme se vê nos dados acima, para operarmos na condição de equilíbrio, seriam necessários 3,7 vezes a massa

atual de catalisador.

4.4 - 4º Período - DEZ/82 (18 meses de campanha)

- Composição de Saída		LAB
CH <sub>4</sub>	=	,498
CO	=	,280
CO <sub>2</sub>	=	16,880
H <sub>2</sub>	=	62,147
N <sub>2</sub>	=	20,195
RELAÇÃO V/G =		,465
T-SAID (oC) =		237,464
MASSA CATAL =		747,145

OBSERVAÇÕES:

Massa de catalisador por 100 moles de gás úmido

-R<sub>CO</sub>(mol de CO convertido/massa de catalisador)

Massa total de catalisador = 747,444 kg

Fator de atividade = 72,4%.

Neste período passou operar o reator nas seguintes condições de entrada:

CO = 2,79% e a temperatura = 217,5°C. Em função de um menor teor de CO na entrada, e de uma maior temperatura de entrada o CO de saída caiu de 0,32 para 0,28%, em relação a maio/82. Tal condição estava otimizada pois ao elevar a temperatura de entrada pela simulação, o teor de CO tenderia a crescer na saída. Ao se abaixar a temperatura na entrada, ter-se-ia um ganho, porém não ultrapassaria a 5%. Face as condições mais favoráveis na entrada, a atividade tendeu elevar-se, aparentemente, p/72,4%. A temperatura de saída ainda apresentava defasagem em relação ao real (T=240°C). Desvio das análises praticamente nulo. O desvio do equilíbrio foi de 31% acima (vide abaixo).

- Composição de Saída

CH <sub>4</sub>	=	,497
CO	=	,213
CO <sub>2</sub>	=	16,936
H <sub>2</sub>	=	62,173
N <sub>2</sub>	=	20,181
RELAÇÃO V/G =		,464
T-SAID (oC) =		238,010
MASSA CATAL =		3139,457

OBSERVAÇÕES:

Massa de catalisador por 100 moles de gás úmido

-R<sub>CO</sub>(mol de CO convertido/massa de catalisador).

4.5 - 5º Período - MAR/83 (condição atual - após troca parcial)

Em função da atividade do catalisador ter caído para valores em torno de 60%, o teor de CO na saída próximo de 0,30% e a temperatura na entrada de 218°C, decidiu-se pela troca parcial do leito, ou seja, foram substituídos 25m<sup>3</sup>, dos 80,50m<sup>3</sup>.

Os primeiros dados levantados já apresentam os seguintes resultados:

- Composição de Saída		LAB
CH <sub>4</sub>	=	,552
CO	=	,160
CO <sub>2</sub>	=	18,043
H <sub>2</sub>	=	59,477
N <sub>2</sub>	=	21,768
RELAÇÃO V/G =		,744
T-SAID (oC) =		226,295
MASSA CATAL =		713,308

OBSERVAÇÕES:

Massa de catalisador por 100 moles de gás úmido

-R<sub>CO</sub>(mol de CO convertido/massa de catalisador)

Massa de catalisador = 85377,26 kg

Fator de atividade = 83%.

O teor de CO na saída caiu de 0,28% para 0,16%. Vale salientar que hoje estamos operando com uma relação V/G na entrada em função da colocação em operação do "QUENCH" (injeção de condensado p/refriamento do gás na entrada do reator), maior.

A temperatura de saída está coerente com a simulação pois na parada de jan/83 foi trocado o termopar. O desvio das análises do Laboratório x Simulação foi praticamente nulo. A atividade subiu para 83%, próximo do valor original com a carga nova que era 86,6% (MAR/82). Outro ponto importante a considerar, o afastamento do equilíbrio foi de 45% acima, porém o CO residual real baixo é feito de mais alta relação V/G na entrada (vide gráfico a seguir). A temperatura ótima está na faixa de 200 a 204°C.

- Composição de Saída

CH <sub>4</sub>	=	,552
-----------------	---	------

CO = ,110  
 CO<sub>2</sub> = 18,084  
 H<sub>2</sub> = 59,497  
 N<sub>2</sub> = 21,757  
 RELAÇÃO V/G = ,743  
 T-SAID (oC) = 226,634  
 MASSA CATAL = 2615,597

**OBSERVAÇÕES:**

Massa de catalisador por 100 moles de gás úmido

-R<sub>CO</sub>(mol de CO convertido/massa de catalisador)

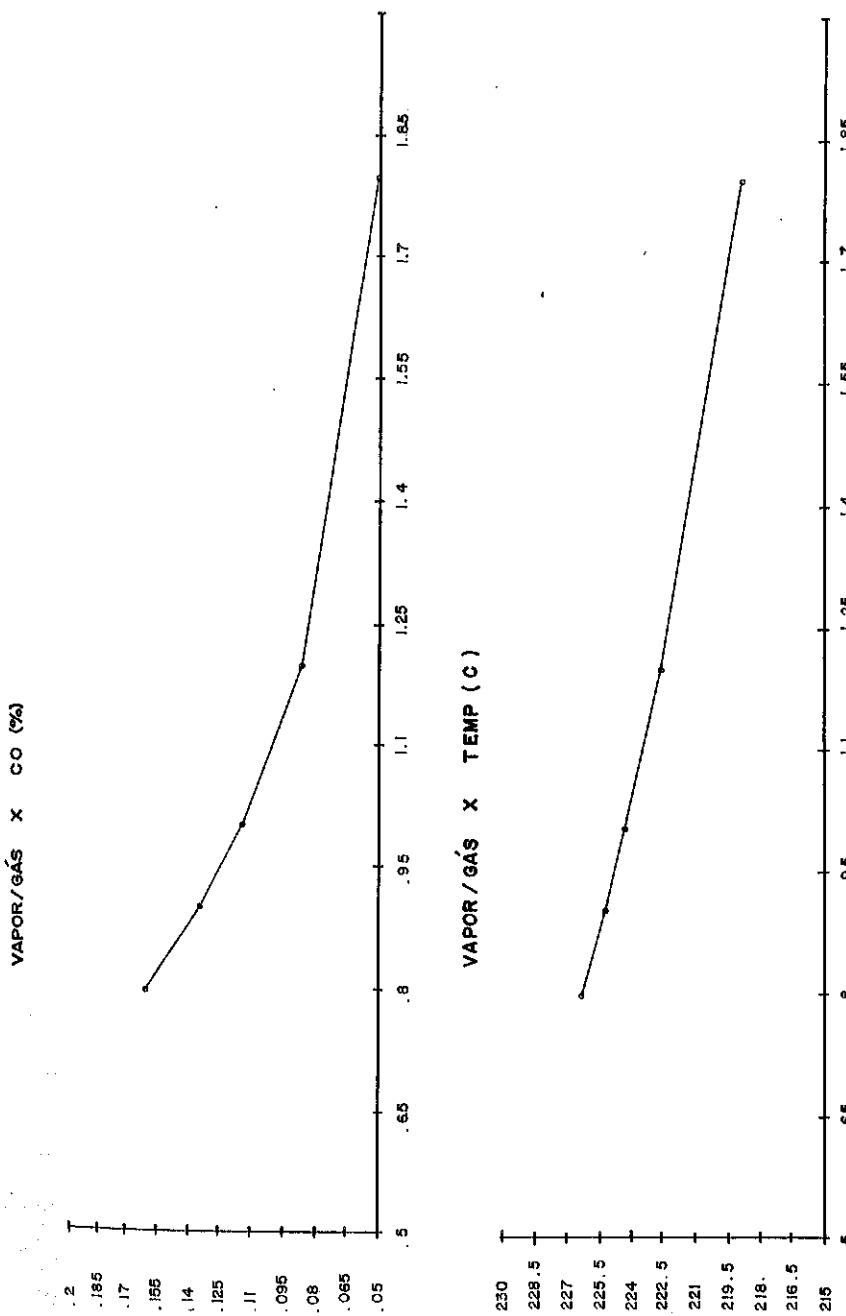
OBS: Conforme mostrado curva anexa, o cloreto é o principal envenenador permanente do catalisador do conversor de baixa, atingindo até 25% da altura do leito. Sendo portanto este o principal fator que levou a sistemática de troca parcial, realizada com catalisador, em relação ao leito principal.

**5. CONCLUSÃO**

- 5.1 - Os dados da simulação refletiram a realidade do comportamento do catalisador do conversor de baixa, sendo portanto uma ferramenta útil para acompanhamento e otimização das condições operacionais do catalisador.
- 5.2 - A medida que a atividade do catalisador cai, um meio útil de minimizar este efeito é através da elevação da temperatura e relação V/G na entrada, procurando-se o ponto ótimo. Secundariamente, caso seja possível, é efeito também uma redução do teor de CO na entrada do reator.
- 5.3 - A atividade do catalisador nos seus primeiros 12 meses decai gradativamente, sendo, porém ecentuada, nos 12 meses seguintes.
- 5.4 - A troca parcial é uma forma efetiva de restabelecimento da atividade inicial do leito de catalisador.

**6. REFERÊNCIAS**

1. Rase, Howard F., Chemical Reactor Design For Process Plants Vol.II
2. HP-85, Manual de Operação
3. Lunoberg William C., Experience With Guard Low Temperature Shift Catalyst And Extending Catalyst Life
4. UCI Catalyst Literature
5. Ammonia Plant, Operation Manual.



2º SEMINÁRIO DE CATALISE"CINÉTICA DA SÍNTSE DA AMÔNIA"

Maria Teresa M. Rodrigues  
Mário de Jesus Mendes

Departamento de Engenharia Química  
FEC/UNICAMP

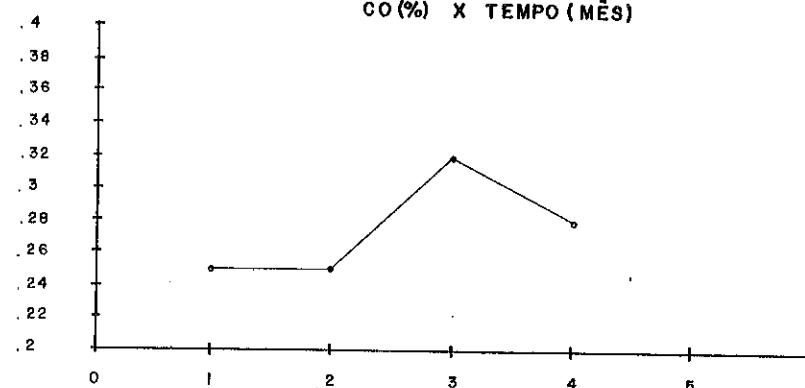
**RESUMO** - A literatura recente revela o grande interesse de que continua sendo objeto a reação de síntese catalítica da amônia, tanto no que respeita ao mecanismo como ao desenvolvimento e otimização do catalisador.

Em consequência de estudos sobre a ação dos promotores, o mecanismo clássico de Temkin-Pyzhev tem sido sido frequentemente posto em questão, não só quanto à natureza da espécie mais abundante à superfície mas também da própria etapa determinante. Usando um método de análise integral desenvolvido pelos autores, e com base nos dados cinéticos de Nielsen, demonstra-se que, por critérios cinéticos, não é possível optar por nenhum dos mecanismos e equações da taxa propostos para a reação. Esta dificuldade parece contudo não ser devida apenas às reconhecidas limitações dos métodos de análise cinética para a discriminação de modelos rivais. Para reações a altas pressões fortemente exotérmicas, como a síntese da amônia, a qualidade dos dados cinéticos é mais do que nunca decisiva para a viabilidade da análise.

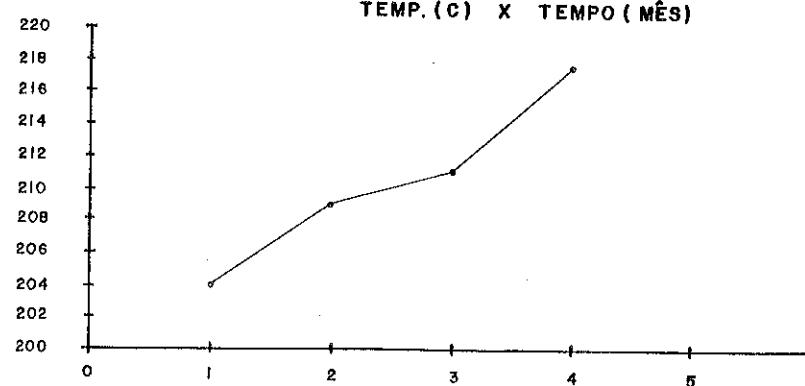
**ABSTRACT** - Although known and industrially applied since many years, the catalytic ammonia synthesis is still the subject of a great research effort, concerning the mechanism as well as the development and optimization of the catalyst.

As a result of the work being done on the promoters action, the classic mechanism of Temkin-Pyzhev has been questioned, particularly in what concerns the nature of the most abundant surface intermediate and of the controlling step. Using an integral analysis method developed by them, the authors show that with the well known kinetic data of Nielsen it is not possible to determine which mechanism and which rate equation is to be kinetically preferred. It seems

CO(%) X TEMPO (MÊS)



TEMP. (C) X TEMPO (MÊS)



however that this difficulty is not due to the inherent limitations of the kinetic analysis methods alone. Rather for high pressure highly exotherm reactions like the ammonia synthesis, the quality of the experimental data seems to be more important than ever.

### 1. INTRODUÇÃO

Um dos principais objetivos do estudo cinético de uma reação é o estabelecimento de uma equação da taxa confiável, com vistas ao projeto de reatores químicos. Por sua vez, o estabelecimento da equação da taxa pressupõe, embora não necessariamente, o conhecimento do mecanismo da reação.

As duas atividades, a definição do mecanismo e da equação da taxa de uma reação, são complementares. A partir de um razoável conhecimento da reação é possível propor vários mecanismos possíveis, dos quais, pelo uso de diversos formalismos, se podem deduzir várias equações da taxa. O ajuste de tais equações a dados cinéticos experimentais permite, por sua vez, selecionar eventualmente a "melhor" dentre elas, e, deste modo, confirmar indiretamente a "validade" de um determinado mecanismo.

Além do seu interesse puramente científico, o conhecimento do mecanismo de uma reação de catálise heterogênea tem um valor prático considerável, permitindo estabelecer diretrizes básicas para o desenvolvimento e otimização dos catalisadores.

Como mostram diversas publicações recentes (1-3), a reação de síntese catalítica da amônia continua sendo objeto de um grande esforço de pesquisa, no sentido de esclarecimento do mecanismo da reação e da ação dos promotores usados na formulação do catalisador, e da otimização deste.

De uma maneira geral admite-se hoje que o mecanismo da reação de síntese catalítica da amônia pode ser considerado como formado pelo seguinte conjunto de reações:

- (a)  $N_2 + 2* \rightleftharpoons 2 N^*$
- (b)  $H_2 + 2* \rightleftharpoons 2 H^*$
- (c)  $N^* + H^* \rightleftharpoons NH^* + *$
- (d)  $NH^* + H^* \rightleftharpoons NH_2^* + *$
- (e)  $NH_2^* + H^* \rightleftharpoons NH_3^* + *$
- (f)  $NH_3^* \rightleftharpoons NH_3 + *$

A partir deste conjunto de reações elementares é possível deduzir um número elevado de possíveis equações da taxa, dependendo das hipóteses básicas feitas quanto à natureza da etapa determinante, da espécie mais abundante, do grau de uniformidade da superfície, etc.

A equação da taxa clássica da reação de síntese da amônia, a equação de Temkin-Pyzhev, pode ser deduzida a partir da sequência de reações anterior usando o seguinte conjunto de hipóteses (4):

- a. A etapa determinante é a adsorção do nitrogênio;
- b. A espécie mais abundante à superfície é o nitrogênio atômico,  $N^*$ ;
- c. Os calores de adsorção e de desorção do nitrogênio variam linearmente com o grau de cobertura da superfície.

A validade destas hipóteses é parcialmente confirmada pelos trabalhos de diversos autores. Brunauer e alii (5), a partir da análise das isotermas de adsorção do nitrogênio obtidas por Emmett, verificaram que o calor de adsorção varia linearmente com a quantidade de nitrogênio adsorvido. Scholten e alii (6), num estudo mais abrangente sobre a quimisorção do  $N_2$  em catalisadores de ferro com alumina, observaram igualmente uma variação linear das energias de ativação de adsorção e desorção para graus de cobertura  $0,08 < \theta < 0,25$ . Para valores mais elevados de  $\theta$ , contudo, a energia de ativação para a adsorção mantinha-se praticamente constante, o que leva a crer que a adsorção do  $N_2$  é dissociativa para baixos graus de cobertura e parcialmente dissociativa para maiores valores de  $\theta$ .

Tendo em consideração o comportamento não-ideal da mistura gaseosa nas condições de síntese, a equação clássica de Temkin-Pyshev escreve-se:

$$r = k f_{N_2} \left( \frac{f_{H_2}^3}{f_{NH_3}^2} \right)^\alpha \left[ 1 - \frac{1}{K f_{N_2} f_{H_2}^3} \right] \quad (1)$$

$K$  é a constante de equilíbrio para a reação, e  $\alpha$  um parâmetro, cujo valor seria igual a 0,5.

A natureza da espécie mais abundante à superfície tem sido questionada por diversos autores (7), em particular a propósito da discussão sobre a ação do  $K_2O$  como promotor, tendo sido proposto que, em determinadas condições, a espécie mais abundante à superfície poderia ser o  $-NH$ . Uma equação da taxa baseada nesta hipótese da espécie mais abundante, mas mantendo as hipóteses a. e c. anteriores, tem a for-

ma (4) :

$$\kappa = k f_{N_2} \left( \frac{f_{H_2}}{f_{NH_3}} \right)^{2\alpha} \left[ 1 - \frac{1}{K} \frac{f_{NH_3}^2}{f_{N_2} f_{H_2}^3} \right] \quad (2)$$

Como se vê, as equações (1) e (2) diferem, formalmente, apenas na ordem relativa do hidrogênio. É interessante notar que as equações (1) e (2), deduzidas com base num mecanismo dissociativo, mantêm a mesma forma quando se considera um mecanismo associativo, isto é, em que as espécies mais abundantes à superfície seriam  $-N_2$  e  $-N_2H_2$  (1,4).

Numerosas outras equações da taxa para a reação de síntese da amônia tem sido ainda propostas na literatura (4). As equações (1) e (2), pela própria natureza das aproximações feitas na sua dedução (4), não são aplicáveis para pressões reduzidas da amônia. Uma equação proposta posteriormente por Temkin (3,4), elimina esta dificuldade; baseando-se num mecanismo associativo com duas etapas determinantes, a adsorção e a hidrogenação do nitrogênio, Temkin deduziu a equação:

$$\kappa = \frac{k f_{N_2}^{1-\alpha} \left[ 1 - f_{NH_3}^2 / (K f_{N_2} f_{H_2}^2) \right]}{\left[ \frac{k_1}{f_{H_2}} + \frac{f_{NH_3}^2}{K f_{N_2} f_{H_2}^3} \right]^\alpha \left[ 1 + \frac{k_1}{f_{H_2}} \right]^{1-\alpha}} \quad (3)$$

Esta equação foi considerada recentemente (8) como sendo superior à equação original de Temkin-Pyzhev, que na realidade é um caso particular de (3).

Em face da multiplicidade das equações da taxa disponíveis para a reação de síntese da amônia, e da possibilidade de associar tais equações a diferentes interpretações mecanísticas da reação, coloca-se o problema de averiguar até que ponto é possível confirmar a validade de tais equações e, portanto, descriminar entre os diferentes mecanismos, com base nas técnicas de análise cinética.

## 2. PROCEDIMENTO E RESULTADOS

A análise cinética de uma reação exige a disponibilidade de dados cinéticos experimentais confiáveis para a reação. Tais dados po-

dem ser obtidos com reatores integrais ou diferenciais, e, conforme a sua natureza, serem analisados por métodos integrais ou diferenciais (9).

Embora se encontre na literatura um grande volume de informações sobre a cinética da reação de síntese da amônia, a seleção de um conjunto de dados cinéticos adequado para a análise é dificultada pela frequente ausência de informações básicas pertinentes, tais como o tipo de reator, a velocidade superficial, o grau de conversão, etc. É de salientar ainda que raramente tais dados são acompanhados de uma completa caracterização dos catalisadores empregados, o que impossibilita a comparação entre os resultados de diferentes autores bem como a sua completa interpretação.

No presente trabalho foram usados os dados apresentados por Nielsen (10), obtidos com diferentes tipos de microreatores tubulares. Embora o autor considere tais reatores como isotérmicos, ele próprio admite a existência de diferenças de temperatura nos reatores, em geral da ordem de  $5^{\circ}\text{C}$ , e atingindo por vezes valores de até  $18^{\circ}\text{C}$ . Nestas condições, a associação de uma temperatura a cada dado de conversão, como é feito pelo autor, é naturalmente discutível.

Com as hipóteses habituais de escoamento pistão e de ausência de limitações à transferência de massa e calor, os dados de Nielsen foram analisados por um método integral proposto pelos autores (4,9), com as fugacidades dos componentes da mistura reacional calculadas a partir de uma modificação da equação de Redlich-Kwong (11), usando a regra de Lewis e Randall.

Uma primeira tentativa de ajuste dos dados experimentais foi feita usando a equação original de Temkin-Pyzhev, a equação (1). De acordo com a dedução desta equação (4), é possível mostrar que a constante  $k$  que nela figura tem uma forma complexa:

$$k = k_i^{(0)} \frac{2RT}{a} \frac{\pi}{4m(2\alpha\pi)} \left( \frac{k}{K_{ads}^{(0)}} \right)^\alpha \exp \left\{ - \frac{E_{ads}^{(0)} + \alpha Q_{ads}^{(0)}}{RT} \right\} \quad (4)$$

Nesta relação, o índice (0) refere-se à superfície com um grau de cobertura  $\theta=0$ . Para efeitos de otimização, usando dados de conversão a diferentes velocidades espaciais e a diferentes temperaturas, a relação (4) foi colocada sob a forma:

$$k = A \cdot T \cdot \exp \left( - \frac{E_{ap}}{RT} \right) \quad (5)$$

Comparando as relações (4) e (5), fica evidente que tanto A como  $E_{ap}$  serão funções de  $\alpha$ .

No decorrer da análise ficou evidente ser impossível otimizar simultaneamente os parâmetros A,  $E_{ap}$  e  $\alpha$ , pois a matriz de correlação do problema era idênticamente nula. Esta situação, que parece, até certo ponto, confirmar a validade das hipóteses básicas que levam à equação de Temkin-Pyzhev, foi resolvida fazendo uma exploração da superfície  $\phi = \phi (A, E_{ap}, \alpha)$ , onde  $\phi$  é a soma dos quadrados dos desvios, recorrendo a cortes desta superfície definidas por valores constantes de um dos parâmetros de um dos parâmetros. A FIGURA 1 ilustra alguns dos resultados obtidos e, ao mesmo tempo, evidencia a reduzida sensibilidade da função objetivo na região do mínimo.

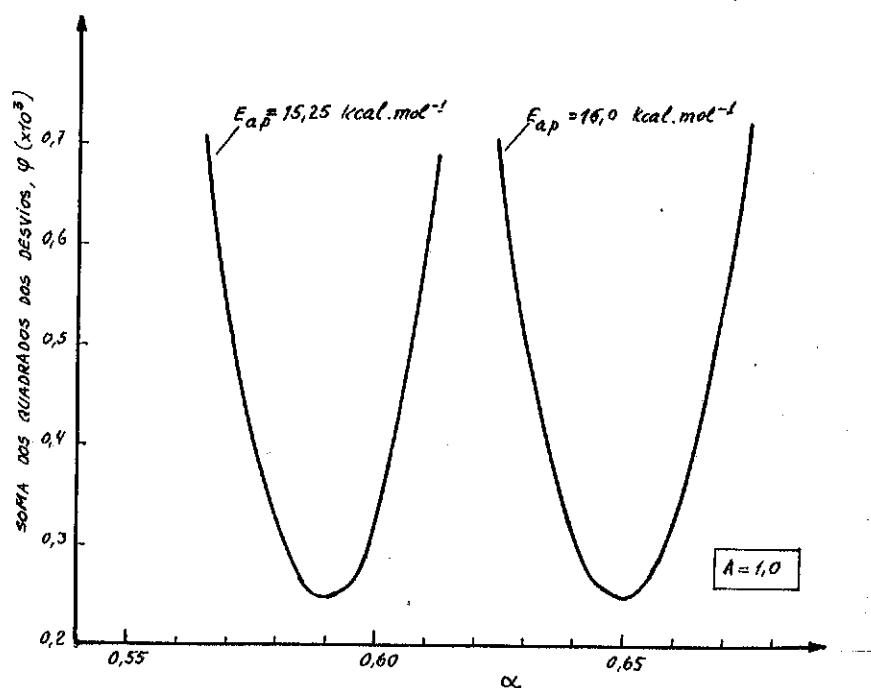


FIGURA 1 - Variação de  $E_{ap,ót.}$  com  $\alpha$ , (equação de T.-P.)

A partir dos resultados desta exploração foi possível obter, por exemplo, conjuntos de valores ótimos de  $E_{ap}$  em função de  $\alpha$ , para A constante (FIGURA 2), ou conjuntos de valores ótimos de A em função de  $\alpha$ , para  $E_{ap}$  constante (FIGURA 3). Como mostram estas figuras, existe uma relação linear entre  $E_{ap}$  e  $\alpha$ , bem como entre  $\log A$  e  $\alpha$ , o que, como se disse acima, parece confirmar a validade da relação (4) e, portanto, da equação de Temkin-Pyzhev.

Contudo, um estudo da mesma natureza feito a partir da equação da taxa (2), não só evidenciou o mesmo tipo de dificuldades e de conclusões, como também mostrou que os valores de  $\phi$  obtidos eram praticamente da mesma ordem de grandeza que os correspondentes à equação de Temkin-Pyzhev.

Esta tentativa de ajuste simultâneo de A,  $E_{ap}$  e  $\alpha$  foi feita baseada na hipótese de que o valor do parâmetro  $\alpha$  seria uma constante característica do catalisador, e portanto independente da temperatura. A fim de se testar a validade desta hipótese, os dados de conversão de Nielsen foram reagrupados, como se mostra na TABELA 1 e 2, considerando-se uma temperatura média comum para aqueles dados cuja temperatura nominal não difere de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ .

Os dados da TABELA 1 e 2 foram então ajustados a temperatura constante, obtendo-se valores de k e  $\alpha$  para cada temperatura, como se mostra na TABELA 3 e 4.

Como se vê pela TABELA 3 e pela FIGURA 4, os valores ótimos de  $\alpha$ , à exceção da temperatura de  $411^{\circ}\text{C}$ , apresentam uma variação praticamente linear com a temperatura.

A comparação entre os resultados da TABELA 3 e TABELA 4, correspondentes a dados de conversão obtidos com um mesmo catalisador em dois microreatores diferentes, mostra contudo que os valores ótimos de k e  $\alpha$  diferem sensivelmente num caso e outro.

O ajuste da equação da taxa (3) com os dados disponíveis não é praticável, já que para cada temperatura se dispõe de apenas três dados de conversão, para três parâmetros a otimizar, k,  $\alpha$  e  $k_1$ . Todavia, foi realizada uma exploração da aplicabilidade desta reação fixando-se um dos parâmetros e otimizando os dois restantes. Verificou-se deste modo uma sensibilidade extremamente reduzida em relação ao valor de  $k_1$ , cujos valores "ótimos", para a presente caso, são bastante reduzidos. Os valores da função objetivo são análogos aos obtidos para as equações (1) e (2).

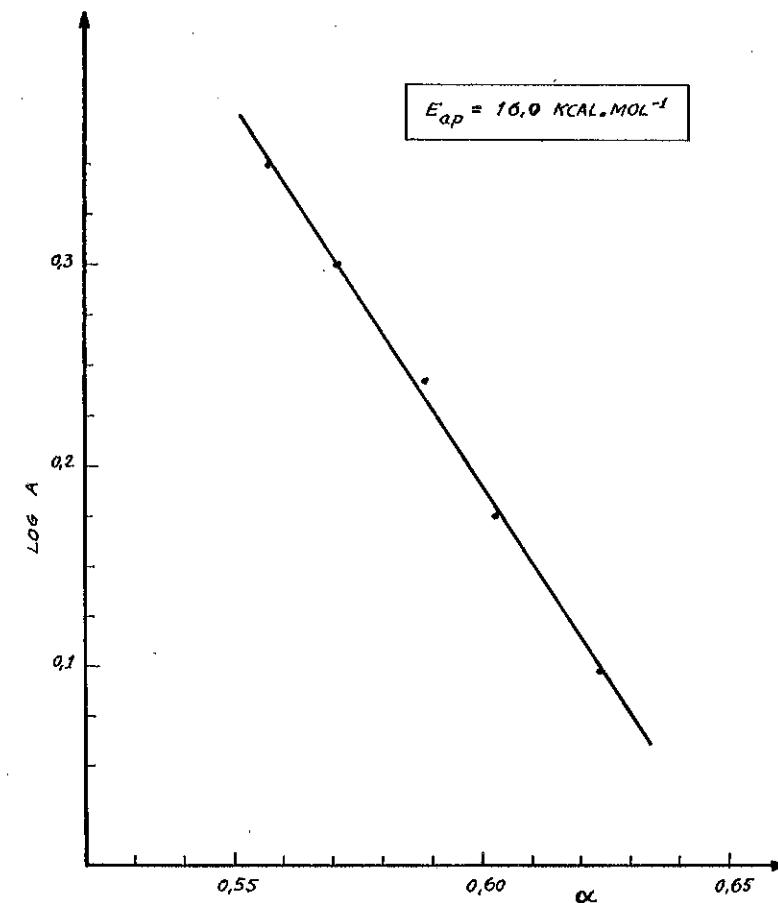
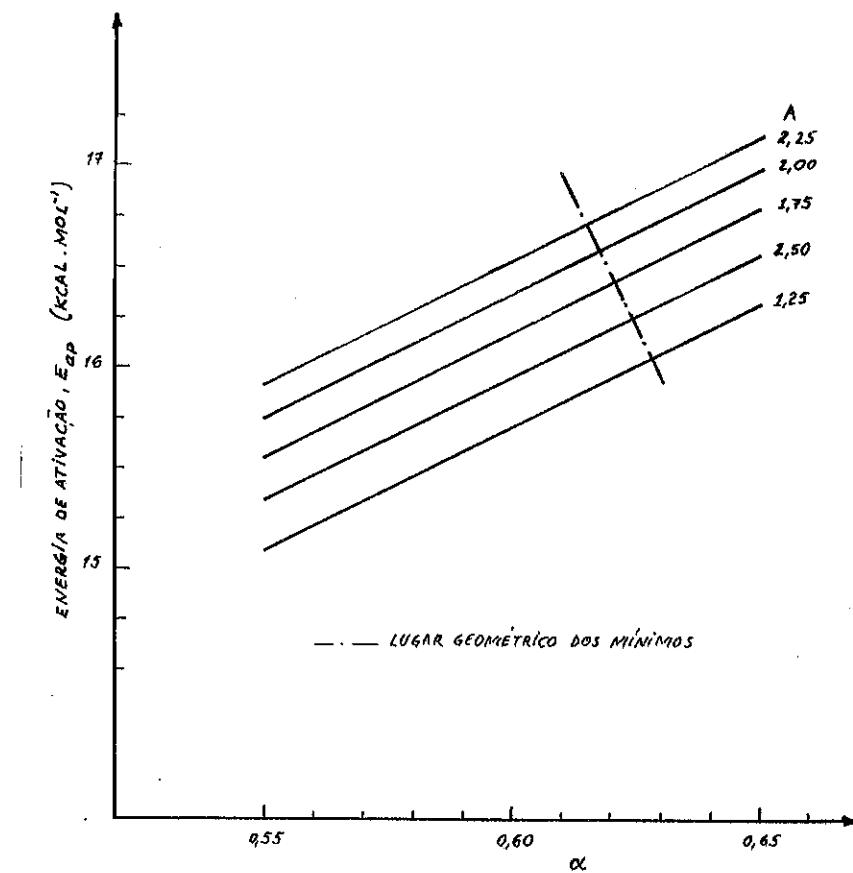


Tabela 1 - Dados de conversão a temperatura constante  
(Catalisador KMLR - Reator B)

T, °C	P, atm	SV, V/V/H	F <sub>O</sub>	Z/F <sub>O</sub>	Y, %
373	152	101600	566,96	$2,293 \times 10^{-4}$	4,2
	153	40200	224,33	$5,795 \times 10^{-4}$	6,5
	153	15760	87,94	$1,478 \times 10^{-3}$	10,50
411	152	96400	537,94	$2,417 \times 10^{-4}$	7,0
	153	37800	210,93	$6,163 \times 10^{-4}$	10,6
	153	16760	93,52	$1,390 \times 10^{-3}$	12,1
450	300	40400	225,45	$5,766 \times 10^{-4}$	21,2
	300	17080	95,31	$1,364 \times 10^{-3}$	28,0
	300	13200	73,66	$1,765 \times 10^{-3}$	29,6
492	300	95200	531,46	$2,446 \times 10^{-4}$	19,6
	300	62000	346,12	$3,756 \times 10^{-4}$	21,0
	300	40400	225,54	$5,764 \times 10^{-4}$	22,5

Tabela 2 - Dados de conversão a temperatura constante  
(Catalisador KMLR - Reator C)

T, °C	P, atm	SV, V/V/H	F <sub>O</sub>	Z/F <sub>O</sub>	Y, %
450	107	47100	52,57	$8,75 \times 10^{-4}$	9,8
		23500	26,23	$1,75 \times 10^{-3}$	12,4
		11600	12,95	$3,55 \times 10^{-3}$	13,9
490	214	75800	84,60	$5,54 \times 10^{-4}$	15,9
		52000	58,04	$7,93 \times 10^{-4}$	17,4
		27200	30,36	$1,52 \times 10^{-4}$	19,3

F<sub>O</sub>, vazão molar à entrada, K mol NH<sub>3</sub>.m<sup>-2</sup>.h<sup>-1</sup>

Z, comprimento do reator, m

Tabela 3 - Valores ótimos de k e α em função da temperatura(Reator B)

a) Ajuste com a equação (1)

	T = 373°C	T = 411°C	T = 450°C	T = 492°C
k	$1,767 \times 10^{-4}$	$3,284 \times 10^{-5}$	$4,195 \times 10^{-4}$	$3,457 \times 10^{-4}$
α	0,489	0,959	0,683	0,782
ϕ	$9,37 \times 10^{-7}$	$1,06 \times 10^{-4}$	$5,04 \times 10^{-6}$	$1,03 \times 10^{-8}$

b) Ajuste com a equação (2)

	T = 373°C	T = 411°C	T = 450°C	T = 492°C
k	$1,975 \times 10^{-5}$	$4,414 \times 10^{-7}$	$1,659 \times 10^{-5}$	$6,738 \times 10^{-6}$
α	0,477	0,938	0,637	0,759
ϕ	$1,05 \times 10^{-6}$	$1,02 \times 10^{-4}$	$4,33 \times 10^{-6}$	$2,43 \times 10^{-8}$

Tabela 4 - Valores ótimos de k e α em função da temperatura(Reator C)

a) Ajuste com a equação (1)

	T = 450°C	T = 490°C
k	$7,253 \times 10^{-7}$	$3,811 \times 10^{-5}$
α	0,952	0,807
ϕ	$2,41 \times 10^{-5}$	$2,37 \times 10^{-6}$

b) Ajuste com a equação (2)

	T = 450°C	T = 490°C
k	$3,875 \times 10^{-5}$	$1,92 \times 10^{-4}$
α	0,981	0,831
ϕ	$2,49 \times 10^{-5}$	$2,61 \times 10^{-6}$

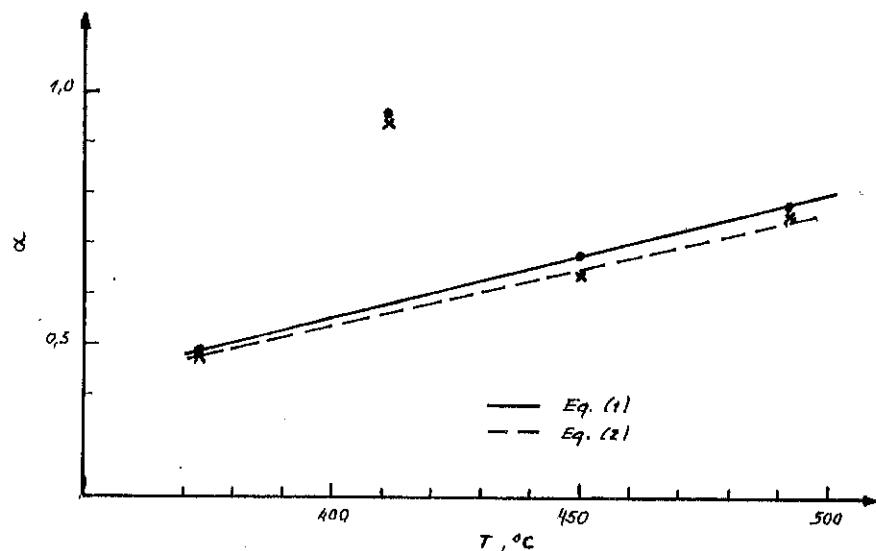


FIGURA 4 - Variação de  $\alpha_{0t}$  com a temperatura (Reator B)

### 3. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

No presente trabalho foi analisada a aplicabilidade de três diferentes equações da taxa para a reação de síntese da amônia, obtidas a partir de diferentes hipóteses básicas sobre o mecanismo da reação. O critério de aplicabilidade usado foi o ajuste observado para um conjunto de dados de conversão obtidos em microreatores tubulares.

As equações da taxa usadas para a reação de síntese da amônia distinguem-se pela sua complexidade, devida não só a elevadas pressões de síntese mas também à hipótese da não-uniformidade da superfície do catalisador, hipótese esta aceita pela grande maioria dos autores.

Com a hipótese de que o parâmetro  $\alpha$ , um parâmetro que figura nas três equações analisadas com o mesmo significado, é independente da temperatura, o ajuste dos dados de conversão a diferentes temperaturas revelou-se praticamente impossível, dada a existência de correlações entre os parâmetros, conforme previsto pela teoria.

Agrupando-se os dados a "temperaturas idênticas", é possível fa-

zer o ajuste dos parâmetros das equações analisadas. Este ajuste revela que, aparentemente, o parâmetro  $\alpha$  varia com a temperatura, efeito que até aqui não foi considerado em nenhum dos estudos apresentados na literatura. Embora Temkin e os autores que se tem debruçado sobre este problema tenham considerado sempre  $\alpha$  como independente da temperatura, Nielsen (10) afirma que o próprio Scholten teria observado igualmente uma variação linear de  $\alpha$  com a temperatura, embora nas publicações de Scholten não se faça qualquer referência a esta observação.

Por outro lado, a análise de dados cinéticos obtidos com um dado catalisador mas em microreatores diferentes conduz a valores da constante da taxa e do parâmetro  $\alpha$  diferentes para a mesma equação da taxa e as mesmas temperaturas, o que, obviamente, é inaceitável.

Fica difícil, em face das observações feitas, decidir se as dificuldades encontradas na comparação das diferentes equações são resultado das limitações inerentes ao próprio método de análise cinética, ou da imprecisão dos dados cinéticos experimentais usados.

Os resultados do ajuste feito mostram claramente que, para as condições nas quais foram obtidos os dados cinéticos usados, a equação original de Temkin-Pyzhev não é, certamente, inferior às outras equações propostas. Contudo, as discrepâncias observadas na análise permitem colocar seriamente em dúvida a representatividade dos dados de Nielsen.

Embora afirmando o óbvio, fica claro que não se pode fazer uma análise discriminativa de modelos cinéticos sem se dispor de dados cinéticos confiáveis, cobrindo uma faixa suficientemente ampla de condições operatórias, em catalisadores perfeitamente caracterizados. Acredita-se que no presente caso, e certamente em muitos dos estudos apresentados na literatura, as limitações de natureza experimental, ou seja, a qualidade dos dados cinéticos, constituem o gargalo dos métodos de análise cinética.

### 4. BIBLIOGRAFIA

1. M. Boudart, Catal. Rev. - Sci. Eng., 23 (1 e 2), 1 (1981).
2. A. Ozaki, K. Aiba, "Catalytic Activation of Dinitrogen", in *Catalysis*, vol. 1, J.R. Anderson e M. Boudart (edit.), Springer-Verlag, New York (1981).
3. M.I. Temkin, "The Kinetics of some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions", in *Advances in Catalysis*, 28, 173 (1979).
4. M.T.M. Rodrigues, Tese de Mestrado (em acabamento), Unicamp.

5. S. Brunauer, K.S. Love, R.G. Keenan, *J. Amer. Chem. Soc.*, **64**, 751 (1942).
6. J.J.F. Scholten e alii, *Trans. Faraday Soc.*, **53**, 1363 (1957); ———, *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 2166 (1959); ———, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 262 (1960).
7. A. Ozaki, K. Aiba, V. Morikawa, *Proc. of the 5th International Congress on Catalysis*, 90-1251, (1972).
8. "Catalyst Handbook", Wolfe Scientific Books, Londres (1970).
9. M.J. Mendes, M.T.M. Rodrigues, *1º Seminário de Catálise*, Rio de Janeiro, junho de 1981.
10. A. Nielsen, "An Investigation on Promoted Iron Catalysts for the Synthesis of Ammonia", 3<sup>a</sup> ed., Jul. Gjellerups, Copenhague (1968).
11. M.J. Mendes, M.T.M. Rodrigues (a publicar).

#### 5. NOMENCLATURA

- $A$  - Fator de frequência aparente  
 $E_{\text{ads}}^{(o)}$  - Energia de ativação de adsorção do  $N_2$  para  $\theta = 0$   
 $E_{\text{ap}}$  - Energia de ativação aparente  
 $F_o$  - Vazão molar à entrada do reator  
 $f_i$  - Fugacidade do componente  $i$   
 $k$  - Constante global da taxa (eq.4)  
 $K$  - Constante de equilíbrio para a reação de síntese  
 $k_1$  - Constante de taxa (eq.3)  
 $k_1^{(o)}$  - Constante de adsorção do  $N_2$  para  $\theta = 0$   
 $K_{\text{ads}}^{(o)}$  - Constante de equilíbrio do  $N_2$  para  $\theta = 0$   
 $P$  - Pressão  
 $Q_{\text{ads}}^{(o)}$  - Calor de adsorção do  $N_2$  para  $\theta = 0$   
 $r$  - Taxa da reação de síntese  
 $R$  - Constante universal dos gases  
 $SV$  - Velocidade espacial  
 $T$  - Temperatura  
 $Y$  - Porcentagem molar de amônia à saída do reator  
 $Z$  - Comprimento do reator

#### CARACTERES GREGOS

- $\alpha$  - Parâmetro da equação de Temkin-Pyzhev  
 $\theta$  - Grau de cobertura da superfície  
 $\phi$  - Soma dos quadrados dos desvios

#### 2º SEMINÁRIO DE CATALISE

#### DETERMINAÇÃO DA ÁREA EXTERNA DE UM CATALISADOR $Ni/SiO_2$

#### PELO MÉTODO $\alpha$

Eduardo Falabella Sousa-Aguiar  
Escola de Química - COPPE/UFRJ

**RESUMO** - Um catalisador  $Ni/SiO_2$  Gel é caracterizado, obtendo-se uma isoterma de adsorção do tipo I, segundo Brunauer. Estas ocorrem da adsorção em poros estreitos, o que fornece uma área total B.E.T. diferente da área externa disponível. A título de comparação calculou-se a área total pelos métodos de B.E.T. e  $\alpha$ , obtendo-se valores idênticos  $370\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . A seguir, determinou-se a área externa pelo volume correspondente à região de multicamadas (método  $\alpha$ ), sendo obtido um valor de  $12\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . Concluiu-se que a contribuição de microporos é alta, o que se confirma após porosimetria de mercúrio. Finalmente, analisam-se as partículas metálicas. A observação de grandes blocos de níquel na superfície, aliada a uma baixa superfície metálica, parece indicar que a área externa é limitante para uma boa dispersão.

**ABSTRACT** - The adsorption of  $N_2$  on a  $Ni/SiO_2$  gel catalyst provides a type I isotherm, according to Brunauer. This isotherm occurs when the surface has narrow pores, and the total B.E.T. surface area differs from the available external area. In fact, the B.E.T. surface area is  $370\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ , while the external area, calculated according to the  $\alpha$  method, is  $12\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . The micropores contribution is therefore, very high. Finally, the metallic particles are analysed. One verifies huge nickel particles on the surface, and a low metallic surface. This indicates that the external area is a determining step when a good dispersion is required.

#### 1. INTRODUÇÃO

A adsorção é um fenômeno físico genérico, que ocorre sempre que um gás é colocado em presença de um sólido. A quantidade de gás retida num sólido ( $\eta$ ) é, por sua vez, uma função da massa de sólido, da natureza deste sólido (e do gás), da temperatura e da pressão de vapor do gás. Se esta, todavia, ocorre à temperatura constante, para

um dado gás e um sólido particular, pode-se dizer que

$$\eta = f(p) T, \text{ gás, sólido} \quad (1.1)$$

ou, quando a temperatura é inferior à temperatura crítica, que

$$\eta = f(p/p^0) T, \text{ gás, sólido} \quad (1.2)$$

onde  $p^0$  é a pressão de vapor do gás.

A equação (1.1) é o que se chama de isotermia de adsorção, ou seja, a relação entre a quantidade de gás adsorvida e a pressão a temperatura constante.

Embora milhares de isotermas diferentes tenham sido obtidas sobre diferentes sólidos, elas podem, de um modo geral, ser classificadas em cinco grandes grupos, segundo Brunauer<sup>(1,2,3)</sup> e colaboradores. A estes pode-se adicionar um sexto grupo, segundo Gregg & Sing<sup>(4)</sup>. Os seis tipos podem ser visualizados na figura 1. Embora somente os

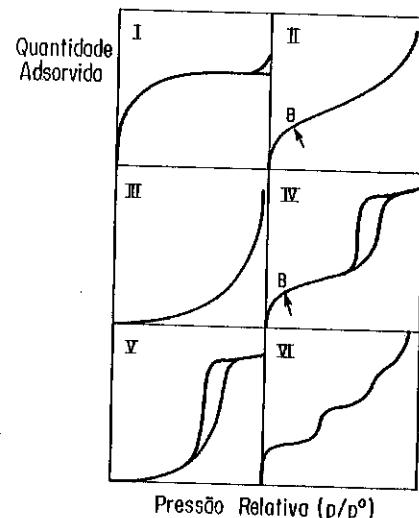


Figura 1 - Formas clássicas das isotermas de adsorção

tipos IV e V tenham sido representados com ciclos de histeresis, este fenômeno pode ocorrer para todos os casos.

Cada um dos tipos de isotermia está associado a um fenômeno básico de adsorção. No caso da isotermia do tipo I, que particularmente nos interessa, o que se pode dizer é que esta é reversível no seu caso limite e côncava com relação ao eixo  $p/p^0$ . A quantidade adsorvida "η" tende a seu valor limite " $\eta_s$ " quando  $p/p^0 \rightarrow 1$ . Em alguns sistemas, contudo, o valor de "η" começa a crescer quando  $p/p^0 < 1$ , e a isotermia apresenta então um ciclo de histeresis do tipo B, como na figura 2.

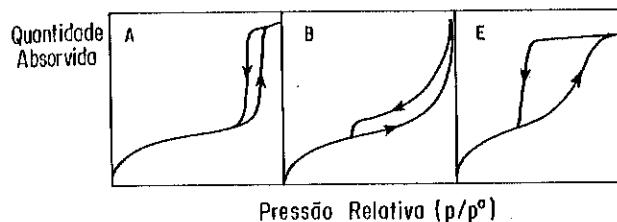


Figura 2 - Ciclos de histeresis

Durante muitos anos, acreditou-se que " $\eta_s$ " correspondia a uma monocamada completa, ou  $\theta = 1$ , segundo Langmuir, já que  $\theta$  é a fração coberta da superfície. Hoje, acredita-se que as isotermas do tipo I resultam de uma adsorção ocorrendo em poros estreitos (ou seja, de um processo de preenchimento de microporos) e que " $\eta_s$ " é controlado pelo próprio volume de poros. Normalmente, uma primeira indicação de microporos está num alto valor da constante C da equação de B.E.T., embora esta não permita um cálculo direto da microporosidade. Para tal, há uma série de métodos desenvolvidos. O primeiro e mais direto, proposto Gregg & Langford<sup>7</sup>, consiste na adsorção e preenchimento com um composto adequado, no caso o n-nonano. Sing<sup>8</sup> propõe o uso de outros métodos, tais como o método "t" e o método  $\alpha$ , ambos baseados no conceito da isotermia padrão.

#### 1.1 - Isotermia Padrão<sup>(10)</sup>

Embora, como já dito previamente, a adsorção de um gás sobre uma superfície seja única, quando um mesmo gás se adsorve sobre superfícies diferentes (porém não muito), a mesma forma de isotermia de

ve ser obtida. Assim sendo, todas as isotermas semelhantes podem-se tornar coincidentes se os dados forem normalizados (ou seja, expressos por unidade de área ou por número de monocamadas). Os diagramas de dados normalizados representam o que chamamos de isoterma padrão. Dados obtidos para sólidos não porosos podem ser comparados com sólidos microporosos, e através de desvio na forma a contribuição de microporos pode ser detectada.

#### 1.2 - Método $\alpha$

Desenvolvido por Sing<sup>(8)</sup>, é uma modificação do método  $\alpha$  de Lippers e de Boer<sup>(9)</sup>. Para estes, a normalização é feita baseada na equação

$$\eta = \frac{t}{\delta} \eta_m \quad (1.3)$$

onde  $\eta$  é o volume de  $n$  camadas,  $\eta_m$  o volume da monocamada,  $t$  a espessura de  $n$  camadas e  $\delta$  a espessura de uma camada. O método  $\alpha$  baseia-se na substituição de  $\eta_m$  por outro fator, no caso  $\eta_s$ , que é a quantidade absorvida a uma pressão relativa ( $p/p^0$ ) pré-estabelecida. O método indica, por razões empíricas,  $p/p^0 = 0,4$ . A adsorção normalizada  $\eta/n^{0,4}$ , chamada de  $\alpha_s$ , pode ser obtida de uma amostra de referência, e colocada em gráfico contra  $p/p^0$ , fornecendo a curva  $\alpha_s$ . A partir desta, pode-se fazer uma comparação com a amostra a determinar.

Sing<sup>(8)</sup> admite que, para uma dada amostra padrão, a superfície específica de um sólido pode ser calculada usando-se a relação

$$A(\text{teste}) = \frac{b_\alpha(\text{teste})}{b_\alpha(\text{referência})} \times A(\text{referência}) \quad (1.4)$$

onde  $A$  representa a área e  $b_\alpha$  a inclinação da parte linear do "plot".

Os autores do método aconselham, ainda, o uso de silica hidroxilada não porosa (Fransil-I) como referência. Os dados de adsorção de  $N_2$  para esta estão na tabela abaixo.

TABELA I

$p/p^0$	Adsorção por unidade de área $\text{mol/m}^{-2}$	$\alpha_s$ ( $n/n^{0,4}$ )
0,001	4,0	0,26
0,005	5,4	0,35
0,01	6,2	0,40
0,02	7,7	0,50
0,03	8,5	0,55
0,04	9,0	0,58
0,05	9,3	0,60
0,06	9,4	0,61
0,07	9,7	0,63
0,08	10,0	0,65
0,09	10,2	0,66
0,10	10,5	0,68
0,12	10,8	0,70
0,14	11,3	0,73
0,16	11,6	0,75
0,18	11,9	0,77
0,20	12,4	0,80
0,22	12,7	0,82
0,24	13,0	0,84
0,26	13,3	0,86

Aplicando os valores da tabela acima, na equação 1.4, após cálculo da inclinação, obtém-se

$$A(\text{teste}) = 2,89 b_\alpha(\text{teste}) \quad (1.5)$$

Normalmente, para amostras microporosas, o "plot"  $\alpha$  apresenta 2 regiões lineares. Da primeira, pode-se calcular a área total. A segunda nos permite calcular, através da sua inclinação, a área externa.

#### 2. PROCEDIMENTO

Estudos de fissão sistemáticos foram feitos sobre um catalisador  $\text{Ni/SiO}_2$  gel preparado por coprecipitação. As medidas foram realizadas num aparelho sorptometrico, série 1800-DRW Mod.804, da Carlo Erba Strumentazione e num Porosímetro, série 200, da mesma firma. A seguir, as amostras foram examinadas oticamente num Microscópio Eletrônico de Transmissão (T.E.M.).

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A figura 3 mostra a isoterma de adsorção de nitrogênio sobre o Catalisador  $\text{Ni/SiO}_2$  gel. Esta é claramente do tipo I, indicando uma grande presença de microporos.

A superfície específica do catalisador é calculada através das equações de B.E.T. <sup>(16)</sup>, como mostra a figura 4.

$$\frac{p/p^0}{n(1-p/p^0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} (p/p^0) \quad (1.6)$$

Obtém-se um resultado de  $370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A seguir, faz-se um "plot" para verificar esta área. A figura 5 demonstra este procedimento. Desta depreende-se, igualmente, que há 2 regiões lineares, uma das quais quase plana. A inclinação da primeira região linear deve fornecer a área total do catalisador. De fato, calculada através da equação (1.5), obtém-se um valor para a área que é idêntico ao de B.E.T. ( $370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ).

Da região plana, por sua inclinação, e igualmente usando a equação (1.5), pode-se determinar a área externa, eliminando desta maneira a contribuição de microporos. O valor obtido, após os cálculos, é  $12 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . A contribuição de microporos é, portanto, muito alta. A figura 6, que apresente os dados de porosimetria de mercúrio, confirma esta suposição. Obtém-se um volume total de  $0,1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ , com grande participação (> 80%) de microporos.

A título de estudo, uma caracterização da fase metálica do catalisador foi feita. A primeira técnica usada foi a adsorção química <sup>(11,12)</sup>, que revelou uma área metálica muito baixa. Partiu-se então para a visualização das partículas por microscopia de transmissão. A figura 7, mostra uma fotografia do catalisador com uma ampliação de 150.000 vezes. É claramente visível a partícula de níquel em sua forma cúbica, de dimensões avantajadas. Utilizando um método de contagem, verificamos que o tamanho médio das partículas de níquel é superior a 300 nm.

### 4. CONCLUSÃO

A análise da isoterma de adsorção de  $\text{N}_2$  sobre o catalisador  $\text{Ni/SiO}_2$  gel mostra claramente uma forma classificada como do tipo I. Isto está de acordo com a suposição de alguns pesquisadores <sup>(13)</sup>, que admitem que estas isotermas ocorrem com sílicas e zeolitos especialmente preparados, os quais apresentam grande quantidade de mi-

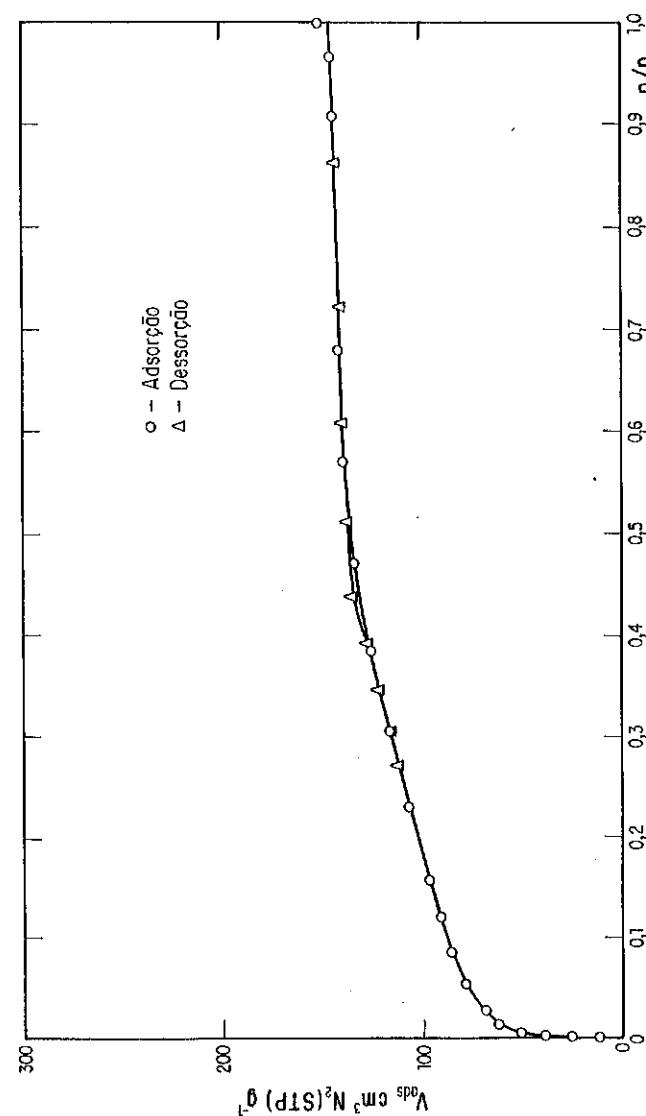


Figura 3 - Isoterma de adsorção

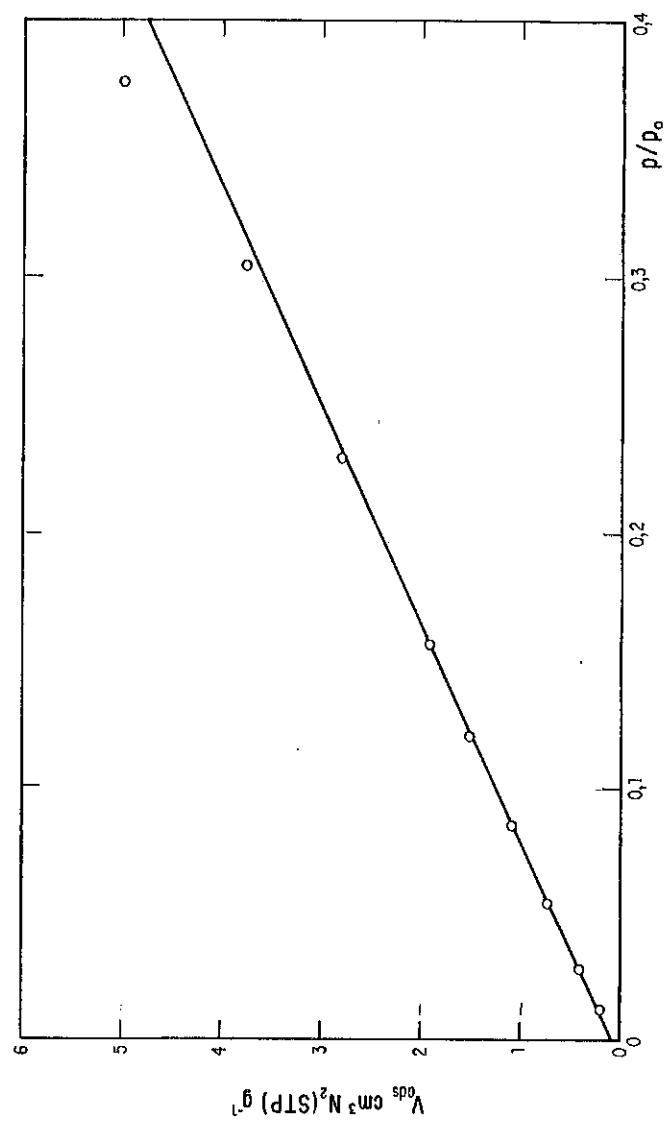
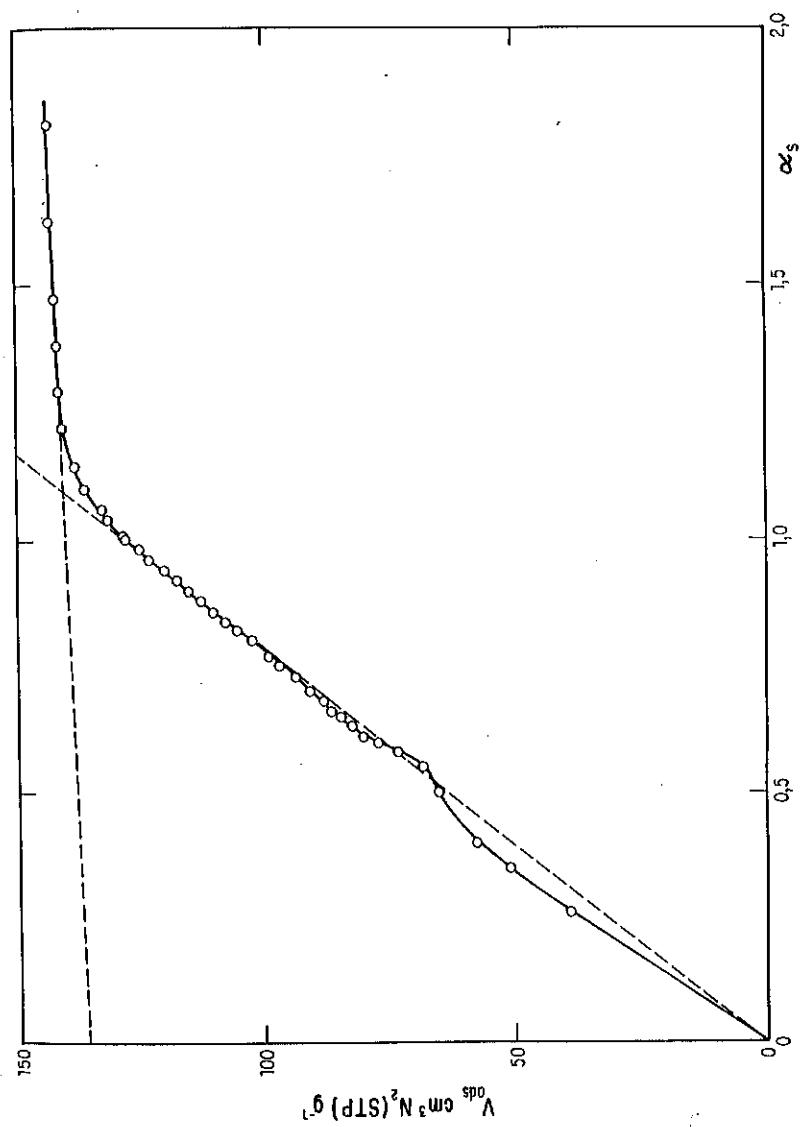


Figura 4 - BET plot

Figura 5 -  $\alpha_s$  plot

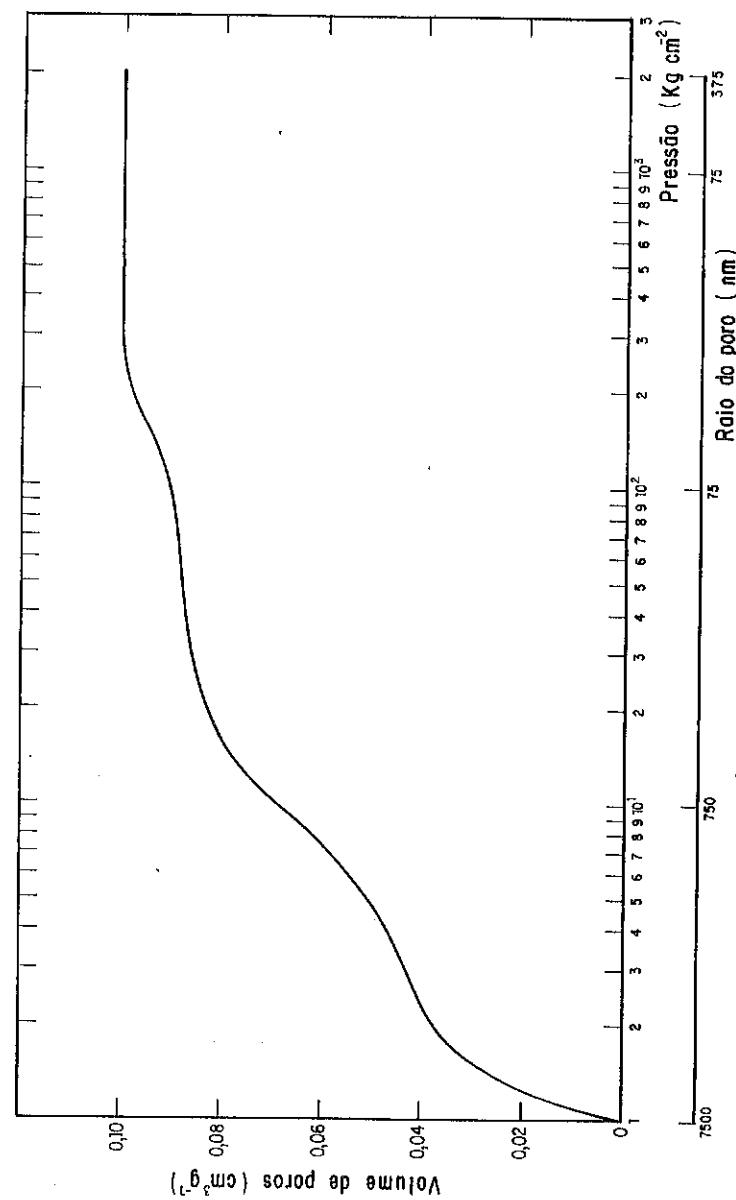


Figura 6 - Porosimetria

croporos. A confirmação por porosimetria de mercúrio indica que a área por B.E.T. não corresponde à área externa do catalisador, a qual deve ser inferior, já que a contribuição de microporos é muito grande. Realmente obtém-se uma área externa, calculada pelo método  $\alpha$  de apenas  $12\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , contra os  $370\text{m}^2\text{g}^{-1}$  obtidos por B.E.T. Uma análise das partículas metálicas indica uma concentração de grandes blocos de níquel na superfície externa do catalisador e subsequente área metálica baixa. Concluiu-se que a existência de uma grande quantidade de microporos, em sua maioria inferiores a  $0,7\text{nm}$ , impedem a dispersão da partículas de níquel, concentrando-se na superfície.

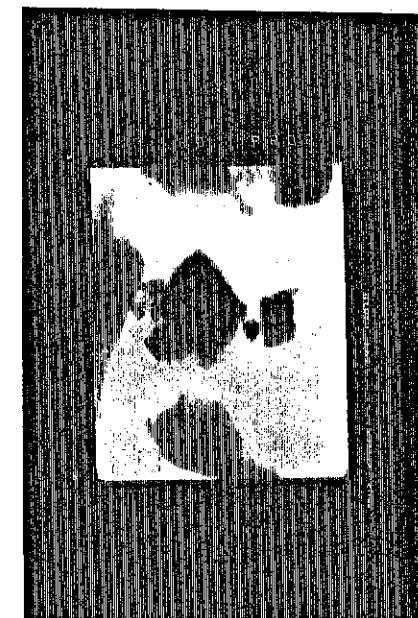


Figura 7 - Microscopia eletrônica de transmissão

BIBLIOGRAFIA

1. BRUNAUER, S., DEMING, L.S., DEMING, W.S. & TELLER, E.J. Amer. Chem. Soc. 62, 1723, (1940).
2. BRUNAUER, S., EMETT, H. & TELLER, E.J. Amer. Chem. Soc. 60, 309 (1938)
3. BRUNAUER, S. "The Adsorption of Gases and Vapours". Oxford Univ. Press (1945).
4. GREGG, S.J. & SING, K.S.W. "Adsorption, Surface Area and Porosity" Academic Press. London (1982)
5. LANGMUIR, I. J. Amer. Chem. Soc. 38, 2221 (1916)
6. LANGMUIR, I. J. Amer. Chem. Soc. 40, 1361 (1918)
7. GREGG, S.J. & LANGFORD, J.F. Trans. Faraday Soc. 65, 13944 (1969)
8. SING, K.S.W. "Surface Area Determination". Proc. Int. Symp. (1970)
9. LIPPENS, B.C. & DEBOER, J.H. J. Catalysis 4, 319 (1965)
10. GREGG, S.J. "Adsorption of gases - tool for the study of the texture of solids". Proc. Int. Symp. (1982)
11. ANDERSON, J.R. "Structure of Metallic Catalysts" Academic Press. Inc., London, (1975)
12. BOND, G.C. "Heterogeneous Catalysis: Principles and Applications" Oxford Univ. Press. (1974)
13. SING, K.S.W. & MADELEY, J.D.J. Appl. Chem. 4, 365 (1954)
14. ROUQUEROL, J. & SING, K.S.W. "Adsorption at the gas-solid and liquid-solid interface" Elsevier Scientific Pub. Co., 10, 1982

2º SEMINÁRIO DE CATALISE"O EFEITO DO ENXOFRE NA ESTABILIDADE, ATIVIDADE E SELETIVIDADE DE CATALISADORES DE REFORMAÇÃO CATALÍTICA"

Jorge de Paula  
 Silvio J.V. Machado  
 Emanuel T. dos Reis  
 Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS

**RESUMO** - A injeção de enxofre na zona de reação, a utilização de uma unidade removedora de enxofre após a unidade de hidrotratamento ou, ainda, o controle da concentração de enxofre no meio reacional são três exemplos de controvérsias existentes na literatura dedicada ao efeito do enxofre no processo de reformação catalítica. Este trabalho revisa a literatura, discutindo as contradições encontradas e avaliando-as à luz dos resultados obtidos em experimentos realizados em escala de bancada, utilizando um reator Berty para simular as condições industriais. Os resultados indicaram ser recomendável um procedimento de pré-sulfetação do catalisador para que se obtenha um aumento da campanha.

**ABSTRACT** - Sulfur injection in the reaction zone, sulfurguard reactor utilization after the hydrotreater and sulfur concentration control in the reaction medium are three examples of existing controversies in the literature related to the sulfur effect in catalytic reforming of naphtha. This work reviews the literature and discuss the contradictions from bench-scale experimental data. The experiments were performed using the Berty-type reactor to simulate industrial conditions. Results are such that a presulfiding procedure is recommended in order to increase catalyst cycle.

**1. INTRODUÇÃO**

A literatura contém muitas referências ao efeito do enxofre nos catalisadores de metais de transição, e em particular sobre as reações e o processo de reformação catalítica.

Para se obter a atividade ótima do catalisador em relação à qualidade e rendimento do produto, e ao tempo de campanha, o teor de enxofre na carga é mantido abaixo de certos níveis.

Nos catalisadores comerciais de Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (monometálicos), a concentração de enxofre na carga deve ser menor que 20 ppm, enquanto para os novos catalisadores bimetálicos este valor limite é 1 ppm.

Apesar de reconhecidamente nocivo, o efeito do enxofre neste processo é considerado reversível. Esta reversibilidade possibilita utilizar o enxofre como controlador seletivo das reações do processo.

Será feita uma rápida incursão à literatura para estabelecer as bases motivadoras do presente trabalho.

Em 1955, Hettlinger(1) verificou que altas concentrações de enxofre na carga inibem tanto a desidrogenação do metilciclohexano quanto a desidrociclização do n-heptano. Oblad(2), em 1957, e Politzer(3), em 1969, referem-se ao enxofre como sendo um veneno do processo de reformação catalítica.

Em 1970, Pfefferle(4) observou que a presença de enxofre aumenta não só a estabilidade do catalisador de platina, mas também o rendimento de reformado. A mesma conclusão chegou Hayes(5), em 1970, utilizando catalisadores de platina-alumina sulfetados e não sulfetados. Em 1972, Hayes(6) mostrou que se pode alcançar um nível ótimo de atividade de catalisadores bimetálicos com apropriado ajuste do enxofre na zona de reação.

Em 1975, Sivasanker(7) realizou estudos com catalisadores bimétálicos e observou efeitos benéficos do enxofre na estabilidade e seletividade. Seu trabalho conclui que um catalisador não sulfetado possui uma alta atividade de desidrogenação, que conduz a uma excessiva formação de coque.

Um catalisador não sulfetado atinge mais rapidamente um nível de estabilidade inferior ao de uma amostra sulfetada, que é portanto mais estável.

Em 1977, Menon(8), em estudos que utilizavam hexano, ciclohexano e metilciclopentano, observou que tanto o catalisador monometálico quanto o bimetálico apresentam menor hidrocraqueamento e maior rendimento em benzeno quando sulfetados.

Alguns licenciadores do processo de reformação catalítica incluem a sulfatação do catalisador no procedimento normal de partida quando o catalisador é virgem ou recém-regenerado. A Engelhard, com o catalisador E-601, e o IFP, com o Naphtane 260, encontram-se neste caso, enquanto outros, como a UOP no catalisador R-18, fornecem o mesmo já sulfetado.

O catalisador HR-71 da Houdry tem o ciclo diminuído com 20 ppm de enxofre na carga, se comparado ao ciclo obtido com teores

menores que 1 ppm.

A Chevron, recentemente, introduziu um sistema de controle de enxofre, suplementando o hidrotratamento da carga, o que reduz o teor de enxofre para valores inferiores a 0,2 ppm(9).

Um tratamento similar é apresentado pela Mobil Oil(10), onde a nafta hidrogenada passa por um segundo hidrotratamento e, em seguida, flui ao longo de um leito de óxido de zinco sem resfriamento, para remover traços de H<sub>2</sub>S liberados no hidrotratamento. A Engelhard, que sulfeta o E-611, utiliza um removedor de enxofre após o hidrotratamento da carga.

Um processo novo desenvolvido pela Mobil Oil, com catalisador misto de platina-rênio e íridio em suportes separados, utiliza injecção de enxofre na zona de reação para minimizar o hidrocraqueamento excessivo(11).

A literatura relata que os catalisadores sulfetados de Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam melhor seletividade, menor desidrogenação, menor hidrocraqueamento e maior estabilidade(12,13,14,15). Para os bimetálicos de Pt-Re e Pt-Ir, lê-se que, quando sulfetados, são mais estáveis, devido ao menor hidrocraqueamento proveniente das reações de hidrogenólise, característica dos promotores Re e Ir inibida pelo enxofre (16, 17, 18). Da mesma forma, os catalisadores polimetálicos de Pt-Re-Ir (19, 20) alcançam maior estabilidade advinda da ação do enxofre.

Ainda não foi estabelecido qual seja a melhor natureza da espécie sulfetante em face da estabilidade e seletividade do catalisador de reformação catalítica. Alguns utilizam H<sub>2</sub>S, outros CS<sub>2</sub>, tiofeno ou ainda sulfeto de terc-butila (21,22,23,24,25).

Assim, além de efeitos nocivos, têm-se registrado alguns efeitos benéficos do elemento enxofre, quando adicionado na preparação do catalisador, numa etapa da partida de uma operação ou, ainda, durante a mesma.

Apesar dessas aparentes controvérsias, a literatura fornece informação suficiente para que se conclua que o enxofre, reconhecidamente um desativante da platina, pode ser usado como ferramenta para estender a campanha de um catalisador de reformação catalítica.

O objetivo deste trabalho é verificar o efeito do enxofre num catalisador bimetálico Pt-Sn suportado em alumina, contribuindo para ampliar o conhecimento deste assunto, e, se for o caso, desenvolver um procedimento industrial de sulfatação, destinado a estender a campanha operacional, que inclua recomendações específicas para a implementação do procedimento estabelecido.

2. EXPERIMENTAL  
2.1 CATALISADOR

Bimetálico, platina-estanho, suportado em gama-alumina, típico para o processo de reformação catalítica, utilizado nos experimentos nas formas sulfetada e não sulfetada.

A Tabela I resume os dados sobre as diferentes amostras.

2.2 CARGA

Corte específico de nafta hidrotratada, cujas propriedades encontram-se na Tabela II.

TABELA I  
COMPOSIÇÃO DOS CATALISADORES, % p/p

Componente	Catalisador		
	CV	S250	S370
Pt	0,55	—	—
Sn	0,41	—	—
Cl	1,1	1,0 (1,0)	1,3 (1,1)
C	—	0,62 (0,06)	0,18 (0,16)
S	1 ppm	0,09 (0,05)	0,09 (0,05)

CV - catalisador virgem

S250 - catalisador sulfetado a 250°C

S370 - catalisador sulfetado a 370°C

( ) - os resultados entre parênteses referem-se a bateadas diferentes

TABELA II  
PROPRIEDADES DA CARGA

Densidade	0,7145
Faixa de destilação, ASTM D86, °C	
PIE	70
10% v/v	83
50% v/v	96
70% v/v	106
90% v/v	121
PFE	141
Teor de enxofre, ppm	<1
Análise de hidrocarbonetos, % p/p	
Não aromáticos	92,88
Benzeno	1,04
Tolueno	3,23
Etilbenzeno	0,66
Para e Metaxilenos	1,71
Ortoxileno	0,48

2.3 EQUIPAMENTO

A unidade está detalhada no diagrama de fluxos na Figura 1. Seu principal componente é o reator desenvolvido por Berty, modificado por Mahoney e fabricado pela Autoclave Engineers, Inc.(26).

2.4 ANÁLISE

A Tabela III ilustra os tipos de análises cromatográficas realizadas e as condições empregadas.

TABELA III  
ANÁLISES CROMATOGRAFICAS

	Hidrocarbonetos aromáticos	Hidrocarbonetos alifáticos	Hidrogênio
Cromatógrafo	HP 7620A	HP 7620A	CG 12-IP
Coluna			
recheio	TCEPE	PORAPAK N	PORAPAK S
dimensões	2,8m x 1/8in	3m x 1/8in	5m x 1/8in
Detector	IC	IC	CT
Temp.coluna, °C	90	170	ambiente
Temp.injetor, °C	150	150	ambiente
Temp.detector, °C	200	200	ambiente

IC - ionização de chama

CT - condutividade térmica

TCEPE - tetracianoetilenopentaeritritol suportado em chromosorb P.

Os catalisadores foram analisados antes e depois de cada experimento, utilizando-se a técnica de fluorescência de raio X para a determinação de cloro e enxofre e o ensaio LECO para a determinação do teor de carbono.

As medidas de adsorção de H<sub>2</sub> foram realizadas num sistema de gases pelo método em fluxo.

O acompanhamento da dessorção de enxofre dos catalisadores durante as medidas de atividade e seletividade foi realizado mediante uma análise que utiliza método colorimétrico (27).

2.5 PROCEDIMENTO

Em todos os testes, a pressão, a velocidade espacial líquida horária e a relação molar H<sub>2</sub>/carga foram mantidas constantes.

Os testes de atividade e seletividade obedeceram à seguinte orientação:

-CATALISADOR VIRGEM-Era secado em estufa, a vácuo, por 3h, a 80 °C e, em seguida, por 12h, a 125 °C; após o que era transferido para o dessecador a fim de arrefecer. O reator, carregado com 51,6g, era testado, para verificar vazamentos, com

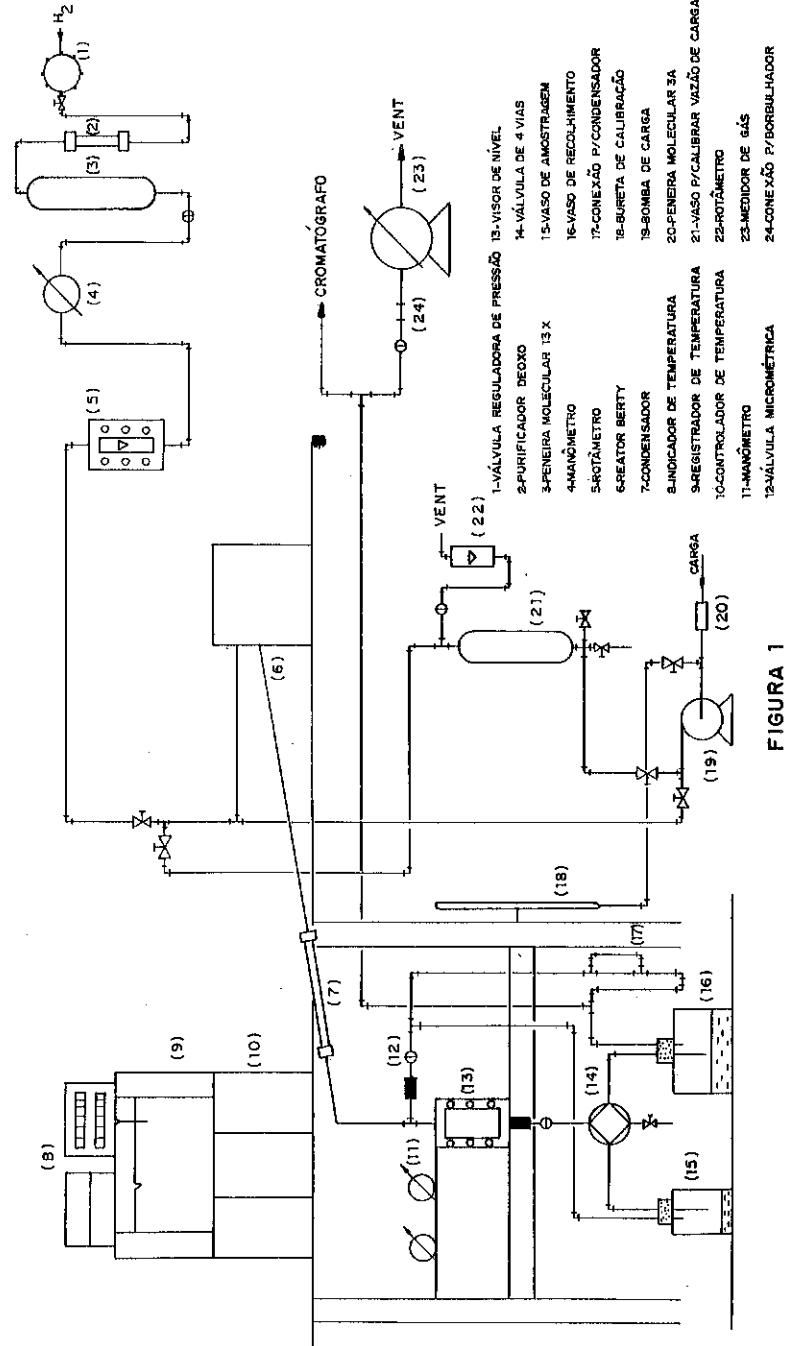


FIGURA 1

$H_2$  a  $20\text{kgf/cm}^2$ . Com a pressão ajustada para  $13\text{kgf/cm}^2$ , iniciava-se a circulação interna com a turbina do agitador a 1000 rpm. O aquecimento do reator era feito a uma taxa máxima de  $60\text{ }^\circ\text{C/h}$ , mantendo-se o fluxo de  $H_2$  a  $170\text{ l/h}$ , o que corresponde a uma relação molar  $H_2/\text{carga}$  8:1. Atingida a temperatura de  $427\text{ }^\circ\text{C}$ , iniciava-se a redução do catalisador por 3h, após o que era resfriado até  $370\text{ }^\circ\text{C}$  e nele era injetada a carga a uma VELH (velocidade espacial líquida horária) de  $1,3/\text{h}$ . A temperatura era, então, elevada a uma taxa máxima de  $60\text{ }^\circ\text{C/h}$  até a temperatura de teste, quando os produtos começavam a ser recolhidos a intervalos de 4 horas.

-CATALISADOR SULFETADO- Adotou-se um procedimento similar ao anterior; o aquecimento inicial, porém, foi com  $N_2$  em lugar de  $H_2$ , eliminando-se a etapa de redução a  $427\text{ }^\circ\text{C}$ . Antes da injeção de carga a  $370\text{ }^\circ\text{C}$ , o  $H_2$  substituiu o  $N_2$ . Desde o estabelecimento do fluxo de  $N_2$ , o gás efluente borbulhava em uma solução 1N de  $NaOH$ , por períodos de 6h, quando alíquotas de 5ml eram retiradas e juntadas com 10ml de solução saturada de  $Cd(OH)_2$  num balão de 50ml, para posterior análise do teor de  $H_2S$ . Terminado o último teste, eram cortados o aquecimento e a carga; uma purga com  $H_2$ , durante o resfriamento até  $150\text{ }^\circ\text{C}$ , eliminava os hidrocarbonetos remanescentes nos poros do catalisador. De qualquer forma, antes das análises de elementos no catalisador, o mesmo permanecia em estufa, a vácuo. Todos os gases eram purificados antes de entrarem no reator, passando por um purificador DEOXO da Engelhard e, em seguida, por uma peneira molecular 13X. Cumpre notar que a carga era secada em peneira molecular 3A antes de ser misturada com  $H_2$  na entrada do reator.

-PROCEDIMENTO DE SULFETAÇÃO-Foi empregado um reator tubular carregado com 120g de catalisador pré-tratado em estufa, a vácuo. O teste de pressão foi feito com  $N_2$  a  $26\text{kgf/cm}^2$  e, em seguida, com  $H_2$  na mesma pressão. A pressão foi ajustada para  $13\text{kgf/cm}^2$ , tendo-se iniciado o aquecimento em fluxo de  $340\text{ l/h}$  de  $H_2$  a uma taxa máxima de  $30\text{ }^\circ\text{C/h}$  até  $427\text{ }^\circ\text{C}$ . Esta temperatura foi mantida por 3h para a redução, e, em seguida, reduzida até  $T_{sulf}$  ( $250$  ou  $370\text{ }^\circ\text{C}$ ); injetou-se então, a carga a  $250\text{ ml/h}$ , com uma concentração de 0,5% p/p de  $CS_2$ . Ao final de 2h, a carga foi cortada e o  $N_2$  substituiu o  $H_2$  para resfriamento e posterior despressurização da unidade.

PROCEDIMENTO DE ADSORÇÃO DE  $H_2$ -O aquecimento foi feito a uma taxa de  $5^{\circ}C/min$ , até atingir  $427^{\circ}C$ , em fluxo de  $40ml/min$  de  $H_2$ , tendo permanecido 1h nesta temperatura, para redução do catalisador. A seguir foi resfriado até  $250^{\circ}C$  e, trocado o  $H_2$  por  $N_2$ , permaneceu 1h nestas condições. Após esse tempo foi resfriado até  $25^{\circ}C$ , quando pulsos sucessivos de  $H_2$  eram injetados no reator e acompanhados por cromatografia.

No caso do catalisador sulfetado, o aquecimento era feito a  $5^{\circ}C/h$ , até atingir  $250^{\circ}C$ , em  $N_2$  permanecendo 4h nestas condições, para então resfriar à temperatura ambiente, quando pulsos de  $H_2$  são injetados e acompanhados por cromatografia. Em todos os casos, o catalisador foi pré-tratado em estufa, a vácuo.

## 5. RESULTADOS

### -EXPERIMENTO 1

A atividade e a seletividade do catalisador virgem são medidas numa seqüência de temperaturas que permite avaliar o efeito da desativação devida à formação de coque. Cada nível de temperatura foi mantido por 24h. A tabela IV resume os resultados obtidos.

TABELA IV

## CONVERSÃO A AROMÁTICOS % p/p BASE 100g DE CARGA

Seqüência	1º	2º	3º	4º
Temperatura, $^{\circ}C$	480	520	500	480
Conversão	27	37	30	25

## COMPOSIÇÃO DO CATALISADOR, % p/p

Componente	Inicial	Final
Carbono	-	2,37 % p/p
Cloro	1,1 % p/p	0,9 % p/p

-EXPERIMENTO 2

Foram feitas duas corridas em unidade-piloto para sulfetar o catalisador virgem a  $250$  e a  $370^{\circ}C$ . As temperaturas escolhidas são, respectivamente, um valor limite inferior inferido da literatura e a temperatura de introdução de carga na unidade industrial. O teor de enxofre após as corridas foi 0,09% p/p em ambas as bateladas.

-EXPERIMENTO 3

Foram medidas a atividade e a seletividade dos catalisadores sulfetados e feito o acompanhamento da dessorção de enxofre do cata-

lisador nas condições de reformação catalítica. A temperatura foi mantida constante a  $480^{\circ}C$ , durante 4 dias, em seguida, a  $490^{\circ}C$ , por 2 dias, e, finalmente mantida a  $500^{\circ}C$ , por 1 dia. Os resultados médios podem ser observados na tabela V.

TABELA V

## CONVERSÃO A AROMÁTICOS, % p/p BASE 100g DE CARGA

Temperatura	$480^{\circ}C$				$490^{\circ}C$		$500^{\circ}C$	
	Dia	1	2	3	4	5	6	7
Catalisador								
S250		24	24	28	27	32	30	34
S370		25	26	27	27	27	28	29

## COMPOSIÇÃO DOS CATALISADORES, % p/p

Catalisador	$S250$		$S370$	
	Inicial	Final	Inicial	Final
Carbono	0,62	1,47	0,18	0,45
Cloro	1,0	0,7	1,1	0,6
Enxofre	0,09	225 ppm	0,09	225 ppm

## DESSORÇÃO DO ENXOFRE, mg (S370)

Dia	1º	2º	3º	4º	5º	6º	7º
Enxofre dessorvido	13,15	14,53	15,06	15,37	15,75	16,29	16,67

-EXPERIMENTO 4

Foram medidas a atividade e a seletividade de três amostras: um catalisador virgem, sulfetado a  $250^{\circ}C$  e  $370^{\circ}C$ , a temperaturas de  $480^{\circ}C$ ,  $490^{\circ}C$  e  $500^{\circ}C$ , respectivamente, com a mesma duração nos testes, ao fim dos quais foi feita a análise de carbono nos catalisadores.

As tabelas VI e VII apresentam os resultados médios obtidos.

TABELA VI

## CONVERSÃO A AROMÁTICOS, % p/p VALORES MÉDIOS BASE 100g DE CARGA

Catalisador	Temperatura	Dia		
		1º	2º	3º
virgem	$480^{\circ}C$	29	28	28
S250	$490^{\circ}C$	29	30	26
S370	$500^{\circ}C$	19	4	3

COMPOSIÇÃO DOS CATALISADORES, % p/p

Catalisador	Virgem		S250	
	Inicial	Final	Inicial	Final
Carbono	-	1,24	0,62	0,85
Cloro	1,1	0,82	1,0	0,84
Enxofre	-	193 ppm	0,09	292 ppm

TABELA VII

DESATIVADA NAS 8H INICIAIS

CONVERSÃO A AROMÁTICOS, % p/p BASE 100g DE CARGA

Catalisador	Temperatura	Teste de 4h	
		19	29
Virgem	480°C	28	28
S250	490°C	48	41
S370	500°C	45	43

EXPERIMENTO 5

Foram feitas novas corridas em unidade-piloto, para obtenção de mais duas bateladas de catalisadores sulfetados, a 250°C e a 370°C.

Cumpre notar que os teores de enxofre foram diferentes dos encontrados nas duas primeiras bateladas. Os valores foram 0,09% p/p para a primeira e 0,05% p/p para a segunda.

EXPERIMENTO 6

Foram medidas a atividade e a seletividade de novas bateladas e do catalisador virgem. Os resultados médios são apresentados nas tabelas VIII e IX.

TABELA VIII

CONVERSÃO A AROMÁTICOS, % p/p BASE 100g DE CARGA (VIRGEM)

Teste de 24 h	19	29	39	49	59	69	79
Temperatura, °C	480	490	490	490	490	495	495
Conversão	24	26	27	29	26	25	24

COMPOSIÇÃO DO CATALISADOR, % p/p (VIRGEM)

Componente	Inicial	Final
Carbono	-	1,72
Enxofre	-	216 ppm
Cloro	1,1	0,67

TABELA IX

CONVERSÃO A AROMÁTICOS, % p/p BASE 100g DE CARGA (S370)

Teste de 24h	19	29	39	49	59	69	79	89
Temperatura, °C	490	480	480	480	480	500	510	510
Conversão	28	25	24	24	23	26	31	31

COMPOSIÇÃO DO CATALISADOR, % p/p (S370)

Componente	Inicial	Final
Carbono	0,16	0,27
Enxofre	0,05	100 ppm
Cloro	1,1	0,6

OBS.: o teste 19 teve a duração de 8 h.

## 4. DISCUSSÃO

O reator Berty, utilizado nas experiências, permite simular o ambiente externo ao catalisador, nas condições industriais, no que se refere aos fenômenos de transferência de massa e calor.

O experimento 1 mostra que é possível verificar o efeito da desativação, devido a um tratamento com maior severidade em uma mesma corrida, e estabelece as bases para comparação de atividades.

O experimento 3 demonstra que, no final do 19 dia de teste, a quantidade de enxofre dessorvido corresponde a 79% do total dessorvido até o fim do 79 dia; neste ponto, o teor de enxofre no catalisador é o de equilíbrio com o teor de enxofre na carga. A literatura corrobora este fato acrescentando que o valor de equilíbrio independe da concentração da substância sulfetante durante a sulfatação prévia do catalisador.

Pode-se observar com o S250, tabela V, o efeito nocivo do enxofre sendo eliminado de tal forma que, no 39 dia, já está com conversão idêntica à do catalisador virgem nas mesmas condições. O efeito benéfico pode ser explicitado pela comparação dos teores finais de carbono ou, mais propriamente, pelo total de carbono formado nos catalisadores durante os testes de atividade. No entanto, como estes testes tiveram histórias diferentes, este fato só fica estabelecido no experimento 4 quando, em condições de severidade diferentes e no mesmo tempo de corrida, os catalisadores sulfetados ficaram com um teor de carbono bem menor que o do virgem.

O alto teor de carbono do experimento 1 serve como um alerta para reforçar os cuidados necessários que devem ser tomados com um

catalisador virgem, no início da campanha. Pode-se observar que, no experimento 4, para uma mesma severidade inicial, os catalisadores S250 e S370, mesmo desativando mais que o catalisador virgem, tiveram um teor de carbono inferior ao deste. Deve-se ressaltar que, neste experimento, o teor de carbono do catalisador virgem foi ainda menor que o obtido no experimento 1.

Nas tabelas VI e VII pode-se também observar que os catalisadores sulfetados apresentaram um comportamento em concordância com o esperado, isto é, a altas severidades, apresentaram altas conversões, porém desativaram rapidamente. A inibição à formação de coque parece maior no catalisador S370, pois, em duas bateladas diferentes, não só o seu teor inicial de carbono foi menor, mas também o teor final. Este catalisador, no experimento 3, formou menos coque, em sete dias, operando com severidade de 480 a 500°C, do que o S250, em três dias, a 490°C, conforme visto no experimento 4.

O valor da concentração de equilíbrio de enxofre no catalisador parece ser 200ppm; portanto, o S370 e o S250 eliminaram, nas condições de reformação, o enxofre reversivelmente adsorvido na sulfatação. Este valor corresponde a uma cobertura, por enxofre, de 25% da superfície metálica da platina. Este valor é condizente com o encontrado na literatura, que cita coberturas de até 50%.

O experimento 6 mostrou que o S370 tem atividade, após a remoção do enxofre, idêntica à do catalisador virgem, mas forma menos coque e é, portanto, mais estável.

Nos dois casos deste experimento, os catalisadores foram prematuramente colocados em condições severas, de tal modo que se pode perceber o processo de desativação.

Em geral, num procedimento suave, como no experimento 4, para o catalisador virgem, mesmo sem a pré-sulfatação, o comportamento de desativação não é percebido no período de duração do referido teste.

Há um ponto que precisa ser esclarecido para que não se continue a cometer um erro de caráter semântico quando se fala em controvérsias na literatura sobre o efeito do enxofre, no processo estudado.

O hidrotratamento da carga e/ou sistemas de remoção de enxofre é necessário a uma atividade ótima do catalisador, pois visa à eliminação de um componente que compete com os reagentes da carga pelos centros ativos do catalisador em operação, isto é, do catalisador que, naquele instante, está transformando reagentes em produtos desejados. Cada vez mais, este outro ponto precisa ser explicitado: quando se compra um reagente catalítico, ele não está

necessariamente na forma em que acelerará as reações de um processo, mas sim na forma de um precursor do verdadeiro catalisador, que irá surgir nas condições em que se realiza o processo industrial, após todos os procedimentos que antecedem tal evento.

Dessa forma, fica esclarecido o efeito benéfico do enxofre quando utilizado durante os primeiros contatos do precursor com a carga, por inibir seletivamente a formação inicial de coque, que, para um catalisador virgem ou recém-regenerado, é muito grande. Pelo fato de ser um elemento que é adsorvido reversivelmente, quanto menor sua concentração na carga, após sua utilização protetora inicial, maior será o número de centros ativos disponíveis para as reações desejadas.

Inúmeros estudos comprovaram que a formação de coque tem duas velocidades distintas: uma muito rápida, no início, nos primeiros 4 dias de operação, e outra lenta, que irá, inexoravelmente, definir o tempo de campanha do catalisador.

Assim, pode-se concluir que o coque parece inibir a formação de coque. Porém, dependendo de como é formado seu efeito negativo de desativador é exacerbado. O coque confere ao catalisador uma maior inacessibilidade e, portanto, limita a reação, por criar uma resistência à difusão dos reagentes aos centros ativos, diminuindo assim o fator de efetividade do catalisador. Uma monocamada é portanto benéfica, na proporção em que, devido a sua espessura, limita a um valor mínimo a difusão dos reagentes para o catalisador. Ao mesmo tempo inibe, em relação à superfície descoberta, a formação adicional de coque.

Alguns estudos realizados, nos quais se analisam os primeiros contatos da carga com o catalisador, têm sugerido que hidrocarbonetos deficientes de hidrogênio, adsorvidos na superfície do catalisador, são, em realidade, os centros ativos para certas reações, como parece ser o caso da hidrogenação e desidrogenação.

Quando um catalisador muito ativo é posto em contato com a carga a altas temperaturas, ocorre uma formação rápida e desordenada de coque. Isto é prejudicial, por criar uma camada, já inicialmente espessa, que reduz a velocidade de difusão dos reagentes e/ou mesmo um grau de desidrogenação tão alto dos compostos adsorvidos deficientes de hidrogênio que os mesmos se polimerizam, transformando-se em precursores de coque que se adsorvem de forma irreversível nas condições de reação.

Estes continuam o processo de desidrogenação até um estado gráfico, perdendo, portanto, a capacidade de transferir prótons e, con-

seqüentemente, deixando de ser um centro ativo para a reação discutida.

Os estudos anteriormente citados foram revisados por Thomson & Webb(28), que propõem uma hipótese unificadora dos resultados conhecidos da reação de hidrogenação e sua característica principal - a velocidade da reação não é sensível à estrutura cristalina dos metais catalisadores do processo.

## 5. CONCLUSÕES

Do que foi exposto, observa-se que a sulfetação de vários tipos de catalisadores de reformação catalítica, realizada segundo diversas técnicas, e com o concurso de diferentes agentes sulfetantes, confere ao catalisador maior estabilidade e seletividade, quando comparado ao catalisador não sulfetado.

Cumpre ressaltar que, pré-sulfetados ou não, os catalisadores em condições estacionárias de processo terão o mesmo teor de enxofre, que é o teor de equilíbrio, função da concentração de enxofre na carga.

Os resultados obtidos estão de acordo com as publicações sobre o assunto, o que vem demonstrar que o elemento estanho não empresta ao catalisador em estudo um comportamento novo, isto é, diferente do esperado, quando ele é comparado a outros elementos promotores da platina no efeito catalítico em reformação de nafta para a produção de aromáticos ou gasolina de alta octanagem. Este fato é importante, pois passa-se a ter todo um conhecimento já desenvolvido, apto a orientar um estudo que visa otimizar o uso deste catalisador em unidades industriais.

Assim, o catalisador de platina-estanho promovido por cloro, suportados em  $\gamma$ -alumina, do estudo em questão, deve ser, se virgem ou recém-regenerado, pré-sulfetado segundo o procedimento exposto neste trabalho. A ele junta-se um alerta para problemas referentes a corrosão, manuseio de produtos tóxicos e, particularmente, cuidado com a regeneração do catalisador. A possibilidade da corrosão e o manejo de produtos tóxicos requerem técnicas e cuidados adequados a esses produtos, bem como a verificação de alguns equipamentos, uma vez que o material que trabalha com hidrogênio a altas pressões e temperaturas é, em geral, resistente a  $H_2S$  nas condições de sulfetação.

A regeneração implica um fator proveniente da mudança de expectativa do uso do enxofre, já que esta inversão poderia resultar num acompanhamento não rigoroso do elemento enxofre. A literatura chama a atenção para o fato de que, quanto mais próximo está o fim da

campanha, onde fatalmente a severidade da operação é maior, tanto maiores são os efeitos prejudiciais do enxofre. Na queima do coque, parte do enxofre vai a sulfato, que permanece no suporte, de forma cumulativa, numa seqüência de campanhas. A presença de sulfatos não permite o estabelecimento do teor ótimo de cloro, que garante a atividade de requerida do catalisador.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. Hettinger,W.P.; et al - "Hydroforming Reactions and Effect of Certain Catalyst Properties and Poisons". Ind. Eng. Chem. 47, 719 (1955).
2. Oblad,A.G.; et al - Advances in Catalysis IX, 518 (1957).
3. Pollitzer,E.L.; et al - Preprints: Division of Petroleum Chemistry, Amer. Chem. Soc. 14, nº 3, p. D8 (1969).
4. Pfefferle,W.C. (Engelhard Minerals and Chemical Corp.) - "The Reaction Chemistry of Catalytic Reforming: I. The role of sulfur" - Amer. Chem. Soc., Houston Meeting, February 22-27, 1970.
5. Hayes,J.C.; et al - (Universal Oil Products Co.) "Continuous low-pressure Catalytic Reforming", U.S. 3.502.573, 24 Mar 1970.
6. Hayes,J.C. - (Universal Oil Products Co.) "Controlled Sulfur Content in Platinum-Rhenium Catalytic Reforming", U.S. 3.617.519, 02 Nov 1971.
7. Sivasanker,S., et al (Indian Inst. Petrol. Dehradun, India). "Effect of Sulfidation on the Dehydrogenation Activity of a Bimetallic Reforming Catalyst". J. Catal. 37, 553-54 (1975).
8. Menon,P.G.; et al (Indian Petrochem. Corp. Ltd.) - "The Role of Sulphur in Reforming Reaction on Pt-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Re-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". 6<sup>th</sup> Int. Congr. Catal. (London 7/12-16/76) Proc.: 1061-70 (1977).
9. Buss,W.C., et al - "New Developments in Rheniforming". Paper: NPRA Annual Meeting, March 19-21, 1978, San Antonio-Texa.
10. Antal,M.J. (Mobil Oil). "Desulfurization of Naphtha Charged to Bimetallic Catalyst Reforming". U.S. 4.155.835, May 22, 1979.
11. McHale, W.D., et al. "Reforming Sulfur-containing charge stock". Eu. Pat. Appl. 26.058, 01 Apr 1981.
12. Torck, B. et al - "Reforming catalysts for gasoline hydrocarbons". Ger. Offen. 2.418.176, 24 Oct 1974, Fr. Appl. 73.13.813, Apr 1973.
13. Hayes, J.C. et al - "Sulfur as a tool in Catalysis" Prepr., Div. Pet. Chem. Am. Chem. Soc. 1974, 19(2), 334-45.
14. Lvell,P.F. (Sun Oil Co.) "Initiating a catalytic naphtha reforming process" U.S. 3.565.789, 23 Feb 1971.

15. Haensel, V. (Universal Oil Products Co.) "Hydroforming" U.S., 3.606.841 Appl. Sept. 16, 1953.
16. Petersen, R.D. (Standard Oil Co (Indiana)) "Methods to be used in reforming processes employing multimetallic catalysts". U.S. 4.048.058, 23 Sep. 1977.
17. Atlantic Richfield Co., "Hydrocarbon Reforming Process" Brit., 1.474.109, 18 May 1977.
18. Eberly, P.E. (Exxon Research and Engineering Co.) "Reforming with multimetallic Catalysts" U.S. 4.213.881, 22 Jul 1980.
19. Levinter, M.E. et al "The Influence of Platinum/Rhenium/Iridium Catalyst Manufacturing Conditions on Catalyst Activity" Neftepererab. Neftekhim (mosc.) # 3:14-16 (1976) (Transl.) Int. Chem. Eng. 18 # 2: 356-58 (Apr. 1978).
20. Kluksdahl, H.E. (Chevron Research Co.) "Sulfiding low-platinum-content catalysts prior to naphtha-reforming process" U.S. 3.617.520, 02 Nov. 1971.
21. Ramaswamy, A.V. et al "Structure and Catalytic Properties of Bimetallic Reforming Catalysts". 6<sup>th</sup> Int. Congr. Catal. (Lond. 7/12-16/76) Proc.: 855-62 (1977).
22. Rausch, R.E. (UOP Inc.) "Hydrocarbon conversion with a sulfided acidic multimetallic composite" U.S. 3.986.948 19 oct 1976.
23. Antos, G.J. (UOP Inc.) "Hydrocarbon conversion with a sulfided acidic multimetallic catalytic composite" U.S. 4.082.651.
24. Rausch, R.E. (Universal Oil Products Co.) "Reforming process with monofluoride-treated noble metalcatalysts" U.S. 3.410.789 12 nov, 1968.
25. Hayes, J.C. (Universal Oil Products Co.) "Catalytic Reforming of Naphtha Fractions". Ger. Offen. 2113.510, 28 Sep. 1972.
26. Mahoney, J.A., "The use of a Gradientless Reactor in Petroleum Reaction Engineering Studies". J. Cat. 32, 247-253 (1974).
27. Jacobs, M.B. et al, "Ultramicro Determination of Sulfides in Air". Analytical Chemistry 29(9), 1349-53 (1957).
28. Thomson, S.J. and Weeb, G., "Catalytic Hydrogenation of Olefins on Metals. A New Interpretation", J.C.S. Chem. Comm., pg 526-7 (1976).

#### 7. AGRADECIMENTO

Os autores agradecem a participação da COPENE-Petroquímica do Nordeste S.A., no desenvolvimento das pesquisas que deram origem a este trabalho.

#### 2º SEMINÁRIO DE CATALISE

#### "EFEITO DO POTÁSSIO NA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO COM VAPOR D'ÁGUA"

Guilherme L.M. Souza e Martin Schmal  
COPPE/UFRJ - Programa de Engº Química

#### RESUMO

- No presente trabalho, estudaram-se os efeitos do potássio na gaseificação catalítica de carvão com vapor d'água numa termobalança, operando isotérmicamente, à pressão atmosférica e vazão de agente gaseificante constante. O carvão foi previamente pirolisado, impregnado e reimpregnado com solução 4,5 M de  $K_2CO_3$ , obtendo-se um teor de 3,1% (P/P) de K. A reimpregnação foi mais efetiva aumentando a atividade catalítica, quando comparada com uma só impregnação, mas ambas apresentaram efeitos catalíticos significativos em relação ao carvão pirolisado sem catalisador. A reação de "Shift" foi favorecida pela presença do catalisador, mas a altas conversões, também a reação de Boudouard tornou-se importante. Observou-se uma alta sensibilidade da taxa inicial da reação com a temperatura e uma tendência a aumentar a produção de CO, diminuir a de  $CO_2$  e manter a de  $H_2$  constante com o aumento da temperatura. Como o emprego do catalisador houve uma redução na energia de ativação e no fator pré-exponencial.

ABSTRACT - The effect of K on the catalytic gasification of coal was studied. The reaction was carried out in a thermobalance, with steam. The temperature, pressure and steam flow rate were constant. Coal was previously pyrolysed, then impregnated and reimpregnated with a 4,5 M  $K_2CO_3$  solution. The amount of K obtained after this was 3,1% w/w. The catalytic activity increased with reimpregnation. Both impregnated and reimpregnated coals showed expressive catalytic effect when compared to pyrolysed coal without catalyst. Shift reaction was favoured by K. The Boudouard reaction, however, became important when high conversions were reached. The initial rate was very sensible to the temperature. The amount of CO produced increased with the increasing temperature; the  $CO_2$ , however, decreased and  $H_2$  was kept constant. Finally, the activation energy and the pre-exponential factor dropped when catalyst was used.

## 1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento da tecnologia para a gaseificação do carvão mineral brasileiro, como fonte alternativa de energia, vem sendo feito principalmente em reatores de leito fluidizado, encontrando-se em estágio bem adiantado. Entretanto estudos da gaseificação catalítica com vapor d'água, datados de 1884 apresentam perspectivas muito atraentes. Pouquíssimo tem-se pesquisado e discutido sobre as vantagens e desvantagens deste processo, frente à conjuntura brasileira.

Estudos cinéticos e da composição dos gases na gaseificação do carvão de Charqueadas, R.S., com diferentes teores de cinzas, foram feitos por Castelan (1) e Marcilio (2), utilizando-se uma termobalança à temperatura entre  $800^{\circ}$  -  $1000^{\circ}$ C e à pressão atmosférica. Observaram influência dos teores de cinzas sobre a taxa da gaseificação e constataram a alta reatividade do carvão, quando comparado aos estrangeiros.

O desempenho superior dos metais alcalinos, em particular o potássio, foi largamente discutido por Hirsch et al (3) e Furlong et al (4), o processo de gaseificação catalítica. Este consistia na gaseificação do carvão em leito fluidizado de 1 t/dia (carvão + catalisador) com vapor d'água à temperatura de  $700^{\circ}$ C e pressão de 33 atm, visando a obtenção de metano.

Guzman et al (5) estudaram em termobalança a cinética da gaseificação com vapor d'água do carvão pirolisado, impregnado com  $K_2CO_3$ , na faixa de  $700^{\circ}$  a  $800^{\circ}$ C e à pressão atmosférica. A análise da composição dos gases mostrou que a concentração do  $CO_2$  foi maior que a de  $CO$  e a energia de ativação neste sistema foi menor que no não catalítico.

Kayembe et al (6), desenvolveram um estudo sobre a gaseificação catalítica com vapor d'água, num reator de leito fixo nas temperaturas entre  $700^{\circ}$ - $850^{\circ}$ C à pressão atmosférica. O carvão era desvolatilizado e impregnado com  $K_2CO_3$ . Observaram que o catalisador favoreceu a formação de  $H_2$  e  $CO_2$ , e também reduziu a energia de ativação e o fator pré-exponencial.

Haynes et al (7), estudaram os efeitos de 40 catalisadores sobre gaseificação do carvão com vapor d'água à 20 atm e  $850^{\circ}$ C. Concluíram que o  $K_2CO_3$ ,  $KCl$  e  $LiCO_3$  apresentaram maior reatividade, favorecendo principalmente a formação de  $H_2$  e  $CO$ . Ao reutilizarem as cinzas com elevado teor de K como aditivo, aumentaram a produção de  $CH_4$  e  $H_2$ , inibindo de monóxido de carbono.

Santos (8), estudou os efeitos catalíticos do  $K_2CO_3$  e  $BaCO_3$  na gaseificação do carvão de Charqueadas com 30% em peso de cinzas, em termobalanças, nas temperaturas de  $900^{\circ}$ - $950^{\circ}$ C, com vapor d'água à pressão atmosférica. As cinzas e o carvão pirolisado foram impregnados com catalisador, mas no caso das cinzas impregnadas + carvão, não foi observada a mesma atividade que se obteve com o carvão pirolisado impreg-

nado. O  $K_2CO_3$  mostrou maior atividade catalítica que o  $BaCO_3$  à temperatura de  $900^{\circ}$ C.

O objetivo deste trabalho é estudar os efeitos do potássio e da reimpregnação sobre a taxa da reação, analisando-se a composição dos gases a diferentes temperaturas, operando-se à pressão atmosférica e a vazão constante de agente gaseificante.

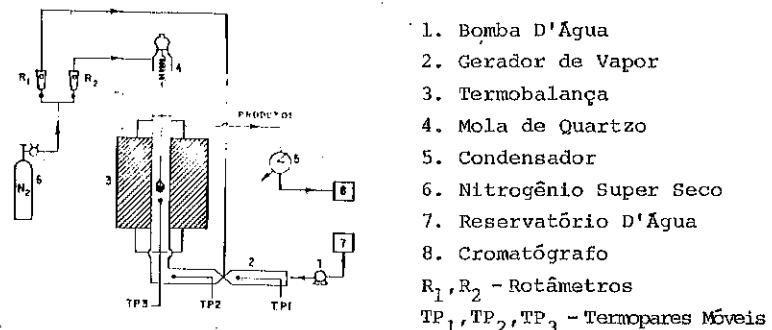


Figura 1 - Aparelhagem de Gaseificação do Carvão

## 2. PROCEDIMENTO

A aparelhagem utilizada, Figura (1), uma termobalança operando isotermicamente, consistia de uma mola de quartzo que sustentava uma cesta de platina com amostra a gaseificar. Os deslocamentos da mola que davam a variação de peso, devido à reação química, foram acompanhados com um catetômetro em função do tempo. Os produtos gasosos foram recolhidos de tempo em tempo e analisados por cromatografia com fase gasosa. Mais detalhes sobre a aparelhagem e o procedimento experimental, encontram-se nos trabalhos anteriores (1), (2) e (8).

Utilizou-se o carvão sub-betuminoso de Charqueadas, R.S., beneficiado e com 30% em peso de cinzas, na granulometria de -14+20 Mesh Tyler ( $d_p = 1,0$ mm), sua análise imediata é descrita na Tabela (1). A composição média das cinzas deste carvão não beneficiado (53% de cinzas) também consta da Tabela (1).

O carvão foi previamente pirolisado à temperatura de  $900^{\circ}$ C em atmosfera de  $N_2$ , na vazão de 420 ml/min., durante 30 minutos na termobalança.

Amostras representativas de carvão pirolisado com cerca de 6g foram separadas e colocadas numa cesta cilíndrica de vidro poroso com tampa, mantida suspensa dentro de um kitassato com solução 4,5 M de  $K_2CO_3$ . Operando-se em vácuo, as amostras eram introduzidas na solução onde ficavam cerca de 16h com agitação constante e temperatura de  $50^{\circ} \pm 5^{\circ}$ C. Depois eram filtradas a vácuo, para retirar o excesso de  $K_2CO_3$  e colocadas na estufa por 2h a  $110^{\circ} \pm 5^{\circ}$ C, sendo então guardadas em atmosfe-

ra de  $N_2$ . A reimpregnação foi conduzida nas mesmas condições citadas

Tabela 1 - Análise imediata do carvão e composição média das cinzas

CARVÃO BENEFICIADO			CINZAS (53% CZ; % PESO)	
análise imediata:	% peso	$SiO_2$	61,1	$K_2O$ 1,7
umidade	6,4	$Al_2O_3$	25,3	$Na_2O$ 0,6
materiais voláteis, b.s.	28,4	$Fe_2O_3$	4,1	
cinzas, b.s.	29,4	$MgO$	3,3	outros 1,2
carbono fixo, b.s.	42,2	$CaO$	2,7	

acima, a partir das amostras impregnadas e secas na estufa. Serão designados de CAT.I o carvão pirolisado impregnado e CAT.II o carvão pirolisado reimpregnado. A Tabela (2) apresenta os resultados das análises dos teores de K% (P/P), feitas por espectrofotometria de emissão de chama, nos CAT.I e II, nas amostras do CAT.II 100% gaseificadas em diferentes temperaturas e nas cinzas da experiência a 900°C com o CAT.II. O erro experimental das análises devido à amostragem e intrínseco do instrumento, para pelo menos 3 amostras, foi de 6% em peso.

Tabela 2 - Análise espectrofotométrica das amostras com catalisador.

TEMPERATURA (°C)	AMOSTRAS	CONVERSÃO % (P/P)	K % (P/P)*	$K_2CO_3$ % (P/P)
25°	CAT. II	0	3,1	5,5
25°	CAT. I	0	3,1	5,5
800°	CAT. II	100	8,5	15,1
900°	CAT. II	100	8,6	15,2
950°	CAT. II	100	7,5	13,3
900°	CAT. II - Cinzas	100	7,7	13,6

\* Estes teores não incluem o potássio original do carvão, que é de 0,3% (P/P) no carvão pirolisado e de 0,7% (P/P) nas cinzas.

A conversão de carbono com o tempo foi calculada para o carvão pirolisado e com catalisador pela seguinte equação:

$$(1) X = (M_0 - M_t) / (M_0 - M_{CZ}) \quad (g \text{ carbono reagido/g. carbono inicial})$$

Determinou-se a massa de cinzas após o término da gaseificação, quando o resíduo com ar em mufla à temperatura de  $800^\circ \pm 25^\circ C$  por cerca de 2h.

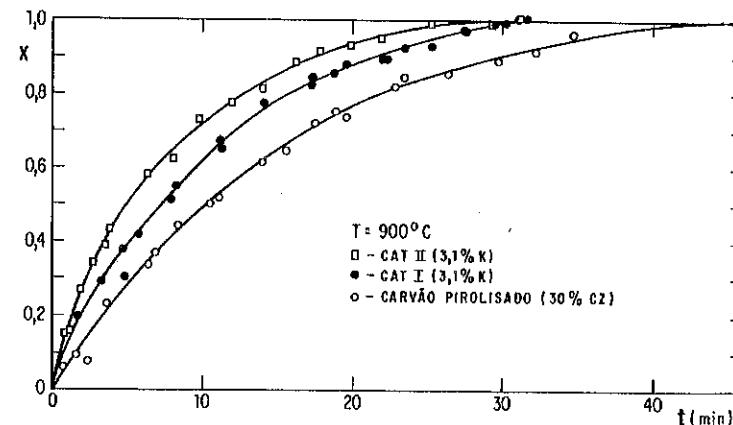


Figura 2 - Efeito da impregnação e reimpregnação no carvão pirolisado

### 3. RESULTADOS

Primeiramente, estudou-se a influência do CAT.I e II na taxa inicial da reação de gaseificação, comparando-as com a reação não catalítica à temperatura de 900°C, mostradas na Figura (2). Foram realizadas pelo menos duas experiências para cada caso. Observou-se que com o CAT.II a taxa inicial foi nitidamente maior que com o CAT.I; todavia não foram alterados os tempos finais da conversão total, para um mesmo teor de K. Os CAT.I e II mostraram efeitos catalíticos significativos, em relação ao carvão pirolisado, com aumento da taxa inicial e redução do tempo final da conversão total. A partir dos resultados obtidos, utilizou-se o CAT.II nos experimentos a seguir.

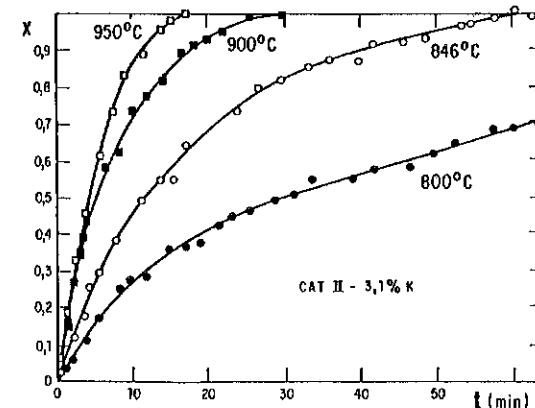


Figura 3 - Efeito da temperatura na gaseificação catalítica

Como mostrado na Figura (3), foram realizadas experiências de gaseificação catalítica a diferentes temperaturas em função do tempo. A taxa da reação catalítica apresentou alta sensibilidade a temperatura.

A Figura (4), mostra a cinética da gaseificação catalítica à temperatura de 850°C e a da não catalítica a 900°C. Até cerca de 40% da conversão, as curvas se igualam e a partir desta a reação não catalítica foi superior à catalítica.

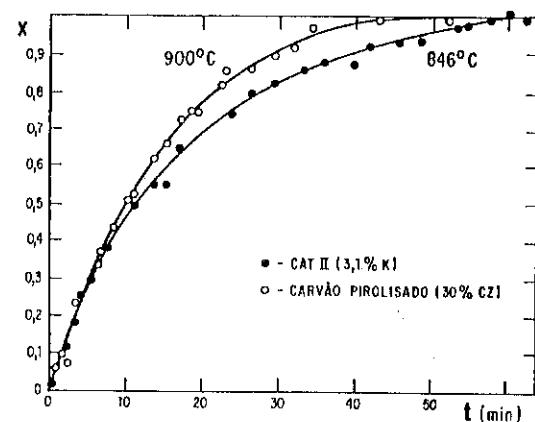
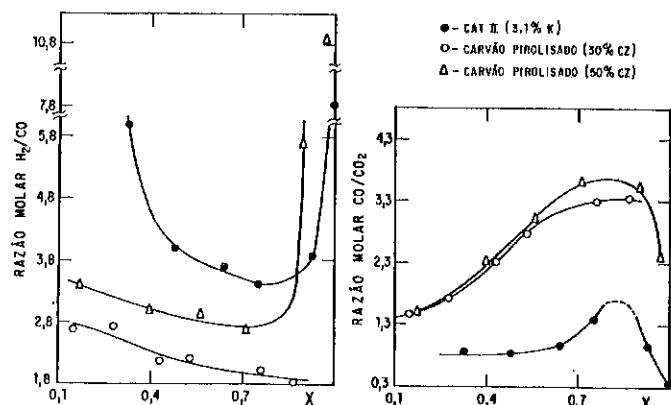


Figura 4 - Efeito catalítico no carvão pirolisado a diferentes temperaturas

Nas Figuras (5) e (6), foram comparadas em função da conversão, as razões molares H<sub>2</sub>/CO e CO/CO<sub>2</sub> a 900°C para o CAT.II, carvão pirolisado e os resultados obtidos por Castelan (1) para o carvão com 50% Cz sem catalisador.



Figuras 5 e 6 - Efeito catalítico nas razões molares H<sub>2</sub>/CO e CO/CO<sub>2</sub>

A presença do catalisador aumentou a razão molar H<sub>2</sub>/CO e diminuiu a razão CO/CO<sub>2</sub> em relação ao carvão pirolisado com 30% Cz. Comportamento similar foi observado com o aumento do teor de cinzas, na razão H<sub>2</sub>/CO, mas a razão CO/CO<sub>2</sub> manteve-se inalterada até cerca de 60% da conversão, ocorrendo uma redução, para o teor de 30% Cz, em conversões mais altas.

Finalmente, determinaram-se as taxas iniciais (X = 0), através das seguintes equações, cujos resultados encontram-se na Tabela (3).

$$(2) R_i = - \frac{1}{(M_i - M_{cz})} \frac{dM_i}{dt} \text{ (g carbono reagindo/g carbono restante min.)}$$

$$(3) \text{ Onde: } \frac{dM_i}{dt} = -(M_0 - M_{cz}) \frac{dx}{dt} \text{ (g carbono reagindo/min.)}$$

$\left[ \frac{dx}{dt} \right] \rightarrow$  Determinado graficamente, das curvas de conversão.

Tabela 3 - Taxas iniciais da reação para a gaseificação

T (°C)	AMOSTRAS	M <sub>0</sub> (gramas)	$\frac{dx}{dt} \times 10^{-2}$ (min. <sup>-1</sup> )	Consumo de carvão (g/min.) $\times 10^{-2}$	$r = \text{Consumo de carbono (g/min.)} \times 10^{-2}$	$R_i = (\text{g carbono reagindo/g carbono restante min.}) \times 10^{-2}$
800 °	CAT. II	0,5592	3,4	1,10	1,01	3,4
846 °	CAT. II	0,5396	6,0	1,76	1,62	6,0
900 °	puro	0,5467	5,7	1,86	1,71	5,7
900 °	CAT. I	0,5328	8,0	2,89	2,65	8,0
900 °	CAT. II	0,5059	12,8	3,71	3,41	12,8
900 °	CAT. II	0,5247	13,3	3,89	3,58	13,3
950 °	CAT. II	0,4903	15,4	4,00	3,70	15,4

Além disso, para uma melhor observação dos efeitos da temperatura na variação da composição dos produtos, tomaram-se os valores médios da composição, na faixa de gaseificação de 20 - 80% (P/P) da matéria carbônica, como mostradas na Tabela (4).

GASES (% MOL)	TEMP. °C			
	800 °	846 °	900 °	950 °
H <sub>2</sub>	65,1	66,7	66,9	66,9
CO	14,4	16,1	16,1	18,7
CO <sub>2</sub>	19,9	16,6	16,4	13,5
CH <sub>4</sub>	0,6	0,6	0,6	0,9

Tabela 4 - Composição média molar dos gases.

Os gases resultantes da gaseificação foram analisados por cromatografia com fase gasosa, com detetores de condutividade térmica e ionização de chama. Os produtos principais foram  $H_2$ , CO,  $CO_2$  e detetaram-se pequenas concentrações de  $CH_4$  e traços de  $C_2H_4$  e  $C_2H_6$ .

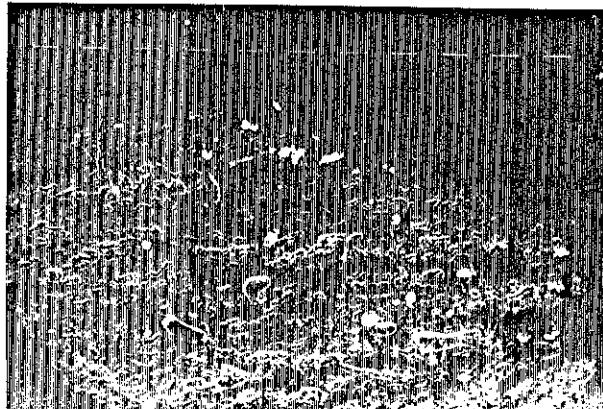


Foto (1) - Carvão pirolisado reimpregnado, escala de  $100\mu\text{m}/\text{traço}$

Foram determinadas as superfícies específicas pelo método de BET com  $N_2$ , do carvão puro, carvão pirolisado, CAT.I e CAT.II, obtendo-se  $23,7$ ;  $3,8$ ;  $1,1$  e  $1,0 \pm 0,2 \text{ m}^2/\text{g}$ , respectivamente. O erro foi obtido a partir de duas análises da mesma amostra.

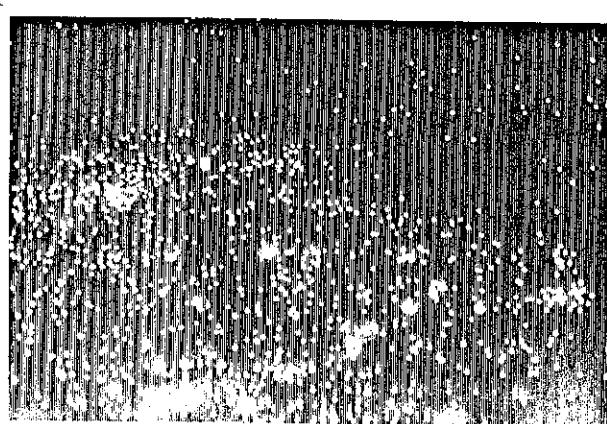


Foto (2) - Distribuição pontual do K

Submetendo-se o CAT.II a tratamento térmico a  $900^\circ\text{C}$  com  $N_2$ , identificaram-se, por difração de raio X, os compostos  $K_2CO_3$  e  $KAlSiO_4$ . Na amostra 100% gaseificada a  $900^\circ\text{C}$ , com vapor d'água, foram identificados  $KAlSiO_4$  e  $K_2CO_3$  porém em menores quantidades e nas cinzas dessa amostra somente o  $KAlSiO_4$ .

A fotomicroscopia do CAT.II e a distribuição pontual do potássio na mesma partícula, obtidas pela microsonda nas Fotos (1) e (2) respectivamente, foram representativas do comportamento das N partículas analisadas. Os resultados mostraram que a distribuição metálica do potássio no carvão pirolisado foi quase homogêneo com uma maior concentração junto à periferia.

#### 4. DISCUSSÃO

A reimpregnação dos catalisadores no carvão pirolisado, mostrou-se mais efetiva devido ao aumento da sua atividade catalítica. Comparando-se os CAT.I e II, acredita-se que tenha ocorrido uma maior dispersão ou penetração do catalisador nos microporos do carvão pirolisado, devido a uma maior difusão com a reimpregnação. Isto acarretaria um contato mais íntimo do carvão-metal, aumentando a taxa inicial, como observado na Figura (2). Como os carvões pirolisados a  $900^\circ\text{C}$  apresentaram uma acentuada redução da superfície específica, provavelmente ocorreu uma substancial redução no volume dos microporos favorecendo a predominância dos meso-macroporos. Estes fatos foram também observados por Caldeira (9). Assim, foi esperado que o pequeno aumento da concentração de potássio nos microporos, com a reimpregnação, não seria detectável, em virtude do erro experimental na determinação do teor de potássio, ser elevado. A altas conversões, devido ao reduzido contato carvão-metal e a espessa camada de cinzas, os efeitos difusivos predominam, favorecendo o processo não catalítico para o mesmo tempo final de reação. Em relação ao carvão pirolisado sem catalisador, esses efeitos pronunciam-se mais intensamente, obtendo-se tempos maiores para a reação total. O tempo final da reação estaria relacionado à distribuição do K na massa reacional, sendo confirmado por Santos et al (10), que obtiveram tempos finais iguais com a reação catalisada ou não, para uma distribuição heterogênea de K, predominantemente na parte externa.

A precisão da medida da superfície específica feita com  $N_2$  não permite distinguirmos o CAT.I do II.

Johnson (11), também observou que os métodos e as condições empregadas na impregnação dos catalisadores em carvões afetam significativamente a reatividade na gaseificação.

Acentuados efeitos catalíticos foram observados principalmente nas razões molares  $H_2/CO$  e  $CO/CO_2$ , conforme Figuras (5) e (6). Sendo a reação carbono-vapor uma reação de superfície ( $C + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$ ), forma-se, de imediato, o CO que fica fortemente adsorvido nos sítios ativos. Com excesso de vapor, a reação de "Shift" ( $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$ ), é favorecida nas conversões iniciais, devido à reação do CO adsorvido, com o sítio vizinho de vapor-metal-carvão. A razão  $CO/CO_2$  sendo menor que um e a  $H_2/CO$  possuindo valores altos justificam, até 50% da conversão, a predominância da reação de "Shift". A partir desta conversão, observou-se um aumento de CO, diminuição do  $CO_2$  ( $CO/CO_2$  maior que 1) e o  $H_2$  praticamente constante. Possivelmente, a reação de Boudouard ( $C + CO_2 \rightleftharpoons 2 CO$ ), apresentou-se mais significativamente nesta faixa de conversão, decorrente do efeito catalítico da adsorção do  $CO_2$  nos sítios ativos. Para conversões altas, predominam os efeitos difusivos dos reagentes e produtos na camada cinza + catalisador favorecendo a reação de "Shift".

O efeito catalítico das cinzas, foi semelhante ao observado com o CAT. II na razão molar  $H_2/CO$ ; entretanto, na razão  $CO/CO_2$  esse efeito não se evidenciou.

Guzman et al (5) e Kayembe et al (6), também observaram a maior formação de  $H_2$  e  $CO_2$  utilizando o  $K_2CO_3$ , enquanto que Santos et al (10), notaram o favorecimento das reações de "Shift", e "Boudouard" a partir de 60% da conversão com o uso do  $K_2CO_3$ .

Toscani (12), obteve curvas de razões molares  $H_2/CO$  e  $CO/CO_2$  contra conversão, semelhantes às observadas nas Figuras (5) e (6) para a reação não catalítica, utilizando o mesmo carvão porém com 50% Cz.

Por difração de raio X, identificou-se o  $KAlSiO_4$ , o que possivelmente afetaria a composição dos produtos pelo  $CO_2$  originário do  $K_2CO_3$ . Este fato, no entanto, pode ser desprezado devido ao baixo teor de  $K_2CO_3$  e principalmente por ser esta uma reação muito mais lenta que a de gaseificação, como comprovado pelo  $K_2CO_3$  ainda existente a 100% de conversão.

A alta sensibilidade da taxa inicial da reação à variação da temperatura na gaseificação catalítica, pode ser observada na Figura (3); a taxa inicial a  $900^\circ C$  foi mais que o dobro daquela a  $846^\circ C$ , mas esta não foi o dobro da de  $800^\circ C$  (Tabela 3). Isto foi explicado pelo fato de operarmos a temperaturas próximas à do ponto de fusão do  $K_2CO_3$  ( $891^\circ C$ ), o que dá maior mobilidade ao metal aumentando o seu efeito catalítico como também foi observado por Mc Kee et al (13) para os carbonatos de metais alcalinos na gaseificação do grafite com vapor d'água. Entretanto, a  $950^\circ C$  observou-se que a taxa inicial praticamente não variou com o aumento da temperatura, ao mesmo tempo em que detectou-se uma redução

do teor de potássio de 11% (P/P) (Tabela 2). Esta variação do teor de K por si só não alteraria tão significativamente a taxa inicial da reação; Santos (8) também observou que variações de 40% (P/P) no teor de K não acarretaram influências sensíveis sobre a conversão.

A Figura (4) mostra o efeito catalítico sobre a temperatura de gaseificação, reduzindo-a em aproximadamente  $50^\circ C$  para conversões de até 40%, com as taxas iniciais sendo iguais.

Nas temperaturas de  $850^\circ$  e  $900^\circ C$ , as composições percentuais médias dos gases (Tabela 4) foram praticamente constantes, porém a  $800^\circ C$ , o CO diminui, o  $CO_2$  aumentou e o  $H_2$  não se alterou. Já a  $950^\circ C$  houve um aumento de CO, diminuição do  $CO_2$  e pequeno aumento de  $CH_4$ .

Utilizando as taxas iniciais de g carbono reagindo/g carbono restante min. da Tabela (3), determinou-se a energia de ativação pela equação de Arrhenius, conforme Figura (7).

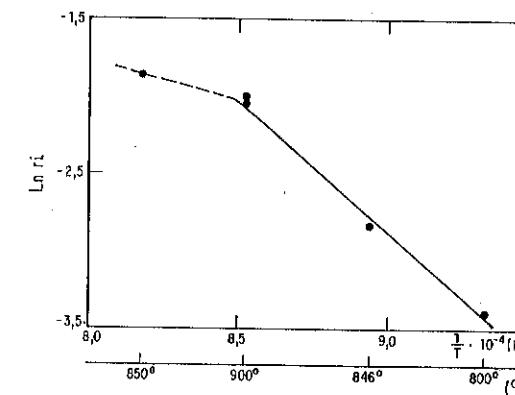


Figura 7 - Curva de Arrhenius para o carvão pirolisado reimpregnado.

A energia de ativação foi de  $33,4 \text{ Kcal/mol}$  e o fator pré-exponencial de  $2,09 \cdot 10^5 \text{ g.carbono reagindo/g.carbono restante min atm}^n$ , para as temperaturas de  $800^\circ$ ,  $850^\circ$  e  $900^\circ C$ . Marcilio (2) obteve  $36,9 \text{ Kcal/mol}$  e  $4,39 \cdot 10^5 \text{ g.carbono reagindo/g.carbono restante min atm}^n$ , para a energia de ativação e fator pré-exponencial, no processo não catalítico, respectivamente.

Nesta faixa de temperatura houve uma redução na energia de ativação e uma diminuição no fator pré-exponencial com a utilização do catalisador.

Otto et al (14) também notaram um decréscimo da energia de ativação da ordem de 7 Kcal/mol, gaseificando carvão com vapor d'água e utilizando potássio como catalisador.

Observa-se na Figura (7), que a 950°C ocorreu um acentuado decréscimo da energia de ativação, possivelmente devido aos efeitos difusivos, favorecidos pela temperatura mais alta e ou mudança do mecanismo de reação sobre a superfície.

Santos et al (10), observaram um acentuado decréscimo da energia de ativação à temperatura de 950°C.

## 5. CONCLUSÃO

- A taxa inicial da reação com a reimpregnação foi 60% superior à obtida com uma única impregnação e duas vezes maior que a do carvão pirolisado sem catalisador.

- O tempo final da reação diminuiu com o uso do catalisador, devido a uma distribuição praticamente homogênea do K na massa reacional, com isso retardando o aparecimento dos efeitos difusivos a altas conversões.

- Até conversões de 50%, a reação de "Shift", com o emprego do catalisador, foi favorecida, mas a conversões mais elevadas torna-se significativa a reação de "Boudouard".

- A taxa inicial da reação apresentou uma alta sensibilidade com a temperatura.

- O efeito catalítico a 850°C, sobre a taxa inicial da reação, foi equivalente a uma redução de ~50°C na temperatura de gaseificação.

- Com o aumento da temperatura de operação observou-se uma tendência a aumentar a produção de CO, diminuir a de CO<sub>2</sub> e manter a de H<sub>2</sub> constante.

- O carvão pirolisado reimpregnado reduziu de ~4Kcal/mol a energia de ativação e o fator pré-exponencial diminuiu cerca de duas vezes.

## NOMENCLATURA:

- $\bar{d}_p$  = Diâmetro médio de partículas
- $X$  = Conversão segundo a equação (1)
- $M_0$  = Massa inicial de carvão pirolisado (grama)
- $M_i$  = Massa de carvão num dado instante (grama)
- $M_{cz}$  = Massa inicial de cinzas no carvão (grama)
- $t$  = tempo (minuto)
- $\frac{dX}{dt}$  = (min.<sup>-1</sup>)
- CAT. = Catalisador
- cz = Cinzas
- T = Temperatura
- B.s = Base seca

Os nossos mais sinceros agradecimentos:

- Ao colega Pedro Aurélio C. Cordeiro, do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), pelas análises e discussão dos resultados obtidos na microsonda.

- Ao colega José Antonio G. Menezes, do Programa de Metalurgia da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), pelas análises de difração de raio X.

- Ao Dr. Hosan Ahmed A.A. Rehim, do Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo Américo Migueis (CENPES), pela colaboração na discussão e interpretação dos difratogramas de raio X.

- Ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), e em particular a colega Leonice Bezerra Coelho pelas análises de espectro fotometria de emissão de chama.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- (1) J.L. Castelan, Tese M.Sc., COPPE/UFRJ (1978)
- (2) N.R. Marcialio, Tese M.Sc., COPPE/UFRJ (1979)
- (3) R.L. Hirsch, J.E. Gallanher, R.R. Lessard e R.D. Wesselhoff, *science*, 215, 4549 (1982)
- (4) L.E. Furlong e M.C. Nahas, "Tenth Synthetic Pipeline Gás Symposium", Chicago, 1, 11, (1978)
- (5) G.L. Guzman e E.E. Wolf, *Ind. Eng. Proc. Des. Dev.*, 21, 25, (1982)
- (6) M. Kayembe e A.H. Pulsifer, *Fuel*, 55, (1975)
- (7) W.P. Haynes, S.J. Gasior e A.J. Forney, *Adv. Chemistry Series*, 131, 179 (1974)
- (8) M.D.C. Santos, Tese M.Sc., COPPE/UFRJ (1981)
- (9) J.G. Caldeira F., "2º Congresso Brasileiro de Petróleo", Rio de Janeiro, 58 (1982)
- (10) M.D.C. Santos, G.L.M. Souza e M. Schmal, "Anais do 8º Simpósio Ibero Americano de Catálise", La Rábida (Huelva), II, 583, (1982)
- (11) J.L. Johnson, *Catalysis Reviews, Sci. Eng.*, 14, 1, (1976)
- (12) H. Toscani, Tese M.Sc., COPPE/UFRJ, (1979)
- (13) D.W. Mc Kee e D. Chatterji, *Carbon*, 16, 53, (1978)
- (14) K. Otto e M. Shelef, "Proceedings of VI International Congress on Catalysis", London, 1, 1082, (1976)

2º SEMINÁRIO DE CATALISE**"ÓXIDO DE ZINCO CATALÍTICO, II: INFLUÊNCIA DO pH DE PRECIPITAÇÃO NAS PROPRIEDADES DO HIDRÓXIDO DE ZINCO"**

Antonio C. Katata\*, Dilson Cardoso  
DEPTO ENG. QUÍM./UNIV. FED. S. CARLOS

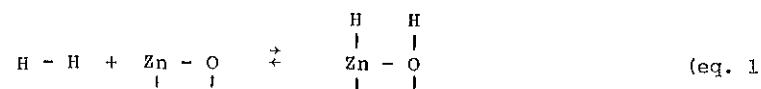
**RESUMO** - O óxido de zinco encontra diversas aplicações em reações catalíticas heterogêneas. Sua atividade catalítica depende do método de preparação. O objetivo deste trabalho é prepará-lo por precipitação a partir de solução aquosa de sulfato de zinco, estudando o efeito das condições de precipitação, como pH, temperatura e tempo de envelhecimento, nas propriedades do precipitado. Os produtos foram analisados quanto à estrutura cristalina, teor de ânions adsorvidos e área específica.

**ABSTRACT** - Zinc oxide has several applications in heterogeneous catalytic reactions. Its catalytic activity depends on the method of preparation. The aim of this work is to prepare it by precipitation from aqueous solutions of zinc sulfate studying the effect of the precipitation conditions as pH, temperature and aging time, on the properties of the precipitates. The products were analysed with respect of crystalline structure, amount of adsorbed anions and specific area.

\* Bolsista do CNPq (Processo nº 104.095/81)

## 1. INTRODUÇÃO

Devido à adsorção dissociativa do hidrogênio sobre a superfície do óxido de zinco (1)



este óxido encontra aplicação como catalisador em reações de desidrogenação<sup>(2)</sup> e hidrogenação<sup>(3)</sup> (produção de metanol a partir do gás de água).

O óxido de zinco catalítico pode ser obtido a partir da oxidação do zinco metálico<sup>(4)</sup>, da calcinação de hidróxidos<sup>(4)</sup> ou carbonilatos de zinco<sup>(3)</sup>.

O objetivo do atual trabalho é estudar a preparação do hidróxido de zinco por precipitação a partir de sulfato de zinco, por ser este método bastante viável industrialmente. Será verificado o efeito das condições de precipitação, como pH da suspensão, temperatura e tempo de envelhecimento, nas propriedades do composto obtido. As publicações existentes sobre esse método são escassas e antigas<sup>(5)</sup>.

## 2. PROCEDIMENTO

O estudo do comportamento dos precipitados foi realizado num reator batelada, que continha uma solução de sulfato de zinco (QEEL), e à qual foi adicionada, com vazão constante, uma solução de hidróxido de sódio (Carlo Erba) até o valor desejado de pH final. O envelhecimento do precipitado foi realizado com agitação a temperatura e pH constantes. A manutenção do pH foi realizada acoplando-se ao reator um controlador de pH (L. Erschweiler & Co., Kiel) munido de bombas peristálticas. As amostras retiradas do reator foram lavadas até eliminação de íons sulfato na água de lavagem, lavadas então com acetona (Merck) e secas à temperatura ambiente e à pressão de 20mmHg devido à sua baixa temperatura de decomposição<sup>(6)</sup>.

Os compostos de zinco obtidos foram caracterizados quanto à estrutura cristalina por difração de raios-X (Diano-XRD 8000), área específica por adsorção de nitrogênio (Inst. Cient. CG 2000) e teor de íons sulfato retidos por turbidimetria (Espectrofotômetro Micro-nal B-295 II) a 420nm.

## 3. RESULTADOS

### 3.1. PORCENTAGEM DE ÍONS SULFATO NOS PRECIPITADOS

O teor de íons sulfato retidos nos precipitados obtidos a 30°C e diversos valores de pH estão na tabela I e na figura 1. O desvio padrão relativo das medidas é de  $\pm 3\%$ . Os resultados mostram que todos os precipitados obtidos logo no início do envelhecimento possuem teores de sulfato maiores que 10%, decrescendo esse valor com o aumento do pH da suspensão. A permanência dos precipitados na suspensão a pH constante por maiores tempos provoca uma diminuição do teor de sulfato. Entretanto a porcentagem de íons sulfato só cai a valores menores que 1% para pH > 10,0. A cinética de eliminação do íon sulfato é relativamente complexa tendo em vista os compostos formados (eq. 2).

TEMPO DE ENVELHECIMENTO (horas)	% DE SULFATO ( $T=30^\circ\text{C}$ )			
	pH=8,0	pH=9,0	pH=10,0	pH=11,0
0:00	18,3	17,7	14,6	12,9
1:00	18,0	18,2	14,1	11,4
3:00	17,3	17,6	14,0	10,3
8:00	15,3	11,1	13,7	1,2
22:00	15,0	11,3	12,4*	0,9
46:00	15,0	11,3	1,0	0,9 <sup>+</sup>
95:00	-	11,1	1,0	1,0

\* 19:00 h de envelhecimento

+ amostras lavadas por centrifugação

TABELA I: Teor de íons sulfato adsorvidos nos precipitados em função do tempo de envelhecimento e do pH, a 30°C

A tabela II e a figura correspondente, contém o teor de sulfato nos precipitados obtidos a pH=9,0 e diversas temperaturas, notando-se que o aumento da temperatura de envelhecimento exerce uma apreciável influência na velocidade de eliminação do íon sulfato.

TEMPO DE ENVELHECIMENTO (horas)	% DE SULFATO (pH=9,0)		
	T=30°C	T=50°C	T=70°C
0:00	17,7	15,0	14,5
1:00	18,2	15,0	1,5*
3:00	17,6	12,3	0,2
8:00	11,1	9,7	-
22:00	11,3	8,1	0,2
46:00	11,3	7,9	0,2 <sup>+</sup>
71:30	-	-	0,0 <sup>+</sup>
95:00	11,1	6,4	-

\* 0:30 h de envelhecimento

+ amostras lavadas por centrifugação

TABELA II: Teor de íons sulfato adsorvidos nos precipitados em função do tempo de envelhecimento e da temperatura a pH=9,0

### 3.2. IDENTIFICAÇÃO DOS PRECIPITADOS

Comparando os difratogramas dos precipitados obtidos com os difratogramas existentes na literatura<sup>(7)</sup> pudemos identificar a formação de quatro compostos de zinco. Seus difratogramas encontram-se reproduzidos nas figuras 3, 4, 5 e 6. A fórmula dos compostos identificados e o respectivo teor de íonssulfato, em peso, são os seguintes:

COMPOSTO	FÓRMULA	% SO <sub>4</sub>
A	3Zn(OH) <sub>2</sub> · ZnSO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O	18,06
B	6Zn(OH) <sub>2</sub> · ZnSO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O	11,57
C	$\epsilon$ - Zn(OH) <sub>2</sub>	0
D	ZnO (zincita)	0

A sequência de formação desses quatro compostos, nas diversas condições de precipitação e envelhecimento, está resumida nas tabelas III e IV:

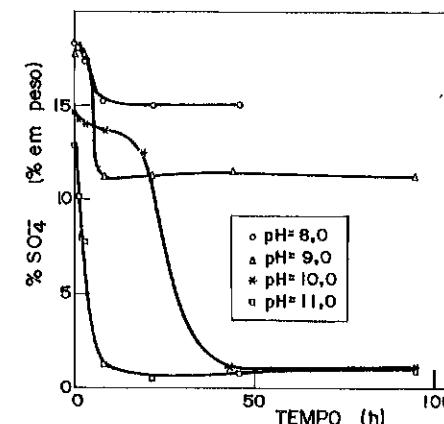


FIG. 1- TEOR DE SO<sub>4</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO A 30°C.

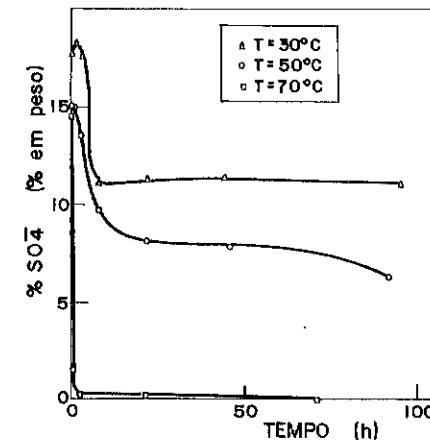


FIG. 2- TEOR DE SO<sub>4</sub> EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO A pH= 9,0.

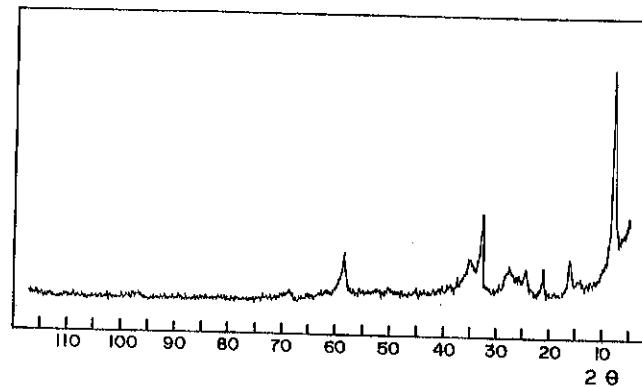


FIG. 3 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO PRECIPITADO OBTIDO A pH= 8,0 COM ZERO HORA DE ENVELHECIMENTO A 30°C. (COMPOSTO A:  $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

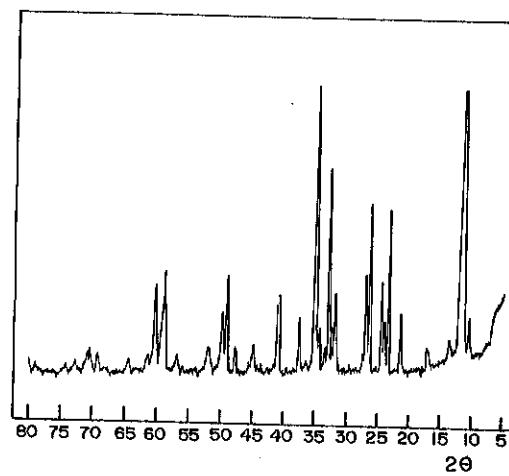


FIG. 4 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO PRECIPITADO OBTIDO A pH= 9,0 COM 95:00 HORAS DE ENVELHECIMENTO A 30°C. (COMPOSTO B:  $6\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )

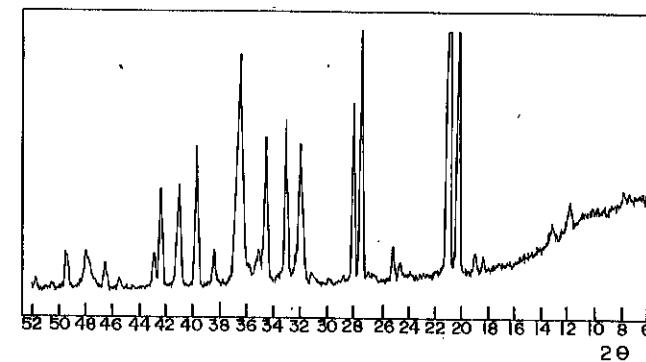


FIG. 5 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO PRECIPITADO OBTIDO A pH= 10,0 COM 95:00 HORAS DE ENVELHECIMENTO A 30°C. (COMPOSTO C:  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ )

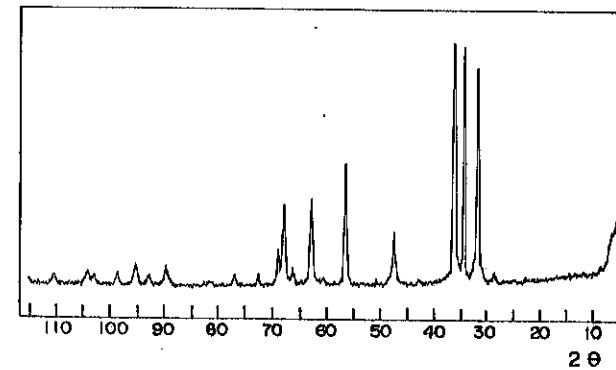


FIG. 6 - DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DO PRECIPITADO OBTIDO A pH= 11,0 COM 95:00 HORAS DE ENVELHECIMENTO A 30°C. (COMPOSTO D:  $\text{ZnO}$  - ZINCITA)

pH tempo (h)	8,0	9,0	10,0	11,0
0:00	A	A	A+B	A+B
3:00	-	-	-	A+D
8:00	A	B	A+B	-
22:00	A	B	A+B+C	D
95:00	A	B	C	D

TABELA III: Identificação dos compostos de zinco presentes nos precipitados obtidos a 30°C e diferentes valores de pH

temper. tempo (h)	30°C	50°C	70°C
0:00	A	A	A+D
3:00	-	A+B	D
8:00	B	B+D	-
22:00	B	B+D	D
95:00	B	-	D

TABELA IV: Identificação dos compostos de zinco presentes nos precipitados obtidos a pH=9,0 e diferentes temperaturas

### 3.3. ÁREA ESPECÍFICA DAS AMOSTRAS

O valor da área específica dos precipitados obtidos a 30°C e diversos valores de pH estão na tabela V e na figura 7. A tabela VI e figura 8 contém os valores das áreas dos precipitados obtidos a pH=9,0 e diferentes temperaturas. O desvio padrão relativo dos valores de área específica, calculado em seis medidas de uma mesma amostra, foi de  $\pm 10\%$ .

TEMPO DE ENVELHECIMENTO (horas)	ÁREA ESPECÍFICA (m <sup>2</sup> /g)			
	pH=8,0	pH=9,0	pH=10,0	pH=11,0
0:00	8	8	6	19
1:00	5	9	12	30
3:00	2	7	16	17
8:00	2	4	11	3
22:00	2	4	12*	2
46:00	7	4	3	2
95:00	-	4	2	2

\* 19:00 h de envelhecimento

TABELA V: Valor da área específica dos precipitados obtidos a 30°C e diversos valores de pH

TEMPO DE ENVELHECIMENTO (horas)	ÁREA ESPECÍFICA (m <sup>2</sup> /g)		
	T=30°C	T=50°C	T=70°C
0:00	8	14	14
1:00	9	11	13*
3:00	7	9	12
8:00	4	8	-
22:00	4	8	12
46:00	4	9	14
95:00	4	12	12**

\* 0:30 h de envelhecimento

\*\* 71:30h de envelhecimento

TABELA VI: Valores da área específica dos precipitados obtidos a pH=9,0 e diversas temperaturas

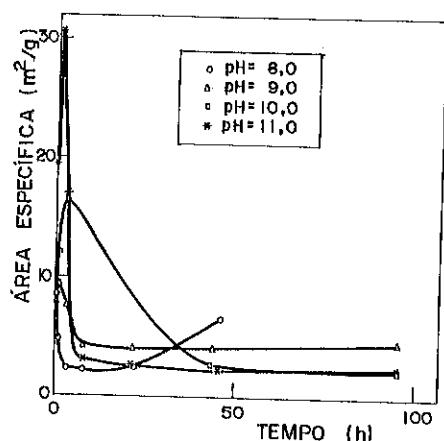


FIG. 7 — ÁREA ESPECÍFICA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO À 30°C.

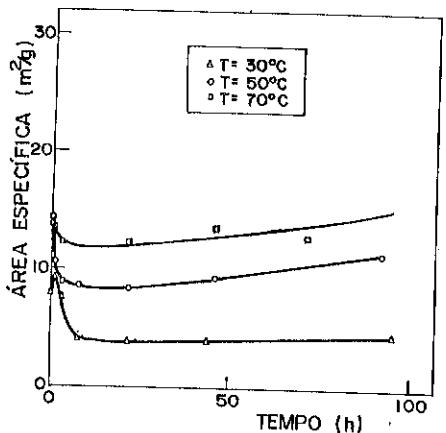
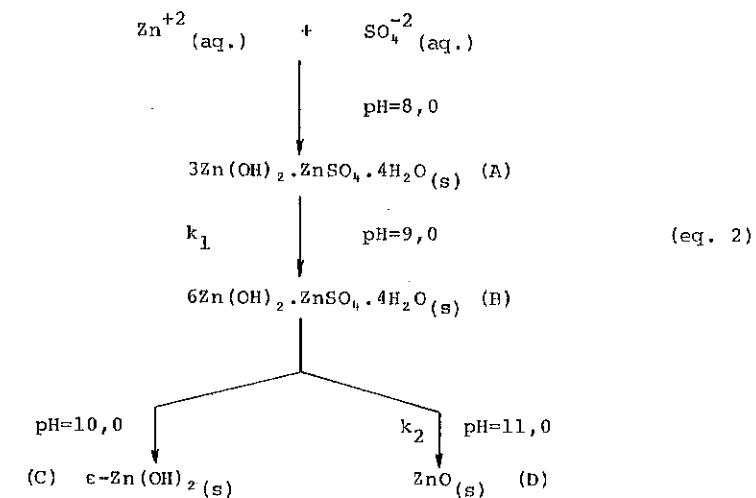


FIG. 8 — ÁREA ESPECÍFICA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE ENVELHECIMENTO À pH = 9,0.

#### 4. DISCUSSÃO

#### 4.1. SEQUÊNCIA DE FORMAÇÃO DOS COMPOSTOS

Dos resultados da identificação dos compostos formados a 30°C (Tabela III) pode-se concluir que, a essa temperatura, os compostos A:  $3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  e B:  $6\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{ZnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  são estáveis a pHs iguais a 8,0 e 9,0. Esses sais básicos, quando envelhecidos a pH 10,0 e 11,0 se transformam no  $\epsilon$ -hidróxido de zinco e óxido de zinco (zincita), respectivamente. É possível que o óxido de zinco obtido a pH 11,0, seja formado por desidratação do  $\epsilon\text{-Zn}(\text{OH})_2$ , mas a presença desse hidróxido não foi detectada a esse pH. Assim, a sequência de formação dos compostos de zinco a 30°C pode ser esquematizada da seguinte forma:



O sulfato báscio B, estável a pH=9,0 e 30°C se transforma lentamente no óxido de zinco (D) a esse pH e 50°C. A 70°C não foi detectada a presença do composto B, possivelmente devido à sua rápida transformação em óxido de zinco. Ou seja  $k_{1, 30^\circ\text{C}} \gg k_{2, 50^\circ\text{C}}$  e  $k_{2, 50^\circ\text{C}} \gg k_{1, 70^\circ\text{C}}$  (Eq. 2).

#### 4.2. ÁREA ESPECÍFICA

As curvas apresentadas na figura 7 mostram que, para todos os valores de pH, a área específica dos precipitados obtidos a 30°C

passa por um valor máximo, o qual ocorre nas primeiras horas de envelhecimento. O valor desse máximo aumenta com o aumento do pH de envelhecimento. Os compostos com baixas porcentagens de íons sulfato, e que poderão eventualmente encontrar aplicação catalítica, apresentam entretanto, área específica em torno de  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  (pontilhados na tabela V).

O aumento da temperatura de envelhecimento, a pH=9,0, acarreta um aumento na área específica dos precipitados (fig. 8), possibilitando a obtenção de óxido de zinco com área específica em torno de  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  (pontilhados na tabela VI).

## 5. CONCLUSÃO

A formação de hidróxido ou óxido de zinco a partir da adição de hidróxido de sódio sobre soluções concentradas de sulfato de zinco só ocorre em condições bem definidas de pH, temperatura e tempo de envelhecimento. A pH menores que 9,0 e temperatura de  $30^\circ\text{C}$  formam-se sulfatos básicos de zinco, estáveis quando mantidos em suspensão nessas condições. A pH maiores que 9,0 e temperatura de  $30^\circ\text{C}$  esses sulfatos básicos transformam-se em  $\epsilon$ -hidróxido de zinco ou óxido de zinco. O aumento da temperatura de envelhecimento, a pH=9,0 favorece a formação de óxido de zinco de área específica mais altas.

Futuramente será realizado o estudo da atividade catalítica dos compostos aqui descritos.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. G.L. GRIFFIN, J.T. YATES; *J. Chem. Phys.* 77, 3744 (1982).
2. G. DJEGĀ-MARIADASSCU, L. DAVIGNON, A.R. MARQUES; *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I.*, 78, 2447 (1982).
3. T. van HERWIJNEN, W.A. de Jong; *J. Catal.* 63, 83 (1980).
4. J. KIJENSKI; *Bull. Acad. Pol. Sci.*, 24, 225 (1981).
5. W. FEITKENECHT; *Helv. Chim. Acta* 13, 22 (1930); *idib.* 13, 314 (1930).
6. R. GIOVANOLI, H.R. OSWALD, W. FEITKENECHT; *Helv. Chim. Acta* 49, 1971 (1966).
7. *Powder Diffraction File, Search Manual, Joint Committee on Powder Diffraction Standards*, (1976).

## 2º SEMINÁRIO DE CATALISE

### "REDUÇÃO CATALISADA POR METAL DO PENTÓXIDO DE VANÁDIO"

Maria Alice Ibañez Duarte  
Petróleo Brasileiro S.A. - PETROBRAS

Geoffrey C. Bond  
Departamento de Química Industrial, Brunel University

**RESUMO** - As técnicas de termoredução programada (TPR), e análise térmica foram empregadas no estudo da redução catalisada por platina do pentóxido de vanádio. Foi proposto um mecanismo para a redução catalisada do  $\text{V}_2\text{O}_5$  a  $\text{V}_2\text{O}_3$  através da desidratação de um "bronze de hidrogênio-vanádio" formado a baixa temperatura. Estudou-se também o efeito da concentração de Pt e a reversibilidade da redução do suporte.

**ABSTRACT** - Temperature programmed reduction (TPR), and thermal analysis were applied to study the Pt - catalysed reduction of  $\text{V}_2\text{O}_5$ . A working hypothesis was constructed based on the dehydration of a "hydrogen-vanadium bronze" phase formed at low temperature. The effect of the Pt concentration and the reversibility of the support reduction were also studied.

## 1. INTRODUÇÃO

A redução não catalisada do  $\text{V}_2\text{O}_5$  começa em torno de  $400^\circ\text{C}$  e em torno de  $600^\circ\text{C}$  a conversão é completa (1,2,3). A redução catalisada por metais foi estudada por Il'chenko (1), e mostra que quantidades de Pt extremamente pequenas (0,0005% em peso), tem um efeito catalítico detectável, e que quantidades maiores do que 0,25% em peso não diminuem a temperatura de redução para menos de  $220^\circ\text{C}$ . Havia evidência de que o processo poderia proceder através de óxidos intermediários  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  e  $\text{V}_2\text{O}_4$ . Bond and Tripathi (2), usando uma mistura de  $\text{Pd}/\text{SiO}_2 + \text{V}_2\text{O}_5$ , mostraram que a perda de peso começando em torno de  $200^\circ\text{C}$ , era precedida por um processo nítidamente exotérmico e passava de  $\text{V}_2\text{O}_4$  para  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Batley et al também estudaram esta reação (4).

Recentemente foi afirmado (5) que  $\text{V}_2\text{O}_5$  em contato com  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , ou platina reduzida, na presença de  $\text{H}_2$  forma um "bronze de hidrogênio-vanádio"  $\text{H}_{3.4}\text{V}_2\text{O}_5$  pouco acima da temperatura ambiente. Se este fato

realmente ocorre, ele vai afetar concretamente e talvez determinar o curso da reação subsequente. Foi demonstrado(6) que no caso do  $\text{MoO}_3$  a redução a óxidos inferiores procede via a desidratação do "bronze de hidrogênio-molibdênio"  $\text{H}_{1.6}\text{MoO}_3$ .

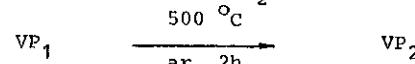
Neste trabalho empregamos as técnicas de TRP(7), ATG(análise termogravimétrica) e ATD(análise térmica diferencial) para estudar a redução do  $\text{V}_2\text{O}_5$  quando catalisada pela Pt.

## 2. PROCEDIMENTO

Amostras de  $\text{V}_2\text{O}_5$  (East Anglia Chemicals) contendo 0,5, 3 e 6% em peso de Pt(nominal) foram preparadas por impregnação com soluções aquosas de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (cedida pelo Johnson Matthey Research Center) e secas ao ar a  $110^\circ\text{C}$ . A designação destas amostras é a seguinte:

0,5% Pt.....	VP <sub>3</sub>
3 % Pt.....	VP <sub>1</sub> e VP <sub>5</sub>
6 % Pt.....	VP <sub>4</sub>

Parte da amostra VP<sub>1</sub> foi calcinada ao ar a  $500^\circ\text{C}$  por duas horas e depois de seca, foi denominada VP<sub>2</sub>:



A amostra VP<sub>6</sub> é uma mistura mecânica feita moendo  $\text{V}_2\text{O}_5$  (2 partes em peso) com 6% Pt/SiO<sub>2</sub> (1 parte em peso). Este catalisador de Pt era o catalisador de referência designado Euro Pt-1 e foi cedido pelo Council of Europe Study Group on Catalysis.



As medidas de TRP empregavam uma mistura gasosa de 6%  $\text{H}_2$  em  $\text{N}_2$  purificada pela passagem através de um catalisador de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e por uma peneira molecular a  $-78^\circ\text{C}$ . Os materiais foram aquecidos em uma fornalha Stanton Redcroft que podia ser programada para taxas de aquecimento entre 1 e  $10^\circ\text{ min}^{-1}$ ; foi normalmente utilizada uma taxa de aquecimento de  $4.3 - 5.0^\circ\text{ min}^{-1}$ .

A análise térmica da redução foi também efetuada usando o equipamento STA780 da Stanton Redcroft o qual permite que possam ser feitas análises simultâneas de ATG, DATG e ATD. A substância de referência empregada foi  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e os gases,  $\text{H}_2$  e  $\text{N}_2$ , (Union Carbide) foram utilizados sem purificação adicional.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1. Redução de 3% Pt/ $\text{V}_2\text{O}_5$ (VP<sub>1</sub> e VP<sub>5</sub>)

Uma amostra de VP<sub>5</sub> (7.44mg) composta de 0.475mg de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  e 6.965mg de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , foi tratada inicialmente em  $\text{H}_2$  a temperatura ambiente seguida de  $\text{N}_2$  a  $120^\circ\text{C}$ , durante este tratamento ocorreu uma modifi-

cação de peso desprezível com uma programação de temperatura de  $5^\circ\text{ min}^{-1}$  (Fig. 1, curva 1A) houve um patamar a  $150^\circ\text{C}$  com  $\Delta m = 0.19\text{mg}$  (2.6%). O valor teórico da transformação de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  para Pt é 0.25mg. Seguiu-se uma rápida perda de peso em duas etapas pouco diferenciadas tendo taxas máximas em torno de  $170$  e  $270^\circ\text{C}$ . Não houve perda de peso acima de  $500^\circ\text{C}$ , sendo que nesta temperatura a perda de peso total foi 1.29mg (18.0%; o teórico para  $\text{V}_2\text{O}_5$  a  $\text{V}_2\text{O}_3$  é 17.6%). O sinal de ATD correspondente (curva 1B) é curioso dado que mostra uma exotermia pronunciada começando a temperatura ambiente, tendo seu máximo a  $115^\circ\text{C}$ .

Pretratando a amostra de VP<sub>5</sub> em  $\text{N}_2$  a  $200^\circ\text{C}$  por uma hora, um  $\Delta m$  de 0.51mg (4.27%) foi observado, juntamente com alguns acontecimentos fracamente exotérmicos. A curva de redução ATG que foi então registrada partindo da temperatura ambiente é a curva 2A da Fig.1. Observou-se somente um pequeno  $\Delta m = 0.06\text{mg}$  (0.5%) até  $90^\circ\text{C}$  seguido por um pequeno ganho de peso não evidenciado na figura 1. Uma rápida perda de peso então começa a  $120^\circ\text{C}$ , sugerindo duas etapas como antes, dando  $\Delta m$  de  $90-500^\circ\text{C}$  de 17.4% tendo como base o peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$  na amostra. O mesmo tipo de exotermia foi novamente observada (curva 2B) tendo sido completada logo após o fim da rápida perda de peso.

O que acontece durante o pretratamento em  $\text{N}_2$  não é claro mas parece que alguma decomposição do  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  pode ter lugar, já que o  $\Delta m$  inicial na redução é tão pequeno.

Duas medidas de TRP foram feitas com VP<sub>1</sub>, o qual tem nominalmente a mesma composição de VP<sub>5</sub>. Em ambos os casos, um rápido consumo de  $\text{H}_2$  iniciou-se a  $90^\circ\text{C}$  e foi essencialmente completo a  $170 - 180^\circ\text{C}$ . Dada a rapidez do processo, todo o  $\text{H}_2$  existente na mistura foi consumido durante um considerável intervalo de tempo em ambas as experiências e não foi possível observar estrutura fina nos perfis de redução. Este fato é um pouco estranho uma vez que se considerarmos as condições como sendo, a grosso modo, comparáveis com as experiências de TG, o TRP mostra o processo como estando menos da metade completo a  $175^\circ\text{C}$ . O  $\text{H}_2$  consumido foi estimado em  $234$  e  $273\text{cm}^2\text{g}^{-1}$  (depois de feita a correção para o  $\text{H}_2$  usado na redução do  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ ), correspondendo a fórmulas finais de  $\text{V}_2\text{O}_3.10$  e  $\text{V}_2\text{O}_2.78$ .

As experiências precedentes sofrem da desvantagem de que a redução do  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  não pode ser claramente diferenciada da subsequente redução do  $\text{V}_2\text{O}_5$ , muito embora a separação seja mais clara nos experimentos de ATG de que nos de TRP. Mesmo assim, é evidente que a última segue muito de perto a redução do sal de platina. Em consequência disso, idealizamos uma experiência na qual uma amostra de VP<sub>5</sub>

foi inicialmente reduzida em  $H_2$  aumentando a temperatura até  $133^\circ C$  e a seguir reafriada em  $N_2$ . A amostra foi então oxidada ao ar a  $400^\circ C$  por 2h com o intuito de reoxidar o  $V_2O_x$  mas sem oxidar em profundidade a Pt; e a seguir reduzida a partir da temperatura ambiente conforme o usual. Durante a primeira redução da amostra, perdendo 25.87mg, houve uma perda de 0.87mg (3.36%) abaixo de  $65^\circ C$  seguida de uma pequena descontinuidade: presumimos que isto tenha sido a redução do  $H_2PtCl_6$ . Acima desta temperatura uma subsequente perda de 0.95mg resultou em uma exotermia muito forte. Durante a oxidação ao ar a amostra primeiramente perdeu peso ( $20 - 180^\circ C$ ,  $\Delta m = 0,82\text{mg}$ ), e imediatamente ganhou peso (0,39mg): ambos procedimentos fortemente exotérmicos. No entanto, o peso final 23.28mg é menor do que o esperado para a completa reoxidação do  $V_2O_x$  que deveria ser 25mg. É provável que a redução final tenha sido feita em um material parcialmente reduzido de composição  $V_2O_4.25$ .

Os gráficos de ATG e ATD para a redução final estão mostrados na Fig.2. Imediatamente ao ser iniciado o aquecimento ocorreu um ganho de peso exotérmico que totalizou 0,26mg a  $120^\circ C$ . Logo após ocorreu a familiar perda de peso rápida, a qual é agora claramente endotérmica embora a etapa lenta final seja exotérmica (ver também curva 2B da Fig.1). A perda de peso total nesta etapa (4.41mg, 18.7%) é maior do que a esperada para a redução a  $V_2O_3$  considerando o material de partida já parcialmente reduzido.

Uma explicação lógica para o ganho de peso é que ele seja devido a formação de um "bronze de hidrogenio-vanádio" como foi proposto por Fripiat(5). Considerando que o material de partida continha  $0.375V_2O_3 + 0.625V_2O_5$ , correspondendo a  $V_2O_4.25$ , o ganho de peso teórico para a formação de  $H_3.4V_2O_5$  é 0.29mg (observado 0.26mg).

Neste ponto podemos construir uma hipótese de trabalho para a redução do  $V_2O_5$  catalisada pela platina. Partindo de  $H_2PtCl_6/V_2O_5$ , a redução com  $H_2$  começou tão logo se iniciou o aquecimento e na ausência de programação de temperatura seria completada abaixo de  $100^\circ C$ . No entanto, sob aquecimento contínuo a formação exotérmica de  $H_3.4V_2O_5$  ocorre imediatamente (ver curvas 1B e 2B na Fig.1) e se superpõe com a desidratação endotérmica da fase bronze a qual começa a  $120 - 150^\circ C$ . Quando no entanto, o  $H_2PtCl_6$  é pré-reduzido, como na última experiência descrita, a formação da fase bronze é claramente evidenciada entre  $20 - 120^\circ C$  (curva A da Fig.2), e mesmo a pré-decomposição do  $H_2PtCl_6$  em  $N_2$  a  $200^\circ C$  facilita a formação de Pt e permite que a fase bronze não seja mais do que precariamente detectada (curva 2A, Fig.1). A maior parte do  $H_2$  consumido nas experiências

de TRP entre  $90$  e  $\sim 175^\circ C$  deve por conseguinte, ser devida à formação da fase bronze. A quantidade de  $H_2$  usado na redução do  $H_2PtCl_6$  a Pt é somente  $\sim 2\%$  do total que inclui a redução do  $V_2O_5$  para  $V_2O_3$  não sendo portanto separável.

Em todas as experiências a última parte da redução procede nitidamente mais vagarosa (curvas 1A e 2A, na Fig. 1; curva A Fig.2). Esta mudança ocorre após uma perda de 15% baseada no  $V_2O_5$ , isto é a uma composição de  $V_2O_3.3$ . Notemos que a desidratação do bronze de acordo com a equação



também dá esta composição. Acreditamos que a desidratação seja completada em torno de  $275^\circ C$ , e que a redução do  $V_2O_5$  ou  $V_2O_4$  remanescentes proceda via uma redução exotérmica, utilizando provavelmente "spillover" de  $H_2$ .

### 3.2 Redução de $0.5\% Pt/V_2O_5$ (VP<sub>3</sub>)

Esta redução foi estudada únicamente por TRP. O consumo de  $H_2$  começa somente em torno de  $120^\circ C$  (Fig.3 curva A): há um máximo não muito definido a  $\sim 180^\circ C$  e outro mais claro a  $255^\circ C$ . O  $H_2$  total consumido corresponde a redução a  $V_2O_3.43$ .

### 3.3 Redução de $6\% Pt/V_2O_5$ (VP<sub>4</sub>)

Esta também foi estudada somente por TRP, o consumo de  $H_2$  iniciou-se em torno de  $90^\circ C$ : ocorreu um pico muito agudo a  $127^\circ C$  e outro a  $141^\circ C$  (Fig.3, curva B). Não é possível uma desconvolução acurada mas a primeira curva pode representar a redução do  $H_2PtCl_6$  (que deve empregar 6% do  $H_2$  total consumido) e a segunda, a formação do bronze. O  $H_2$  total consumido corresponde a redução à  $V_2O_3.20$ .

### 3.4 Redução de uma Mistura de $V_2O_5 + Pt/SiO_2$ (VP<sub>6</sub>)

Já que a fase bronze é detectada somente quando partimos da Pt pré-reduzida, seria possível que houvesse suficiente "spillover" de  $H_2$  ocorrendo em uma mistura mecânica de  $V_2O_5 + Pt/SiO_2$  a baixa temperatura para formar o bronze antes que a desidratação se iniciasse. A mistura foi primeiro aquecida em  $N_2$  a  $193^\circ C$  por 1h, durante a qual ocorreu uma pequena perda de peso, provavelmente devido a perda de água pela  $SiO_2$ . A seguir foi aquecida a  $2^\circ min^{-1}$  em  $H_2$  até  $66^\circ C$  e mantida nesta temperatura. Não ocorreu aumento de peso, na verdade observou-se perda de peso, e a programação então continuou como usualmente. Os resultados estão mostrados na Fig.4, curva 1. O primeiro processo completou-se somente depois de a temperatura atingir  $110 - 120^\circ C$ ; seguiu-se então um acidente a  $175^\circ C$  onde  $\Delta m = 5.3\%$

correspondia a  $V_2O_{4.4}$ . Neste ponto havia provavelmente  $V_6O_{13}$  ( $= V_2O_{4.33}$ ). A redução a  $V_2O_3$  não se completa antes de  $600^{\circ}C$  de onde então ocorre uma perda de peso contínua e pequena. É provável que a transferência de átomos de II da Pt para  $SiO_2$  e para  $V_2O_5$  não tenha sido suficientemente rápida para permitir a formação da fase bronze como uma etapa separada identificável no processo total. Este fato pode também explicar porque a etapa  $V_6O_{13}$  para  $V_2O_3$  não se completou a  $600^{\circ}C$  comparada com as baixas temperaturas observadas (Fig.1) com  $VP_5$  onde a Pt estava em contato direto com  $V_2O_5$ .

Esta experiência foi repetida com a omissão da etapa isotérmica na redução, com resultados similares (ver Fig.4, curva B). A causa da perda de peso entre a temperatura ambiente e  $\sim 100^{\circ}C$  (também observada na experiência anterior) não é clara: são 10% do peso inicial, que é muito grande para ser atribuída à redução do catalisador de Pt, mesmo que ela provavelmente comece como  $PtO_2$  (8). A perda de peso de  $100 - 600^{\circ}C$  é 18.3% e um acidente após 6.1% de perda de peso corresponde a  $V_2O_{4.30}$ .

### 3.5. Redução das Amostras Oxidadas

Uma das experiências de ATG descritas acima sugeria que a oxidação ao ar a  $400^{\circ}C$  não revertia completamente os efeitos da redução a  $133^{\circ}C$ .

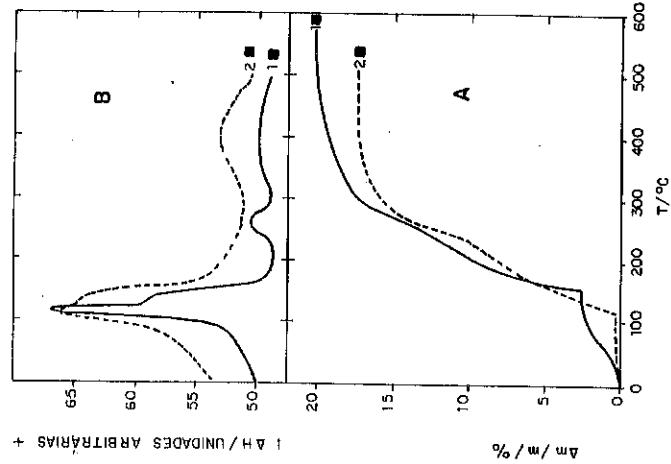
A reversibilidade da redução foi estudada somente por TRP segundo a seguinte sistemática: a primeira amostra de  $VP_1$  cujo TRP foi descrito acima (ver Fig.5, curva A) foi subsequentemente oxidadada ao ar a  $500^{\circ}C$  por 1h. Ocorreu uma nítida modificação no perfil da TRP (curva B, Fig.5): consumo de  $H_2$  a  $40^{\circ}C$  e podemos notar que há ao menos dois e talvez mesmo quatro eventos contribuindo para o processo total. Ao final desta redução, foi feita uma oxidação a  $580^{\circ}C$  e a próxima redução é mostrada na curva C da Fig.5; seguiu-se uma oxidação final a  $610^{\circ}C$  e a redução final (curva D da Fig.5). O uso de temperaturas de oxidação sucessivamente mais altas alargou o pico de TRP, e especialmente favoreceu um consumo de  $H_2$  entre  $200 - 350^{\circ}C$ . Um novo pico apareceu a  $440^{\circ}C$ .

No entanto, a redução de  $VP_2$  (o qual foi calcinado a  $500^{\circ}C$  antes da redução) não mostra esse comportamento (curva E, Fig.5), mas se comporta mais como  $VP_4$  que continha 6% Pt. É possível que o primeiro pico agudo fosse devido à redução de  $PtO_2$  a Pt que se superpõe com a formação da fase bronze. O consumo de  $H_2$  foi praticamente completo a  $200^{\circ}C$ . Uma oxidação subsequente a  $610^{\circ}C$  e redução (curva F, Fig.5) mostra resultados muito similares aos obtidos anteriormente (curva D).

Não é possível no momento elaborar uma explicação completa de todos esses efeitos, mas parece claro que a oxidação após à redução induz uma interação entre o metal ou seu óxido e o  $V_2O_5$ , produzindo alguma nova fase cujas características de redução seriam completamente diferentes das originais. Migração de Pt ou  $PtO_2$  poderia estar ocorrendo, pois o pequeno pico que surge em  $440 - 450^{\circ}C$  pode representar uma pequena contribuição da redução não catalisada do  $V_2O_5$ . A composição dos produtos da redução, que também é mostrada na Fig.5, sugere, mas de modo algum prova, que a desidratação de uma fase bronze de hidrogênio intermediária possa estar ocorrendo.

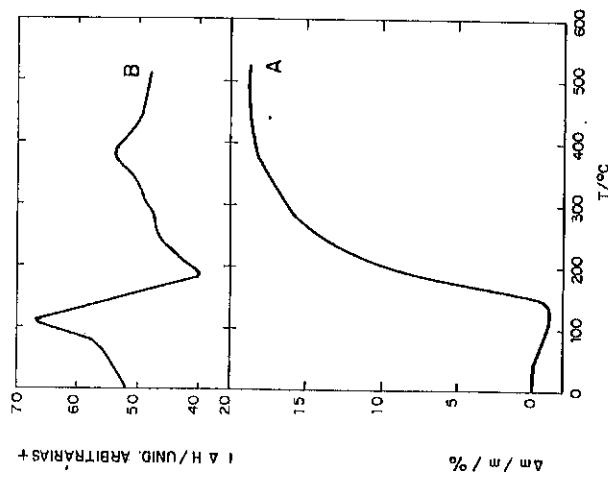
### 4. BIBLIOGRAFIA

1. N.I. Il'chenko, Russ. Chem. Rev. 1972, 41 47.
2. G.C. Bond and J.B.P. Tripathi, J. Chem. Soc. Farad. Trans. I 1976, 72 933.
3. F. Roozeboom, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. de Beer and P.J. Gellings, J. Phys. Chem. 1980, 84 2783; F. Roozeboom, A.J. van Dillen, J.W. Geus and P.J. Gellings, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1981, 20 304.
4. G.E. Batley, A. Ekstrom and D.A. Johnson, J. Catal. 1974, 34 368.
5. J.J. Fripiat, comunicação pessoal.
6. G.C. Bond J.B.P. Tripathi, J. Less Common Metals 1974, 36 31.
7. Ver por exemplo S.D. Robertson, B.D. McNicol, J.H. de Bass, S.C. Kloet and J.W. Jenkins, J. Catal. 1975, 37 424.
8. R.W. Joyner, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1980, 76 357.

FIG. 1: REDUÇÃO DE VPS (3% Pt) COMO  $H_2/Cl_6/V_2O_5$ 

PARTE A: ATD, % PERDA DE PESO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

PARTE B: ATD, ABSORÇÃO/ABSORÇÃO DE CALOR EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.

1. AMOSTRA PRÉ-TRATADA EM  $H_2$  A 193°C, E EM  $N_2$  A 720°C2. AMOSTRA PRÉ-TRATADA EM  $N_2$  A 200°CFIG. 2: REDUÇÃO DE VPS (3% Pt) COMO  $H_2/Cl_6/V_2O_5$   
ATG E ATD DA AMOSTRA PRÉ-TRATADA COM REDUÇÃO E OXIDAÇÃO.

1. A H / UNID. ARBITRARIAS +

2. A m / m / %

3. A m / m / %

4. A m / m / %

5. A m / m / %

6. A m / m / %

7. A m / m / %

8. A m / m / %

9. A m / m / %

10. A m / m / %

11. A m / m / %

12. A m / m / %

13. A m / m / %

14. A m / m / %

15. A m / m / %

16. A m / m / %

17. A m / m / %

18. A m / m / %

19. A m / m / %

20. A m / m / %

21. A m / m / %

22. A m / m / %

23. A m / m / %

24. A m / m / %

25. A m / m / %

26. A m / m / %

27. A m / m / %

28. A m / m / %

29. A m / m / %

30. A m / m / %

31. A m / m / %

32. A m / m / %

33. A m / m / %

34. A m / m / %

35. A m / m / %

36. A m / m / %

37. A m / m / %

38. A m / m / %

39. A m / m / %

40. A m / m / %

41. A m / m / %

42. A m / m / %

43. A m / m / %

44. A m / m / %

45. A m / m / %

46. A m / m / %

47. A m / m / %

48. A m / m / %

49. A m / m / %

50. A m / m / %

51. A m / m / %

52. A m / m / %

53. A m / m / %

54. A m / m / %

55. A m / m / %

56. A m / m / %

57. A m / m / %

58. A m / m / %

59. A m / m / %

60. A m / m / %

61. A m / m / %

62. A m / m / %

63. A m / m / %

64. A m / m / %

65. A m / m / %

66. A m / m / %

67. A m / m / %

68. A m / m / %

69. A m / m / %

70. A m / m / %

71. A m / m / %

72. A m / m / %

73. A m / m / %

74. A m / m / %

75. A m / m / %

76. A m / m / %

77. A m / m / %

78. A m / m / %

79. A m / m / %

80. A m / m / %

81. A m / m / %

82. A m / m / %

83. A m / m / %

84. A m / m / %

85. A m / m / %

86. A m / m / %

87. A m / m / %

88. A m / m / %

89. A m / m / %

90. A m / m / %

91. A m / m / %

92. A m / m / %

93. A m / m / %

94. A m / m / %

95. A m / m / %

96. A m / m / %

97. A m / m / %

98. A m / m / %

99. A m / m / %

100. A m / m / %

101. A m / m / %

102. A m / m / %

103. A m / m / %

104. A m / m / %

105. A m / m / %

106. A m / m / %

107. A m / m / %

108. A m / m / %

109. A m / m / %

110. A m / m / %

111. A m / m / %

112. A m / m / %

113. A m / m / %

114. A m / m / %

115. A m / m / %

116. A m / m / %

117. A m / m / %

118. A m / m / %

119. A m / m / %

120. A m / m / %

121. A m / m / %

122. A m / m / %

123. A m / m / %

124. A m / m / %

125. A m / m / %

126. A m / m / %

127. A m / m / %

128. A m / m / %

129. A m / m / %

130. A m / m / %

131. A m / m / %

132. A m / m / %

133. A m / m / %

134. A m / m / %

135. A m / m / %

136. A m / m / %

137. A m / m / %

138. A m / m / %

139. A m / m / %

140. A m / m / %

141. A m / m / %

142. A m / m / %

143. A m / m / %

144. A m / m / %

145. A m / m / %

146. A m / m / %

147. A m / m / %

148. A m / m / %

149. A m / m / %

150. A m / m / %

151. A m / m / %

152. A m / m / %

153. A m / m / %

154. A m / m / %

155. A m / m / %

156. A m / m / %

157. A m / m / %

158. A m / m / %

159. A m / m / %

160. A m / m / %

161. A m / m / %

162. A m / m / %

163. A m / m / %

164. A m / m / %

165. A m / m / %

166. A m / m / %

167. A m / m / %

168. A m / m / %

169. A m / m / %

170. A m / m / %

171. A m / m / %

172. A m / m / %

173. A m / m / %

174. A m / m / %

175. A m / m / %

176. A m / m / %

177. A m / m / %

178. A m / m / %

179. A m / m / %

180. A m / m / %

181. A m / m / %

182. A m / m / %

183. A m / m / %

184. A m / m / %

185. A m / m / %

186. A m / m / %

187. A m / m / %

188. A m / m / %

189. A m / m / %

190. A m / m / %

191. A m / m / %

192. A m / m / %

193. A m / m / %

194. A m / m / %

195. A m / m / %

196. A m / m / %

197. A m / m / %

198. A m / m / %

199. A m / m / %

200. A m / m / %

201. A m / m / %

202. A m / m / %

203. A m / m / %

204. A m / m / %

205. A m / m / %

206. A m / m / %

207. A m / m / %

208. A m / m / %

209. A m / m / %

210. A m / m / %

211. A m / m / %

212. A m / m / %

213. A m / m / %

214. A m / m / %

215. A m / m / %

216. A m / m / %

217. A m / m / %

218. A m / m / %

219. A m / m / %

220. A m / m / %

221. A m / m / %

222. A m / m / %

223. A m / m / %

224. A m / m / %

225. A m / m / %

226. A m / m / %

227. A m / m / %

228. A m / m / %

229. A m / m / %

230. A m / m / %

231. A m / m / %

232. A m / m / %

233. A m / m / %

234. A m / m / %

235. A m / m / %

236. A m / m / %

237. A m / m / %

238. A m / m / %

239. A m / m / %

240. A m / m / %

241. A m / m / %

242. A m / m / %

243. A m / m / %

244. A m / m / %

245. A m / m / %

246. A m / m / %

247. A m / m / %

248. A m / m / %

249. A m / m / %

250. A m / m / %

251. A m / m / %

252. A m / m / %

253. A m / m / %

254. A m / m / %

255. A m / m / %

256. A m / m / %

257. A m / m / %

258. A m / m / %

259. A m / m / %

260. A m / m / %

261. A m / m / %

262. A m / m / %

263. A m / m / %

264. A m / m / %

265. A m / m / %

266. A m / m / %

267. A m / m / %

268. A m / m / %

269. A m / m / %

270. A m / m / %

271. A m / m / %

272. A m / m / %

273. A m / m / %

274. A m

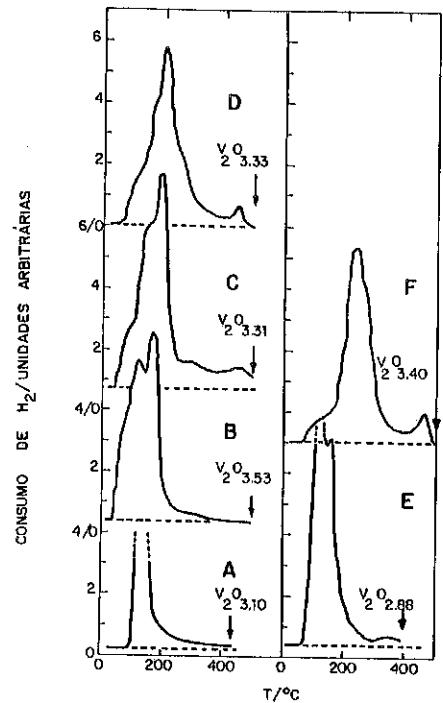


FIG. 5: TRP DAS AMOSTRAS DE VP1 OXIDADAS (3%  $\text{Pt}(\text{COMO})_2\text{PtCl}_6$  EM  $\text{V}_2\text{O}_5$ )

- (A) SEM PRÉ-TRATAMENTO
- (B) PRÉ-REDUZIDA E ENTÃO OXIDADA A 500°C
- (C) " " " " " 580°C
- (D) " " " " " 610°C
- (E) CALCINADA A 500°C
- (F) ÍDEM, MAS TAMBÉM PRÉ-REDUZIDA E PRÉ-OXIDADA A 610°C

## HOMOGENEOUS CATALYSIS: FUNDAMENTALS AND INDUSTRIAL APPLICATIONS

Igor Tkatchenko

Institut de Recherches sur la Catalyse 2 Av. A. Einstein 69626 Villeurbanne, France

### INTRODUCTION

The catalysis of reactions by soluble metal complexes has become a major synthesis tool, both in the laboratory and in the chemical industry. The major virtue of this type of catalysis generally referred to as homogeneous catalysis -although coordination catalysis should be more relevant- is selectivity, the ability to produce pure compounds in high yield. Much of the selectivity observed mostly with transition metal complexes originates in the process control that is attainable in the liquid phase. Not only are temperature and mixing better controlled than in heterogeneous systems, but also the nature of the active catalytic species is regulated more effectively. Since we are dealing with molecular species, control is better than that attainable on the surface of a solid.

Transition metal coordination complexes are essentially used to catalyse syntheses of organic compounds. Roughly 35 million tons of organic compounds are produced by homogeneous catalytic processes (Table 1). Some of the processes involved more than one catalytic step. However, one should recall the much greater volume of production with heterogeneous catalysts. During the last two decades the growth of coordination catalysis was even more impressive than the scale of production. The impetus for new process technology came during a period of rapid development in the organic chemistry of the transition metals. The research performed by the Nobel prize winners K. Ziegler, G. Natta, E.O. Fischer and G. Wilkinson provided the basis for coordination catalysis as we know it to day. Industry has built on their discoveries to create about thirty major processes and this development is still continuing.

In this paper, I will discuss

- the role of transition metal complexes as key compounds in coordination catalysis;
- some of the most recent industrial applications;
- the minimum set-up (hardware and software) necessary in a laboratory for studies in this field.

### WHY TRANSITION METAL COMPLEXES ?

The principal reasons why transition metal complexes contribute the essential ingred-

Table 1. Some Catalytic Processes Based on Soluble Transition Metal Complexes

Complex/Activator	Substrates	Products
$\text{Cp}_2\text{TiMe}_2 / \text{Al}_2\text{Me}_6, \text{H}_2\text{O}$	Ethylene	Polyethylene
$\text{VOC}_3 / \text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$	Ethylene+Propylene+1,4 Hexadiene	Elastomers
$\text{Cr}(\text{C}_4\text{H}_7)_3$	Butadiene	Polybutadiene
$\text{Fe}(\text{CO})_5 / \text{Base}$	Alkenes+CO+Water	Alcohols
$\text{CoH}(\text{CO})_4$	Alkenes+CO+Hydrogen	Aldehydes
$\text{Co}(\text{C}_4\text{H}_7)(\text{C}_8\text{H}_{12})$	Butadiene	Methyl-heptatriene
$\text{Co}(\text{OAc})_3$	p-Xylene	Terephthalic acid
$[\text{NiH}(\text{PR}_3)_3]\text{AlX}_4$	Alkenes	Dimers
$\text{Ni}(\text{cod})_2^+\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	Ethylene	-Olefins
$\text{Ni}(\text{cod})_2$	Butadiene	Cyclododecatrienes
$\text{Ni}(\text{cod})_2^+\text{Phosphanes}$	Butadiene	Cyclic Dimers
$[\text{NiH P(OEt)}_3]_4$	Butadiene+Hydrogen Cyanide	Adiponitrile
$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Propyne+CO+Water	Methacrylic acid
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}^+\text{KI}$	CO+Hydrogen	Methanol, Glycol
$[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2^+\text{chiral phosphines}$	Prochiral Alkenes+Hydrogen	Chiral compounds
$\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	Alkenes+CO+Hydrogen	Aldehydes
$[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}_2]^-$	Formaldehyde+CO+Hydrogen	Glycolaldehyde
$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}^+\text{Base}$	Methanol+CO	Acetic Acid
$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	CO+Hydrogen	Glycol
	Butadiene	Octatrienes
	Butadiene+Nucleophiles ZH	Telomers
	Ethylene	Acetaldehyde
$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2$	Ethylene+CO+Methanol	Dimethylsuccinate
$\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{O}_2/\text{thiourea}$		
$\text{OWCl}(\text{CH}_2\text{Bu}_3^t)_3/\text{MC}_3$	Alkenes	Alkenes

ient in such a wide range of catalyst systems arise from

- bonding ability,
- large choice of ligands,
- ligand effects,
- variability of oxidation states,
- variability of coordination numbers.

The major reaction pathways in coordination catalysis are simply the fundamental reactions of coordination chemistry which take advantage of these properties. These reactions appear in many combinations and sequences both in the catalytic cycle and in the catalyst transformations that provides entry to the cycle. These individual reactions<sup>1</sup> could be arranged into three groups:

- addition/elimination reactions to/from the coordination sphere,
- 1,2-shift reaction within the coordination sphere,
- cyclometallation/decyclometallation reactions within the coordination sphere.

The typical transition metal atom has one *s*, three *p*, and five *d* orbitals that possess geometrical and energetic characteristics suitable for bonding. In selected cases the nine orbitals permit the formation of bonds to nine atomic, ionic, or molecular species called *ligands*.

A striking example is the hydride complex  $\text{ReH}_7(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$  which contains seven Re-H covalent bonds and two P  $\rightarrow$  Re coordinate bonds. The coordinate bonds are formed by donation of an electron pair from a phosphine ligand to a vacant orbital of the Re atom (Fig. 1). The seven valence electrons of rhenium are deployed in seven orbitals in which they pair with the lone electrons of the seven hydrogen atoms. Although this compound is exceptional in its coordination number, it illustrates the principle that a metal ion binds ligands in both covalent and coordinate modes. Much of the "magic" of coordination catalysis lies in this versatility. Coordination to a metal ion induces changes in the electron distribution in a complex ligand such as carbon monoxide or an alkene. These changes modify the reactivity of the ligand molecule, sometimes dramatically.

The observation that the nine outer orbitals of a transition metal can accommodate 18 electrons gives rise to the eighteen electron rule. If one consider the core electrons the stable configuration of inert gases are attained. The 18-electron rule is broadly applicable to prediction of the stability of coordination complexes. For most complexes electron-counting makes use of the ligand electron equivalences reported in Table 2. If the nine potentially bonding metal orbitals are filled, the compound is said to be *coordinatively saturated*. Attack on the metal atom by an electron-rich specie (i.e., a nucleophile) is unfavourable since it would add electrons in unfavourable orbitals.

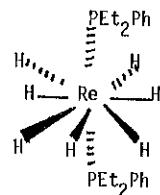


Fig. 1. The Configuration of the 9-Coordinated Complex  $\text{ReH}_7(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$

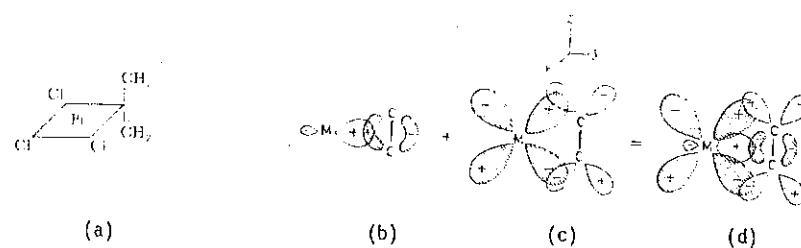


Fig. 2. Molecular Orbital Representation of the Ethylene Molecule bound to a Transition Metal.

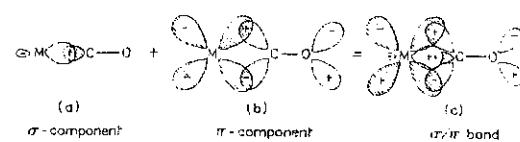


Fig. 3. Molecular Orbital Representation of the Carbon Monoxide Molecule bound to a Transition Metal

Table 2. A Nomenclature of Ligands According to Their Electron Number

Electron Number	Class <sup>†</sup>	Examples
0	Z	$\text{H}^+$ ; Lewis acids: $\text{BF}_3$ , $\text{AlCl}_3$ , $\text{SO}_2$ , ...
1	X	$\text{H}$ , $\text{CR}_3$ , $\text{NR}_2$ , $\text{OR}$ , $\text{F}$ $\text{SiR}_3$ , $\text{PR}_2$ , $\text{SR}$ , $\text{Cl}$ $\text{Br}$ $\text{CN}$ , $\text{SCN}$ , $\text{NCO}$ , etc.
2	$\text{X}_2$	$=\text{NR}$ , $=\text{O}$ $=\text{CR}_2$ , alkenes, alkynes $\text{NR}_3$ , $\text{OR}_2$ $\text{PR}_3$ , $\text{SR}_3$ $\text{AsR}_3$ , $\text{SbR}_3$ $\equiv\text{N}$ , $\equiv\text{CR}$
3	$\text{X}_3$	Allyl, acetylacetone, $\text{NO}$ , bridging halogen, phosphido, thio, ...
4	$\text{X}_2\text{L}$	cyclobutadiene
	$\text{L}_2$	butadiene, diphosphines, diarsines, etc.
5	$\text{LX}_3$	$\text{N}(\text{CH}_2\text{CO}_2)_3$
	$\text{L}_2\text{X}$	cyclopentadienyl, cyclohexadienyl
6	$\text{L}_3$	benzene, cycloheptatriene triamines, triphosphines, ...
7	$\text{L}_3\text{X}$	cycloheptatrienyl
8	$\text{L}_2\text{X}_4$	EDTA: $[\text{CH}_2\text{N}(\text{COO})_2]_2$
	$\text{L}_3\text{X}_2$	cyclooctatetraene
	$\text{L}_4$	tetraars: $\text{As}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{AsPh}_2)_3$ , trien: $\text{H}_2\text{NC}_2\text{H}_4\text{NHC}_2\text{H}_4\text{NC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$
10	$\text{L}_4\text{X}_2$	cyclooctatetraenyl

<sup>†</sup> Z: zero-electron ligand; X: one-electron ligand; L: two-electron ligand.

Therefore, ligand substitution reactions in 18 electron complexes usually proceed by a mechanism like the  $S_N1$  process in organic chemistry. Generally one ligand dissociates to create an unsaturated complex that will readily bind other potential ligands. The generality of the ligand dissociation/association process has led to the formulation of a "16- and 18-electron rule" for reactivity of transition metal complexes<sup>2</sup>. Basically, this rule forecasts that a catalytic reaction will proceed by a series of ligand dissociation and association steps in which intermediates with 16 and 18 electrons alternate. Furthermore, the nature of some metal-ligand interactions provides new routes to the chemical transformation of one or two ligands attached to the metal centre.

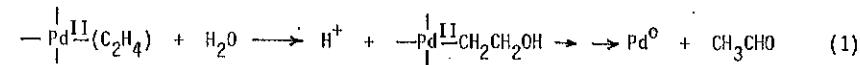
Covalent bonds between the metal atom and other ligands such as alkyl groups or hydrogen or halogen atoms are qualitatively like those in organic compounds. The most important differences lie in the coordinate bonds between ligand molecular orbitals and metal atomic orbitals. The symmetries and energies of the orbitals are important for the stability of the coordinate bond. In the complex  $K|Pt(C_2H_4)Cl_3|$  where the ethylene double bond is normal to the co-ordination plane of the three chlorine ligands (Fig. 2a), the filled  $\pi$ -orbital of the ethylene molecule has the correct symmetry/energy to form a  $\sigma$ -bond with one of the empty metal orbital lying along the  $y$  axis (i.e., a  $dsp^2$  hybrid, Fig. 2b). A  $\pi$ -bond is formed by interaction of the filled  $d_{yz}$  metal orbital which lies in the co-ordination plane defined by the  $Pt(C_2H_4)$  moiety with the unoccupied antibonding  $\pi$ -orbital on the alkene (Fig. 2c). The bonding components illustrated above are synergistic, i.e., they mutually reinforce or complement each other. Both result in a weakening, or reduction in bond order, of the olefin C-C bond. Coordination of an alkene to a metal centre alters the electron density in the C-C bond and in many cases makes it more susceptible to nucleophilic attack. A similar type of bonding and reactivity is found in transition metal carbonyl complexes as illustrated in Fig. 3.

Some of the ligands bound to the metal centre are not converted during the catalytic process. Although these *ancillary ligands* do not physically contribute to the direct products of the catalysed reaction, they play a vital part in determining the selectivity and activity of the catalyst system. Formally, a ligand can influence the behaviour of a transition metal catalyst by modifying the steric and electronic environment of the metal centre. In practice, with all but the simplest ligands the resulting effect is a combination of both electronic and steric parameters.

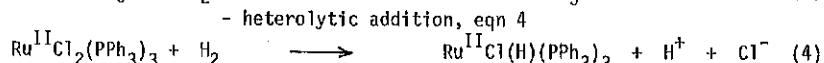
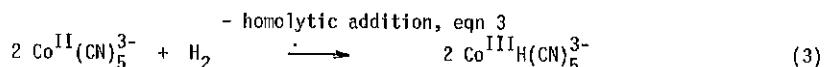
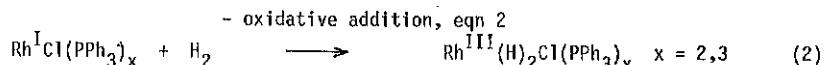
#### Fundamental Reactions

**Activation by co-ordination** is the process in which a substrate XY interacts with the metal centre in such a way that the integrity of XY bond is maintained. The process generally altered the distribution of electrons over the XY bond and permits a new reactivity pattern for the substrate XY. Thus, ethylene coordinated to Pd(II) reacted

with nucleophiles like water: the end-product of this reaction is acetaldehyde, eqn 1.<sup>3</sup>



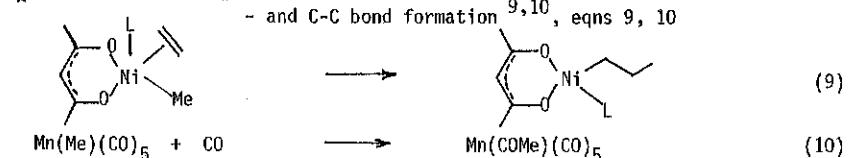
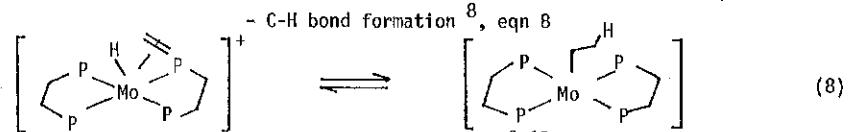
**Activation by addition** is a process in which a substrate XY interacts with the metal centre in such a way that the integrity of XY is destroyed, i.e., the bond(s) holding X, Y together is(are) formally broken. In the activation process either X or Y or both become bound to the metal centre. Three types of activation by addition process can be distinguished, namely



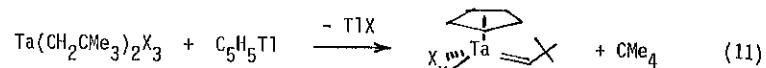
The reverse reaction is known as *reductive elimination*. These reactions are not limited to hydrogen<sup>4</sup> but also comprise oxidative addition of alkyl halides<sup>5</sup> (eqn 5), hydrohydrogen cyanide<sup>6</sup> (eqn 6) and even carbon-hydrogen bonds<sup>7</sup> (eqn 7), hence leading entries to a variety of processes involving hydrogen, hydrogen cyanide, hydrocarbons and hydrocarbon derivatives.



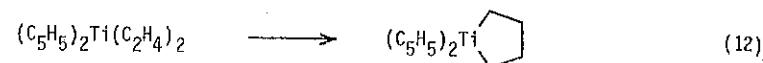
**1,2 Shift reactions** involve two different ligands X, Y on the same metal centre which combine to form an intermediate which remains bound to the same metal centre. Examples of this process are to be found in almost all catalytic systems since it provides



The reverse reactions are also known and are coined  $\beta$ - or  $\alpha$ -elimination, eqns 8(backwards), 11<sup>11</sup>



Finally, cyclometallation is a process where two unsaturated ligands (alkenes, alkynes, carbenes, ...) coordinately bound to the same metal centre are connected together to the same metal centre through covalent bonds<sup>12</sup>, eqn 12. This process also occurs with 1,3-dienes and opens the route to cyclooligomerisation reactions of 1,3-dienes<sup>13</sup>, eqn 13.



#### The Catalytic Cycle

A catalytic system can be seen as a series of reactions connected in a cyclic way such that during one journey round the circle substrates are converted to product(s). As far as the catalyst is concerned, the journey results in no net change. One can construct a catalytic cycle either retrospectively in an attempt to rationalize a known catalytic process or prospectively as an aid to catalyst design/discovery. In either case useful guides are the 16-/18-electron rule and the fundamental reactions of coordination chemistry.

In the example of Fig. 4, the active catalyst for isomerisation of but-1-ene to but-2-ene<sup>14</sup> is formed by reaction of a protonic acid with  $\text{NiL}_4$  ( $\text{L} = \text{P}(\text{OEt})_3$ ). Neither catalyst component will isomerize the olefin under the reaction conditions, but the coordinatively unsaturated nickel hydride  $[\text{NiHL}_3]^+$  that is formed from them is highly active. The first step in the catalytic cycle, but-1-ene association readily occurs. The alkene complex contains the essential ingredients for isomerization of the alkene:  $\pi$ -bound alkene and  $\sigma$ -bound hydride. In the so-called 1,2-shift reaction, an *n*-butyl or 2-butyl ligand depending on which carbon atom has acquired the migratory hydrogen atom is obtained. The formation of *n*-butyl-nickel complex is unproductive and does not lead to alkane isomerisation. Since, however, the insertion reaction is readily reversible, this side reaction does not seriously impair catalyst efficiency. The productive step is addition of the hydrogen to the terminal carbon of the alkene to form a 2-butyl complex. The next step is  $\beta$ -hydrogen elimination. If a hydrogen from the methyl group adjacent to the Ni-C bond migrates to the nickel, the but-1-ene complex is reformed. If, on the other hand, a methylene hydrogen migrates, a but-2-ene complex is formed. Dissociation of the olefinic product completes the catalytic cycle by reforming the true catalyst  $[\text{NiHL}_3]^+$ .

#### RECENT INDUSTRIAL APPLICATIONS

The most diverse applications of homogeneous catalysis involve reactions of alkenes

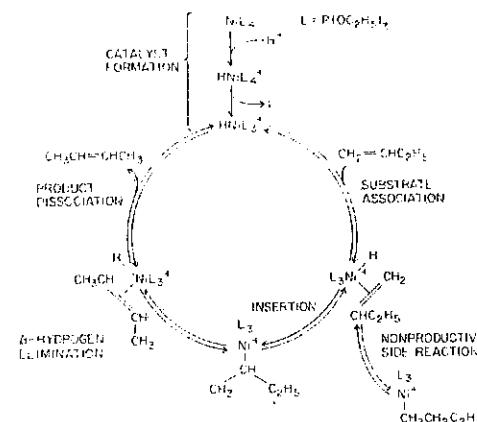


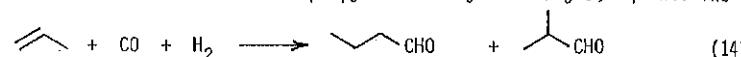
Fig. 4. Mechanism for Isomerisation of But-1-ene Catalysed by  $\text{Ni}[\text{P}(\text{OEt})_3]_4$  in the Presence of a Protonic Acid

and dienes. Some like polymerisation and oligomerisation, hydroformylation, and oxidation are carried out industrially on a very large scale. Others are primarily of interest to the organic chemist for laboratory-scale syntheses.

I will present here three processes that were developed in the last decade, which demonstrate the strong feed-back of fundamental research in coordination catalysis on industrial applications: the LPO hydroformylation process<sup>15</sup>, the carbonylation of methanol to acetic acid<sup>16</sup> and the Shell Higher Olefin Process (SHOP)<sup>17</sup>.

#### LPO Hydroformylation Process

The oldest and largest homogeneous catalytic reaction of alkenes is hydroformylation, the addition of carbon monoxide and hydrogen to produce an aldehyde. The most prominent example is manufacture of butanal from propylene and synthesis gas, eqn 14. The



aldehyde is a versatile chemical intermediate produced on a scale of ca 3.5 million tons per year worldwide. Some butanal is hydrogenated to butanol but the greater part is self-condensed to form 2-ethylhexanal which is converted into 2-ethyl hexanol and then into phthalate esters for use as plasticizers (Fig. 5).

Cobalt and rhodium complexes are used as catalyst precursors. Table 3 sums up the main advantages and disadvantages of each family of processes. The high development level of the unmodified cobalt process explains their wide utilization for all alkenes from ethylene up to C<sub>16</sub>-C<sub>20</sub> 1-alkenes. The advantages of the cobalt-modified Shell process are the comparative high selectivity for linear alcohols, the lower reaction pressures and the recovery of the active catalyst via a conventional pressure distillation. However, low catalytic activity and a strong hydrogenation tendency which limits the product spectrum to alcohols and leads to noticeable alkane production are the main disadvantages of this process.

The last process, the Low Pressure Oxo one has been developed jointly by Union Carbide Davy Powergas and Johnson Matthey on the basis of Wilkinson's patents. It is the first commercial process to employ the complex RhH(CO)(PPh<sub>3</sub>)<sub>3</sub> as a catalyst for the conversion of propylene to butanals. Clearly, it offers the mildest temperature and pressure conditions which are decisive in the future owing to the rising cost of energy. High selectivity for n-butanal is also a main advantage of this process. A large excess of phosphine is used in the commercial units built in Europe and the US. A lower excess of phosphine is employed in the Mitsubishi Chemical Industries process run in this country by Ciquine. The design of the LPO process (Fig. 6) explains its limitation to the lower alkenes. Variants like the one developed by Union Oil may overcome this limitation.

#### Monsanto Acetic Acid Process

Acetic acid has been made by carbonylation of methanol for almost 25 years, but this

Table 3. Comparison of the Basic Hydroformylation Processes

Parameter	Catalyst		
	CoH(CO) <sub>4</sub>	CoH(CO) <sub>3</sub> PBu <sub>3</sub>	RhH(CO)(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
Catalyst regeneration	yes	no	no
Total pressure (bar)	250-300	50-100	30
Temperature (°C)	140-180	180	90-120
Selectivity ratio ( /iso)	3	10	> 10
Aldehyde hydrogenation	low	high	low

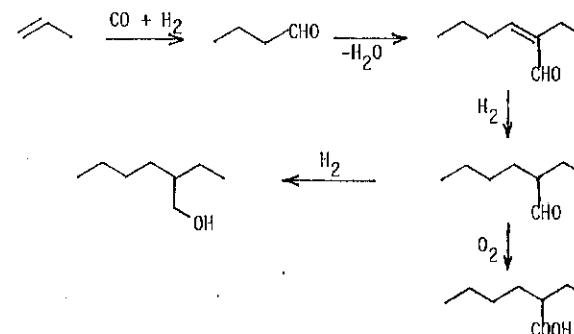


Fig.5. Basic Materials from the Hydroformylation of Propene

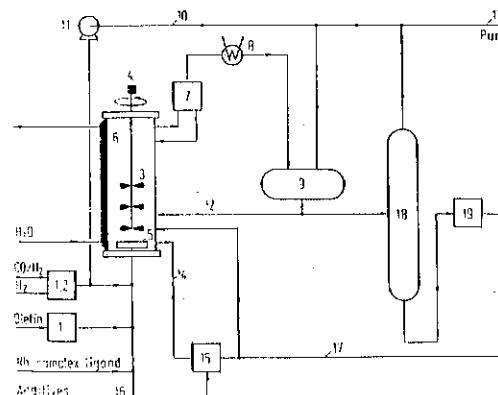


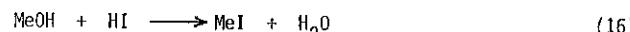
Fig.6. Flow diagram of the LPO Process

reaction, eqn 15, has become more attractive with the development of a catalyst that



operates under very low pressure (Table 4).

In this process, iodine, especially under the form of hydrogen iodide, is necessary for the conversion of methanol into methyl iodide, eqn 16. In fact, rhodium complexes



only convert methyl iodide into acetyl iodide (Fig. 7). The rhodium complexes are non volatile and reportedly stay in the reaction loop. The volatile iodine compounds are more troublesome, especially since iodine contamination of the product is undesirable. Furthermore the use of iodide in an acidic medium requires a highly corrosion-resistant metal reactor. Nevertheless, the interest in the rhodium catalysed route has been very rapidly gaining momentum.

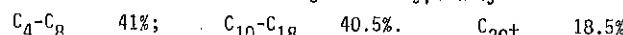
A flow diagram of the Monsanto process is shown in Fig. 8.

#### Shell Higher Olefin Process (SHOP)

The self-addition of alkenes to form dimers, trimers, and low polymers is called oligomerisation. Reactions of this sort may have several practical applications: linear  $\alpha$ -olefins and alcohols, branched dimers of propene useful as octane-enhancers, medium chain olefin dimers and trimers useful for "synthetic motor oils", etc.

Strictly linear  $\alpha$ -olefins, in the  $C_8$ - $C_{20}$  range is of substantial technical interest to provide materials for the manufacture of detergents, plasticizers, lubricants, oil additives. Recently, Shell developed a new ethylene oligomerisation process -SHOP- that is characterised with a remarkable selectivity. Chelating ligands like  $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CO}_2\text{H}$  are responsible for the high selectivity which is needed to combine oligomerisation and metathesis in the process scheme.

In practice, a nickel catalyst containing the ancillary ligand is allowed to react with ethylene in a solvent such as acetonitrile at about  $100^\circ\text{C}$  and 40 bar. A rapid reaction occurs to form a mixture of linear  $\alpha$ -olefins which readily separate from the catalyst solution. The chain lengths are typically



The  $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$  olefins for which ready markets exist, are separated by distillation and used as such. The higher and lower boiling products are then used in a complex sequence of catalytic reactions (Fig. 9).

The low-boiling and high-boiling olefins are isomerised separately over heterogeneous catalysts to produce internal olefins. This step is necessary because the next step is olefin metathesis, which often does not work well with terminal olefins. In the process variant shown in the figure, the low- and high-boiling internal olefins react over a heterogeneous catalyst such as  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  to produce a broad range of internal

Table 4. Carbonylation of Methanol to Acetic Acid with various Catalysts

Catalyst	T °C	P bar	Products	Yield AcOH	Process
$\text{Co(OAc)}_2/\text{CoI}_2$	250	680	AcOH	90	BASF
$\text{Ni(OAc)}_2/\text{SnPh}_4/\text{MeI}$	150	35	AcOH + Esters	61	Halcon
$\text{Ni(CO)}_4/\text{KI}/\text{MeI}$	150	30	AcOH	90	Rhône Poulenc
$\text{RhCl}_3/\text{C}$	200	10	AcOH	88	Sagami
$\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{HI}$	175	1-15	AcOH	99	Monsanto

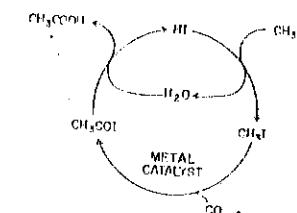


Fig. 7. Cycle for Catalytic Action of Iodine in Acetic Acid Synthesis

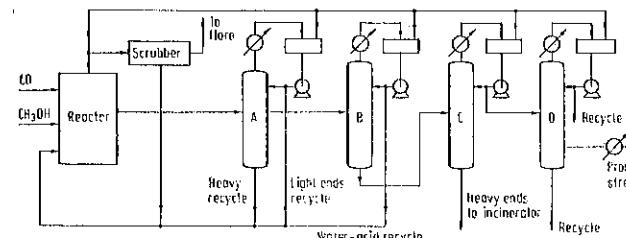


Fig. 8. Flow diagram of the Monsanto Process

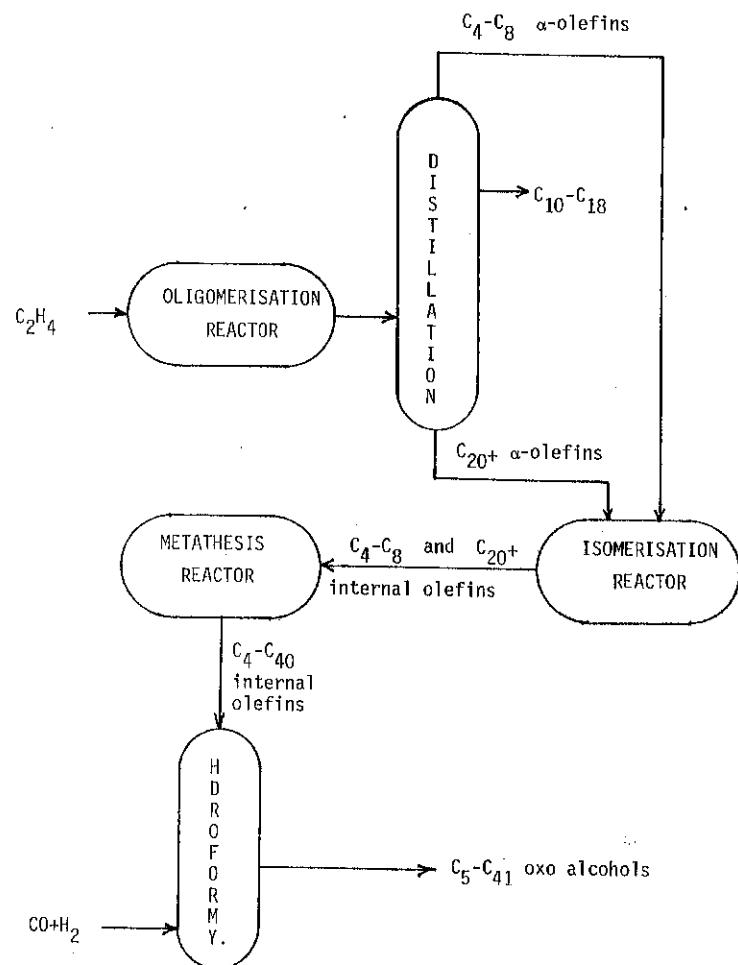
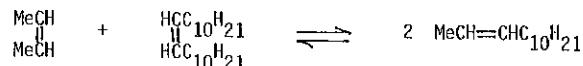


Fig. 9. A Block Diagramm or the Shell Higher Olefin Process.

olefins. Owing to the prevalence of reactions such as



much of the product is in the useful  $C_{10-C_{18}}$  range. Hydroformylation is performed with the cobalt-modified catalyst that converts internal olefins to terminal alcohols. In this way a high proportion of ethylene is converted into useful fatty alcohols.

#### LABORATORY STUDIES

As stated in the introduction fundamental research has contributed strongly to the development of industrial processes based on coordination catalysis.

Laboratory studies are helpful for the examination of the reaction mechanisms and therefore for the improvement of the catalytic processes. On a longer range, fundamental studies generate new trends in catalyst systems which, for example, may associate to the so-called activation by the molecular complex, electrochemical, photochemical activation as well as support effects. Furthermore, the molecular character of coordination catalysts implies the chemical design of homogeneous catalysts. The minimum set-up necessary in a laboratory for studies in this field requires

- the labware for preparation of metal complexes. The standard equipment used in organic synthesis may be modified where air sensitive compounds are needed by the use of inert atmosphere techniques<sup>18</sup>: Schlenk tube technique which is very easily accessible, or glove-box or vacuum-line techniques which are rather costly and heavy to handle;

- the modern network of spectroscopic methods: IR, UV-VIS, multinuclear FT-NMR, ESR, etc.<sup>19</sup>. The use of gases sometimes under high pressure and temperature may complicate the measurement: especially designed cells are now commercially available;

- the vessels for running the reactions. The reactors could be very simple (e.g., batch reactors), but the use of high pressure, corrosive media (liquids, but also carbon monoxide and hydrogen under high pressures) needs special equipments. The design and construction of liquid phase flow reactors are generally much more difficult than for gas/solid reactors, since highly sophisticated micro- or mini-pumps, valves, regulators and samplers (especially for on-line GC or HPLC) are necessary;

- the current analytical methods for identification and characterisation of the organic reaction products (GC, HPLC, and coupling with MS) and the inorganic and organometallic compounds (spectroscopic methods: *vide supra*). The use of this basic set-up (hardware) together with knowledge of kinetics, molecular (i.e., inorganic and organic) chemistry and spectroscopies, electrochemistry, photo-

chemistry, inorganic and polymeric materials, etc. (software) enables fundamental research directed towards the understanding and the development of coordination catalysis. This multidisciplinary effort may ultimately achieve in the design of highly selective and active molecular catalysts.

Typical examples of reaction mechanisms, new trends in catalyst systems and catalyst design will be briefly discussed.

#### Reaction Mechanisms

Considering the large amount of data accumulated on hydroformylation catalysed by the complex  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$  1, one can expect substantial understanding of the general lines of the reaction mechanism.<sup>20</sup> Kinetic measurements show an unusual dependence of rate upon the catalyst concentration. At rhodium concentration above  $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  a pseudo first-order relationship between rate and catalyst concentration was observed. Carbon monoxide and phosphine inhibit the reaction. The insertion of alkenes into hydrido-rhodium bond and the insertion of carbon monoxide into the alkyl-rhodium bond through 1,2-shift processes were demonstrated. As shown by NMR spectroscopy, only  $\text{RhH}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2$  2 reacted with ethylene at 25°C. Acylrhodium intermediates have been observed spectroscopically only if the reaction of 1 with 1-alkene and carbon monoxide is carried out in the absence of hydrogen, complete conversion into a propionyl rhodium species occurred at atmospheric pressure. However, by the use of hydroformylation conditions, none of these intermediates can be detected by high pressure IR techniques. Nevertheless, the individual steps of hydroformylation has been mimicked with the moderately active iridium complex  $\text{IrH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$ , Fig. 10.

The high phosphine to rhodium ratio needed to attain regiospecific formation of the  $\alpha$ -aldehyde will favour the associative mechanism (Fig. 11). Formation of the alkene complex 3 with the hydride 2 and oxidative addition of hydrogen to the tetracoordinated acylrhodium 4 were not proved experimentally although rhodium-alkene complexes and oxidative addition of hydrogen to similar rhodium complexes are well known. The inhibiting effects of carbon monoxide and triphenylphosphine can be explained by the formation of pentacoordinated species 5 and/or 6 which are unreactive towards hydrogen. Since the hydroformylation reaction was found to be first order with respect to hydrogen pressure, the rate-determining step is believed to be the oxidative addition of hydrogen to complex 4. Reductive elimination of the aldehyde from 7 led to regeneration of the active species 8.

#### New Trends in Catalyst Systems

Combination of the advantages of both (homogeneous) coordination catalysis and heterogeneous catalysis led to the design of *hybrid* catalysts that has been extensively studied in the last decade.<sup>21</sup> The hybrid catalysts seem likely to find a place in industrial practice in the future although commercial applications may be slow. They

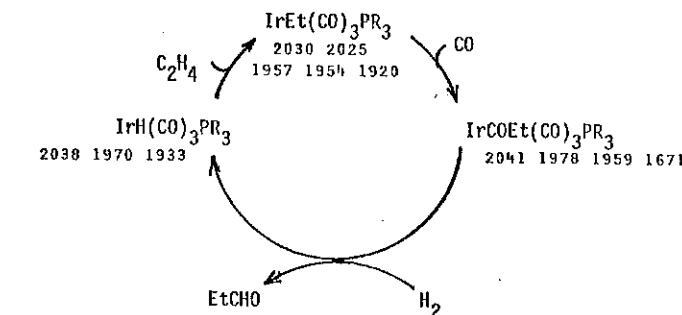


Fig. 10. Hydroformylation steps of Ethylene Mimicked by the Iridium Complex  $\text{IrH}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$ . Small figures relate to IR bands ( $\text{cm}^{-1}$ ).

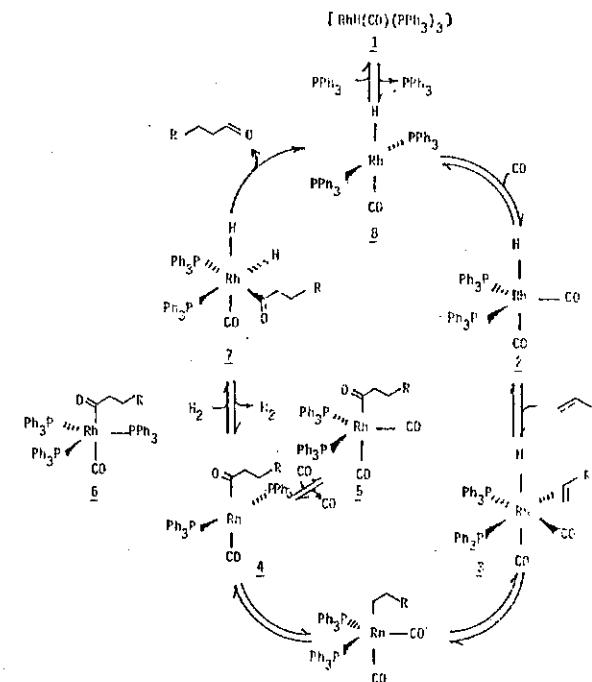


Fig. 11. Hydroformylation with  $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ : Associative Mechanism

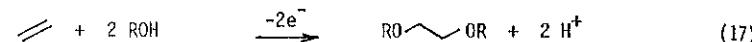
may be used initially because they have unusual catalytic properties rather than because of the suggested engineering advantages.

Another trend is the development of more active soluble catalysts through new concepts in catalyst design. Several approaches are especially noteworthy. Photoactivated catalysts open the way to reactions at even lower temperatures than those used with conventional homogeneous catalysts<sup>22</sup>. Metal cluster catalysts should provide multiple reaction sites for particularly difficult transformations such as alkane isomerisation and hydrogenolysis, carbon monoxide hydrocondensation<sup>23</sup>. Electroactivated catalysts are often more active than those prepared by conventional reduction or oxidation<sup>24</sup>.

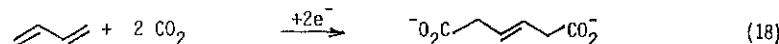
Another aspect of combining electrochemistry and coordination catalysis lies in the metal-catalysed electrochemical syntheses of difunctionalised compounds<sup>25</sup>. Thus, by the suitable choice of transition metal complexes and reaction conditions, we were able to catalyse with high selectivity

- the formation of dialkyl ethers of ethylene glycol,

eqn 17



- the formation of a precursor of adipic acid, eqn 18



#### Towards the design of catalysts

The knowledge already acquired in coordination chemistry and catalysis and the molecular nature of the species present in catalytic cycles make now possible the scientific design of homogeneous catalysts. Such a *molecular engineering* will improve selectivity and activity as it may offer shorter routes to known chemicals or open the way to manufacture of new products.

A classical example was the development in the sixties of catalysis of butadiene cyclo-trimerisation with Wilke's *naked nickel*<sup>26</sup>. Bis(allyl)nickel<sup>9</sup> catalyses in a highly selective manner the cyclo-trimerisation of butadiene to cyclododecatriene, CDT (Fig. 12). The reaction involves the intermediacy of complexes <sup>10</sup>, <sup>11</sup> where respectively Ni(II) and Ni(0) are located on the centre of the ligand. However, the reaction does not occur with naked palladium, because the size of the palladium atom hinders the formation of a complex similar to <sup>11</sup>. A linear trimer is formed instead. Addition of ancillary ligands like phosphanes to naked nickel or palladium gives rise to a novel reactivity pattern, namely butadiene dimerisation. The nature of the phosphane may dramatically alter the selectivity for a specified dimer.

The concept of naked species can be extended to hydrido-metal complexes bearing a positive charge. As in the case of nickel, such species are too unstable to be direct-

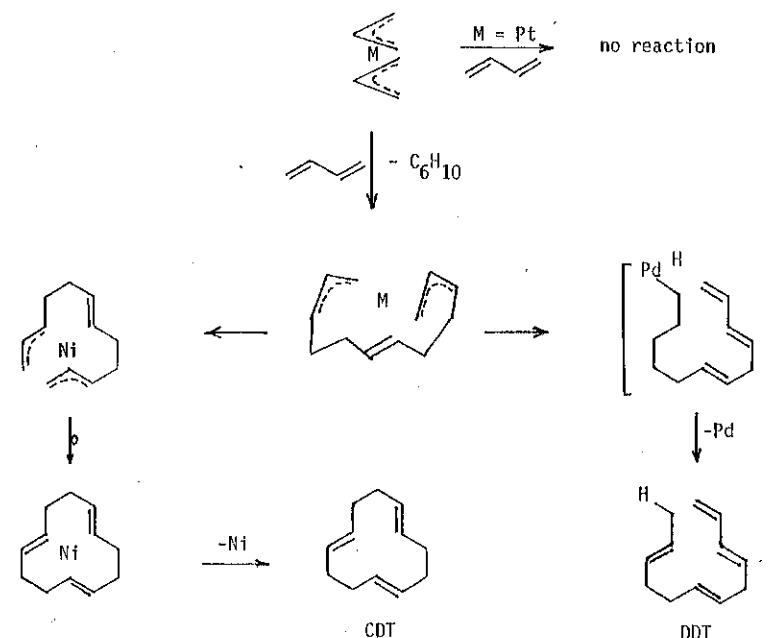
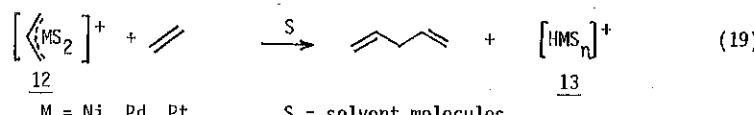


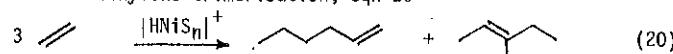
Fig. 12. Butadiene Trimerisation with M(allyl)<sub>2</sub> Complexes; the Influence of the Metal

ly prepared. However, reaction of cationic allylmetal complexes 12 with alkenes or dienes provide the *in situ* generation of the naked hydrido-metal cations 13, eqn 19

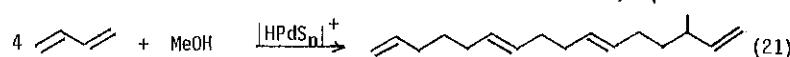


We have found that these cations as such or properly modified by ancillary ligands are active catalysts for several new reactions like

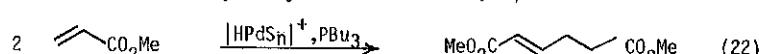
- ethylene trimerisation, eqn 20<sup>27</sup>



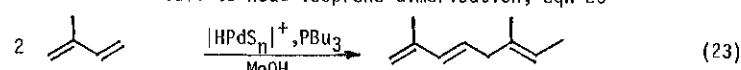
- butadiene telomerisation with alcohols, eqn 21<sup>28</sup>



- methyl acrylate dimerisation, eqn 22<sup>29</sup>



- tail-to-head isoprene dimerisation, eqn 23<sup>30</sup>



Several other examples taken from the literature can be cited<sup>31,32</sup>.

## CONCLUSION

From this rapid overview of the field, one can conclude that

- coordination chemistry is apparently one of the most powerful synthetic principles in chemistry;
- homogeneous catalysed reactions are in general multi-step reactions which, nevertheless, frequently exhibit high selectivities accompanied by high reaction rates;
- optimal results can be achieved by a suitable choice of metal and ligands.

In view of the large number of transition metals and ligands which are available on the one hand and the large number of substrates capable of reaction on the other one can anticipate the development of a nearly unlimited number of processes based on coordination catalysis.

The application of coordination catalysis has been accompanied by growth in our understanding of the chemistry involved. Mechanistic studies have usually followed commer-

cial application, but the information from these studies has been valuable in the optimisation of reaction conditions and in development of new catalysts. Studies of the mechanisms of homogeneous catalytic reactions have advanced rapidly because most of the techniques of physical organic chemistry can be used with little modification. Finally, many of the mechanistic principles developed with soluble catalysts also apply to heterogeneous catalysts for which much less mechanistic information is available.

## REFERENCES

1. J.P. Collman and L.S. Hegedus, *Principles and Applications of Organo-transition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1980.
2. C.A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.*, 1972, 1, 337.
3. P.M. Henry, *Palladium Catalyzed Oxidation of Hydrocarbons*, D. Reidel, Dordrecht, 1980.
4. B.R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley, New York, 1973.
5. D. Forster, *Adv. Organometal. Chem.*, 1979, 17, 255.
6. E.S. Brown, *Aspects Homog. Catal.*, 1974, 2, 254.
7. J. Haggis, *CE News*, 1983, 61(7), 9.
8. J.W. Byrne, H.U. Blaser and J.A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, 97, 3871.
9. G.T. Crisp, S. Holle, and P.W. Jolly, *Z. Naturforsch.* 1982, 37B, 1667.
10. F. Calderazzo, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 1977, 16, 299.
11. R.R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 1979, 12, 98.
12. J.X. McDermott and G.M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, 1974, 96, 947.
13. P.W. Jolly and G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York, 1974, vol. 1.
14. C.A. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, 94, 2994.
15. I. Tkatchenko in G. Wilkinson, F.G.A. Stone and E.W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon, Oxford, 1982, vol. 8, p. 102.
16. R.P.A. Sneeden, *ibid.*, p. 20.
17. E.R. Freitas and C.R. Gum, *Chem. Eng. Prog.*, 1979, 75, 73.
18. D.F. Shriver, *The Manipulation of Air Sensitive Compounds*, McGraw Hill, New York 1972.
19. R.S. Drago, *Physical Methods in Chemistry*, W.B. Saunders, Philadelphia, 1977.
20. R.L. Pruett, *Advan. Organometal. Chem.*, 1979, 17, 1.
21. D.D. Whitehurst, *Chemtech*, 1980, 10, 44; J. Lieto, D. Milstein, R.L. Albright, J.W. Minkiewicz, and B.C. Gates, *Chemtech*, 1983, 13, 46.
22. G.L. Geoffroy and M.S. Wrighton, *Organometal. Photochemistry*, Academic Press, New York, 1980.
23. B.F.G. Johnson, *Transition Metal Clusters*, Wiley, New York, 1980.
24. D. Ballivet-Tkatchenko, N. El Murr and M. Riveccie, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, 101,

2763.

25. D. Ballivet-Tkatchenko, N. El Murr, I. Tkatchenko et al., unpublished work.
26. P.W. Jolly and G. Wilke, *The Organic Chemistry of Nickel*, Academic Press, New York 1975, vol. 2.
27. R.B.A. Pardy and I. Tkatchenko, *JCS Chem. Comm.*, 1981, 49.
28. P. Grenouillet, D. Neibecker, J. Poirier, and I. Tkatchenko, *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 1982, 21, 767.
29. P. Grenouillet, D. Neibecker, and I. Tkatchenko, *JCS Chem. Comm.*, 1983, 542.
30. D. Neibecker, I. Tkatchenko, and M. Touma, to be published.
31. J.R.M. Kress, M.J.M. Russel, M.G. Wesolek, and J.A. Osborn, *JCS Chem. Comm.*, 1980, 417.
32. J. Haggin, *CE News*, 1982, 60(46), 11.

#### GENERAL REFERENCES

- G. Wilkinson, F.G.A. Stone and E.W. Abel, Eds., *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Pergamon Press, Oxford, 1982, vol. 8.
- C. Masters, *Homogeneous Transition-metal Catalysis*, Chapman and Hall, London, 1981.
- G.W. Parshall, *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York, 1980.
- J. Falbe, Ed., *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer Verlag, Berlin, 1980.
- F.G.A. Stone and R. West, Eds., *Advan. Organometal. Chem.*; especially vol. 17 (1979): "Catalysis and Organic Reactions"
- R. Ugo, Ed., *Aspects of Homogeneous Catalysis*, D. Reidel, vols. 1-4.

#### 2º SEMINARIO DE CATALISE

##### "A PRODUÇÃO INDUSTRIAL DE FORMALDEÍDO O PROCESSO COM CATALISADOR À BASE DE ÓXIDOS PROPRIEDADES, PREPARAÇÃO, DESACTIVAÇÃO DO CATALISADOR"

Francesco Traína

AUSIND - GRUPO MONTEDISON

**RESUMO** - São comparados concisamente os processos com prata e à base de óxidos metálicos. É examinado em detalhe o diagrama do processo à base de óxido metálico. São descritas as técnicas principais de preparação dos catalisadores à base de óxidos metálicos. São mencionadas as variáveis experimentais que podem influenciar as propriedades catalíticas e físico-químicas do catalisador. Foi dada ênfase à influência das variáveis de preparação química, tratamento térmico, formação, estrutura porosa, resistência mecânica, acidez superficial e área superficial do catalisador. É concisamente delineado o critério de escolha seja da forma que das dimensões do catalisador industrial. Finalmente é mencionada uma investigação concisa dos fenómenos ligados à desactivação do catalisador nas instalações industriais.

**ABSTRACT** - The silver and metal-oxides processes are briefly compared. The flow-sheet of metal oxide process is discussed in detail. The main techniques of metal-oxides catalyst manufacture are described. The experimental variables that may influence the catalytic and physico-chemical properties of catalyst are mentioned. Emphasis is given to the influence of the variables of chemical preparation, heat treatment, forming, on porous structure, mechanical strength, surface acidity and surface area of the catalyst. The criteria of the choice of both shape and size of industrial catalysts are briefly outlined. Finally a close investigation on the phenomena connected with cata-

lyst deactivation in the industrial plants is reported.

## 1. INTRODUÇÃO

A produção industrial de formaldeído efectua-se hoje essencialmente a partir do metanol, utilizando dois processos:

O primeiro, iniciado em 1910, é um processo de deshidrogenação que se verifica a alta temperatura (600-700° C) com concentrações de aproximadamente 30% em volume de metanol em ar e é catalisado por Ag metálico.

O outro, que data dos anos 50, é um processo de oxidação que se efectua a temperatura média (250-350° C) com concentrações de metanol baixas (6-10%) e é catalisado por óxidos mixtos de Fe-Mo. (°)

A capacidade instalada, expressa como formaldeído a 37%, é de aproximadamente 10 M t/a no primeiro processo e de 5,5 M t/a no segundo. A tendência evolutiva favorece o segundo processo pelas diversas vantagens inerentes à zona de reacção.

O catalisador à base de óxidos permite, com efeito, uma conversão de 98-99% e um rendimento molar em formaldeído de 93-94%.

O processo com Ag, pelo contrário, se se verifica a 600° C conduz a uma conversão de apenas 80% e implica portanto a necessidade de destilar a solução final para reciclar o excesso de metanol (11-15 % em peso), com a consequência de obrigar a custos adicionais tanto mais dispendiosos quanto mais marcada for a crise energética; se se opera a 700°C alinha-se a conversão mas perde-se em rendimento molar, que não excede 88,5%.

Outras vantagens do processo à base de óxidos são:

- maior resistência ao envenenamento e portanto não é necessária nenhuma particular purificação do ar;
- duração do catalisador prolongada;
- menores riscos de incêndio e explosão por ser inferior a concentração do metanol. A este propósito convém recordar que subsiste muita incerteza sobre o limite inferior de explosividade nas condi-

(°) Proprietários e/ou licenciatários do processo com catalisador à base de óxidos são: Montedison, SIR, ALDER (I), HIAG (A), Perstorp (S), Reichhold, D.C. Western (USA).

ções operativas (a literatura dá indicações que vão de um mínimo de 3,4% até um máximo de 7% em volume) e que, em prática, se opera sem inconvenientes com 6,5-7% de metanol em ar e mesmo com valores superiores até 10% quando, por causa do reciclo, o teor em oxigénio da mistura se abaixa a aproximadamente 10%.

As vantagens de proceder como acima indicado compensam largamente da maior incidência dos custos totais de investimento: aproximadamente mais 27% para instalações de 70.000 t/a de formaldeído a 37%.

## 2. O PROCESSO COM CATALISADOR À BASE DE ÓXIDOS

A mistura ar, vapor de metanol e gases de reciclo, pré-aquecida à custa dos produtos de reacção, passa através do catalisador, de cima para baixo, num reactor multitubular a leito fixo. Fig.1.

Na parte externa dos tubos circula um líquido termostático: óleo, sais fundidos, fluido evaporante, que cedendo o calor de reacção (38 Kcal/mole) produz vapor a 20 atm.

Com catalisadores realmente activos se obtém reacção completa em breve tempo, no intervallo de temperatura de 250-300°C.

Os produtos de reacção, arrefecidos no permutador de calor, passam à torre de absorção (normalmente de tipo mixto, com pratos e enchimento), munida de serpentinas de refrigeração para eliminar o calor dos gases de solução do formaledídeo. Obtém-se assim soluções com 37 a 55% de CH<sub>2</sub>O, 1% ou menos de metanol resíduo e 200-700 ppm de ácido fórmico. Algumas instalações são dotadas de processo de desacidificação por cambio iónico.

Os gases exaustos são tratados térmicamente ou catalíticamente para abater os resíduos de formaldeído.

## 3. O CATALISADOR À BASE DE ÓXIDOS

Todos os catalisadores que foram até agora usados no processo à base de óxidos mixtos têm em comum a matriz química, fundamentalmente constituída por MoO<sub>3</sub> e Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mas diferem entre si por outras características sejam estas ainda de natureza química, sejam sobretudo de carácter físico e mecânico.

A sua discussão impõe um discurso introutivo de carácter geral. Um catalisador sólido para ser empregado vantajosamente em escala indu-

strial, deve possuir três características fundamentais que chamaremos "propriedades catalíticas" e que são: actividade, selectividade, estabilidade (tabela 1).

Tabela 1

<u>Propriedades catalíticas</u>	
<u>Actividade</u> (velocidade de reacção)	: <u>moles de reagente convertido</u> tempo x massa do catalisador
<u>Selectividade</u>	: <u>reagente convertido a produto principal</u> reagente total convertido
<u>Estabilidade</u>	: constância no tempo da actividade e selectividade.

Cada uma destas propriedades deve existir no grau mais elevado possível.

As propriedades catalíticas dependem não só da natureza química do catalisador, mas também, em maneira mais ou menos determinante, das suas características químico-físicas que, em primeira aproximação, se podem distinguir em propriedades de massa e propriedades de superfície (tab.2).

Uma vez estabelecidos os componentes activos, é frequentemente possível regular as propriedades químico-físicas e catalíticas variando oportunamente a técnica de preparação do catalisador. O esquema do entrelaçamento é representado na fig. 2.

A técnica de preparação verifica-se em três fases:

preparação química, tratamentos térmicos, formação, cada uma das quais, por sua vez, pode ser efectuada com modalidades diferentes e ser constituída de diversas operações elementares pelo que as tecnologias resultantes são bastante numerosas e, por vezes, muito complexas.

### 3.1 PREPARAÇÃO QUÍMICA

Os principais métodos de preparação química de um catalisador são: precipitação, impregnação/revestimento, misturação, fusão, lixiviação (1).

Até agora o único método efectivo para os óxidos mixtos Fe-Mo, destinados ao processo formaldeído, é a precipitação; só marginalmente são co-interessadas gelificação, impregnação, misturação.

TAB. 2 - PROPRIEDADES QUÍMICO-FÍSICAS DOS CATALISADORES E MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO

PROPRIEDADES	MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO
propriedades de massa químicas (composição, estabilidade, reactividade)	análises químicas; análises térmicas; absorbimento atómico; difracção aos raios X; fluorescência aos raios X; espetroscopia de chama; oxidação, redução; permuta isotópica.
cristalográficas (estrutura amorfa ou cristalina, soluções sólidas, etc.)	análise térmica diferencial; difracção de electrões, neutrões, raios X.
eléctricas e magnéticas (estrutura electrónica, deslocamento dos electrões, níveis energéticos)	espetroscopia; susceptibilidade magnética; ESR, NMR; condutibilidade eléctrica; efeitos Hall, Seebeck, Mössbauer.
estruturais (densidade, dimensão dos grãos, porosidade, diâmetro dos poros, volume dos poros)	densimetria, granulometria, microscopia, difracção com raios X, porosimetria, permeatria, isoterma de adsorção.
térmicas (condutibilidade, capacidade)	calorimetria.
mecânicas (resistência à ruptura, resistência ao atrito)	relativos métodos de medida
propriedades de superfície químicas e eléctricas (estado de oxi-redução superficial, acidez ou basicidade superficial, potencial de superfície)	adsorção de ácidos e de bases; permuta isotópica; difracção de electrões lentos; microscopia a emissão de campo.
propriedades de adsorção (natureza do adsorção, quantidade de adsorvido, calor de adsorção, entropia de adsorção)	acidez, basicidade, calorimetria, análise térmica diferencial, espectro IR, NMR, ESR.

### Precipitação

Os reagentes que se usam mais frequentemente são soluções aquosas de molibdato de amónio (com menos frequência molibdato de sódio) e de cloreto férrico (menos usado o nitrato férrico).

A precipitação, e sucessivamente a actividade do catalisador resultante, é influenciada por muitas variáveis, que nós estudámos (1), com a técnica de programação estatística proposta por Plackett e Burman (2). As variáveis consideradas são transcritas na Tab. 3 e os resultados na Fig. 3.

Observa-se que:

- a propriedade mais importante do ponto de vista prático, isto é, a actividade por grama, resulta fortemente influenciada pelo pH final e, em menor medida, pela concentração da solução de molibdato, pelo anião do sal férrico e pelo pH de lavagem; ao contrário, não resulta influenciada pela temperatura de precipitação, pelo pH inicial e pela relação Mo/Fe em solução;
- a superfície específica resulta influenciada só pela concentração da solução de molibdato e, em medida menor, pela temperatura de precipitação.

Tabela 3

#### Variáveis inerentes à precipitação do catalisador $\text{MoO}_3\text{-Fe}(\text{MoO}_4)_3$

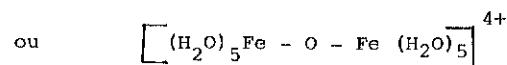
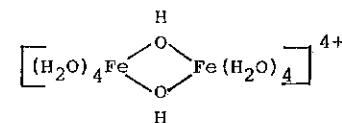
Variáveis	Níveis
A) temperatura de precipitação	35° - 60°
B) pH inicial da solução de molibdato	2,5 - 6
C) pH final (concluída a precipitação)	1,5 - 2,5
D) relação molar Mo/Fe entre as soluções iniciais	2,6 - 4
E) concentração da solução de molibdato	0,1 - 0,03 moles Mo/l
F) anião do sal férrico	$\text{Cl}^-$ $\text{NO}_3^-$
G) acidez da solução de lavagem (pH)	2 - 7

Outros estudos sobre os aspectos críticos da precipitação devem-se a Boreskov e colaboradores (3) os quais empregando um método análogo de preparação descobriram que:

- a actividade do catalisador depende da relação molar Mo/Fe;

- o valor óptimal desta relação -1,74- corresponde aos valores máximos do potencial de superfície (Fig. 4) e da intensidade do sinal EPR (Fig. 5).

Nós, ao contrário, encontrámos como valor experimental óptimo 2,4. Outros estudos efectuados em Montedison (4) indicam que o precipitado hidrato obtido na preparação do catalisador industrial é provavelmente constituído por iões complexos do tipo



e por anões de polimolibdatos ou por compostos muito semelhantes. Chegou-se a estas conclusões considerando que determinações magnéticas revelaram apreciáveis interacções antiferromagnéticas entre os iões ferro (4), e por isso a fórmula mais simples que se poderia deduzir,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}] \text{Mo}_2\text{O}_7$ , não é aceitável.

Para concluir este argumento transcrevem-se algumas das relações molaras Mo/Fe reivindicadas para os catalisadores acabados obtidos por precipitação:

SIR 1,5-2,0; J. Meissner e Degussa 2,66; Montedison 2,4-2,8; Perstorp 2,7-3,3.

#### Gelificação

Pode-se considerar como um caso particular de precipitação no qual a composição do produto depende univocamente da quantidade relativa dos reagentes.

As variáveis, pH de gelificação e de lavagem, tempo e temperatura de maturação, eventuais tratamentos hidrotérmicos, substituição da água intermicelar com líquidos orgânicos, têm particular influência na estrutura porosa e na resistência mecânica.

Na preparação dos catalisadores Mo/Fe para formaldeído a gelificação é reivindicada apenas por um par de patentes do I.F.P. (relação molar Mo/Fe = 2,0-2,9), mas não resulta que tenha tido aplicação industrial.

### Impregnação

De preparação química por impregnação deveria falar-se só quando os reagentes, normalmente em solução, se fazem reagir sobre um suporte inerte ou com um suporte químicamente activo.

No caso em exame, um exemplo raro é aquele reivindicado pela BASF (5) que trata pellets de silicato de magnésio ( $\varnothing$  5,5 mm), préaquecidos a 200-250°C com uma suspensão aquosa de heptamolibdato de amónio, nitrato de ferro, bicromato de amónio e fosfato e obtém, depois de tratamento térmico a 420°C, um catalisador com 10% de princípios activos. Este catalisador não teve aplicação industrial nem na BASF que usa o processo com Ag (a patente tem portanto carácter de cobertura estratégica) nem com terceiros porque, se bem que seja muito selectivo, é pouco activo e exige uma temperatura de processo de 380°C. Este inconveniente, em contraste com o valor da relação molar Mo/Fe (2,49), confirma o que se disse na introdução, isto é, que a optimização dum catalisador é a resultante de várias características optimais (no caso específico o factor deprimente pode ser atribuído ao suporte e/ou à superfície específica baixa:  $0,8 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Mais frequentes no caso de catalisadores para formaldeído são os exemplos de "pseudo-impregnação", termo com o qual queremos referir-nos seja ao revestimento seja a uma particular tecnologia de introdução dos promotores. Em ambos os casos trata-se de um completamento da preparação química, tendo sido a preparação fundamental precedentemente obtida por outro meio: normalmente precipitação ou gelificação. Procedimentos de revestimento foram descritos por BASF (6), I.F.P. (7), Japan Catalytic Chemical (8).

Nenhum destes catalisadores teve até agora emprego industrial.

Um exemplo de impregnação com o fim de introduzir promotores é descrito pela SIR (9) que prepara um precipitado amorfo a partir de paramolibdato de amónio e cloreto férreo ( $\text{Mo}/\text{Fe}$  1,8-2,0 molar) e depois de o ter transformado por aquecimento numa mistura de molibdato férreo cristalino (84 partes) e  $\text{MoO}_3$  (16 partes) lava, seca, granula e impregna com solução de nitrato de bismuto (1,5-5,0% Bi no produto acabado). Também este catalisador, para leito fluido (grânulos 60 mesh), não teve até agora emprego industrial.

### Misturação

Um exemplo de preparação química por misturação a seco dos componentes, sem sucessiva aplicação, é descrito por Habersberger (10) que mistura perfeitamente a seco óxido férreo e anidrido molibídico pulverizados.

A misturação por via humida ao contrário, é frequentemente utilizada quando se pretende introduzir promotores que não é possível coprecipitar com os elementos activos.

A este propósito consideramos oportuno recordar algumas generalidades fundamentais sobre os promotores.

### Promotores

São substâncias que, geralmente inactivas numa dada reacção se isoladas, se são adicionadas em pequenas quantidades conferem ao catalisador maior actividade e/ou selectividade e/ou duração.

Se o promotor, como sucede geralmente, não reage com o catalisador, a quantidade óptima que se deve usar é mais ou menos de 2 átomos por 100 átomos de catalisador no caso de metais, de 4 átomos cada 100 átomos no caso de óxidos.

Um bom promotor, em geral amorfo ou pouco cristalino, deve possuir elevada temperatura de fusão e pouca tendência a recristalizar.

A temperatura à qual inicia a recristalização é dada aproximadamente da fórmula de Tamman:  $T = a T_f$  onde  $T_f$  é a temperatura absoluta de fusão e  $a$  é uma constante igual a 0,33 para os metais, 0,57 para os óxidos e os sais simples, 0,88 para os sais complexos tipo silicatos. A eficácia do promotor depende muito do seu grau de dispersão na massa do catalisador.

Sobre este aspecto os promotores são classificados em:

- reticulares, quando se verifica a formação de soluções sólidas (obtém-se por fusão e por co-precipitação);
- extra-reticulares, quando existe formação de misturas perfeitas (obtém-se por co-precipitação, impregnação, misturação por via humida);
- de superfície, quando se vem a criar uma estrutura superficial diversa da de massa.

Os p. reticulares actuam aumentando a actividade do catalisador (por

aumento do número dos centros activos ou por diminuição da energia de activação) e ainda, em alternativa ou em conjunto, aumentando a resistência ao envelhecimento por efeito da desordem introduzida no retículo. Do ponto de vista funcional são chamados, por ordem, p. de actividade, p. estruturais e p. a acção sinérgica.

Os p. extra-reticulares, limitando-se a disperder os cristais do catalisador, impedem o seu crescimento e retardam os fenómenos de envelhecimento.

Os p. de superfície podem facilitar o desadsorbimento dos produtos de reacção ou avenenar os centros responsáveis de reacções parasitas (p. de selectividade).

Promotores geralmente empregados nos catalisadores para formaldeído são:

- Cério, introduzido por Mitsubishi Gas Chemical (17) por co-precipitação;
- Cobalto, usado com prioridade absoluta por Montedison (11) e introduzido por misturação por via húmida de molibdato férrego e molibdato de cobalto. Empregado sucessivamente por Koei Chemical (12) (impregnação do molibdato férrego húmido com soluções de nitrato de cobalto) pela SIR (13) (misturação por via húmida dos dois molibdatos), por Reichhold (14) (misturação semi-húmida de molibdato férrego e molibdocobaltato de amónio 5 ou amónio 6);
- Cromo (15,16), Titânio (16), Manganês, usado por Lummus nos USA.

### 3.2 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos utilizados na preparação dos catalisadores podem ser subdivisos em: secagem, calcinação, activação.

Por secagem compreende-se a eliminação da água de imbibição e eventualmente da de hidratação. Esta operação pode preceder a fase de formação (é o caso dos catalisadores em pastilhas) ou segui-la (catalisadores perfilados por extrusão). No segundo caso a secagem torna-se crítica por efeito da resistência mecânica e portanto as variáveis, como tipo de atmosfera e diagrama tempo-temperaturas devem ser escolhidas oportunamente.

Por calcinacão entende-se o aquecimento do catalisador, geralmente

depois da formação, em ar ou em gás inerte, a uma temperatura não inferior à de processo. Durante este tratamento têm frequentemente lugar uma ou mais decomposições com eliminação dos produtos gasosos e água. Em certos casos podem-se também verificar transformações de fase.

A calcinação é um processo crítico para as propriedades químico-físicas (em particular superfície específica, acidez superficial, estrutura porosa, resistência mecânica) e propriedades catalíticas.

Por activacão entende-se um tratamento térmico, efectuado só em alguns casos e geralmente no mesmo reactor, em atmosfera de gases especiais que influenciam a natureza química, de massa ou superficial do catalisador.

Os tratamentos térmicos efectuados aos catalisadores para formaldeído, antes da formação (catalisadores extrusos) ou uma parte antes e outra depois (catalisadores em pastilhas ou em todo o caso em pellets) têm como efeito principal a desidratação do molibdato férrego hidratado e a consolidação do catalisador ultimado.

A desidratação verifica-se no intervalo de temperatura 80-200°C (18) com formação de um molibdato de ferro amorfo que se decompõe e cristaliza a temperaturas mais elevadas (pico exotérmico DTA a 370°C) dando uma mistura de  $MoO_3$  e molibdato de ferro.

Durante o tratamento aumenta a superfície específica que alcança o seu valor máximo a 370°C, para sucessivamente regredir a temperaturas superiores (fig. 6).

Segundo Boreskov (18) o molibdato cristalino do catalisador corresponde à forma pura do  $Fe_2(MoO_4)_3$ . Em conformidade com estudos sucessivos efectuados em Montedison trata-se de um molibdato de ferro deficiente em ferro.

Medidas de difracção aos raios X (19) efectuadas ao catalisador evidenciaram efectivamente algumas distâncias reticulares diferentes das do molibdato puro e em especial um alargamento da cela unitária sobretudo na direcção da face [100]; deste facto provém a hipótese da presença de um excesso de iões  $O^{2-}$  e  $MoO_3$ , de resto comprovada pela espectroscopia Raman efectuada por outros (20).

Outro efeito dos tratamentos térmicos nos catalisadores para formaldeído  $MoO_3-Fe_2(MoO_4)_3$  refere-se à acidez superficial, e da sua presença não existem duvidas:

- os indicadores de Hammett, quando adsorvidos, assumem a coloração da forma ácida;
- metanol e formaldeído reagem sobre o catalisador dando metilal (esta reacção é catalisada pelos ácidos).

A Fig. 7 ilustra a estreita correlação entre: a) temperatura de calcinação e acidez superficial (determinada por titulação com n-butilamina) do catalisador  $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ; b) acidez superficial e actividade catalítica. O pico da segunda corresponde exactamente ao pico da primeira.

As curvas de confronto relativas ao  $\text{MoO}_3$  puro revelam as mesmas correlações de andamento. Mas as observações mais interessantes referem-se aos valores absolutos: o  $\text{MoO}_3$  puro, se bem que tenha sempre actividade superficial mais elevada, apresenta constantemente actividade catalítica inferior à do composto  $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Por outro lado, provou-se que se este ultimo não apresenta acidez ou se esta se elimina (bastam pequenas quantidades de piridina) resulta cataliticamente inactivo.

Portanto a acidez superficial é uma propriedade necessária, mas não suficiente, em todo o caso necessária a um nível adequado.

Nas condições da reacção a acidez do catalisador resulta principalmente devida a centros de Lewis que podem ser descritos como posições aniónicas livres provocadas pela desoxidrilação. Provas de adsorvidimento de  $\text{NH}_3$  sobre o catalisador, sobre  $\text{MoO}_3$  puro (21) e sobre o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (22) efectuadas por Montedison usando a espectroscopia no infravermelho levaram à conclusão que os centros ácidos são ligados aos iões  $\text{Mo}^{6+}$ .

Esta opinião é hoje comum também a outros (23).

### 3.3 FORMAÇÃO

A forma e as dimensões dos catalisadores industriais dependem em parte da natureza do material e em parte da utilização à qual são destinados. Passa-se de pó a estruturas geométricas regulares de considerável complexidade tecnológica:

#### Pó

Provenientes de Trituração ou de pulverização a seco, são empregados para reacções em fase líquida (100-200 mesh = 150-80 microns) ou para

reacções gasosas em leito fluido: a granulometria varia geralmente de 140 a 400 mesh (100-37) mas, por vezes, são utilizadas também partículas finíssimas (20) que actuam como lubrificantes do sistema fluidizado.

#### Grânulos (irregulares/esféricos)

São preparados ou por Trituração e tamisação de painéis secos de massas fundidas, etc., ou por aglomeração por via húmida de pó (normalmente em placas rotativas).

#### Pérolas

São obtidas na fase de preparação química por gelificação de um sólido em meio imiscível.

#### Extrusos (cilindros/anéis)

Podem obter-se usando oportunos dispositivos com cilindros que forçam a massa do catalisador a passar entre superfícies perfuradas ou com um estampe a pistão que força a pasta através de uma fenda. Neste caso são variáveis críticas a humidade da pasta e a pressão de extrusão.

#### Pastilhas (cilindros/anéis)

São preparadas por compressão de pó a 1000-10.000 kg/cm<sup>2</sup>.

Variáveis críticas são o estado físico do pó, a velocidade à qual se seguem as fases na formação das pastilhas, a intensidade e as modalidades da compressão.

Todos estes tipos de formação indicados foram empregados na preparação dos catalisadores para formaldeído. Pó e pérolas não tiveram até agora aplicação industrial, e os extrusos tendem a ser abandonados.

Os grânulos irregulares são típicos só da produção Perstorp, as esferas da produção Reichhold. O tipo mais usado é o dos anéis, langado e imposto com sucesso pela Montedison a partir de 1966 (Fig. 8).

A técnica seguida é a da formação de pastilhas e, porque tem aplicação no caso de muitos outros catalisadores (em compressas ou anéis), consideramos oportuno fornecer ulteriores detalhes.

A aparelhagem empregada pode ser de dois tipos, excêntrica e rotativa.

Possuem ambas três elementos essenciais: matriz, punção de acção e punção de reacção (Fig. 9). No primeiro tipo o punção de acção é colocado na parte superior e é movido por um excêntrico; no outro, ao

contrário, é colocado inferiormente e, deslocado por um prato rotante, é obrigado a ultrapassar uma superfície cilíndrica que o impele para cima.

Em ambos os casos parte da força A transmitida pelo punção de acção é absorvida pelas paredes da matriz(C) e parte é neutralizada pelo atrito (D), pelo que a força real de compressão transmitida ao pó, sobre o plano de resistência fixo do punção de reacção, é apenas a resultante B. Em ambos os casos a compressão efectua-se através das fases esquematizadas na Fig. 10 (24/25) mas com velocidade e interacção entre as partículas bastante diversas.

Na maior parte dos casos, para obter uma formação perfeita das pastilhas é necessário submeter o pó a tratamentos preliminares como a ajunta de aditivos e a granulação.

Os aditivos podem reagrupar-se em duas classes: os de formação, geralmente adicionados antes da granulação, e os de formatura das pastilhas adicionados depois.

Como aditivos de formação são utilizados: água, alcoóis, ou soluções de monoses, poliooses, poliglicóis, estearatos, alginatos, silicato de sódio, etc.

Têm a finalidade de criar ligações mais estáveis entre os grânulos do pó por efeito de cristalização, encolamento, tensões superficiais e fenómenos capilares. Reduzem, durante a fase de compressão, as deformações elásticas e aumentam as plásticas. A quantidade de água ou de líquidos empregada é crítica: uma falta pode provocar descamação das compressas, um excesso pode fazê-las pegajosas.

A granulação tem por fim aumentar as propriedades de coesão do pó. Pode ser efectuada por via seca e neste caso consiste em fabricar, por compressão ligeira, pastilhas grosseiras, que sucessivamente são moídas e peneiradas. Mas, de preferência, a granulação é efectuada por via húmida.

Os aditivos para a formação de pastilhas têm geralmente propriedades lubrificantes (1-2% em peso), e por vezes de aumento da porosidade (até 10% em peso). Os mais usados são a grafite, o óleo de vaselina, alguns óleos vegetais hidrogenados, ácido esteárico e estearatos, ácido borico, nitreto de boro, talco, etc.

A granulação e os aditivos para a formação das pastilhas realizam em

conjunto as seguintes funções:

- aumentam a densidade do pó;
- reduzem o atrito entre os grânulos e o atrito entre a superfície da matriz e a das pastilhas.

Pelo que diz respeito às dimensões dos catalisadores granulares é necessário dizer que, qualquer que seja o processo de formação, devem ser tão pequenas que consintam a completa utilização da superfície interna. Mas como à diminuição da granulometria corresponde um aumento rápido da perda de carga, frequentemente na prática as dimensões resultam determinadas em base a um compromisso. No caso em que o transferimento de calor e de massa, que acompanha o decurso da reacção, tem um peso relevante recorre-se à forma dos anéis, como precisamente, com óptimos resultados, no caso dos catalisadores para formaldeído.

O problema das dimensões das compressas, em coligação com a máxima utilização possível da própria superfície interna, liga-se ao da optimização da estrutura porosa que joga um rolo muito importante no caso de reacções em regime de difusão.

Sabe-se que em tal caso é particularmente vantajosa a estrutura bídispersa, constituída por poros largos, que excedem a extensão do percurso livre das moléculas reagentes, adjacentes a poros pequenos e curtos de grande superfície. Esta combinação facilita o afluxo dos reagentes e o defluxo dos produtos na parte interna de cada pastilha, com melhoramento apreciável da selectividade.

Com o emprego de oportunas substâncias que favorecem a porosidade, introduzidas durante a fase de formação das pastilhas, realizámos também nos catalisadores para formaldeído estruturas porosas tridispersas, caracterizadas pelo facto que a banda de maior porosidade é constituída por poros da ordem de aproximadamente dez a cem microns. Para concluir o argumento "Preparação" deve notar-se que para realizar um bom catalisador industrial não basta o conhecimento dos princípios teóricos fundamentais, mas é necessária também uma grande experiência tecnológica em conjunto com o adeguate conhecimento dos reactores nos quais o catalisador será empregado. Efectivamente, condições particulares da tecnologia do processo exigem muitas vezes adaptamentos do catalisador e portanto de uma matriz de base pode vir derivada toda

uma gama mais ou menos vasta.

A gama dos catalisadores para formaldeído desenvolvida por Montedison é hoje tal que pode satisfazer as exigências de todas as tecnologias que operam no sector (Reichhold, Perstorp, D.C. Western, Lummus, Biag).

#### 4. DESACTIVAÇÃO DOS CATALISADORES

A desactivação dos catalisadores, considerada como perda de actividade e/ou de selectividade, e num sentido mais lato do ponto de vista industrial, como perda irreversível de eficiência da parte do reactor, pode ser devida ao efeito de venenos, sinterização, variação de composição química, ou perda de resistência mecânica.

No caso das instalações industriais de formaldeído os principais fenómenos que incidem na vida do catalisador são:

- alteração das características químicas e físicas na zona de concentração de calor (hot spot);
- contemporâneo aumento das perdas de carga do leito.

Tais fenómenos dependem largamente das características da instalação em tal modo que a vida do catalisador (e referimo-nos em particular ao catalisador ME) resulta estatisticamente compreendida entre 8 e 36 meses; o índice mais significativo é contudo dado pela produtividade que resulta estatisticamente compreendida entre 18 e 50 t. de formaldeído (37%) produzidas por kg de catalisador consumido.

Pesquisas a nível industrial foram por nós efectuadas descarregando cuidadosamente o catalisador para evitar rupturas e alterações do perfil longitudinal de posição relativa.

Num leito de 70 cm puderam ser isoladas 13 diversas frações (Fig.11). Aquela correspondente à zona de "hot spot" (zona 3-5 a partir do cimo) apresenta-se de cor vermelho-castanho; mas a parte interna dos singulos grânulos apresenta um anel verde sinterizado. Os anéis da zona abaixo da de hot spot apresentam internamente consideráveis manchas de  $\text{MoO}_3$ ; é provável que depósitos análogos na superfície exterior se fossem desagregados durante a descarga do reactor.

Além disso achou-se que:

- o teor de  $\text{MoO}_3$  e a superfície específica do catalisador diminuem fortemente em correspondência da zona de hot spot (Fig. 12); ao

início são iguais aos do catalisador fresco, depois diminue a superfície específica quando aumenta o teor de  $\text{MoO}_3$  por transmigração da zona de hot spot;

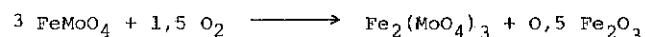
- a relação  $\text{Fe}/\text{Mo}$  eleva-se na zona de hot spot (Fig. 13);
- o pó vermelho acastanhado, desagregado dos anéis da zona de hot spot, revela ao espectro Mössbauer não só a presença prevista de  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ , mas também de  $\beta\text{-FeMoO}_4$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Fig. 14).

Verifica-se portanto uma redução de  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  sobre o estrato externo do catalisador na zona de hot spot durante o processo. E isso pode ser devido a:

- a) flutuação da relação  $\text{CH}_3\text{OH}/\text{O}_2$ . Efectivamente experimentos de Mössbauer efectuados "in situ" a 350°C com 5,5% de metanol, revelaram em laboratório uma rápida aparição de  $\beta\text{-FeMoO}_4$  quando o teor de  $\text{O}_2$  passa de 3 a 1,5% (26);

- b) reorganização estrutural do catalisador, relativa ao seu mecanismo de reacção. Parece efectivamente (27) que em condições estacionárias o Fe seja presente na superfície do catalisador, principalmente como iões  $\text{Fe}^{2+}$  e estes, com o passar do tempo, passam a  $\beta\text{-FeMoO}_4$ . A este propósito deve notar-se que outras provas Mössbauer "in situ", efectuadas com 6% de metanol em azoto, demonstraram que quando a primeira interacção com o metanol se verifica a temperatura inferior aos 300°C se forma  $\alpha\text{-FeMoO}_4$ , e que, quando a temperatura é superior, e no reactor industrial é medianamente de 350°C, se forma precisamente  $\beta\text{-FeMoO}_4$ .

A presença de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  na superfície externa do catalisador da zona de hot spot é provável que derive dum reoxidação do molibdato ferroso



provocada pelas flutuações de oxigénio durante o processo ou do contacto do catalisador quente com o ar, em ausência de metanol, quando para a instalação.

- iões de Mo reduzidos, com energia de ligação entre  $\text{Mo}^{5+}$  e  $\text{Mo}^{4+}$  e devidos verosimilmente a interacção do metanol com o  $\text{MoO}_3$ , são presentes no interno dos grânulos da zona de hot spot e à superfície dos grânulos da zonas imediatamente abaixo, isto é, onde é maior a concentração de  $\text{MoO}_3$ , seja respectivamente, por formação ou por

trasmigração da parte mais alta.

- As propriedades catalíticas residuais resultam caracterizadas com segue (Tab 4):
  - . modestas diferenças em relação ao catalisador fresco na zona que precede a de hot spot;
  - . redução de actividade relativamente modesta, em contraposição ao sensível aumento da selectividade, na zona de hot spot;
  - . redução máxima de actividade abaixo da zona de hot spot devida verosimilmente à condensação, como fase separada, do muito menos activo  $\text{MoO}_3$  sobre a superfície dos grânulos.
- Nenhuma correlação entre a actividade residua e a superfície específica dos grânulos correspondentes às diversas zonas do leito catalítico, mas existe uma correlação substancial entre actividade e quantidade de superfície ocupada pelo Mo. A correlação ilustrada na Fig. 15 refere-se a dados de actividade a  $250^\circ\text{C}$  (para minimizar a influência dos fenómenos de difusão) e a valores de superfície calculados a partir de dados de XPS, determinados antes das medidas de actividade. Esta apresenta-se perfeitamente alineada com a função dos íões  $\text{Mo}^{6+}$  correntemente aceite para este sistema catalítico.

TABELA 4

Conversão e selectividade (CO) a várias alturas do leito

Zona (v. Fig.13)	Conversão a $250^\circ\text{C}$	Conversão a $350^\circ\text{C}$	Selectividade (CO) a $350^\circ\text{C}$
2	57	82	9,7
4	26	72	2,2
6	20	53	3,5
8-11	45	61	6,6
catal. novo	52	78	9,0

N.B.: Os altos valores absolutos da selectividade (CO) do catalisador novo são devidos à baixíssima velocidade linear dos gases usada nas determinações de laboratório.

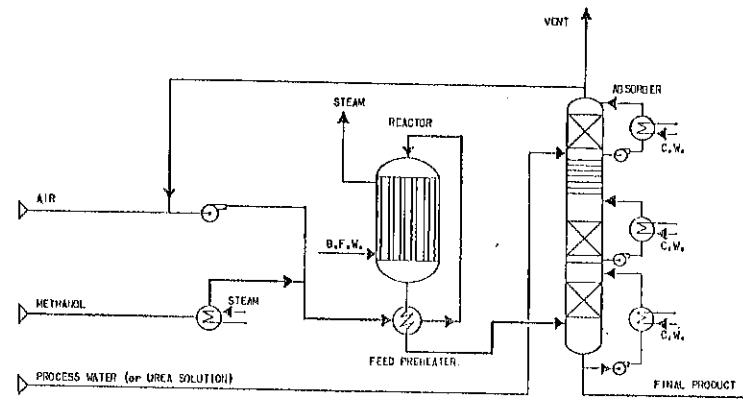


FIG. 1 - Formaldeído a partir de metanol com catalisador  $\text{MoO}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

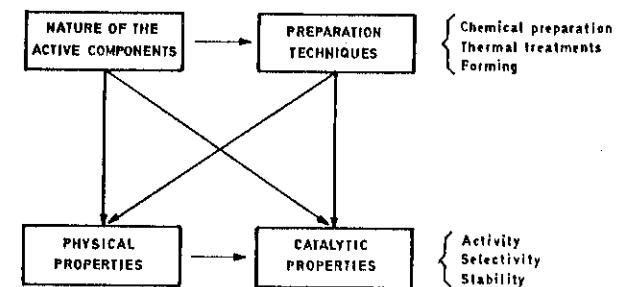


FIG. 2 - Factores que influenciam as propriedades dos catalisadores.

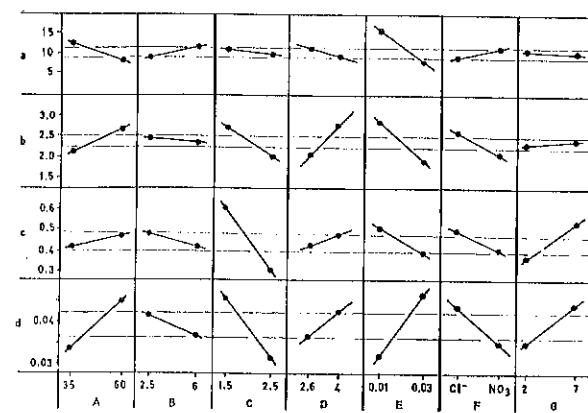


FIG. 3 - Influência das variáveis de precipitação (Tab.3) em algumas propriedades do catalisador  $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

a- Sup. específica,  $\text{m}^2/\text{g}$ ; b- relação molar Mo/Fe; c- oxidação do metanol,  $\text{NI}/\text{h.g}$ ; d- oxidação do metanol,  $\text{NI}/\text{h.m}^2$ .

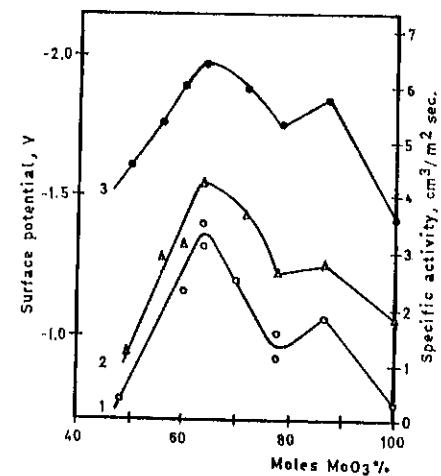


FIG. 4 - Influência da composição do catalisador  $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  sobre a actividade específica na oxidação do metanol a  $275^\circ\text{C}$  (1) e sobre o potencial de superfície determinado em misturas ar-metanol (2) e em ar (3).

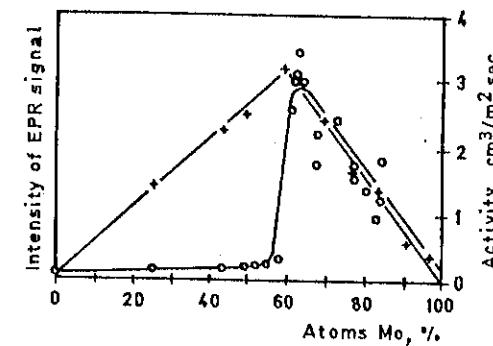


FIG. 5 - Influência da composição do catalisador  $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  na intensidade do sinal epr (+) e sobre a oxidação do metanol a formaldeído (?).

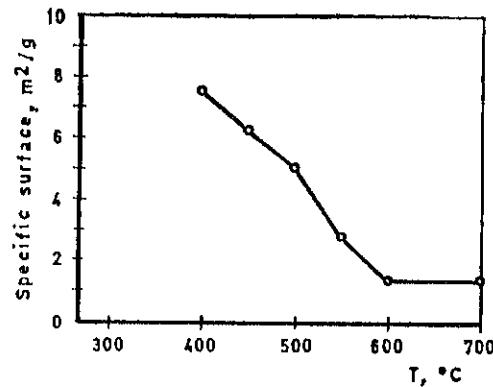


FIG. 6 - Sup. específica do catalisador  $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  em função da temperatura de calcinação.

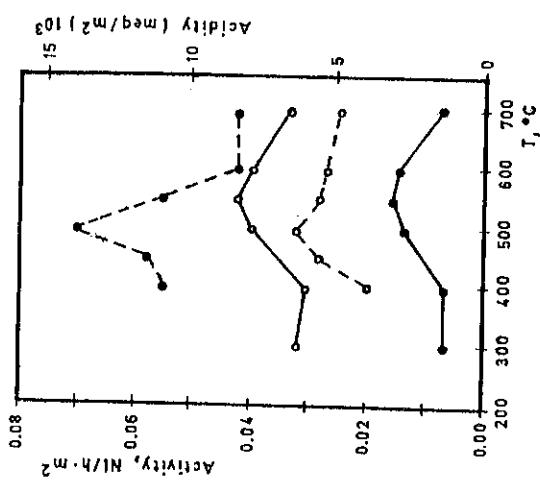


FIG. 7 - Influência da temperatura de calcinação sobre a actividade (•) e sobre a acidez superficial (○).  
 (—) MoO<sub>3</sub>, (---) MoO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

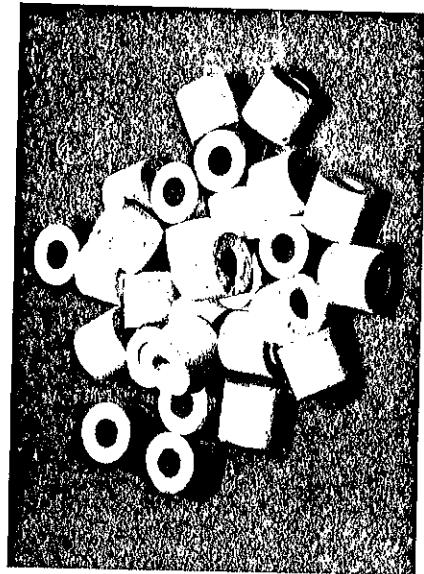


FIG. 8 - Catalisador MoO<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> em forma de anéis, mm 4x2x4, produzido pela Montedison.

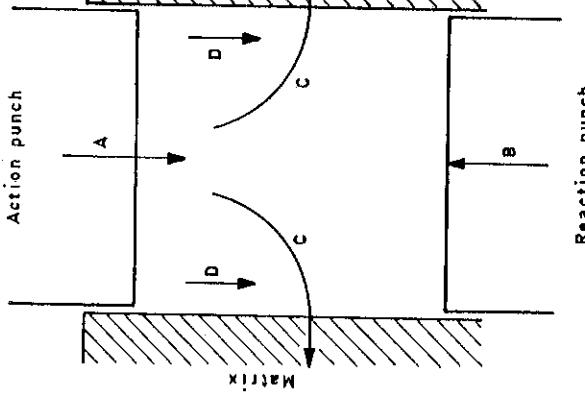


FIG. 9 - Esquema de distribuição das forças durante a formação das pastilhas.

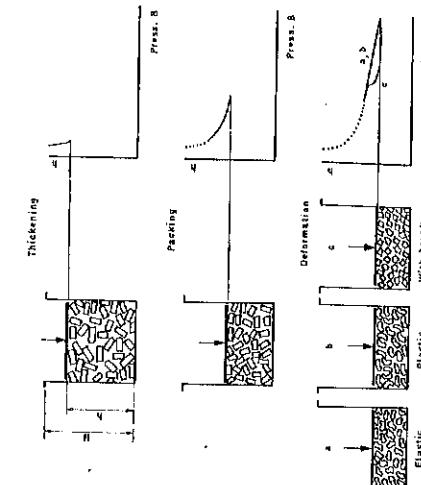


FIG. 10 - Esquema das fases fundamentais da formação de pastilhas e relativo andamento da pressão (h/n = relação de compressão).

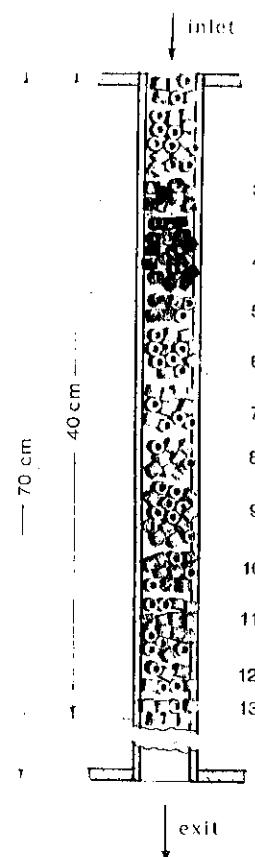


FIG. 11 - Fracções típicas de um leito catalítico prelevadas a diferentes alturas dum tubo de reactor industrial.

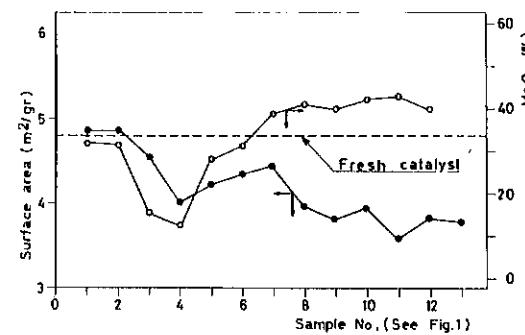


FIG. 12 - Área superficial e % de  $\text{MoO}_3$  dos grânulos em diferentes alturas do leito.

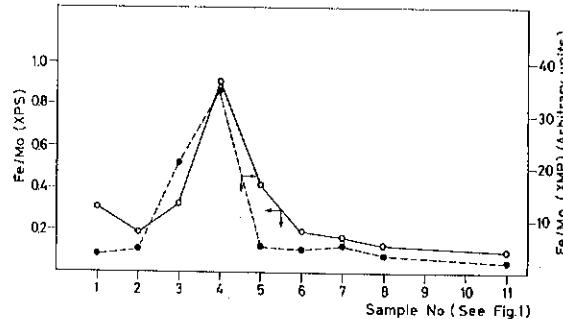


FIG. 13 - Relação  $\text{Fe}/\text{Mo}$ , determinado com XPS e com microscopia electrónica, no catalisador prelevado em diferentes alturas do leito.

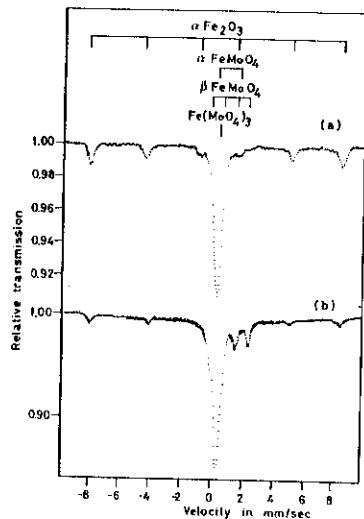


FIG. 14 - Espectros Mössbauer dos estratos externos de grânulos catalíticos provenientes da zona de hot spot.

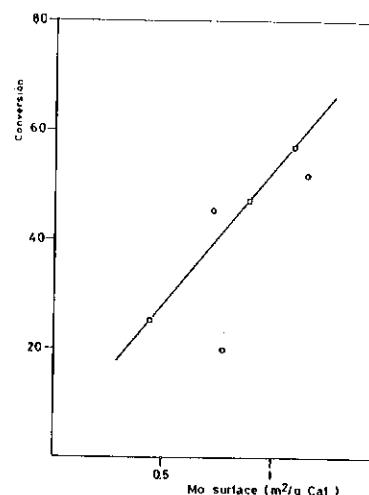


FIG. 15 - Correlação entre conversão e superfície ocupada pelo Mo.

## 5. BIBLIOGRAFIA

- 493
1. F. Traina N. Pernicone. *Chim. Ind.* 1970, 52, 1
  2. R.A. Stowe, R.P. Mayer. *Ind. Eng. Chem.* 58 N. 2, 36 (1966)
  3. G.V. Kolavertnov, G.K. Boreskov e altri. *Kinetics and Catalysis (USSR)* 1965, 6, 950
  4. N. Pernicone. *Proceeding of the Climax First Intern. Conference on the Chemistry and uses of Molybdenum Univ. of Reading, England Sept. 1973*, ed. P.C.H. Mitchell, *Clymax Mo Co. Ltd London* 1974.
  5. D.P. 1.932.892 7/1/1971 = USP 3.852.361 3/12/1974
  6. B.P. 1.358.719 12/10/1971
  7. D.P. 2.442.311 13/3/1975
  8. D.P. 2.450.931 30/4/1975
  9. USP. 4.024.074 (17/5/1977)
  10. B.P. 1.191.143 6/5/1970
  11. J.P. 45-11216 22/4/1970
  12. B.J. 682395 15/2/1965
  13. J.P. 50-004358 18/2/1975
  14. USP. 3.464.931 2/9/1969
  15. USP. 3.855.153 17/12/1974
  16. D.P. 1.693.092 26/7/1973
  17. J.P. 42-11352 26/6/1967
  18. G.K. Boreskov, e altri. *Kinetics and Catalysis (USSR)* 1966, 7, 125
  19. G. Fagherazzi, N. Pernicone. *J. Catalysis* 1970, 16, 321
  20. J.M. Leroy, S. Peirs, G. Tridot. *Compt. Rend. C*, 1971, 272, 218
  21. G. Farnè e altri. *Rend. Accad. Naz. Lincei VIII*, 1968, 44, 560 e 45, 373
  22. N. Pernicone e altri. *Rend. Accad. Naz. Lincei VIII*, 1969, 46, 270
  23. J. Novakova e altri, *J. Catalysis* 1970, 17, 93
  24. P.L. Seth, P. Speiser. *Pharm. Acta Helv.* 41, 385 (1966)
  25. W.A. Ritschel. *Die Tablette - Editio Cantor KG Aulendorf i Wurtt* 238 (1966)
  26. N. Burriesci e altri in B. Delmon e G.F. Froment (Editors) *Catalyst Deactivation* 1980 Elsevier Sc. Publ. Co, Amsterdam
  27. N. Pernicone. *J. Less Common Metals*, 36 (1974) 289.

EVOLUCION HISTORICA DEL CONOCIMIENTO SOBRE  
LA DIFUSION EN GASOS Y MEDIOS PONOSOS

Roberto E. Cunningham  
Asociación Petroquímica Latinoamericana  
Perú 103 - P. 19°  
1067 - BUENOS AIRES

Roberto J. J. Williams  
Dep. Ing. Química, Universidad Nac. de Mar del Plata  
Juan B. Justo 4302  
7600 - MAR DEL PLATA

RESUMEN

Se analiza la evolución de los conocimientos sobre difusión en gases desde la época de Thomas Graham hasta nuestros días. Se presta especial atención a los errores y confusiones que han sido característicos de este tema y se analizan las razones que los provocaron, así como la vía por la que fueron superados.

INTRODUCCION GENERAL

La evolución del conocimiento sobre el transporte de cantidad de materia en fluidos por vía molecular ha seguido un camino significativamente distinto del correspondiente a los otros fenómenos de transporte (cantidad de movimiento y cantidad de energía térmica).

Esta diferencia se verifica a través de la historia del establecimiento, fundamentación y verificación de las respectivas ecuaciones constitutivas para cada fenómeno de transporte en particular.

En efecto, las ecuaciones de Newton (para cantidad de movimiento) y Fourier (para cantidad de energía térmica) no han sufrido modificaciones esenciales desde el momento de su postulación original.

En cambio, la ecuación constitutiva del transporte de cantidad de materia ha variado significativamente desde el momento de su proposición original por parte de Fick.

La situación se complica aun más debido a que la ecuación constitutiva para gases en ambientes sin paredes (establecida actualmente sobre bases teóricas rigurosas) difiere de aquella que describe el fenómeno cuando el gas se confina en un medio poroso.

A esto se une un conjunto inusualmente grande (al menos para las ciencias físicas) de confusiones, incongruencias, errores y olvidos que han determinado que el tema sea abordado de manera superficial, sucinta (y aun errónea) en los textos habituales sobre Fenómenos de Transporte.

Es por ello que, a la mera inquietud intelectual que implica todo tratamiento histórico, se une en este caso una real necesidad de esclarecimiento del tema.

Las ecuaciones preliminares, necesarias para la comprensión del texto que sigue, se incluyen en un Apéndice.

#### PARTE A. EVOLUCIÓN DEL CONOCIMIENTO

##### 1. Corrientes Históricas

No es nuestra intención presentar una historia detallada y abundante en referencias, sino prestar atención a los principales hechos, descubrimientos y desarrollos que han tenido lugar en el campo de la difusión en gases desde comienzos del siglo XIX hasta nuestros días.

Para ello nos referiremos a las principales corrientes, sus actores más destacados, sus interconexiones y desconexiones, hasta la síntesis conceptual de la anterior década que nos ha permitido encarar nuestro problema con un esquema esclarecedor.

A su vez, si nos referimos exclusivamente a los actores principales, nos mostramos ingratos pasando por alto a todos aquellos que los precedieron. Por ejemplo, evolución es sinónimo de Darwin, así como generación espontánea lo es de Pasteur. Sin embargo, Darwin está basado en Lamarck, Buffon es el precursor de Lamarck, Benoit de Maillet precede a Buffon, etc. De la misma manera, Pasteur continuó las experiencias de Spallanzani, quien, a su vez, fue precedido por Francisco Redi.

Nuestra historia está atravesada por dos corrientes principales: la fenomenológico-experimental, que comienza en 1826 con Thomas Graham

(1805-1869) y la de las teorías moleculares, que se inicia en 1860 con James Clark Maxwell (1831-1873).

Así, deliberadamente ignoramos a Demócrito, Epicuro y Lucrecio, que fundaron la teoría atómica en la antigua Grecia; esta teoría fue reavivada en los primeros días de la ciencia moderna por Gassendi, Boyle y Bernoulli (1650-1750). Estos científicos fueron los precursores de la teoría cinética que comienza su desarrollo con Harapath (1821), Waterston (1845), Kroenig (1856), Clausius (1857), hasta que llegamos a Maxwell.

El rumbo seguido por las teorías moleculares de la difusión ha sido más difícil que el de los restantes fenómenos de transporte, pero, a pesar de algunos errores que increíblemente se fueron repitiendo durante más de un siglo (como el coeficiente 1/3 en el pronóstico de viscosidad, de Maxwell) se llegó, unos veinticinco años atrás, a un conocimiento más profundo del tema.

Sin embargo, ha sido necesario más tiempo para clarificar el campo fenomenológico-experimental y, aún en la década del 60 se han producido sorpresas inesperadas en relación con el acoplamiento de los fenómenos de difusión y de flujo no separativo, acoplamiento que se observa prácticamente en todas las experiencias de laboratorio en materia de difusión.

También debemos referirnos a algunas desconexiones históricas, aparte de la de Maxwell, como ser las que han tenido su origen en la ignorancia o confusión de las leyes de difusión y efusión, de Graham.

Esta es la historia hacia la que ahora vamos a dirigir nuestra atención.

##### 1.1. La corriente fenomenológico-experimental

1.1.1. Los experimentos en la época de Thomas Graham. Hasta 1826 muy poco era lo que se sabía sobre difusión, fuera de haberse observado en forma experimental que, cuando se mantiene en contacto dos gases, el más pesado no decanta y ambos se mezclan uniformemente (Graham, 1876).

Nacido en 1805, Graham fue hijo de un próspero industrial. Ingresó a la Universidad de Glasgow a la edad de trece años con la intención de hacerse clérigo, pero Thomas Thomson lo interesó en la ciencia, quien, además, ejerció fuerte influencia en James Thomson y en su hermano William Thomson, más tarde Lord Kelvin.

El año 1826 está marcado por la publicación del primero de los muchos trabajos de Graham sobre gases (Graham, 1826), al cual siguió, en 1829 (Graham, 1829, a), el primer estudio sobre difusión. El mérito de Graham estriba en el hecho de haber sido el primer científico que hizo experimentos de laboratorio sobre difusión y que descubrió leyes empíricas de difusión que todavía hoy tienen validez. Sus primeros experimentos estaban relacionados con diversos gases (hidrógeno, metano, amoniaco, etileno, dióxido de carbono, ácido sulfídrico, cloro) contenidos en un tubo y que se difundían en el aire (Ruckstuhl, 1951). Su primera observación fue que del tubo escapaba más hidrógeno en dos horas que dióxido de carbono en diez, y que la velocidad de escape de los gases parecía ser alguna función de su peso específico, probablemente su raíz cuadrada.

Graham desarrolló también el sistema cerrado de dos bulbos (Graham, 1829, a y b) reinventado ciento dieciocho años más tarde por Ney y Armistead (Ney-Armistead, 1947) para medir difusividades. En otro experimento, Graham llenó un frasco con iguales volúmenes de hidrógeno y etileno y otro frasco con dióxido de carbono; cuando ambos frascos estuvieron conectados a un tubo observó que, después de diez horas, el hidrógeno y el etileno habían entrado en el segundo frasco, manteniendo una relación de volumen de 12:3:1.\*

El 19 de diciembre de 1831 Graham leyó, ante la Sociedad Real de

\* Si se calcula dicha relación por el método actual, se obtendrá  $(M_{C_2H_4}/M_{H_2})^{1/2} = 3,702$ , que muy bien puede compararse con el valor indicado de 3,87; esto da una idea de la exactitud de las mediciones de Graham.

Edimburgo, su trabajo "De la ley de difusión de los gases", el cual fue publicado dos años más tarde (Graham, 1833, a y b). En dicho trabajo Graham decía que "la difusión o entremezclado espontáneo de dos gases en contacto se efectúa por un intercambio de posición de volúmenes indefinidamente pequeños de gases, los cuales volúmenes no son necesariamente de igual magnitud, siendo, en el caso de cada gas, inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la densidad del mismo" (Graham, 1876).

El experimento se llevó a cabo dejando escapar a la atmósfera diferentes gases contenidos en un tubo cerrado con yeso poroso en un extremo, mientras que el extremo abierto era sumergido en agua o mercurio.

Graham varió la porosidad del tapón modificando el contenido inicial de agua del yeso o la temperatura de secado. Cuando el gas escapaba del tubo dejando entrar aire en el mismo, el nivel del líquido dentro del tubo bajaba o subía, según que el gas fuera más pesado o más liviano, respectivamente, que el aire. Graham observó que esto, a su vez, modificaba la presión dentro del tubo; comprendió que este hecho complicaría la interpretación de los resultados.

Esta conclusión, sacada por Graham, de que la difusión genera espontáneamente un gradiente de presión y de que la condición de presión uniforme sólo podía lograrse por imposición externa, fue olvidada por los científicos que le siguieron y es una de las principales razones de las confusiones que se originaron muchos años después.

Los resultados experimentales de Graham difieren muy poco de los teóricos, como lo demuestra la Tabla 1.

Debemos tener en cuenta que Graham no tenía otro medio de interpretar sus resultados, pues la ley de Fick iba a ser enunciada casi veinte años más tarde. En ese momento se conocían dos leyes de transporte: la ley de viscosidad, de Newton ("La resistencia originada por la 'falta de lubricidad' en las partes de un fluido es, a igualdad de todo lo demás, proporcional a la velocidad con que las partes del fluido son

separadas unas de otras" (Rouse-Ince, 1957) y la que generalmente se conoce como ley de transferencia de calor, de Fourier (Fourier, 1822) que, de hecho, había sido sugerida anteriormente por Biot (Biot, 1804, 1816).

Evidentemente, en esa época se tenía entendido que estas leyes pertenecían a fenómenos no relacionados, entre los cuales no existía ninguna analogía. Este vacío fue llenado mediante abstracción intelectual, tal como lo hizo Fick primero con respecto a la ley de Ohm y el fenómeno de la difusión.

El siguiente estudio de Graham estuvo referido al flujo de un gas a un vacío a través de una pequeña abertura en una plancha delgada (Graham, 1846). Este tipo de flujo fue denominado "efusión" por Graham, el cual estudió ocho gases y llegó a la conclusión de que diferentes gases pasan a través de aberturas diminutas a un vacío en tiempos iguales a las raíces cuadradas de sus respectivos pesos específicos; o con velocidades inversamente proporcionales a las raíces cuadradas de sus pesos específicos (Graham, 1876).

Vemos que el enunciado de las leyes de difusión y efusión, de Graham, es idéntico, aun cuando ambos fenómenos involucran condiciones de trabajo completamente diferentes. También es interesante hacer notar que es mucho más difícil estudiar experimentalmente la efusión que la difusión; sin embargo, la efusión fue explicada teóricamente en forma mucho más fácil que la difusión.

Graham estudió también el flujo laminar de los gases en capilares largos, fenómeno que llamó "transpiración", reconociendo que no había ninguna relación simple entre el flujo de diferentes gases y sus densidades (Graham, 1846).

Sin embargo, estos estudios se realizaron algunos años después que los llevados a cabo sobre bases empíricas y en forma independiente por

el ingeniero hidráulico alemán Gotthilf Heinrich Ludwig Hagen (Hagen, 1839) y el físico francés Jean Louis Poiseuille (Poiseuille, 1841).

1.1.2. Ley de Fick. Seis años más tarde, Graham hizo experimentos sobre difusión con soluciones acuosas. Puso la solución en contacto con agua pura y midió la cantidad total de soluto transferido al agua; empleó ácido clorhídrico y sus sales de sodio, calcio, estroncio y bario; ácido sulfúrico y sus sales de magnesio, zinc y torio; ácido acético y sus sales de plomo y bario; ácido sulfuroso, amoníaco y etanol (Graham, 1851). En su trabajo, Graham dio cuenta de los resultados experimentales sin hacer un posterior análisis, pues, como se explica en una nota al pie de página (Graham, 1851); se entendía que cada soluto seguía una diferente ley de difusión.

Esta ley fue hallada por Adolf Eugen Fick. Fick nació el 3 de septiembre de 1829, siendo el menor de cinco hermanos. Su padre, ingeniero civil, era superintendente de obras. Durante sus años de estudios secundarios, Fick se sintió fascinado por las matemáticas, especialmente por la labor de Poisson. Su intención era hacer de las matemáticas su carrera. Sin embargo, un hermano suyo mayor, profesor de anatomía en la Universidad de Marburg, lo persuadió para que cambiara por la de medicina.

En la primavera de 1847 Fick se marchó a Marburg, donde en forma ocasional recibió lecciones particulares de Carl Ludwig. Este, que tan solo tenía treinta años, creía firmemente que la medicina, y por cierto la vida misma, debían tener una base en las matemáticas, la física y la química. Este modo de pensar debió haber sido particularmente atractivo para Fick, quien vio la ocasión de poder combinar su verdadero amor, las matemáticas, con la profesión que había elegido, o sea la medicina. Esta combinación apareció en el primer trabajo publicado de Fick, que versaba sobre la mecánica de la cadera.

Fick continuó sus estudios en el otoño de 1849 en Berlín, donde llevó a cabo una abundante labor clínica. En 1851 regresó a Marburg,

donde se graduó. Su tesis trataba de los errores visuales causados por el astigmatismo, y en ella se reflejaba nuevamente su determinación de combinar ciencia y medicina. En el otoño de 1851 Carl Ludwig fue nombrado profesor de anatomía en Zurich, y en la primavera de 1852 llevó consigo a Fick como prosector. Sin embargo, cuando Ludwig se trasladó a Viena en 1855, Fick continuó en Zurich. De este modo, los estudios de Fick sobre difusión fueron hechos durante su primera designación académica, antes de que cumpliera los veintiséis años de edad.

Paradójicamente, la mayor parte de la reputación científica de Fick no depende para nada de estos estudios sobre difusión, sino de sus investigaciones más generales sobre fisiología. Llevó a cabo una sobresaliente labor en el campo de la mecánica, particularmente en su aplicación a los músculos; en hidrodinámica, especialmente hemorrrología; y en el funcionamiento visual y térmico del cuerpo humano. Fue un hombre fascinante. Pero aquí sólo nos interesa referirnos a su desarrollo de las leyes fundamentales de difusión.

Fick realizó experimentos en busca de una ley única de difusión (Fick, 1855), incitado por el trabajo de Graham sobre difusión en líquidos. Repitió los experimentos de éste, pero midió los perfiles de densidad con una balanza de inmersión. Había cristales en el fondo de la solución, de modo que la concentración en ese lugar era la de saturación. Para tubos cilíndricos en estado estacionario Fick predijo y verificó que el perfil de concentración debía ser lineal. Por analogía con la ley de Ohm, propuso una ley de difusión, generalmente conocida como "primera ley de Fick", y observó que la difusividad del cloruro de sodio era constante en toda la solución.

Además predijo perfiles de concentración de cloruro de sodio en geometría cónica y los verificó trabajando con un embudo invertido. Así mismo estudió la difusión del cloruro de sodio a través de colodión y vejiga de cerdo.

La comprobación experimental de la ley de Fick indujo a los científicos posteriores, como veremos más adelante, a aceptar que sus experimentos debían ser descriptos por dicha ley exclusivamente. Esto era cierto, pero al mismo tiempo fortuito, y desgraciadamente originó un concepto erróneo sobre el fenómeno de difusión, para cuya dilucidación se requirió más de un siglo. En la Parte B nos referiremos en forma más detallada respecto a este punto.

Por otro lado, los resultados obtenidos tanto por Hagen como por Poiseuille fueron tratados analíticamente y, en forma independiente también, por Neumann y Hagenbach, entre los años 1858 y 1860 (Schiller, 1933).\* Sin embargo, en manera alguna estos trabajos estaban relacionados con los de Fick. Nadie sospechó durante esos años que los flujos difusivo y viscoso podían ser acoplados.

1.1.3. Los estudios de Loschmidt y Stefan. Graham continuó desarrollando nuevas técnicas de laboratorio en materia de difusión y, en 1863, informó sobre el diseño de un sistema cerrado de dos tubos que consistía en esencia en dos tubos conectados por una válvula que originalmente separa dos gases diferentes (Graham, 1863, a y b). Los resultados experimentales obtenidos por Graham fueron analizados cuatro años más tarde por Maxwell, aplicando la ley de Fick; Maxwell calculó un valor para la difusividad del dióxido de carbono-aire que se aproxima mucho al valor actual (Maxwell, 1866, a, 1867).

No obstante, es muy común hacer referencia a Loschmidt como al introductor de esta técnica (Loschmidt, 1870, a y b), que fue mejorada por von Obermayer (Obermayer, 1880) y Boardman (Boardman-Wild, 1937). El tubo usado por Loschmidt tenía un diámetro interno de 26 mm y el de von Obermayer era de 13 mm. Los resultados de Loschmidt fueron un 6% superiores a los de von Obermayer.

\* De lo que puede extraerse la conclusión que la supuesta "ley Hagen-Poiseuille" no pertenece a Hagen o Poiseuille, sino a Neumann y Hagenbach.

Basta aquí, el tipo de aparatos experimentales utilizados para medir difusividades (todos sistemas cerrados) y la aplicabilidad de la ley de Fick a los mismos sin emplear ninguna otra ecuación, había dado lugar a un cuadro conceptual sobre difusión que estaba expresado en su definición: "Difusión es el fenómeno por el cual una mezcla gaseosa alcanza finalmente el estado de composición uniforme"; evidentemente, esto sólo tiene validez en un sistema cerrado. Sin embargo, dejando esos sistemas, el cuadro comentado siguió teniendo validez y ha inducido a muchas confusiones, entre otras, la de que los flujos difusivos son iguales y opuestos.

Algunos años después, Stefan desarrolló una nueva técnica que sirve para medir difusividades de mezclas de un gas y un vapor. Stefan utilizó tubos con diámetros internos que oscilaban entre 0,64 y 6,16 mm. El mismo autor resolvió también las ecuaciones que eran válidas para los experimentos de Graham en estado transitorio, tabulando los resultados (Stefan, 1861).

1.1.4. Flujo de gases rarificados (Kunt-Warburg; Knudsen). En esa época, Kunt y Warburg (Kunt-Warburg, 1875) continuaron los experimentos de Hagen y Poiseuille, pero en lugar de trabajar con líquidos emplearon gases a bajas presiones y observaron el llamado flujo "slip". Estos experimentos fueron continuados por Knudsen (Knudsen, 1909), también trabajando a presiones muy bajas y observando el llamado flujo de Knudsen, que explicó en base a la teoría cinética.

1.1.5. Otros estudios. A comienzos de este siglo Buckingham (Buckingham, 1904) desarrolló una celda de difusión en la que era posible controlar la presión en ambas caras del tabique poroso o en ambos extremos del capilar mediante el ajuste de las velocidades de caudal de ambos gases. Esta celda es atribuida generalmente a Wicke (Wicke, 1940, Wicke-Kallenbach, 1941). No obstante, este sistema no se diferencia en lo esencial del desarrollado por Graham, en el que éste controlaba la presión dentro de un tubo haciendo variar un nivel líquido.

Finalmente, debemos referirnos a una técnica para medir difusividades desarrollada por Hertz (Hertz, 1923). En este sistema, dos gases fluyen a través de diferentes tubos hasta llegar a una cámara mezcladora; después de la cámara, ambos gases fluyen a través de un tubo. Simultáneamente, cada componente se difunde hacia atrás y se introduce en ambas corrientes de entrada. De esta manera, mediante tomas muestras se pueden determinar los vestigios del otro componente en una de las corrientes de entrada y, por consiguiente, puede calcularse su difusividad.

Hasta aquí hemos visto que la corriente experimental fenomenológica ha seguido dos rutas independientes. Una de estas rutas es la de Graham-Fick-Loschmidt-Stefan, que es la tendencia a la difusión, en la cual el fenómeno de la difusión se convierte en sinónimo de ley de Fick exclusivamente y es interpretado, teórica y experimentalmente, como una segregación de especie totalmente desprovista de flujo no separativo (a menos que dicho flujo se produjera específicamente como en la técnica de Hertz). A su vez, sólo se mencionó a Graham para calcular difusividades a partir de sus resultados (como en el caso de Maxwell y Stefan), pero no se lo mencionó en otra contribución ya que se observó que su ley de difusión no era obedecida en los experimentos de Loschmidt y Stefan.

La otra ruta era la de Hagen-Poiseuille-Neumann-Hagenbach-Kunt-Warburg-Knudsen y correspondía al flujo no separativo debido a gradientes de presión.

Ambas rutas estuvieron aisladas entre sí. Se tenía entendido que pertenecían a fenómenos diferentes, no asociados.

## 1.2. La corriente de las teorías de difusión

1.2.1. Desarrollos en la época de Maxwell, Stefan y Boltzmann. A fines del siglo XIX había tres líneas simultáneas de conocimiento sobre difusión:

a. Un desarrollo completo de las ecuaciones de la teoría cinética rigurosa, que incluía la ecuación integro-diferencial de Boltzmann y las ecuaciones de transporte desarrolladas por Maxwell (Maxwell, 1890) que, a su vez, pueden obtenerse de la ecuación de Boltzmann.

b. Una teoría del transporte de cantidad de movimiento, desarrollada independientemente por Maxwell (Maxwell, 1860, a) y Stefan (Stefan, 1872, 1861), que llevaba a: b.1. una expresión que computa correctamente la difusividad molecular binaria; b.2. una expresión de flujos difusionales en un sistema binario, con la forma de un balance parcial de cantidad de movimiento.

c. Una teoría de difusión basada en caminos libres medios, desarrollada por Meyer en 1877 (Hewitt, Sharratt, 1962), que predecía una difusividad molecular binaria que depende de la composición de los gases; esta predicción no concordaba con los resultados experimentales.

Como veremos de inmediato, estas tres líneas evolucionaron en forma independiente durante la primera parte del siglo XX.

1.2.2. Soluciones aproximadas de la ecuación de Boltzmann (Chapman-Enskog, Grad-Zhdanov, BGK). Las ecuaciones provistas por la teoría cinética rigurosa fueron resueltas independientemente por Chapman (Chapman, 1912, 1916, 1917) en la segunda década de este siglo, partiendo de las ecuaciones de transporte desarrolladas por Maxwell, y por Enskog (Enskog, 1922, 1911, 1912), basándose en la ecuación integro-diferencial de Boltzmann.

La teoría original Chapman-Enskog era válida para mezclas binarias de gases monoatómicos y se extendió a mezclas gaseosas poliatómicas computando efectos cuánticos.

Más recientemente se obtuvo una solución más rigurosa de la ecuación de Boltzmann, mediante los desarrollos de Grad (Grad, 1949) y Zhdanov (Zhdanov y colab., 1962).

Finalmente, Bhatnagar, Gross y Krook (Bhatnagar y colab., 1954) desarrollaron el modelo BGR, del que se obtuvieron otras soluciones linealizando la ecuación de Boltzmann.

1.2.3. Balances parciales de cantidad de movimiento. Este método fue dejado a un lado durante muchos años hasta que Frankel lo utilizó en 1940 (Frankel, 1940); también fue empleado por Present y de Bethune (Present-de Bethune, 1949), Furry (Furry, 1948) y Williams (Williams, 1958).

1.2.4. Teoría del camino libre medio. Esta teoría fue perfeccionada por Jeans en 1921 (Jeans, 1921) despreciando el efecto de colisiones entre moléculas de la misma especie.

Las tres teorías fueron sustentadas en forma independiente durante muchos años, si bien se había demostrado la intercorrelación entre las mismas: la teoría del transporte de cantidad de movimiento lleva a una primera aproximación de la solución de Chapman-Enskog de la ecuación de transporte de Maxwell, y la teoría del camino libre medio lleva a una solución equivalente a la primera iteración de la ecuación de Boltzmann linealizada.

1.2.5. Otros desarrollos. Termodinámica de los procesos irreversibles. Este modo independiente de estudiar los fenómenos de transporte fue establecido en 1931 con los desarrollos de Onsager (Onsager, 1931, a y b).

## 2. Síntesis actual de las corrientes

Con mucha frecuencia, la historia de la ciencia en cada uno de sus diferentes campos es testigo de un período en el cual se logran muchos resultados y desarrollos aparentemente desconectados. A esto le sigue una lenta maduración intelectual que, a su vez, conduce a otro período caracterizado por una cristalización cultural con abstracciones más generalizadoras. Estas generalizaciones permiten unir diferentes aspectos que hasta aquí habían permanecido aislados.

En nuestro caso, un progreso muy importante fue el producido por las teorías moleculares.

Estas teorías han explicado el mecanismo de la difusión en forma excelente (por ejemplo, la difusión térmica fue teóricamente predicha con anterioridad a su observación experimental, hecho este que no es muy común en ciencia). Sin embargo, estos desarrollos eran válidos para sistemas desprovistos de paredes que no pueden representarse mediante ningún recurso de laboratorio. Sabemos ahora que las paredes son la causa del acoplamiento entre los flujos difusivo y viscoso (además, no tiene sentido hablar de flujo viscoso en un sistema sin paredes).

Hasta aquí tenemos, por un lado, una estructura teórica muy bien armada y, por el otro, resultados de laboratorio con efectos que no estaban previstos en esa estructura.

#### 2.1. Consecuencias de los resultados de Kramers-Kistemaker y de Hoogschagen.

La primera evidencia experimental (si nos olvidamos de Graham) del acoplamiento entre los flujos difusivo y viscoso fue lograda en 1943, cuando Kramers y Kistemaker (Kramers-Kistemaker, 1943) conectaron dos bulbos que contenían hidrógeno y aire a ambos extremos de un capilar de 0,920 mm. de diámetro y detectaron un gradiente de presión que se desarrolló espontáneamente (se observó una diferencia máxima de presión de 0,02 mm. Hg). Los autores explicaron sus resultados con los argumentos de la transferencia de cantidad de movimiento y recurriendo a la ley de Fick.

La caída de presión también fue detectada para hidrógeno y etano difundiéndose dentro de una pastilla de sílica gel con poros de 30 Å de diámetro en el régimen de Knudsen (Skinner-Beeck, 1945-6, Wheeler, 1951) y para hidrógeno-nitrógeno e hidrógeno-argón en un capilar de 0,0472 mm. de diámetro en el régimen de Knudsen (Bernstein, 1949).

Por esa época, el análisis del influjo de la difusión en la reacción química que tiene lugar en una pastilla de catalizador (Dankohler, 1937, Thiele, 1939, Wagner, 1943, Zel'dovich, 1939)\* otorgó interés al estudio de la difusión en medios porosos. Estos estudios tuvieron el propósito de medir difusividades efectivas. Así, en 1941 Wicke estudió la difusión superficial del dióxido de carbono diluido en nitrógeno dentro de carbón activado, arcilla porosa y vidrio fritado (Wicke-Kallenbach, 1941), y la variación de la actividad catalítica con el tamaño de la pastilla, que indirectamente derivaba en una difusividad efectiva (Wicke-Broetz, 1949); a su vez, en 1957 Weisz (Weisz, 1957) midió la interdifusión del nitrógeno y el hidrógeno dentro de pastillas de sílica-alúmina y óxido crómico-alúmina, calculando la difusividad efectiva, y repitió el estudio con pastillas de carbón, calculando difusividades efectivas axiales y radiales de material provisto por Walker Jr. et al. (Walker Jr.-Rusinko Jr., 1955, a y b).

En todos estos estudios se utilizó la celda de difusión, a presión uniforme controlada. Como en los experimentos de Loschmidt, se tenía entendido que la ley de Fick describía por completo el fenómeno de la difusión. En consecuencia, sólo se midió un flujo difusivo, suponiendo que el otro flujo era igual y opuesto.

Sin embargo, en 1955 Hoogschagen (Hoogschagen, 1955) estudió la difusión de los pares hidrógeno-oxígeno, nitrógeno-oxígeno y dióxido de carbono-oxígeno, dentro de tabletas de hierro carbonilo con poros de 0,8 micrones de diámetro, y midió ambos flujos en contracorriente. Para su sorpresa, Hoogschagen observó que los valores de ambos flujos molares no eran iguales sino inversamente proporcionales a la raíz cuadrada de su peso molecular.

\* En realidad estos estudios fueron precedidos por los de Juttner en 1909 (Mercer-Aris, 1971) y Sir James Jeans en 1921 (Jeans, 1921).

A su vez, esto significaba que, a pesar de la presión uniforme, había un flujo molar neto.

Hoogschagen, que pasó por alto la ley de difusión de Graham, pensó que había descubierto una nueva ley (la cual comenzó a llamarse "ley de la raíz cuadrada") que explicó aplicando los argumentos de la transferencia de cantidad de movimiento. Empleó la ecuación constitutiva de difusión desarrollada originalmente por Maxwell (Maxwell, 1890) (ec. A-11 escrita según la coordenada  $z$  solamente y publicada en ese entonces en libros de texto) (Hougen-Watson, 1948, Sherwood, 1937) que generalmente había sido aplicada suponiendo  $N_{zA} = -N_{zB}$  y reduciéndola, por lo tanto, a la ley de Fick. Hoogschagen resolvió esta ecuación junto con  $N_{zA}/N_{zB} = -(M_B/M_A)^{1/2}$ .

Hasta aquí, Kramers y Kistemaker por un lado, y Hoogschagen por el otro, han demostrado que la difusión no era tan simple como antes se creía.

2.1.1. Sistemas con difusión y reacción química. Sin embargo, el problema todavía era comprendido en forma limitada. La prueba de ello era que las conclusiones obtenidas por Kramers-Kistemaker y Hoogschagen solamente se consideraban valederas para sistemas sin reacción. Por ejemplo, los trabajos teóricos que aparecieron después de Hoogschagen y que se referían al factor de efectividad de reacciones en las que hay cambio en el total de moles, no difieren en lo esencial del estudio precursor de Thiele (Thiele, 1939): todos suponen una presión uniforme.

Thiele aplicó exclusivamente la ley de Fick y, entre sus hipótesis de trabajo, hay una que establece que "No hay circulación o flujo de masa a través de los granos de catalizador, siendo toda transferencia por difusión o resultando de un cambio de volumen durante la reacción". Thiele expresó el cambio de volumen por medio de un coeficiente del que dependía el factor de efectividad. Resolvió analíticamente la reacción irreversible de primer orden en geometría rectangular en una sola direc-

ción. Veintiséis años después, Weekman y Corring (Weekman Jr.-Corring, 1965) aplicaron las ecuaciones de Hoogschagen para la reacción  $A = bB$  haciendo  $bN_{zA} = -N_{zB}$ , suponiendo una presión uniforme y obteniendo la solución numérica para el factor de efectividad para geometría esférica y los órdenes de reacción 0, 1 y 2. También se obtuvo, bajo idénticas condiciones, la solución analítica para la reacción de orden 0 (Lin-Lih, 1971). A su vez, Hawthorn (Hawthorn, 1961) obtuvo una regresión de resultados experimentales para el factor de efectividad como función de un módulo de Thiele que computaba cambios de volumen; este tipo de módulo fue justificado teóricamente por Bischoff (Bischoff, 1965) mediante la introducción de una difusividad efectiva como función de un coeficiente de cambio de volumen; este coeficiente también fue usado recientemente (Lih-Lin, 1973); sin embargo, esta solución no es rigurosa, pues los efectos difusivo y viscoso no se computan separadamente por medio de sus respectivas ecuaciones constitutivas.

La mezcla de componentes múltiples fue igualmente resuelta en régimen de transición con una ecuación constitutiva como la ec. A-14, pero dándose por entendido que los flujos correspondientes eran totales (difusivo más viscoso) (Butt, 1963) y suponiendo una presión uniforme.

Finalmente, Wakao, Otani y Smith (Wakao y colab., 1965) calcularon el gradiente de presión, pero aplicando las ecuaciones constitutivas de difusión con flujos totales (este error será analizado en el punto 3).

#### 2.2. Intentos para explicar los efectos de pared

En los experimentos de Loschmidt o de Stefan, la frecuencia de las colisiones entre molécula y pared era despreciable en comparación con la de las colisiones entre molécula y molécula; a su vez, en los experimentos de Knudsen en  $p \rightarrow 0$ , la situación predominante era la inversa.

Los experimentos de difusión con medios porosos podrían representar un estado intermedio entre los dos extremos considerados.

Parce ser que Bosanquet (Bosanquet, 1944)\* fue el primero en estudiar los efectos combinados de las colisiones entre molécula y molécula y entre molécula y pared. Estudió la difusión de un gas puro en un capilar como un fenómeno de trayectoria al azar en el que la fuga de la molécula es modificada al chocar con otras moléculas o con la pared. En dicho proceso las frecuencias de ambos tipos de colisión deben sumarse. El camino libre medio de este fenómeno de trayectoria al azar,  $L^R$ , puede relacionarse con el camino libre medio de las colisiones entre molécula y pared,  $L_p$ , y con el camino libre medio de las colisiones entre molécula y molécula,  $L$ , suponiendo que la frecuencia total de las colisiones está dada por  $v/L^R$ , de modo que

$$\frac{\bar{v}}{L^R} = \frac{\bar{v}}{L_p} + \frac{\bar{v}}{L} . \quad (1)$$

en donde  $\bar{v}$  es la velocidad de agitación térmica.

Por otra parte, las difusividades asociadas a cada uno de estos mecanismos pueden considerarse proporcionales a  $L^R \bar{v}$ , de modo que

$$\frac{1}{D_{AA}^R} = \frac{1}{D_{AA}^K} + \frac{1}{D_{AA}} . \quad (2)$$

Además, Pollard y Present (Pollard-Present, 1948) desarrollaron una expresión compleja para  $D_{AA}^R$  fundamentada en la teoría cinética que involucra una integral que podría resolverse numéricamente para algunos valores del número de Knudsen  $Kn \equiv L/L_p$ . Además,  $N_{ZA}/\Delta p$  fue representado por los autores como una función del número de Knudsen y el resultado comparado con el que surgia de la expresión mucho más simple (e intuitiva) de la ec. 2, suponiendo que  $D_{AA}^K = \frac{2}{3} R_p \bar{v}_A$  y  $D_{AA} = \frac{1}{3} L \bar{v}_A$  (siendo errónea la última expresión, como luego veremos en el punto 4), en donde  $R_p$  es el radio del capilar; la concordancia entre los resultados de Pollard y Present y los de Bosanquet fue muy buena.

\* Se ha clasificado el informe de Bosanquet, pero no se dispone del mismo (Spiegler, 1966).

Más tarde, Wheeler (Wheeler, 1951) propuso que

$$D_{AB}^R = D_{AB} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{D_{AA}^K}{D_{AB}} \right) \right] . \quad (3)$$

Hasta aquí, este era el estado de avance del conocimiento referente a la influencia de las colisiones entre molécula y pared sobre la difusión cuando comenzaron a medirse las difusividades efectivas en medios porosos. Este conocimiento no estaba en contradicción con la opinión generalizada de que  $N_A^D = J_{AM}$  (véase ec. A-8).

Sin embargo, la interpretación de la difusividad efectiva se hizo más compleja como consecuencia de las investigaciones de Hoogschagen.

La ecuación constitutiva de difusión empleada por Hoogschagen sólo involucraba la difusividad molecular (para los resultados de Hoogschagen esto está justificado, ya que él utilizó un sólido macroporoso). Pero esta ecuación es incompatible con las ecs. 2 o 3, ya que, si introducimos  $D_{AB}^R$  en la ec. A-11, la expresión resultante no puede ser reducida a una forma correcta en el régimen de Knudsen.

Esta incompatibilidad mostró la ausencia de un desarrollo riguroso capaz de extender las ecuaciones de Chapman-Enskog (o las de Grad-Zhdanov) a sistemas con paredes.

2.2.1. Contribución del Profesor E.A. Mason. Un tema ajeno a la catálisis heterogénea como el de los reactores nucleares, parece haber sido la razón por la cual, a principios de la década del 60, se efectuó la mencionada extensión de las ecuaciones de Chapman-Enskog.

Los reactores nucleares refrigerados con helio tienen un cuerpo central de grafito y uranio que, por fisión de este último, generan los gases radiactivos B. El reactor debe ser refrigerado pero, al mismo tiempo, la concentración de los contaminantes radiactivos debe ser la mínima posible. Por eso, el cuerpo central está rodeado de una camisa de

grafito de baja permeabilidad con un espacio anular para que los gases B puedan fluir a 20 at. de presión. Fuera de la camisa, el gas refrigerante A fluye a una presión de 21 at. y 600-800°C (Evans III y colab., 1962, a). Consecuentemente, la interdifusión de A y B tiene lugar dentro de la camisa con una caída de presión de 1 at. Curiosamente, este aparato es, en esencia, muy similar a la celda de difusión en que el núcleo de uranio es reemplazado por una fuente de B.

De esta manera, se iniciaron estudios sobre la interdifusión de helio y argón en grafitos macroporosos.

El primer estudio, concluido a fines de 1960, aplicó ecuaciones similares a las de Hoogschagen para interpretar resultados experimentales en un grafito de 3 micrones de diámetro de poro aproximadamente. Se verificó la "ley de la raíz cuadrada" y se midió la difusividad efectiva a diferentes presiones (1 - 6 at.) y temperaturas (ambiente - 100°C) (Evans III y colab., 1961).

Al mismo tiempo, Wicke y Hugo (Wicke-Hugo, 1961, a) también verificaron la "ley de la raíz cuadrada" para los pares monóxido de carbono-nitrógeno (cuyos pesos moleculares son los mismos) y dióxido de carbono-hidrógeno, en vidrio fritado, a temperatura ambiente y presión atmosférica, y aparecieron nuevos estudios sobre el efecto de Kramers-Kistemaker (Derjaguin-Batova, 1959, McCarty-Mason, 1960). Simultáneamente, E.A.Mason desarrolló el "Dusty Gas Model" junto con R.B.Evans III y G.M.Watson (Evans III y colab., 1962, b), restringido a presión uniforme. La extensión de las ecuaciones de Chapman-Enskog se había obtenido mediante un estudio fundamental para la teoría de los efectos de pared sobre la difusión. La cronología de todos estos eventos está resumida en la Tabla 2. Sin embargo, como la historia del hombre es una sola y, por ende, todo parcelamiento de la misma, si bien necesario, es artificial, hemos creído útil presentar también la Tabla 3 en la que se señalan, a modo comparativo, los hechos que, simultáneamente con nuestra historia, acontecían en nuestro país y en el mundo.

## PARTE B. ERRORES, CONFUSIONES Y MALAS INTERPRETACIONES

### 3. Los flujos comprendidos en el fenómeno

#### 3.1. Mediciones de Graham, Loschmidt y Stefan

Si retornamos al siglo XIX, observamos que Loschmidt y Stefan midieron difusividades aplicando exclusivamente la ley de Fick (que, debemos recordarlo, había sido obtenida para la difusión en líquidos) a sistemas gaseosos con diferentes condiciones de trabajo. Las difusividades determinadas de esta manera concuerdan muy bien con las modernas mediciones efectuadas con otras técnicas. A su vez, Graham obtuvo, antes de la ley de Fick, dos leyes fenomenológicas: una para la difusión y otra para el flujo Knudsen.

Si enfocamos ahora el tema desde nuestro punto de vista, aparecen muchos interrogantes:

- La exactitud de los resultados de Loschmidt y Stefan, es simplemente fortuita?

- ¿Cómo es posible que los resultados hayan sido correctos, con la sola ayuda de una ley que era válida para líquidos, si se ignoraba la existencia de los flujos no equimolar y viscoso?

- Por el contrario, en la época de Loschmidt y Stefan, ¿porqué se tomó la ley de Graham como un cálculo aproximado si sus determinaciones concuerdan también con las actuales?

- ¿Qué relación hay, si es que existe alguna, entre las observaciones de Kramers-Kistemaker por un lado, y las de Hoogschagen por otro, y los resultados de Loschmidt y Stefan?

- ¿Porqué muchos libros de texto confunden las leyes de difusión y efusión de Graham?

Por estas preguntas podemos ver que la difusión ha recorrido un tortuoso camino, con muchas lagunas y atajos.

Trataremos ahora de elucidar estas contradicciones, basándonos para ello en nuestros conocimientos (o ignorancia) actuales.

Una parte muy importante de esta tarea esclarecedora se debe a los artículos del Profesor E.A.Mason dedicados especialmente a dicho propósito (Mason-Kronstadt, 1967, Mason y colab., 1969).

Los resultados de Graham condujeron a una ley sobre la relación entre los flujos de dos especies que están difundiendo en un medio poroso isobárico. Lo que Graham determinó fue el flujo difusivo total (ec. A-8).

$$N_A^D = J_{AM} + N_A^N \quad (4)$$

en donde  $N_A^N = x_A \frac{N}{j}$ .

Evidentemente, Graham ignoraba si estaba determinando  $N_A^D$  o  $J_{AM}$  y así su ley quedó como expresión de una relación entre los flujos de especies que "están difundiendo", sin saber (en realidad, sin sospechar) si dicha relación pertenecía a  $N_A^D/N_B^D$  o a  $J_{AM}/J_{BM}$ , puesto que en esa época (y hasta muchos años después) nada se sabía sobre la posible existencia de dos clases de flujos difusivos.

En realidad, de sus experimentos sobre difusión en líquidos (que finalmente llevaron a la ley de Fick) Graham no podía obtener una simple ley. Esto es comprensible por el modo en que se llevó a cabo el experimento. Graham midió la transferencia macroscópica del soluto de la solución durante un intervalo determinado (no midió la velocidad de transferencia de masa sino la cantidad total de masa transferida). El cálculo de una difusividad a partir de dicho resultado implicaba un cálculo que era casi imposible en su época, y que comprendía: 1. la proposición de una ecuación constitutiva de difusión, desconocida en ese tiempo; 2. escribir el balance diferencial de masa del soluto (ecuación de cambio del soluto en estado transitorio); 3. su integración para diversos valores de la difusividad, cotejando los resultados pronosticados con los experimentales.

Por consiguiente, podemos entender que, tal como se manifestó en el trabajo de Graham (Graham, 1851), por lo general se aceptaba que cada soluto tenía una ley de difusión diferente.

De modo similar, cuando se enunció la ley de Fick, era imposible establecer una diferencia entre  $N_A^D$  y  $J_{AM}$ .

No obstante, si dejamos vagar a nuestra fantasía, podemos imaginar que, si Graham hubiera podido aplicar la ley de Fick a sus resultados, muy probablemente habría llegado a la conclusión de que

$$D_{AB}/D_{BA} = (M_B/M_A)^{1/2} \quad (5)$$

Una constatación del hecho de que el fenómeno de la difusión aún hoy día acarrea errores la da el caso de la ec. 5, que ha sido citada en un estudio contemporáneo (Kirk, 1967, Kosov-Kurlapov, 1966).

Por otra parte, los experimentos de Loschmidt se llevaron a cabo en un sistema cerrado, en forma similar a los de Fick; en consecuencia, el flujo molar neto era cero y, de la ec. A-7 se sigue que

$$N_A = J_{AM} \quad (6)$$

De este modo, el flujo total observado es el mismo que el flujo difusivo.

Además, como Loschmidt no trabajó con capilares estrechos, era imposible detectar gradiente de presión alguno y, por consiguiente, pensar en la posibilidad de algún otro flujo que el difusivo.

La ecuación de cambio para el componente A sobre base molar en el experimento de Loschmidt está dada por

$$\frac{\partial N_{ZA}}{\partial z} = \frac{\partial c_A}{\partial t}, \quad (7)$$

Si se introduce la ley de Fick en la ec. 7, obtendremos lo que comúnmente se denomina "segunda ley de Fick"; la solución de la ecuación resultante permitió a Loschmidt calcular difusividades a partir de sus resultados. Como los efectos de pared eran despreciables, las difusividades fueron las moleculares y los resultados, por lo tanto, congruentes\*.

En consecuencia, las determinaciones de difusividades moleculares efectuadas por Loschmidt fueron correctas y explican la concordancia con los resultados modernos, aun cuando también revelaron, como dijo Mason (Mason, 1970), lo difícil que es medir difusividades con exactitud.

Resulta entonces fácil comprender el modo de pensar de Loschmidt: sólo un tipo de flujo difusivo habría tenido lugar.

Evidentemente, la relación entre los flujos observados,  $N_A/N_B$ , era la relación entre los flujos totales (difusivo más viscoso) y no entre flujos difusivos totales,  $N_A^D/N_B^D$ , como en el experimento de Graham. Pero Loschmidt, entendiendo que los flujos eran sólo difusivos, se proponía verificar la ley de difusión de Graham; obviamente, no pudo hacerlo y,

\* La solución de la ec. 7 junto con la ley de Fick se basa en resolver la ec. 7 para un medio semiinfinito (o en suponer que  $c_A = 0$  como condición límite). La solución estipula que  $D_{AB} = N_{MA}^2 / S^2 c_{AO}^2 t$ , donde  $N_{MA}$  denota la cantidad de moles que han difundido en un volumen dado de la cámara de B en un tiempo  $t$  y  $S$  es la sección del tubo (Jost, 1960). Es importante observar que, para lograr la condición límite  $c_A = 0$ , debe estar ausente la convección natural. Esta se evita colocando el gas más pesado en la cámara inferior y trabajando con tubos que no sean muy anchos (para evitar los números de Grashoff, que dependen del radio del tubo elevado al cubo) y bastante largos. El hecho de que los resultados de Loschmidt sean un 6% superiores a los de von Obenmayer se explica en función de la convección natural (Jost, 1960).

obviamente también, atribuyó el error a Graham.

Este es el origen del descrédito de la ley de difusión de Graham, que quedó olvidada, y solamente se consideró valedera su ley de efusión; con posterioridad, muchos pensaron que sólo existía una ley de Graham. Por ejemplo, una explicación teórica de los resultados de Hoogschagen es analizada de esta manera (Dullien-Scott, 1962): "No debé confundirme este resultado con lo que se ha conocido como ley de difusión de Graham durante más de cien años" (el resultado citado era la "ley de la raíz cuadrada" o, en otras palabras, ¡la ley de difusión de Graham!).

Por otra parte, la ley de difusión de Graham predice que, si tenemos los pares de gases A-C y B-C, la relación entre los flujos difusivos totales de A y B está dada por

$$N_{A-C}^D N_{B-C}^D = (M_B/M_A)^{1/2}, \quad (8)$$

donde el subíndice A-C indica el flujo de A cuando este componente interdifunde con C, y de modo similar para B-C.

Sin embargo, si suponemos que los flujos observados por Graham son descriptos por la ley de Fick y recordamos que  $D_{ij} = D_{ji}$ , llegaremos a la conclusión de que

$$D_{CA}/D_{CB} = (M_B/M_A)^{1/2}, \quad (9)$$

lo cual es falso. Pero, si  $M_C \gg M_A$  y  $\gg M_B$ , la ec. 9 tiende a un resultado correcto. Por consiguiente, la ley de difusión de Graham fue tratada, por lo menos, como una estimación aproximada.

Para que Loschmidt llevara a cabo experimentos "tipo Graham" en un sistema cerrado, hubiera sido necesario conectar los bulbos que contenían A y B mediante un tubo provisto de pistón sin fricción. El pistón se mueve como consecuencia de la difusión no equimolar y restablece la presión uniforme.

Algunos años después, Stefan desarrolló su método. Si el líquido que evapora es A, entonces  $N_B = 0$  en la ec. A-7 y el flujo total de A está dado por

$$N_A = \frac{J_{AM}}{1 - x_A}. \quad (10)$$

Al igual que en los experimentos de Loschmidt, como el tubo de Stefan no es estrecho, no pueden detectarse gradientes de presión. Además, como la densidad del líquido es mayor que la del vapor-gas en tres órdenes de magnitud aproximadamente, la velocidad de descenso de la interfase líquida es muy lenta en comparación con la del componente gaseoso para llegar a la interfase. De ahí que puede suponerse un estado seudo estacionario en el que  $\partial c_A / \partial t = 0$  (Bischoff, 1963). En consecuencia, la ecuación de cambio para A sobre base molar está dada por

$$D_{AB} \frac{d}{dz} \frac{1}{1-x_A} \frac{dc_A}{dz} = 0, \quad (11)$$

en donde, para un sistema vapor-gas, generalmente  $x_A \ll 1$ .

La solución de la ec. 11 da la posibilidad de calcular  $D_{AB}$  a partir de resultados experimentales\*.

Hasta aquí observamos que, en dos experimentos diferentes, Loschmidt y Stefan determinaron difusividades moleculares correctamente mediante la exclusiva aplicación de la ley de Fick; en ambos casos, el flujo observado guardaba correlación con el flujo difusivo, a pesar de la existencia de los flujos viscoso y no equimolar. Por consiguiente, fácil es comprender porqué estos dos flujos permanecieron ignorados.

\* Stefan resolvió la ec. 11 con  $1-x_A = 1$  (de hecho ignoraba la existencia de este término), supuesto que  $c_A = 0$  en la parte superior del tubo, y que  $c_A = c_{Aeq}$  en la interfase gas-líquido. La solución indica que  $D_{AB} = N_A L / S c_{Aeq} t$ , donde L es la longitud media para la difusión durante el tiempo t. Como en el experimento de Loschmidt, es necesario evitar la convección natural.

Como consecuencia de ello, el fenómeno de la difusión fue interpretado como un flujo separativo con respecto a coordenadas fijas sin otros flujos, a no ser que éstos fuesen producidos intencionalmente, como en el método de Hertz, en que la ecuación de cambio de A sobre base molar es\*

$$D_{AB} \frac{d^2 c_A}{dz^2} + V_M \frac{dc_A}{dz} = 0. \quad (12)$$

La idea errónea que con respecto a la difusión ya hemos mencionado, puede advertirse aún en nuestros días (Kirk, 1967) y la misma genera dudas y confusiones (véase la nota al pie de página de la referencia (Wright, 1972) y la sección "The Hartly-Crank Theory" en la referencia (Bearman, 1961), por ejemplo).

La situación particular que caracteriza los experimentos de Loschmidt y Stefan ha hecho que, por extensión, podamos hallar una gran variedad de soluciones para problemas de difusión en que  $N_A = J_{AM}$ , estando  $J_{AM}$  descripto por la ley de Fick (Enskog, 1912, Jost, 1960); pero esto significa que los efectos de pared son despreciables o que la interdifusión es equimolar, lo cual representa una solución cuya posibilidad de aplicación a medios porosos es muy limitada.

Sin embargo, el acoplamiento entre los flujos viscoso y difusivo causó confusión durante muchos años. Las ecuaciones originales del "Dusty Gas Model" (Evans III y colab., 1962, b) difieren de las de ulteriores artículos (Mason y colab., 1967), pues las mismas contenían los flujos totales (el viscoso más el difusivo), si bien su forma era idéntica al caso isobárico. El error fue corregido por los propios autores, pero ha vuelto a repetirse después (Youngquist, 1970).

Como este error ha tenido una particular importancia en la evolución del conocimiento sobre difusión, lo analizaremos por separado.

\* La solución de la ec. 12 con la condición  $c_A = c_{A0}$  en  $z = 0$  da como resultado que  $D_{AB} = V_M z \ln^{-1}(c_{A0}/c_A)$ , donde c denota la concentración de A en z.

3.2. Significado de los flujos comprendidos en las ecuaciones constitutivas de difusión.

El desarrollo del "Dusty Gas Model" bajo gradientes de presión y temperatura uniforme surgió de las ecuaciones de Chapman-Enskog, con coeficientes calculados en primera aproximación. Sabemos que estas ecuaciones involucran las velocidades relativas entre dos especies; en consecuencia, es indiferente que estas velocidades sean difusivas o totales (véase ec. A-9). Pero, en el término que describe las colisiones molécula-pared, no hay diferencia alguna de velocidades, ya que las partículas son el elemento de referencia; sólo aparece la velocidad de la especie gaseosa, y ésta es la velocidad difusiva total. Con todo, en el artículo original los autores entendieron que ésta era la velocidad total. Consiguientemente, ellos afirmaron que: "La belleza del modelo consiste en que el mismo ha ocultado el problema del flujo forzado en el flujo total  $N$ , como ser su dependencia de la caída de presión o la viscosidad del gas"; y: "Es un poco sorprendente que la ec. 6 (la ecuación obtenida) tenga exactamente la misma forma cuando existen gradientes de presión que cuando la presión es uniforme". Hasta aquí, los autores habían obtenido una ecuación constitutiva para el flujo total en función de difusividades exclusivamente. Es como si supusiéramos que la ec. A-14 provee el flujo total. Obviamente, este defecto no era ignorado por los autores, quienes, al referirse a su ec. 9 (análoga a nuestra ec. A-14 con  $j = p$ ) expresaron: "Vemos también que el factor indicado entre corchetes en la ec. 9 (el factor que multiplica  $N_i$ ) corresponde a una resistencia de flujo, pero sólo contiene coeficientes de difusión y, por tanto, el modelo sólo posee un mecanismo de difusión para el flujo. Como se observó anteriormente, esta es una debilidad del modelo que debemos tratar de superar". En realidad, el modelo no posee un mecanismo de difusión solamente, como los propios autores demostraron cinco años después. El error no residía en una debilidad del modelo, sino en una mala interpretación de los flujos. Para superar este problema, los autores reemplazaron la difusividad por un coeficiente ajustable.

No obstante, ellos verificaron experimentalmente sus ecuaciones aplicándolas a resultados obtenidos para la interdifusión de helio y argón bajo gradientes de presión en un grafito macroporoso (Evans III y colab., 1961). Por consiguiente, las ecuaciones fueron aceptadas como correctas. Por ejemplo, Wakao, Otani y Smith (Wakao y colab., 1965) aplicaron esta ecuación y dijeron: "Evans y sus colegas han demostrado que aun puede representarse el flujo (total)  $N_A$  con un gradiente de presión por medio de la ec. 1 (ec. A-15 con  $\nabla c = 0$ ), con tal que se tenga en cuenta el efecto de presión sobre  $D_{AB}$ ", y escribieron la siguiente ecuación

$$N_{zA} = \frac{-D_{AB}(\partial c_A / \partial z) + (N_{zA} + N_{zB})x_A}{1 + (D_{AB}/D_{AA})^K}, \quad (13)$$

donde, de acuerdo con los autores,

$$N_z = N_{zA} + N_{zB} = N_{zA}^D + N_{zB}^D + N_{zA}^{SV} + N_{zB}^{SV}, \quad (14)$$

donde el superíndice SV indica contribución por flujo viscoso más slip.

La ec. 14 puede introducirse en la ec. 13 y también en su análoga para  $N_{zB}$ . Cuando se hace esto y se suman las expresiones resultantes, se obtiene un resultado que no es compatible con la ec. 14, pues contiene una contribución por flujo viscoso que depende de las difusividades.

Sin embargo, a pesar de esta incongruencia las ecs. 13 y 14 fueron justificadas con dos argumentos: 1. para sistemas puros las ecuaciones se reducen a un resultado que es muy similar al obtenido teóricamente por Scott y Dullien (Scott-Dullien, 1962, a), 2. los autores verificaron sus ecuaciones experimentalmente.

Para sistemas puros, la ec. 13, con ayuda de la ec. 14, se reduce a

$$N_{zA} = -D_{AA}^R \frac{dc}{dz} + \frac{N_z}{1 + \frac{K}{D_{AA}}}, \quad (15)$$

donde

$$D_{AA}^R = D_{AA}^K x_{WOS}, \quad (16)$$

$$x_{WOS} = \frac{D_{AA}^K}{D_{AA}^K + D_{AA}^R} = \frac{Kn}{1 + Kn}, \quad (17)$$

donde el subíndice WOS se refiere a Wakao, Otani y Smith.

Introduciendo las ecs. 16 y 17 en la ec. 15, se obtiene el siguiente resultado

$$N_{zA} = - D_{AA}^K x_{WOS} \frac{dc}{dz} + N_z^{SV} (1 - x_{WOS}), \quad (18)$$

En realidad, la expresión obtenida es similar a las logradas por Scott y Dullien (Scott-Dullien, 1962, a) y por Weber (Weber, 1954) (de hecho, Weber propuso  $x_W = 0$  para  $N_z^V$  y, por consiguiente, el resultado se hizo correcto). Más aún, Wakao y sus colegas representaron gráficamente  $x_{WOS}$  como una función de  $Kn$  (haciendo  $D_{AA} = (1/3) L \bar{v}_A$ ) y la compararon con la representación  $x_{SD}$  en función de Scott y Dullien (donde  $x_{SD}$  es una función compleja de  $Kn$ ). La concordancia entre ambas funciones era muy buena.

Por otra parte, los autores verificaron la ec. 18 para los resultados obtenidos por Knudsen para el flujo de dióxido de carbono en su capilar N° 4 (24 tubos,  $3,3 \times 10^{-5}$  cm. de radio y 2 cm. de longitud) a  $25^\circ C$ ; para ello, integraron la ec. 18 suponiendo que  $\Delta p \ll p$ , reemplazando entonces  $dc/dz$  por  $\Delta c/\Delta z$  e introduciendo  $\bar{p}$  en la contribución por flujo viscoso. También verificaron sus propios resultados para el flujo de nitrógeno en un capilar de 12,44 cm. de radio a  $23,5^\circ C$ .

Hasta aquí, y resumiendo, observamos que:

1. Mason y sus colegas obtuvieron una ecuación constitutiva de difusión con efectos de pared partiendo de una ecuación válida para sistemas sin paredes en que es indiferente escribir  $N_z$  o  $N_z^D$ .

2. Como consecuencia de una mala interpretación de los flujos comprendidos, se obtuvieron ecuaciones que son incompatibles.

3. Para sistemas puros la ecuación obtenida se reduce a un resultado obtenido por otro método.

4. La ecuación es verificada experimentalmente para sistemas puros como también para sistemas binarios.

Analicemos esto más detalladamente.

Si introducimos la ec. 14 en la ec. 13, obtendremos

$$N_{zA} = - D_{AB}^R \frac{dc_A}{dz} + \frac{N_z x_A}{1 + \frac{D_{AB}^R}{D_{AA}^K}}. \quad (19)$$

No obstante, sabemos que la ec. 19 es correcta únicamente si  $N_A = N_A^D$  y  $N = N^D$ . La expresión correcta, en lugar de la ec. 19, es entonces

$$N_{zA} = - D_{AB}^R \frac{dc_A}{dz} + \frac{N_z x_A}{1 + \frac{D_{AB}^R}{D_{AA}^K}} + N_z^V x_A \left(1 - \frac{1}{1 + \frac{D_{AB}^R}{D_{AA}^K}}\right). \quad (20)$$

Por consiguiente, comparando las ecs. 19 y 20, observamos que el error cometido al escribir la ec. 19 está dado por la carencia de un sumando (el tercer sumando de la ec. 20).

No obstante, observamos que

a. En el régimen Knudsen,  $D_{AB}/D_{AA}^K \rightarrow \infty$ , y tanto la ec. 19 como la ec. 20 se reducen a

$$N_{zA} = - D_{AA}^K \frac{dc_A}{dz}. \quad (21)$$

b. En el régimen de difusión molecular, la ec. 19 lo mismo que la ec. 20 se reducen a

$$N_{zA} = - D_{AB} \frac{dc_A}{dz} + (N_{zA} + N_{zB}) x_A. \quad (22)$$

c. Si  $dp/dz$  es tal que  $N_z^V \rightarrow 0$ , el sumando faltante en la ec. 19,  $N_z^V x_A \left[1 - \frac{1}{1 + (D_{AB}/D_{AA}^K)}\right]$ , es despreciable en comparación con el restante.

De este modo, vemos que, en tres casos particulares, la falsa ec. 19 se reduce a la misma expresión que la correcta ec. 20.

Los resultados experimentales verificados por Mason corresponden al caso b y los verificados por Wakao al caso c.

Esta mala interpretación de los flujos fue detectada por Mason y sus colegas (Mason y colab., 1967), que dijeron: "En el trabajo anterior se suponía que la ec. 56 (nuestra ec. 13) se aplicaba al flujo total ... Ahora comprendemos que la ec. 56 sólo se aplica al componente difusivo". Finalmente, Gunn y King (Gunn-King, 1969) tuvieron en cuenta estas afirmaciones y verificaron la correcta expresión con ayuda de otros resultados experimentales (Hewitt-Sharratt, 1964).

### 3.3. El factor de efectividad anisobárico

En la época en que Thiele presentó su trabajo, se tenía entendido que la contribución por flujo difusivo era computada totalmente por la ley de Fick; ahora sabemos que esto es verdad con respecto a la interdifusión equimolar solamente, es decir, para reacciones sin cambio en el total de moles. Thiele no se refería a un cambio en los moles, sino a un cambio de volumen que produce un flujo neto isobárico.

Después de Thiele, los experimentos de Kramers y Kistemaker y los de Hoogschagen demostraron que existía un acoplamiento entre los flujos difusivo y viscoso; sin embargo, este resultado no fue aplicado de inmediato a un sistema en reacción en un medio poroso, probablemente porque la aplicabilidad de los nuevos conceptos no era directa. Si analizamos esto en forma más detallada, vemos que ahora tenemos flujos difusivos (descriptos por sus respectivas ecuaciones constitutivas que, a su vez, dan la relación entre flujos) y flujos viscosos, que son descriptos por la ecuación de Darcy. Para una reacción de tipo  $A = bB$ , la relación de los flujos totales (difusivo más viscoso) está dada a su vez por

$$N_B/N_A = b; b = 1 \text{ significa presión uniforme y ausencia de flujo visco-}$$

so; para  $b \neq 1$ , el componente más liviano difunde en la misma dirección que el flujo viscoso.

A su vez, en un sistema cerrado como el utilizado por Kramers y Kistemaker, tenemos los mismos fenómenos difusivo y viscoso, pero con la restricción de que  $N_B/N_A = 1$ . Por consiguiente, el componente más pesado difunde en la misma dirección que el flujo viscoso. Como en el caso de la reacción química, si  $M_A = M_B$ , habrá presión uniforme. Por otra parte, en la celda de difusión usada por Hoogschagen, cuando la presión es uniforme, la relación  $N_B^D/N_A^D$  está dada por la ley de difusión, de Graham.

Así pues, podemos comprender que estos tres sistemas (con reacción química, de Kramers-Kistemaker y de celda de difusión) fueron tratados como correspondientes a tres fenómenos diferentes, en lugar de tres casos particulares de un mismo fenómeno.

Quizá sea esta la razón por la que no se advirtió que la pastilla de catalizador es un sistema con un volumen de control de tamaño constante y que, por consiguiente, a menos que la permeabilidad de la pastilla sea infinita, toda variación de la densidad molar producirá un gradiente de presión. En lugar de esto, se entendió que tenía lugar un cambio de volumen a presión constante.

A esto se sumó otra confusión, o sea la interpretación errónea de los flujos.

La solución correcta se obtuvo recientemente (Apécetche y colab., 1973; Kehoe-Aris, 1973) y ha explicado los resultados logrados por Hawthorn (Hawthorn, 1961), como asimismo la solución propuesta por Bischoff (Bischoff, 1965).

### 3.4. Naturaleza del flujo difusivo total.

Los resultados obtenidos por Hoogschagen hicieron ver un fenómeno inesperado: que en una mezcla gaseosa binaria isobárica isotérmica, sin efectos de gravedad, la mera existencia de gradientes de composición

genera un flujo molar neto. Las ecuaciones constitutivas de difusión predicen este flujo molar neto de una manera muy simple.

Hoy día, esto nos parece lógico cuando pensamos que las ecuaciones constitutivas de difusión no son otra cosa que un balance de cantidad de movimiento de una especie que difunde y que, si sumamos las ecuaciones constitutivas sobre todas las especies, obtendremos la cantidad de movimiento transferida a las paredes. Parece que este concepto no era claro algunos años atrás, pues, por una parte, se obtuvieron ecuaciones constitutivas de validez restringida haciendo un balance de cantidad de movimiento (Rothfeld-Watson, 1963, Scott-Dullien, 1962, b, Silveston, 1964), mientras que, por la otra, se intentó explicar independientemente la ley de difusión de Graham mediante otro balance de cantidad de movimiento (Barrer, 1963, Hewitt-Sharratt, 1962, Hoogschagen, 1955, Rothfeld-Watson, 1963, Scott-Dullien, 1962, b, Wicke-Hugo, 1961, a). Como ninguno de estos desarrollos partía de la ecuación de Boltzmann, quedaron muchas dudas con respecto a las ecuaciones obtenidas.

No es de sorprender, por lo tanto, que se propusieran otras explicaciones para dilucidar la naturaleza del flujo difusivo total, como ser la que dice (Dullien-Scott, 1962) que el flujo isobárico neto se debe al acoplamiento entre fuerzas inerciales (gradientes de densidad molar) y gradientes de composición (gradientes de densidad parcial molar). Este estudio aportó el interesante resultado de mostrar la ley de difusión de Graham como un caso límite de la relación  $-N_A/N_B = (M_B/M_A)^n$ , siendo  $0,5 \leq n \leq 1$ . Por desgracia, el desarrollo es falso, pues las ecuaciones iniciales predicen un flujo molar neto que está en sentido opuesto al experimental.

#### 4. Teoría cinética simplificada y rigurosa

Las ecuaciones constitutivas de las diferentes propiedades de transporte pueden obtenerse resolviendo la ecuación integro-diferencial

de Boltzmann o la ecuación de cambio de la función de distribución de un gas fuera del equilibrio. Esta es la base de la teoría cinética rigurosa.

Por otra parte, la teoría cinética simplificada predice la viscosidad de la siguiente forma

$$\mu = \frac{1}{2} m n \bar{v} L \quad (23)$$

donde  $m$  es la masa molecular y  $n$  su concentración.

Sin embargo, en 1860 Maxwell (Maxwell, 1860, b) calculó la viscosidad de un gas ideal aplicando una teoría cinética simplificada y obtuvo

$$\mu = \frac{1}{3} m n \bar{v} L \quad (24)$$

Las ecs. 23 y 24 han perdurado independientemente hasta nuestros días. La misma diferencia de factor 2/3 aparece también en la autodifusividad, la difusividad binaria y la difusividad térmica.

Sin embargo, muy pocos artículos hacen referencia a ambas expresiones (Pollard-Present, 1948, Scott-Dullien, 1962, a), pero, al mismo tiempo, la ec. 24 es dejada como más simplificada o se adjudica la diferencia a un error introducido por Maxwell en su desarrollo original (MacLwlyn-Hughes, 1965).

¿Cuál es el origen de los coeficientes numéricos diferentes en las ecs. 23 y 24? Evidentemente, la respuesta será hallada en el estudio concienzudo de los diferentes desarrollos que llevan a dichas ecuaciones.

Este estudio nos indica que los desarrollos que llevan a la ec. 23 tienen en cuenta las moléculas provenientes de una distancia  $\pm L$  del plano de referencia, las cuales, de este modo, sufren un choque en ese plano, modificando así sus velocidades. Por otra parte, los desarrollos que llevan a la ec. 24 (entre ellos, el trabajo de Maxwell), computan

todas las moléculas, en colisión o no, que cruzan el plano de referencia; por consiguiente, una fracción de estas moléculas no intercambia cantidad de movimiento. Además, puede demostrarse que, en estas condiciones, las moléculas transportan, por término medio, las propiedades del gas que corresponden a una distancia  $\pm (2/3) L$  del plano de referencia (Rohsenow-Choi, 1963). En rigor, este es el origen del coeficiente  $2/3$  que diferencia ambas expresiones.

Por lo tanto, si analizamos la transferencia de cantidad de movimiento real en el plano de referencia, la ec. 24 parece estar describiendo un caso más simplificado. Además, el cálculo de la viscosidad para esferas rígidas en colisión por medio de la teoría Chapman-Enskog lleva a una expresión que es prácticamente la misma que la ec. 23.

Sin embargo, a pesar de que la ec. 24 describe un caso más simplificado, su desarrollo es más complicado. Así, es difícil comprender por qué la ec. 24 ha persistido junto con la ec. 23. Indudablemente, la razón de esto estriba en el hecho de que una personalidad tan relevante como la de Maxwell haya obtenido una expresión que era idéntica a la ec. 24. La necesidad intelectual de obtener el coeficiente  $1/3$  (para llegar al mismo resultado de Maxwell!) no solo indujo las mismas hipótesis de trabajo de Maxwell, sino que también llevó a enunciar hipótesis incorrectas, como la que dice que el flujo molecular de un gas en equilibrio en una dirección está dado por  $N_z = (1/6) c \bar{v}$  (Hirschfelder y colab., 1954) en lugar del verdadero valor  $N_z = (1/4) c \bar{v}$ , u otro enunciado que dice que las moléculas sufren su última colisión, por término medio, a una distancia situada  $\pm (2/3) L$  del plano de referencia (Bird y colab., 1960).

Como comentario anecdótico, parece que el mismo Maxwell advirtió su error, pero no lo aclaró explícitamente. Por ejemplo, cuando Maxwell calculó el coeficiente de fricción slip (Maxwell, 1860, b), empleó el coeficiente  $1/2$ . Obviamente, esto acrecentó la confusión y es así que

podemos hallar desarrollos que parten del trabajo original de Maxwell de 1860 y obtenemos un coeficiente de fricción slip  $2/3$  menor que el obtenido por el propio Maxwell años después por medio de lo que se llama "un análisis más afinado" (Rohsenow-Choi, 1963) (en rigor, no es más afinado sino correcto y más simple!).

Estas no son, sin embargo, las únicas malas interpretaciones en este campo trórico. Por ejemplo, debemos citar algunas falacias comunes en la derivación de la ecuación de Boltzmann (Dahlberg, 1973), especialmente en lo que respecta a los términos de colisión.

Para finalizar, digamos que, quien suponía que el fenómeno de la difusión era algo simple y establecido desde antaño, esté ahora en condiciones de cambiar de opinión después de leer este artículo.

#### APÉNDICE

##### Ecuaciones Preliminares

##### Definiciones de flujos

El flujo molar total de la especie  $i$  respecto de coordenadas fijas se define como

$$N_i = c_i v_i \quad (A-1)$$

en donde  $c_i$  es la concentración molar de  $i$  y  $v_i$  es la velocidad de un conjunto estadísticamente representativo de moléculas de  $i$ .

El flujo molar difusivo de  $i$  se define como

$$J_{iM} = c_i (v_i - v_M) = c_i v_i^d \quad (A-2)$$

en donde  $v_M$  indica la velocidad global del sistema sobre base molar

$$v_M = \frac{\sum_i c_i v_i}{\sum_i c_i} \quad (A-3)$$

Por otro lado, el flujo total  $N_i$  tiene dos componentes: una de origen difusivo,  $N_i^D$ , (que subsiste bajo isobaria) y otra no difusiva o convectiva (que necesita de gradientes de presión para manifestarse); en

capilares y medios porosos la contribución convectiva es habitualmente el flujo viscoso,  $\underline{v}_i^V$

$$\underline{N}_i = \underline{N}_i^D + \underline{N}_i^V \quad (A-4)$$

en donde

$$\underline{N}_i^D = c_i \underline{v}_i^D \quad (A-5)$$

$$\underline{N}_i^V = c_i \underline{v}_M^V \quad (A-6)$$

en donde  $\underline{v}_M^V = \underline{v}_M^V + \underline{v}_M^D$ .

De las ecs. A-1 y A-2 surge que, para una mezcla de  $n$  componentes,

$$\underline{N}_i = \underline{J}_{iM} + x_i \sum_{j=1}^n \underline{N}_j \quad (A-7)$$

en donde  $x_i$  es la fracción molar de  $i$ , y además

$$\underline{N}_i^D = \underline{J}_{iM} + x_i \sum_{j=1}^n \underline{N}_j^D \quad (A-8)$$

en donde  $\underline{J}_{iM} = c_i (\underline{v}_i^D - \underline{v}_M^D)$ .

A su vez, de las ecs. A-1 a A-7 surge que

$$\underline{v}_i - \underline{v}_j = \underline{v}_{iM}^D - \underline{v}_{jM}^D = \underline{v}_{iM}^D - \underline{v}_{jM}^D \quad (A-9)$$

Para sistemas con paredes (cualquier aparato de laboratorio), en la ec. A-8 es  $\sum \underline{N}_j \neq 0$  aun bajo isobaría. En sistemas sin paredes (los de los desarrollos teóricos de teoría cinética)  $\sum \underline{N}_j = 0$ .

#### Ecuaciones constitutivas

La ecuación constitutiva de  $\underline{J}_{AM}$  en una mezcla binaria, isobárica, isotérmica, en régimen de difusividad molecular, es

$$\underline{J}_{AM} = -D_{AB} \nabla c_A \quad (A-10)$$

que se conoce como ley de Fick y en donde  $D_{AB}$  es la difusividad molecular de A en B y se verifica que  $D_{AB} = D_{BA}$ .

De las ecs. A-8 v A-10 surge que

$$\frac{\nabla p_A}{RT} = \frac{\underline{N}_A^D x_B - \underline{N}_B^D x_A}{D_{AB}} \quad (A-11)$$

que se conoce como ecuación de Stefan-Maxwell y en donde  $p_A$  es la presión parcial de A, R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

Para una mezcla multicomponente isotérmica sin paredes, la teoría cinética molecular provee una extensión de la ec. A-11

$$\sum_{j=1}^n \frac{x_i x_j (\underline{v}_i - \underline{v}_j)}{[D_{ij}]_2} = - \frac{\nabla p_i}{p} + \Lambda \nabla \ln p \quad (A-12)$$

donde  $[D_{ij}]_2$  es la difusividad molecular binaria de  $i$  en  $j$  calculada en segunda aproximación ( $[D_{ij}]_2 = [D_{ji}]_2$ ) y  $\Lambda$  es un coeficiente.

Teniendo en cuenta la ec. A-2 escrita sobre base mísica y la ec. A-9, se obtiene

$$\sum_{j=1}^n \frac{j_i x_j M_j - j_j x_i M_i}{M_i M_j c [D_{ij}]_2} = - \frac{\nabla p_i}{p} + \Lambda \nabla \ln p \quad (A-13)$$

donde  $j_i$  es el flujo mísico difusivo de  $i$ ,  $j_i = \rho_i (\underline{v}_i - \underline{v})$ , siendo  $\rho_i$  la concentración mísica de  $i$  y  $\underline{v}$  la velocidad global del sistema sobre base mísica (ec. A-3 con  $\rho_i$  en vez de  $c_i$ ). En este caso de ausencia de paredes,  $j_i = \underline{N}_i^D M_i$ .

$$\text{La ec. A-13 verifica que } \sum_{i=1}^n j_i = 0.$$

Para una mezcla multicomponente isotérmica con paredes, el "Dusty Gas Model" conduce a

$$\sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \frac{\underline{N}_j^D x_i - \underline{N}_i^D x_j}{[D_{ij}]_{2ef}} + \frac{\underline{N}_i^D}{[D_{ii}]_{2ef}} = \nabla c_i \quad (A-14)$$

donde el subíndice ef indica coeficiente efectivo; la ec. A-14 verifica que  $\sum N_i^D \neq 0$ .

Para mezcla binaria, la ec. A-14 se reduce a

$$\frac{N_B^D x_A - N_A^D x_B}{(D_{AB})_{\text{ef}}} - \frac{N_A^D}{(D_{AA})_{\text{ef}}} = \nabla c_A \quad (\text{A-15})$$

donde  $D_{AA}^K$  es la difusividad Knudsen de A.

#### SÍMBOLOGÍA

##### Caracteres romanos

- c concentración molar, (moles)/(longitud)<sup>3</sup>
- D difusividad, (longitud)<sup>2</sup>/(tiempo)
- J flujo molar difusivo, (moles)/(longitud)<sup>2</sup>(tiempo)
- j flujo mísico difusivo, (masa)/(longitud)<sup>2</sup>(tiempo)
- L camino libre medio, (longitud)
- M peso molecular, (masa)/(mol)
- N flujo molar, (moles)/(longitud)<sup>2</sup>(tiempo)
- p presión, (masa)/(longitud) (tiempo)<sup>2</sup>
- r coordenada radial, (longitud)
- T temperatura absoluta, (grados)
- v<sub>i</sub> velocidad de la especie i, (longitud)/(tiempo)
- v<sub>M</sub> velocidad global del sistema sobre base molar, (longitud)/(tiempo)
- x fracción molar
- z coordenada rectangular, (longitud)

##### Caracteres griegos

- $\mu$  viscosidad, (masa)/(longitud) (tiempo)
- $\rho$  densidad mísica, (masa)/(longitud)<sup>3</sup>

##### Subíndices

ef efectivo

##### Superíndices

D total difusivo

d difusivo

K Knudsen

v viscoso

El subrayado indica propiedad vectorial.

#### REFERENCIAS

- Apecetche M.A., González M.G., Williams R.J.J., Cunningham R.E., J. Catal., 1973, 29, 451.
- Barrer R.M., Appl. Mat. Res., 1963, 2, 129.
- Bearman R.J., J. Phys. Chem., 1961, 65, 1961.
- Bernstein R.B., J. Chem. Phys., 1949, 17, 209.
- Bhatnagar P.L., Gross E.P., Krook M., Phys. Rev., 1954, 94, 511.
- Biot J.B., Bibliothèque Britannique, 1804, 27, 310.
- Biot J.B., "Traité de Physique", Vol. VI, París, 1816.
- Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., "Transport Phenomena", John Wiley & Sons Inc., New York, 1960.
- Bischoff K.G., A.I.Ch.E. Journal, 1965, 11, 351.
- Bischoff K.G., Chem. Eng. Sci., 1963, 18, 711.
- Boardman L.E., Wild N.E., Proc. Roy. Soc. (London), 1937, A162, 511.
- Boltzmann L., Wien. Ber., 1872, 66, 275.
- Bosanquet C.H., British Ta. Report B.R.507, Sept. 27, 1944.
- Buckingham E., U.S. Dept. Agr., Bur. Soils, Bull. N° 25, 1904.
- Burnett D., Proc. Lond. Math. Soc., 1924, A106, 441.
- Butt J.B., A.I.Ch.E. Journal, 1963, 9, 707.
- Chapman S., Phil. Trans. Roy. Soc., 1912, A211, 433.
- Chapman S., ibid., 1916, A216, 279.
- Chapman S., ibid., 1917, A217, 115.
- Dahlberg I., J. Phys. A., 1973, 6, 1800.
- Damköehler G., "Der Chemie Ingenieur", Vol. III., Pt. 1, Akademische Verlagsgesellschaft m.b.H., Leipzig, 1937.
- Derjaguin B.V., Batova D.A., Doklady Akad. Nauk S.S.R., 1959, 128, 323.
- Dullien F.A.L., Scott D., Chem. Eng. Sci., 1962, 17, 771.
- Enskog D., Archiv fur Matematik, Astronomi och Fysik, 1922, 16, párrafo 16, en alemán; Kinetische Theorie der Vorgänge in maessig verdunnten Gasen, dissertación inaugural, Upsala, Suecia, Almqvist & Wiksell, 1917.
- Enskog D., Physik Z., 1911, 12, 56; 533.
- Enskog D., Ann. Physik, 1912, 38, 731.
- Enskog D., Svensk. Akad. Handl., 1922, 63, N° 4.
- Evans III R.B., Watson G.M., Truitt J., J. Appl. Phys., 1962, a, 33, 2682.
- Evans III R.B., Truitt J., Watson G.M., J. Chem. Eng. Data, 1961, 6, 522.
- Evans III R.B., Watson G.M., Mason E.A., ibid., 1962, 36, 1894.
- Fick A., Pogg. Ann., 1855, 94, 59; abreviado en Phil. Mag., 1855, 10, 30.
- Fourier J.B.J., "Théorie Analytique de la Chaleur", París, 1822.
- Frankel S.P., Phys. Rev., 1940, 57, 661.
- Furry W.H., Am. J. Phys., 1948, 16, 63.
- Grad H., Comm. Pure & Appl. Math., 1949, 2, 331.

- Graham T., Ann.Phil., 1826, 12, 69.
- Graham T., Quart.J.Sci., 1829, a, 2, 74.
- Graham T., Ann.Phys., 1829, b, 17, 341.
- Graham T., "Chemical and Physical Researches", University Press, Edinburgh, 1876.
- Graham T., Phil.Mag., 1833, a, 2, 175; 269; 351.
- Graham T., Ann.Phys., 1833, b, 28, 331.
- Graham T., Phil.Trans., 1846, 573.
- Graham T., Liebig's Ann., 1851, 77, 56; extractado en pág. 197.
- Graham T., Phil.Trans.Roy.Soc., 1863, a, 153, 385.
- Graham T., Ann.Phys., 1863, b, 120, 415.
- Gunn R.D., King C.J., A.I.Ch.E.Journal, 1969, 15, 507.
- Hagen G.H.L., Pogg.Ann., 1839, 16.
- Hawthorn R.D., Natl.Meet., A.I.Ch.E., Dec.2-7, New York, 1961.
- Hertz G., Z.Physik, 1923, 19, 35.
- Hewitt G.F., Sharratt E.W., J.Nucl.Mat., 1964, 13, 206.
- Hewitt G.F., Sharratt E.W., Nature, 1962, 198, 952.
- Hirschfelder J.O., Curtiss C.F., Bird R.B., "Molecular Theory of Gases and Liquids", John Wiley & Sons Inc., New York, 1954.
- Hoogschagen J., Ind.Eng.Chem., 1955, 47, 906.
- Hougen O.A., Watson K.M., "Chemical Process Principles", John Wiley & Sons Inc., New York, 1948.
- Jeans J., "Dynamical Theory of Gases", 3rd.edition, Cambridge University Press, 1921.
- Jones (Lennard-) J.E., Proc.Roy.Soc., 1924, A106, 441.
- Jost W., "Diffusion in Solids, Liquids and Gases", Academic Press Inc., New York, 1960.
- Kehoe J.P.G., Aris R., Chem.Eng.Sci., 1973, 28, 2094.
- Kirk A.D., J.Chem.Educ., 1967, 44, 745.
- Knudsen M., Ann.Phys., Lpz., 1909, 28, 75.
- Kosov N.D., Kurlapov L.I., Soviet Physics-Tech.Phys., 1966, 10, 1923 (Zh.Tekh.Fiz., 1965, 35, 2120).
- Kramers H., Kistemaker J., Physica, 1943, 10, 699.
- Kunt A., Warburg E., Pogg.Ann., 1875, 195, 337; 525.
- Lih M.M., Lin K., A.I.Ch.E.Journal, 1973, 19, 832.
- Lin K., Lih M.M., ibid., 1971, 17, 1234.
- Lorentz H.A., Proc.Amsterdam Acad., 1905, 7, 438, 585, 684.
- Loschmidt J., Wien.Ber., 1870, a, 61, 367.
- Loschmidt J., ibid., 1870, b, 62, 468.
- Mason E.A., Kronstadt B., J.Chem.Educ., 1967, 44, 740.
- Mason E.A., Marrero T.R., "Advances in Atomic and Molecular Physics", Vol.VI, Robert Maxwell & Co., London, 1970.
- Mason E.A., Evans III R.B., Love L.D., J.Chem.Educ., 1969, 46, 423.
- Mason E.A., Malinauskas A.P., Evans III R.B., J.Chem.Phys., 1967, 46, 3199.

- Maxwell J.C., Phil.Mag., 1860, a, 20, 21; reimpresso en la referencia (Maxwell, 1890).
- Maxwell J.C., Phil.Trans.Roy.Soc., 1867, 157, 49.
- Maxwell J.C., "Scientific Papers", Cambridge University Press, Cambridge, 1890; reimpresso por Dover Publications Inc., New York, 1962.
- Maxwell J.C., Phil.Mag., 1860, b, 19, 9.
- McCarty K.P., Mason E.A., Phys.Fluids, 1960, 3, 908.
- Mercer M.C., Aris R., Lat.Am.J.Chem.Eng.& Appl.Chem., 1971, 1, 149.
- Moelwyn-Hughes E.A., "Physical Chemistry", 2nd. edition, Pergamon Press Ltd., London, 1965.
- Ney E.P., Amistead F.C., Phys.Rev., 1947, 71, 14.
- Obermayer A. von, Wien.Ber., 1880, 81(II), 1102.
- Onsager L., Phys.Rev., 1931, a, 37(I), 405; 426.
- Onsager L., ibid., 1931, b, 38(II), 2265, 2279.
- Poiseuille J.L., Comp.Rend. de l'Academie de Sciences, 1841.
- Pollard W.G., Present R.D., Phys.Rev., 1948, 73(II), 762.
- Present R.D., de Bethune A.J., ibid., 1949, 75, 1050.
- Rohsenow W.M., Choi H., "Heat, Mass and Momentum Transfer", Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N.J., 1963.
- Rothfeld L.B., Watson C.C., A.I.Ch.E.Journal, 1963, 2, 129.
- Rouse E., Ince S., "History of Hydraulics", Dover Publications Inc., New York, 1957.
- Ruckstuhl A., J.Chem.Educ., 1951, 28, 594.
- Scott D., Dullien F.A.L., A.I.Ch.E.Journal, 1962, a, 8, 293.
- Scott D., Dullien F.A.L., ibid., 1962, b, 8, 113.
- Schiller L., "Drei Klassiker der Stroemungslehre: Hagen, Poiseuille, Hagenbach", Leipzig, 1933.
- Sherwood T.K., "Absorption and Extraction", McGraw-Hill Book Company Inc., New York, 1937.
- Silveston P.L., A.I.Ch.E.Journal, 1964, 10, 132.
- Skinner J., Beeck O., Shell Development Laboratories, Emeryville, California, 1945-6.
- Spiegler K.S., Ind.Eng.Chem.Fund., 1966, 5, 529.
- Stefan J., Sitzungsber.Wien.Akad.Wissenschaft., 1873, II168, 385.
- Stefan J., ibid., 1879, II79, 161.
- Stefan J., ibid., 1889, II98, 1418.
- Stefan J., ibid., 1872, 65, 323.
- Stefan J., Phil.Trans.Roy.Soc., 1861, 138, 224.
- Thiele E.W., Ind.Eng.Chem., 1939, 31, 916.
- Wagner C., Z.Physikal.Chemie, 1943, Abt. A193, 1.
- Wakao N., Otani S., Smith J.M., A.I.Ch.E.Journal, 1965, 11, 435.
- Walker Jr.P.L., Rusinko Jr.F.J., J.Phys.Chem., 1955, a, 59, 241.
- Walker Jr.P.L., Rusinko Jr.F.J., Raats E., Nature, 1955, b, 176, 1167.
- Weber S., Kgl.Danske Videnskab.Selskab.Mat.Fys.Medd., 1954, 28.

- Weekman Jr. V.W., Gorring R.L., J.Catal., 1965, 4, 260.  
 Weisz P.B., Z.Physikal.Chemie, N.F., 1957, 11, 1.  
 Wheeler A., "Advances in Catalysis", Vol.III., Academic Press Inc., New York, 1951.  
 Wicke E., Kolloid Z., 1940, 93, 129.  
 Wicke E., Kallenbach R., ibid., 1941, 97, 135.  
 Wicke E., Broetz W., Chem.Ing.Tech., 1949, 21, 219.  
 Wicke E., Hugo P., Z.Physikal.Chemie, N.F., 1961, a, 28, 401.  
 Williams F.A., Am.J.Phys., 1958, 26, 467.  
 Wright P.G., Far.Trans.II, 1972, 68, 1959.  
 Youngquist G.R., Ind.Eng.Chem., 1970, 62, 52.  
 Zel'dovich Ya.B., Acta Physicochimica U.R.S.S., 1939, 10, 583.  
 Zhdanov V., Kagan Yu., Sozykin A., Soviet Phys.J.E.T.P., (traducción inglesa), 1962, 15, 596 (Zh.Eksperim.Teor.Fiz., 1962, 42, 857).

TABLA 1

Gas	Difusión en aire	
	Según experimento	Según teoría
H <sub>2</sub>	3,83	3,7947
CH <sub>4</sub>	1,344	1,3414
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1,0191	1,0140
CO	1,0141	1,0140
N <sub>2</sub>	1,0143	1,0140
O <sub>2</sub>	0,9487	0,9487
H <sub>2</sub> S	0,95	0,9204
NO	0,82	0,8091
CO <sub>2</sub>	0,812	0,891
SO <sub>2</sub>	0,68	0,6708

TABLA 2

## Cronología del conocimiento sobre difusión

Difusión	Flujo no separativo
1831. Ley de difusión de Graham (empírica).	
	1839. Flujo laminar en líquidos (Hagen, experimental).
	1841. Flujo laminar en líquidos (Poiseuille, experimental).
1845. Equipartición de energía en un gas (Waterston, teoría).	
1846. Ley de efusión de Graham (empírica).	
1851. Experimentos de Graham sobre difusión en líquidos.	
1855. Ley de Fick (fenomenológica, para líquidos).	
	1856. Ecuación de Darcy (empírica).
	1858. Teoría del flujo laminar (Neumann).
1859. Distribución de velocidades en un gas de Maxwell.	
1860. Ecuación constitutiva de difusión de Maxwell (fenomenológica), y predicción de difusividad.	
1863. Experimentos de difusión en un sistema cerrado (Graham).	
1866. Establecimiento matemático de un gas no uniforme (gas maxwelliano).	
1867. Cálculo de difusividades por resultados experimentales (Maxwell).	
1870. Medición de difusividades (Loschmidt).	
1871. Ecuación de Stefan.	
1872. Teorema II de Boltzmann (Boltzmann, 1872).	
1873. Medición de difusividades (Stefan).	
	1875. Flujo "slip" (Kunt y Warburg, experimental).
1904. Celda de difusión (Buckingham).	
1905. Teoría de la difusión en un gas Lorentziano (Lorentz) (Lorentz, 1905).	

TABLA 2 (cont.)

1909. Flujo de Knudsen (teoría y experimento).
- 1911-16. Desarrollos de Chapman.
- 1911-17. Desarrollos de Enskog.
1922. Extensión de la teoría a los gases densos (Enskog) (Enskog, 1922).
1924. Ecuación para moléculas que se repelen (Lennard-Jones) (Jones (Lennard-), 1924).
1935. Demostración de la aplicabilidad de los polinomios de Sonine para expansiones en la teoría de Chapman-Enskog (Burnett) (Burnett, 1924).
1943. Acoplamiento entre flujos difusivo y viscoso (teoría y experimento, Kramers y Kistemaker).
1944. Autodifusividad en un régimen de transición (Bosanquet, intuitivo).
1948. Autodifusividad en un régimen de transición (teoría, Pollard y Present).
1949. Ecuaciones constitutivas de difusión para sistemas multicomponentes (Curtiss y Hirschfelder).
1955. Redescubrimiento de la ley de difusión de Graham (Hoogschagen).
1961. Ecuaciones constitutivas de difusión incluyendo efectos de pared a presión uniforme (Dusty Gas Model) (teoría, Evans, Watson, Mason).
1962. Verificación experimental del Dusty Gas Model a presión uniforme (Evans, Watson, Truitt).
1967. Ecuaciones constitutivas de difusión bajo gradientes de presión incluyendo efectos de pared (Mason, Malinauskas, Evans, teoría).
1969. Ecuaciones constitutivas de flujo viscoso en medios porosos (teoría, Slattery).
1969. Verificación experimental de las ecuaciones constitutivas de difusión con efectos de pared y flujo viscoso (Gunn y King).

TABLA 3

Historias paralelas

1826. Cuando Graham iniciaba la publicación de su prolífica producción científica, en nuestro país cesaba el gobierno de Buenos Aires con la adopción, por parte del Congreso, de la ley presidencial y la asunción de Rivadavia como primer presidente de los argentinos. Se declara a Buenos Aires capital de la República. Comenzamos la producción de manteca en escala industrial y cesa la importación de Holanda; aparece la primera cochería. En la ropa del gaucho, salvo el cuero, todo viene de Inglaterra: espuelas, cuchillo; hasta el poncho es inglés!
1831. Mientras Graham redacta y lee su trabajo fundamental en la historia de la difusión, Rosas escribe un libro sobre administración de estancias ("en la estancia no pueden permanecer cuzcos, gringos ni doctores; los cuzcos molestan, los gringos no saben bolear ni usar el lazo; los doctores son teóricos, piensan en Europa, viven a espaldas del país"). Se prepara la aparición de un nuevo periódico: Don Gerundio Rincha Ratás.
- 1839-1841. Por los años en que Hagen y Poiseuille inauguran el estudio del flujo de fluidos, los porteños miran, sin comprender, un juego que marineros ingleses practican en la ribera corriendo tras una pelota (después sería pasión de multitudes). Sarmiento inaugura El Zonda (1839), una libra de manteca es tan cara como una oveja, y el rey de Dinamarca se acuerda que hace 25 años que somos independientes y nos reconoce.
1846. Cuando, desde Escocia, Graham publica su ley de la efusión, no lejos de allí, en Grand Bourg, dos grandes se encuentran: Sarmiento visita a San Martín en su casa de campo.
1855. En este año trascendente para la historia de la difusión, los argentinos organizamos el sistema de correos y franqueo.
1856. La ecuación de Darcy coincide con el año en que los porteños comienzan a alumbrarse a gas y se construye el mercado del Plata. El dueño del café del Plata vende los primeros helados, que causan sensación.
- 1858-1860. El flujo laminar ya tiene su explicación teórica y Sarmiento introduce las primeras semillas de eucaliptus, Buenos Aires asiste por vez primera a un espectáculo de fuegos artificiales y su población se opone a la introducción de los "tramways".
1867. Maxwell calcula difusividades, los porteños ya tienen electricidad, aparecen la dinamita de Nobel y El Capital de Marx. En Palermo se efectúa el primer torneo de atletismo con 13 pruebas y en el Buenos Aires Cricket Club se disputa el primer partido de fútbol.
1875. Contemporáneamente con el flujo slip, nuestra economía está resbaladiza: se rebajan los sueldos de los empleados en un 15% y se declaran 6.000 cesantes. Los payadores están de moda.
1904. Una placa porosa separa dos ambientes en la celda de Buckingham y acá también hay separación: la Causa (Yrigoyen) frente al Régimen (Roca). Se juega el primer partido interprovincial de fútbol (Salta 6, Jujuy 0).
1905. Lorentz inaugura su teoría de la difusión y nosotros una Universidad a la que le dejamos mucho: la de La Plata. Se expide la primera cédula de identidad y un morocho que canta lindo, pese a sus 120 kilos, empieza a hacerse conocer en los cafés del Abasto.

TABLA 3 (cont.)

1909. Knudsen descubre el flujo que lleva su nombre, mientras argentinos y chilenos inauguran el túnel trasandino; 15.000 espectadores asisten al encuentro de dos equipos ingleses que nos visitan (Everton-Tottenham Hotspur); en Europa se baila "La Morocha" y la Santa Congregación de la Disciplina de los Sacramentos declara inmoral al tango.
1911. Comienzan los desarrollos de dos famosos: Chapman y Enskog. También en Buenos Aires hay dos que se encuentran, se conocen de mentas y se habían citado en un café de Entre Ríos y Chile: nace el dúo Gardel-Razzano.
- 1912-1917. Mientras se establece la teoría de Chapman-Enskog, Buenos Aires conoce por vez primera el básquetbol (1912), se inaugura el primer subterráneo (1913), Yrigoyen asume la presidencia (1916) y en el teatro Esmeralda (hoy Maipo) Gardel canta su primer tango en el centro.
1935. Los polinomios de Sonine parecen ser apropiados para la teoría de Chapman-Enskog, Lisandro De la Torre es atacado en pleno Congreso y muere Carlos Gardel.
1943. Kramers, y Kistemaker rompen la momorra de la isobaria, los rusos rompen el cerco de Stalingrado, apresando al General Von Paulus, los japoneses se retiran de Guadalcanal, nace "El ser y la nada" de Sartre, también los quintillizos Dilligenti, y se rumorea una candidatura presidencial: la de Robustiano Patrón Costas.
1949. Nuevas ecuaciones constitutivas en difusión y nueva Constitución en la Argentina.
1955. Hoogschagen descubre que los flujos difusivos opuestos no son iguales; también los argentinos se preguntan sobre oposición e igualdad.
1961. Mason completa su tarea de síntesis final, Juan XXIII da a conocer su Encíclica "Mater et Magistra" y Gagarin se convierte en el primer cosmonauta. Más cerca nuestro, Arturo A. se impone en el Internacional y en el Pellegrini y Argentina es el décimo país en el mundo en cuanto a número de médicos por habitante.
1962. Se verifica experimentalmente el Dusty Gas Model isobárico y Landréu afirma que, para los argentinos, este fue el año del optimismo: record en golpes de estado (121), en suba del dólar y en presidentes depuestos (2).
- 1967-1969. Se produce la cristalización final: queda demostrado y verificado en forma completa el Dusty Gas Model de Mason; más cerca nuestro también queda demostrado y verificado quién es el mejor: Estudiantes arrasa con campeonatos y copas.



Av. Rio Branco, 156 - 10º andar - Gr. 1035  
20043 - Rio de Janeiro - RJ  
Tel.: (021) 262-2923 - Telex: 2123184 TERR BR